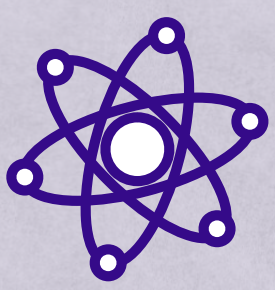
CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



REVISTA PIBIC 2021

Universidade Federal Fluminense
CNPq
proppi uff
Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-graduação e Inovação

Ciências Exatas e da Terra

Mapeamento do abandono recente das terras agrícolas no estado do Rio de Janeiro através da série temporal do Landsat

Paulo Domingos Pires Teixeira Junior

GGG – Departamento de Geografia/ Centro de Estudos Gerais/ LAGEF – Laboratório de Geografia Física

INTRODUÇÃO:

O abandono agrícola é um tipo comum de mudança no uso e cobertura da terra, com causas diversas e já descrito em diversas partes do mundo[1]. Autores[2] apontam que existe um predomínio do abandono em áreas colinosas ou montanhosas devido a um aumento no custo da produção e redução da rentabilidade, mas os motores desses processos são mudanças socioeconômicas, moldadas ainda por fatores físicos específicos de cada local, sendo um fenômeno de análise complexa.

Não existe consenso sobre a definição de abandono, sendo o único entendimento comum o de que a terra agrícola é considerada abandonada quando não tem mais função agrícola[3]. Uma abordagem conservadora utilizada é de que a terra agrícola é considerada abandonada quando não cultivada por mais de 5 anos[1 3].

Apesar de ser um fenômeno conhecido, pouco são os estudos que buscam espacializa-lo. De acordo com a PAM — Pesquisa Agropecuária Municipal (IBGE, 2017), o Estado do Rio de Janeiro perdeu 72,02% da sua área plantada entre 1988 e 2017, mas pouco se conhece sobre esse evidente abandono agrícola.

Utilizar dados censitários é uma forma de análise, mas apresenta limites quanto a escala temporal e espacial de coleta dos dados. O sensoriamento remoto, por outro lado, apresenta maior flexibilidade nesse sentido. Notado forte indicativo do fenômeno, e pensando no sensoriamento remoto como ferramenta ideal para identificá-lo, ainda existe carência de uma metodologia testada para a tarefa no território fluminense.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Como prova de conceito foi escolhida uma área 1552,35km² no Norte Fluminense, nos tabuleiros costeiros, com grande concentração e variedade de área agrícola.

A primeira parte do trabalho consistiu na confecção e classificação de uma série temporal de composições anuais de 1984 a 2020 utilizando as imagens Landsat. A série foi composta de métricas anuais (mediana, desvio padrão e percentis 5, 10, 30, 70, 90, 98) das bandas Landsat (Blue, Green, Red, NIR, SWIR 1 e 2) e dos índices (BSI, NDVI, SAVI, EVI, NBR, NDWI, e do Tasseled Cap). Foi treinado um modelo Random Forest no ano base (2017) com as 120 bandas e com 399 amostras de

agricultura e 518 de não-agricultuta. O modelo usou 500 árvores e demais parâmetros padrões. Foi posteriormente exportado aos outros anos.

O modelo foi validado no ano base buscando acurácias de ao menos 0,8 (95% CI)[4]. A classificação foi também transformada ao nível de geo-objeto[1] e os resultados comparados. A Tabela 1 apresenta as acurácias globais e as de produtor e usuário para a agricultura nas duas abordagens.

Tabela 1: acurácias nas duas abordagens.

	Pixel	*Geo-objeto*
GA	0,913 (± 0,029)	0,981 (± 0,015)
PA	0,69	0,907
UA	0,76	0,955

A fim de provar a validade de exportar o modelo aos demais anos da série, sem a necessidade de normalização de imagens, outros 3 anos foram validados como geo-objeto (Tabela 2). Tendo todas as validações apresentado acurácias acima de 0,8 considerou-se a suposição de não necessidade de normalização válida.

Tabela 2: acurácias do modelo no passado.

	2007	*1999*	*1987*
GA	0,965 (± 0,018)	0,924 (± 0,027)	0,923 (± 0,025)
PA	0,926	0,8	0,905
UA	0,91	0,845	0,86

A segmentação e classificação de trajetórias da agricultura foi feita em código escrito em R. O código analisa pares de valores sequencialmente até o fim da lista (de cada geo-objeto), buscando alterações que durem mais de um ano. Detectada mudança, é armazenada: Duração; Data; e Tipo (ganho ou perda), e por fim sempre a Duração Final.

A classificação utilizou dos valores dos segmentos e contou com três níveis hierárquicos. O primeiro diz respeito aos objetivos básicos e contém: Invariantes (Agricultura e Não-agricultura); Abandono; Recultivo; Expansão Agrícola; Rotação. O segundo diz respeito ao tempo que ocorreu, sendo Antigo (>= 10 anos) ou Recente (<10 anos) para Abandono e Recultivo, e Contínuo ou Atualmente em Pousio para a Rotação. O terceiro está presente apenas no Abandono (Invariante, Rotacional, Instável) e Recultivo (Estável, Instável), e trata da estabilidade agrícola antes do momento de abandono ou posterior ao recultivo. A classificação de trajetórias também foi validada[4] (Tabela 3), agora buscando GA 0,9.

Tabela 3: acurácia global nos 3 níveis de classificação.

	Nível 1	*Nível 2*	*Nível 3*
GA	0,948 (± 0,017)	0,934 (± 0,023)	0,912 (± 0,30)

Os valores de acurácias de cada classe no Nível 3 variaram. Por exemplo, os Abandonos tiveram PAs entre 0,373 e 0,993, e UAs entre 0,75 e 0,938. Evidentemente, quanto menos específicas as classes, melhores as acurácias, vide Tabelas 3 e 4.

Os resultados são, no geral, satisfatórios. Problemas são vistos na Expansão, com alto erro de comissão, e na Agricultura Invariante, com alto erro de omissão. A definição destas classes necessitam de revisão.

Tabela 4: acurácias no Nível 1 da classificação.

	Inv. Não.	*Inv. Agr.*	*Aban.*	*Recul.*	*Agri. Exp.*	*Rot.*
PA	0,958	0,544	0,973	0,933	1	0,872
UA	1	0,813	0,896	0,872	0,188	0,969

CONCLUSÕES:

Este trabalho apresentou a construção de uma metodologia robusta para classificar agricultura, segmentá-la temporalmente e identificar suas trajetórias. Os resultados apresentaram, em geral, acurácias acima do considerado satisfatório (0,8), sobretudo para o Abandono Agrícola.

Ademais, a efetividade das etapas intermediárias também indica a possibilidade dos seus usos em outros contextos de detecção de mudança, sendo o código de segmentação temporal o mais promissor.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos ao LAGEF – Laboratório de Geografia Física (UFF) pela infraestrutura e à FAPERJ pelo fornecimento da bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS:

1. Yin, H. et al. (2018) Mapping agricultural land abandonment from spatial and temporal segmentation of Landsat time series. Remote Sensing of Environment, 210, 12 – 24.

2. Li, S., Li, X. (2017). Global understanding of farmland abandonment: a review and prospects. J. Geogr. Sci. 27, 1123–1150.

3. Anguiano, E. et al. (2008). Analysis of Farmland Abandonment and the Extent and Location of Agricultural Areas that are Actually Abandoned or are in Risk to be Abandoned. EUR 23411 EN. Luxembourg: OPOCE. JRC46185.

4. Olofsson, P. et al. (2014). Good practices for estimating area and assessing accuracy of land change. Remote Sens. Environ. 148, 42–57.

1.00.00.00-3 Ciências Exatas e da Terra

ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES UTILIZANDO CARVÕES DE BIOMASSA

Larissa S. O. Mota, Bruno S. Peixoto, Márcia C. C. Veloso, Gilberto A. Romeiro, Marcela C. Moraes

Departamento de Química Orgânica/BioCrom

INTRODUÇÃO:

Recentemente, a presença de contaminantes orgânicos que afetam a qualidade da água tem gerado preocupação. Esses poluentes são chamados de contaminantes emergentes e abrangem uma ampla classe de substâncias de origem antrópica, como fármacos, pesticidas e produtos industriais (ALVES; GIRARDI; PINHEIRO, 2017).

A quantidade máxima de contaminantes permitida nos efluentes não é regulamentada. No entanto, mesmo sendo encontradas em baixas concentrações, essas substâncias têm efeitos nocivos ou desconhecidos à saúde humana e ao ecossistema (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

O uso de alguns contaminantes orgânicos tende a diminuir como resultado da criação de leis que objetivam restringir seu uso. No entanto, a redução do emprego de produtos farmacêuticos é improvável. Aliado a isso está a possibilidade de bioacumulação dos fármacos, maximizando seus potenciais efeitos adversos (RIVERA-UTRILLA et al., 2013)..

A aspirina (ácido acetilsalicílico), é o medicamento mais vendido do mundo, possuindo ação analgésica, antitérmica e antiinfamatória. Na presença de água, o ácido acetilsalicílico se hidrolisa a ácido salicílico, sendo esta substância também oriunda do metabolismo hepático da droga (ALLEN, 2016). Dessa forma, a chegada de ácido salicílico no meio ambiente através de efluentes sanitários e hospitalares deve ser evitada.

No entanto, os micropoluentes não são removidos pelos métodos tradicionais de tratamento de água e metodologias alternativas devem ser utilizadas para este fim (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). A adsorção em carvão ativado é uma estratégia promissora, principalmente devido a sua elevada capacidade adsortiva e possibilidade de obtenção a partir de biomassa.

Portanto, o objetivo desse estudo é produzir carvões ativados a partir da casca do coco do licuri, um resíduo agroindustrial, e avaliar seu uso como adsorvente do ácido salicílico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O carvão obtido da pirólise lenta (400 °C) da casca do coco do licuri (CP) foi submetido a um processo de ativação com hidróxido de potássio (KOH). Cada 1 g de carvão foi triturado com 3 g de KOH e a mistura sólida foi transferida para um recipiente fechado de aço inoxidável e aquecido até 500 °C por 2 h. O sólido resultante foi, então, lavado com água e uma solução de ácido clorídrico 3 mol L^{-1} até atingir a neutralidade. O sólido obtido foi denominado carvão ativado com base (CAB). Um carvão ativado comercial (CAC) também foi avaliado neste estudo para comparação de desempenho.

Os materiais foram submetidos à análise textural que demonstrou que o CP possui área superficial igual a 13 $m^2 g^{-1}$. Depois do processo de ativação, o material apresentou área muito superior, de 1006 $m^2 g^{-1}$. Para efeito comparativo, o resultado da área superficial do CAC foi de 745 $m^2 g^{-1}$. Dessa forma, fica evidente que o processo de ativação foi eficaz em produzir um material com elevada área superficial, sendo superior ao carvão ativado comercial nesse aspecto.

Outra caracterização realizada foi o ponto de carga zero (PCZ), que é o pH em que o carvão se encontra em equilíbrio de cargas. Quando o pH é maior que o PCZ a superfície do material está carregada negativamente e quando o pH é menor que o PCZ a superfície do material está carregada positivamente. Os resultados indicaram que o PCZ do CP é 8,47, do CAB é 1,63 e do CAC é 3,14. Os dados da titulação de Boehm respaldam esses resultados, pois a quantificação dos grupos oxigenados foi superior no CAB e inferior no CP.

Para determinação do tempo de equilíbrio da adsorção, adicionou-se 10,0 mg de carvão em frascos contendo uma solução de 200 mg L^{-1} de ácido salicílico em água, em triplicata. Os ensaios foram feitos utilizando 2,5 mL de solução para CP; 5,0 mL para CAC e 7,0 mL para CAB. Os frascos foram mantidos sob agitação a 150 rpm por diferentes tempos em um banho Dubnoff e, em seguida, as soluções contendo carvão foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro a 296,2 nm. Observou-se que o equilíbrio da adsorção foi atingido em 45 minutos para o CAC e CAB. O CP não adsorveu o ácido salicílico em nenhum dos experimentos realizados.

Os experimentos para avaliação da capacidade adsortiva dos materiais foram feitos em triplicata usando 10,0 mg do carvão e 20,0 mL de solução de ácido salicílico com concentração variando de 50 a 1000 mg L^{-1}. As amostras foram mantidas sob agitação a 150 rpm por 1 h. Depois, elas foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro. Os resultados obtidos podem ser visualizados na figura 1, e indicam que a capacidade de remoção de ácido salicílico pelo CAB é superior ao CAC, o que corrobora com os resultados das caracterizações, que mostram que o CAB possui maior área superficial e mais grupos oxigenados. A isoterma de adsorção de Langmuir (R^2 = 0,9895 para CAC e R^2 = 0,994 para CAB) é mais representativa para a adsorção por ambos os carvões, portanto, as superfícies são homogêneas e a adsorção ocorre em monocamada.

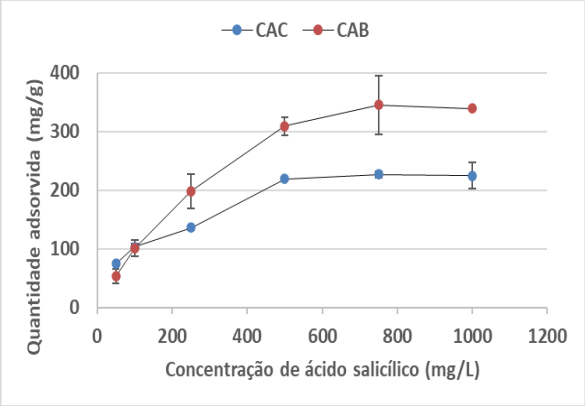


Figura 1. Avaliação da capacidade adsortiva dos carvões

CONCLUSÕES:

A metodologia proposta de ativação de carvão com KOH foi eficaz em produzir um carvão ativado com alta capacidade adsortiva, sendo uma alternativa viável para a remoção de fármacos em meio aquoso.

O material apresentou melhores resultados que o carvão ativado comercial, sendo uma alternativa para a falta de matéria-prima e alto custo envolvidos em sua produção. Ademais, a metodologia proposta fornece um destino para os resíduos produzidos pelo comercio do licuri na região semiárida no Brasil, evitando que desencadeiem problemas ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, L. V. Introdução à Farmácia de Remington. Porto Alegre: Artmed, 2016, 688 p.

ALVES, T.; GIRARDI, R.; PINHEIRO, A. Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, v. 14, n. 1, 3 ago. 2017.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, v.323, p.361-380, 2017.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, v.93, p. 1268-1287, 2013.

AGRADECIMENTOS:

CAPES, CNPq e FAPERJ.

Ciências Exatas e da Terra

AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA DE BIOMONITORAMENTO CONTÍNUO DE ÁGUAS (BiCA) NA PRAIA DO CATALÃO (BAÍA DE GUANABARA, RIO DE JANEIRO, BRASIL)

Autor: Karen Fraga Freire Rodrigues

Coautores(as): Tainan Fonseca, Felipe Luiz Machado Gomes, Maria Eduarda Jacinto de Miranda
Orientadora: Roberta Bittencourt Peixoto

Departamento de Geografia/Inst. de Geociências, Laboratório de Ecossistemas e Mudanças Globais (LEMG-UFF)

INTRODUÇÃO:

O aumento da eutrofização (*i.e.*, esgoto) em águas costeiras tem sido considerada um dos efeitos mais importantes das mudanças globais (BAUER et al., 2013) pois pode intensificar a produção e a evasão à atmosfera de gases que contribuem para o aquecimento global por efeito estufa (CHEN et al., 2013). Nas latitudes tropicais a eutrofização exerce um intenso controle sobre as taxas metabólicas, devido as altas temperaturas e incidência solar durante todo o ano (AKHTAR; EQUEENUDDIN; BASTIA, 2021; MURRELL et al., 2017; COTOVICZ JR et al., 2015).

No entanto, há carência de dados em alta resolução para amostras voláteis em ecossistemas aquáticos costeiros calmos (*e.g.*, baías). Parte da problemática ocorre pela falta de sistemas de monitoramento contínuos que aliem viabilidade econômica à acurácia química, principalmente sobre amostras voláteis com elevada propriedade de dispersão, que ainda são predominantemente restritos a coletas com baixa frequência temporal e dispendiosa logística (LABUHN; VAL KLUMP, 2016; TOSIC et al., 2018; WU et al., 2021).

Estudos recentes têm demonstrado a importância de entidades avançarem no monitoramento de águas costeiras ao longo da costa brasileira, especialmente que aliem curto e longo prazos (FRANZ et al., 2021; MAROTTA et al., 2020; MUELBERT et al., 2019) diante do cenário de mudanças globais em curso (IPCC, 2021).

Portanto, o objetivo desse trabalho foi de avaliar a metodologia de Biomonitoramento Contínuo de Águas (BiCA) sobre parâmetros físico-químicos e de oxigênio dissolvido nas águas superficiais de uma praia de baía eutrofizada (Praia do Catalão, baía de Guanabara, RJ), desenvolvida com tecnologia de amostragem segura e acurada para acompanhamento de períodos de curto prazo (24 horas).

METODOLOGIA

O píer da praia do Catalão é a localidade onde desenvolveu-se o monitoramento (Figura 1),

situado na Ilha do Fundão, porção oeste da baía de Guanabara (22° 50’ 21.61”S; 43° 13’ 28.07”W, datum WGS84). Trata-se de uma das praias da baía que mais recebem efluentes urbano-industriais não tratados e onde a taxa de renovação hídrica é relativamente mais lenta do que no setor central da baía, contribuindo para maiores concentrações de nutrientes, matéria orgânica e contaminantes em suas águas (FRIES et al., 2018).

Foi construído um protótipo que conecta as águas superficiais da baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil) para amostragem discreta e contínua. O sistema de encanamento em tubulação PVC (de 1⁄2) independente interliga as águas amostradas até o laboratório de análises (distância ~70 m) através de um bombeamento hidráulico executado por uma bomba submersa (modelo SP 3 Dirt- karcher), colocada na ponta do encanamento em estrutura flutuante (~25 cm de profundidade, para acompanhar a variação de maré). As águas são sugadas e direcionadas pelo encanamento até o local de análise, onde sofre uma bifurcação acoplada a registros controlando a vazão de ambas as saídas. As coletas de variáveis físico-químicas (Salinidade, Temperatura da água e pH) e de Oxigênio Dissolvido foram realizadas com os seguintes equipamentos: 1) Condutivímetro para mensuração de Salinidade Prática (WTW Cond 330i); 2) pHmetro para mensuração de pH (PH221 digital portátil); 3) Oxímetro digital (YSI Pro ODO) para mensuração de Temperatura da água (ºC) e Oxigênio Dissolvido (mg L^{-1}). A coleta ocorreu de junho de 2018 a janeiro de 2020 e teve duração mínima de 24 horas e em intervalos de 2 em 2 horas. Os testes estatísticos e gráficos foram gerados no programa GraphPad Prism 7.0.

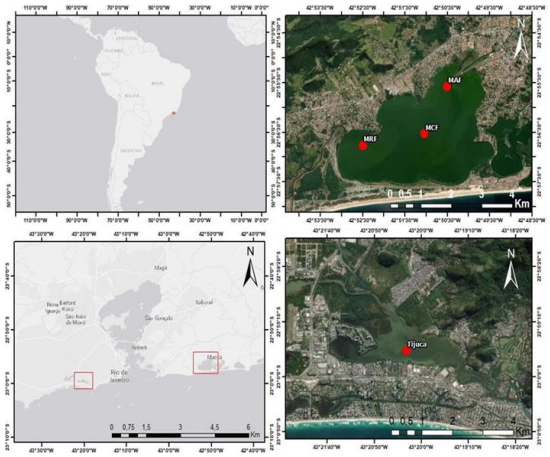


Fig. 1: Localização do Sistema de Biomonitoramento Contínuo de Águas (BiCA).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O sistema construído BiCA (Figura 1) demonstra que quando comparamos os dados físico-químicos e de OD amostrados na região externa (diretamente nas águas superficiais da baía) e interna (no sistema BICA), ocorre uma correlação de dependência positiva e significativa para temperatura da água (R^2=0,89), salinidade (R^2=0,81), pH (R^2=0,62) e oxigênio dissolvido (mg L^{-1}; R^2=0,19) pela regressão linear ($p<0,05$; Figura 2). Esse resultado aponta a viabilidade do sistema proposto.

Ao coletarmos pH em conjunção com outros parâmetros (temperatura da água, salinidade e oxigênio dissolvido) em águas superficiais, demonstra que o sistema de monitoramento a curto prazo nos fornece dados de alta resolução que subsidiem programas de monitoramento de

longo prazo (*i.e.,* décadas) para atender a pesquisa e tomadores de decisão de regulamentação de águas costeiras, podendo inclusive fornecer instrumentos que descrevam sobre as tendências de mudanças de gases metabólicos envolvidos no balanço de C dos ecossistemas aquáticos (Marotta et al., 2020; Fassbender; Orr; Dickson, 2018; McLaughlin et al., 2018; Boehm et al. 2015; Cooley et al. 2015).

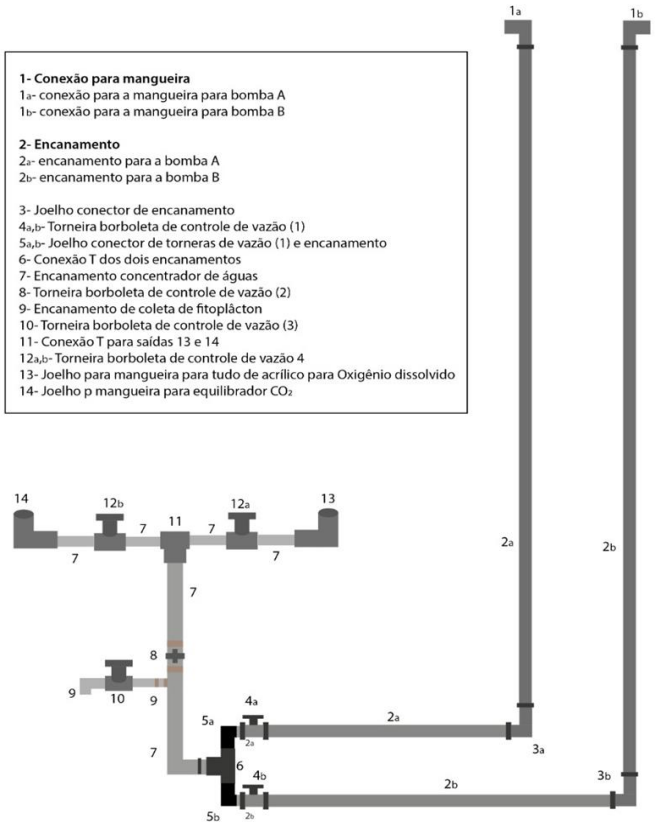


Fig. 2: Sistema de Biomonitoramento Contínuo de Águas (BiCA)

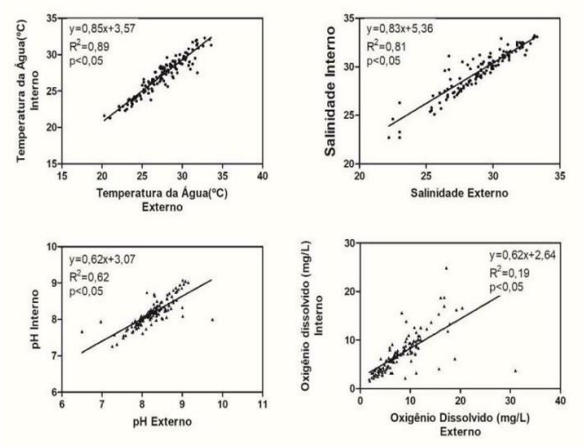


Fig. 3: Regressão linear (p<0,05) dos resultados obtido nas amostragens internas e externas (BICA).

CONCLUSÕES:

Esses resultados demonstram total viabilidade de um sistema contínuo e de pouco custo em águas costeiras para monitoramento. Nesse sentido, o BiCA avança sobre a lacuna científica quanto ao conhecimento de metodologias sobre metabolismo aquático a curto prazo (24 horas) e sazonal. A partir disso, podemos direcionar e subsidiar o uso de amostragens em ecossistemas semelhantes em diferentes regiões do Brasil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro indispensável a esta oportunidade. Além disso, reconheço a indispensável colaboração e orientação da equipe do Laboratório de Ecossistemas e Mudanças Globais (LEMG), da Unidade Multiusuário de Gases de Efeito Estufa e Combustíveis Voláteis (Gas-UFF) e do Projeto de Biomonitoramento Contínuo de Águas da Baía de Guanabara (BiCA/PELD-GUANABARA). Este trabalho recebeu suporte financeiro do CNPq e da FAPERJ.

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS FLUVIAIS DA CABECEIRA DE DRENAGEM DO RIO BONFIM – SERRA DOS ÓRGÃOS, RJ

CAROLINA RODRIGUES MANTUANO PALMIERI (IC), WILLIAM ZAMBONI DE MELLO, CARLA S. SILVEIRA E AMANDA C. S. DA COSTA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA/ INSTITUTO DE QUÍMICA – NITERÓI/ LABORATÓRIO DE BIOGEOQUÍMICA EM AMBIENTES TROPICAIS

INTRODUÇÃO:

Em áreas de natureza preservada, a composição química das águas fluviais tem como controle três principais fatores: a composição química da precipitação, o intemperismo químico dos minerais que formam o substrato rochoso e o solo, e o tipo e a abundância da cobertura vegetal.

As águas fluviais carregam tanto substâncias dissolvidas quanto partículas em suspensão, e, nos dois casos, de constituição inorgânica e orgânica. Substâncias orgânicas e inorgânicas solúveis são transferidas para os rios através do escoamento superficial, subsuperficial e subterrâneo. Tem como origem o aporte atmosférico, a decomposição da matéria orgânica e o intemperismo dos minerais formadores de rochas. São transportadas, também, partículas em suspensão de constituição inorgânica, que são fragmentos de minerais primários e secundários, e orgânica, predominantemente fragmentos da vegetação.

Este estudo tem como objetivo a caracterização hidrogeoquímica das águas fluviais da cabeceira de drenagem do rio Bonfim (Petrópolis), representada pelo segmento de sua bacia situada dentro dos limites do Parque Nacional da Serra dos Órgãos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

- PARÂMETROS FÍSICO – QUÍMICOS

Tabela 1. Resultados (n = 22) para os parâmetros físico – químicos das águas fluviais da bacia do rio Bonfim.

	Condutividade ($\mu S\ cm^{-1}$)	pH	Vazão ($L.s^{-1}$)	Temperatura (°C)
Média	7,9	6,1	203	15
Mediana	7,1	6,2	228	16
Desvio Padrão	3,6	0,3	140	2,5
MPV*	6,3	5,9		

Os resultados da Tabela 1 resultam de medidas efetuadas ao longo de 22 campanhas mensais realizadas no período de abril de 2018 a fevereiro de 2020.

Valores de pH resultam do balanço da produção de H^+ por ácidos fracos e o consumo de H^+ por reações de intemperismo químico dos minerais.

A condutividade elétrica da água é baixa e diretamente relacionada à concentração dos sais dissolvidos presentes. Na Figura 2, observa-se que vazão e condutividade têm comportamento inverso ao longo do tempo, ou seja, tem-se nos períodos de maior vazão, as menores condutividades. Essa característica do rio observada é atribuída à diluição dos íons pelas águas de chuva.

Figura 2: Vazão (L s^{-1}) e condutividade (µS.cm^{-1}) ao longo dos meses de amostragem (em ordem cronológica).

- **CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS**

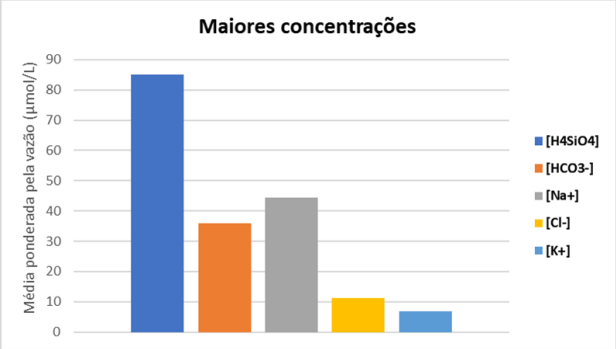


Figura 3: Gráfico da média ponderada pela vazão (µmol/L) dos íons de maiores concentrações e sílica dissolvida na cabeceira do rio Bonfim (Serra dos Órgãos, RJ).

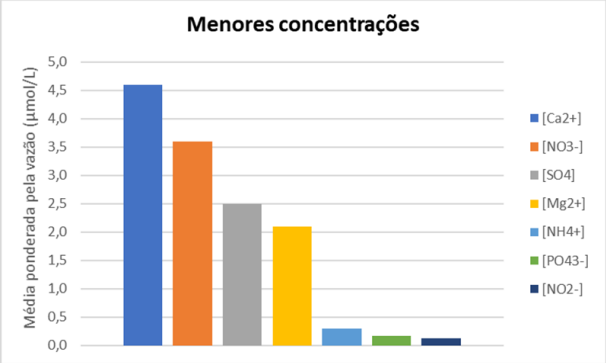


Figura 4: Gráfico da média ponderada pela vazão (µmol/L) dos íons de menores concentrações na cabeceira do rio Bonfim (Serra dos Órgãos, RJ).

A substância de maior abundância nas águas fluviais da cabeceira do Bonfim é a sílica dissolvida, proveniente do processo de intemperismo dos aluminossilicatos que constituem o substrato rochoso da bacia. O cátion de maior concentração encontrado nas águas fluviais da cabeceira do Bonfim é o sódio (Na^{+}), que tem como origem principal o intemperismo químico do mineral plagioclásio e, secundariamente, a água da chuva. O terceiro ânion de maior abundância nas águas da cabeceira do Bonfim é o bicarbonato, que provém da dissociação parcial do ácido carbônico (H_2CO_3) e como produto da hidrólise ácida dos aluminossilicatos. Considera-se que o íon cloreto (Cl^{-}) provém predominantemente do aporte atmosférico. As concentrações dos íons cálcio (Ca2+), potássio (K+) e magnésio (Mg2+) decresceram nessa ordem e têm como fonte principal, com base na litologia local, o intemperismo do feldspato potássico, do plagioclásio e da biotita. Quanto ao nitrogênio inorgânico, há um predomínio de nitrato em relação ao amônio em virtude dos processos de nitrificação microbiológica e da maior mobilidade

do íon NO_3^-. A menor concentração de nitrito se justifica por ser uma forma intermediária no processo de nitrificação.

- **FLUXOS DE SAÍDA**

A partir do fluxo de entrada atmosférica de Cl^- via precipitação, fornecido por Yasmin O. Galvão, obteve-se um fator de normalização (2,0), e como resultado desse ajuste obtiveram-se os fluxos de saída dos demais íons estudados para a cabeceira do rio Bonfim.

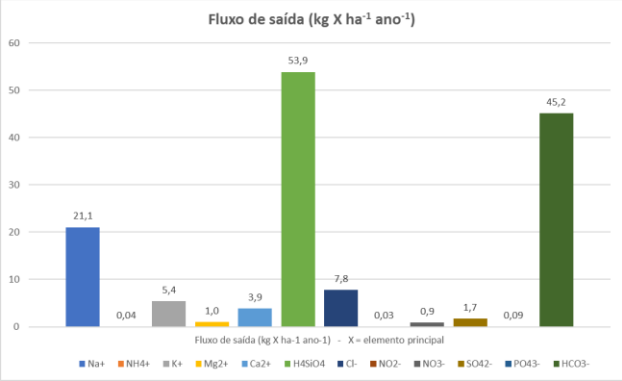


Figura 5: Fluxos de saída (kg ha^{-1} ano^{-1}) normalizados pelo aporte atmosférico de Cl^- da bacia do rio Bonfim (n = 12).

CONCLUSÕES:

O rio Bonfim possui característica marcante da presença do efeito de diluição dos íons nas águas fluviais. O composto de maior concentração é a sílica dissolvida. Os cátions em maior concentração na bacia do rio Bonfim são Na^+, K^+ e Ca^{2+}. Os ânions em maior abundância são: bicarbonato, cloreto (originário apenas da água da chuva) e sulfato (proveniente principalmente da precipitação). Os principais fatores que influenciam na caracterização hidrogeoquímica da bacia do rio Bonfim são: a composição química da água da chuva, o intemperismo químico das rochas presentes no substrato rochoso da bacia e o regime de chuvas ao longo do ano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

GRASSHOFF, K. et al.. Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie Weinhein, New York, 1999

HINDI, E. C. et al.. Determinação da descarga de rios por diluição de cloreto de sódio (método de integração). Boletim Paranense de Geociências. 46: 151 – 161, 1998.

PONETTE-GONZÁLEZ, A.G. et al., 2017. DOI: 10.1007/s11104-017-3421-8

SOUZA, P. A. et al.. 2015. DOI: 10.1016/j.atmosres.2015.03.011

AGRADECIMENTOS:

A aluna agradece ao professor William Zamboni de Mello, pela excelente orientação durante o projeto, e ao seu grupo de pesquisa, por toda ajuda e todo apoio. Agradece também ao CNPQ e a UFF pela bolsa PIBIC.

Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: PREPARO DE 5-ARILIDENO-2,4-TIAZOLIDINODIONAS POR CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL

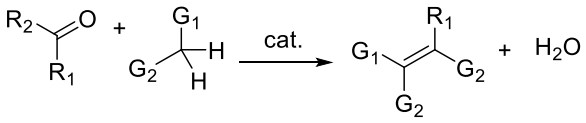
Mariana Mendonça Batista (IC-FAPERJ), Nayane Abreu do Amaral e Silva (Doutoranda PPGQ-UFF), Noemi de Jesus Hiller (Doutoranda PPGQ-UFF), Drª. Daniela de Luna Martins (PPGQ-UFF)

www.danielamartinsgroup.com.br, dlmartins@id.uff.br

Departamento de Química Orgânica/Instituto de Química/Laboratório 413 (LabCSI)

INTRODUÇÃO:

A reação de Knoevenagel é uma ferramenta importantíssima em síntese orgânica para o preparo de moléculas contendo uma ligação dupla. Foi descoberta há mais de 120 anos por Heinrich Emil Albert Knoevenagel[1] e trata-se da reação entre um aldeído ou cetona que age como eletrófilo e um composto que contém uma unidade CH_2 com hidrogênios moderadamente ácidos (enolizáveis). A reação geralmente, é catalisada por aminas. Entretanto, uma variedade de condições reacionais é encontrada na literatura em dependência dos substratos. O produto da reação é um alqueno. Essa reação é empregada na síntese de moléculas muito importantes como as glitazonas utilizadas no tratamento da diabetes do tipo 2.[2] As glitazonas são constituídas por um anel tiazolidinodiona, o qual está presente em diversas substâncias de importância na química medicinal.[3]

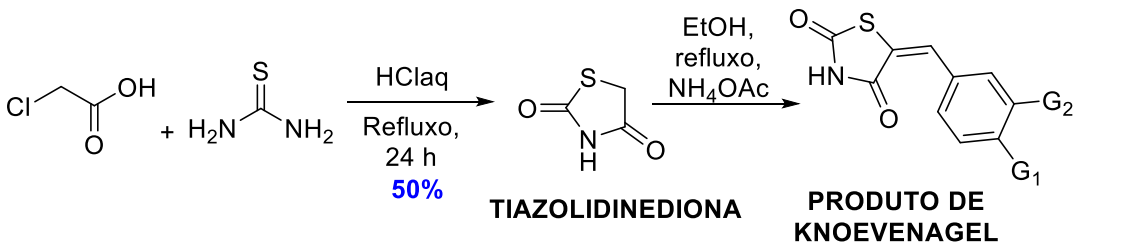


Esquema 1 – Reação de Knoevenagel

No presente trabalho, foram estudadas condições de reação de Knoevenagel para o preparo de tiazolidionodionas, as quais serão modificadas posteriormente para obtenção de tiazolidionodionas inéditas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A tiazolidionodiona foi preparada a partir da reação entre tioureia e o ácido cloroacético em 50% de rendimento como um sólido branco que cristalizou sob a forma de agulhas. Em seguida, testaram-se quatro condições relatadas na literatura para a condensação de Knoevenagel com tiazolidinodionas: DABCO/água, H_3BO_3/água, água sob refluxo e etanol/NH_4OAc sob refluxo. Para grande parte dos aldeídos testados, a melhor condição foi empregando etanol sob refluxo (Esquema 2). Os produtos obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do IV e por ressonância magnética nuclear de ^1H. Além disso, os pontos de fusão dos produtos foram determinados e comparados aos dados da literatura.



G_1 = OH, G_2 = H, R = 77%
G_1 = OH, G_2 = H, R = 45%
G_1 = OMe, G_2 = H, R = 66%
G_1 = OH, G_2 = OMe, R = 86%

Esquema 2 – Preparo de derivados da tiazolidinediona

Devido à pandemia da Covid-19, o trabalho experimental foi interrompido. Mas, será ampliada a série de tiazolidinediona para obtenção de tiazolidinedionas inéditas assim que for possível o retorno das atividades presenciais.

CONCLUSÕES:

Obtiveram-se 5-arilideno-2,4-tiazolidinodionas em uma sequência de 2 etapas a partir do ácido cloroacético. A melhor condição de condensação de Knoevenagel para a maioria dos compostos foi empregando o acetato de amônio como catalisador em etanol sob refluxo (Rendimentos: 45-86%).

AGRADECIMENTOS:

FAPERJ pela bolsa de IC (E-26/200.8J1/2020), FAPERJ pelo recurso APQ-1 2019 (E-26/2010.242/2019).

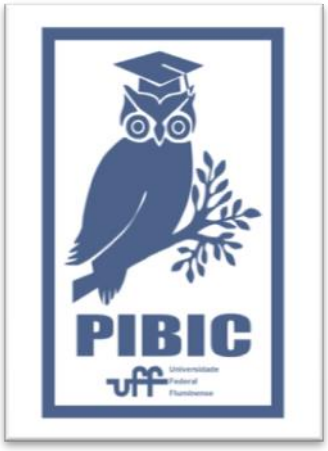


Imagem 1: Imagem PIBIC

Grande área: Ciências Humanas

Título do projeto: Relações Vulcão-gelo da ilha Deception, Antártica Marítima e a evolução do seu sistema geomorfológico-sedimentar dentro da escala holocênica

Autores: Diego Augusto P. Da C. Portella

Rosemary Vieira - Coordenadora

Departamento de Geografia, Instituto de Geociências, Laboratório de Processos Sedimentares e Ambientais

INTRODUÇÃO:

A Antártica Marítima tem se mostrado um ambiente extremamente susceptível às mudanças climáticas em curso no planeta. A partir disso, diversos impactos podem ser observados na paisagem da criosfera, tais como a desintegração das plataformas de gelo, recuo da zona frontal de geleiras, mudanças no padrão de precipitação e redução de gelo marinho (KJENA *et al.* 2013; ROSA *et al.,* 2009, 2014; SIMÕES *et al.,* 2015). A ilha Deception localizada no arquipélago das Shetlands do Sul na Península Antártica é considerada um importante local de realizações de pesquisas científicas em torno da gênese e morfologia das ilhas dessa região, uma vez que apresenta características naturais, científicas e históricas únicas (SMELIE, 2002; PRUDENCIO *et al*., 2015). Dessa forma, o objetivo do projeto em questão foi de realizar o preparo e análise de sedimentos coletados em ambientes marinhos e terrestres da ilha Deception, Antártica Marítima, a fim de realizar análises físicas, geoquímicas, geocronológicas e granulométricas, gerando assim dados que auxiliem na compreensão do ambiente de sedimentação da ilha e a evolução da paisagem dentro da escala holocênica via análise sedimentar.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os resultados da granulometria, conforme comparados com Leitão et al. (2016), de fundo marinho da Baía de Port Foster são predominantemente constituídos por silte (83%), seguidos por argila e areia. Com a predominância de silte nas amostras, a densidade gama (gráfico 1) foi confirmada quando relacionada na média obtida do trabalho de Leitão et al. (2016), num valor médio de 1,61 g/cm^3. Além disso, foi possível identificar uma correlação entre o aumento gradativo da densidade gama com a elevação da fração de areia presente no testemunho, uma vez que as amostras são constituídas por sedimentos inconsolidados e ainda não compactados, concordando com os estudos de HAMILTON (1972). Os dados da susceptibilidade magnética (gráfico 2) podem justificar o aumento da densidade com a granulometria, diretamente proporcional ao conteúdo de minerais de ferromagnéticos, possivelmente de origem vulcânica, necessitando de confirmação a partir de análise mineralógica.

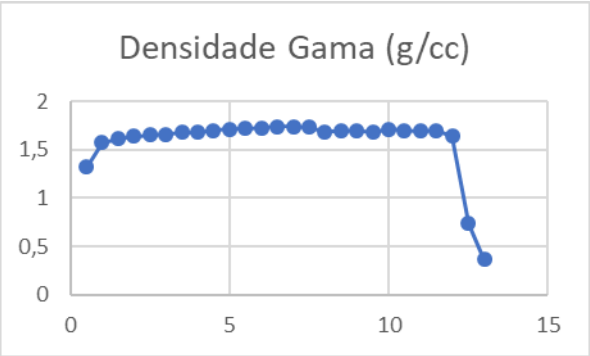


Gráfico 1 - Dados de Densidade Gama da amostra DEC36-L3-01

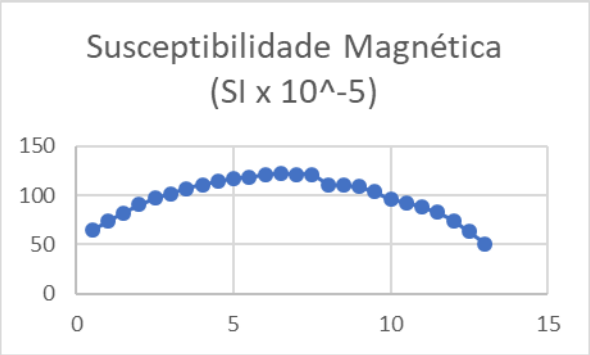


Gráfico 2 - Dados de Susceptibilidade Magnética da amostra DEC36-L3-01

Tais parâmetros magnéticos possuem alto destaque em regiões vulcânicas, uma vez que existe uma alta concentração de ferro e magnésio nas rochas de origem que ressaltam processos vulcânicos. A resistividade elétrica (gráfico 3) é inversamente proporcional a susceptibilidade magnética (gráfico 2), garantindo confiabilidade dos dados do multisensor para continuação de investigação por análises químicas e datação.

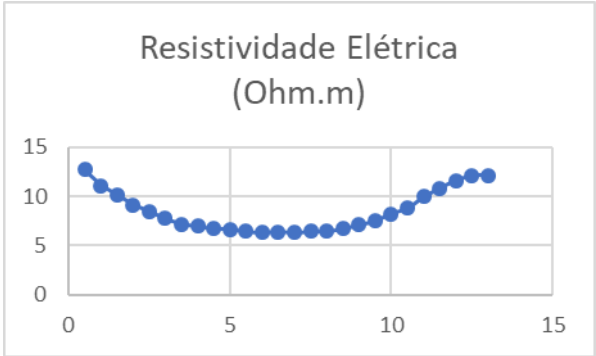


Gráfico 3 - Dados de Resistividade Elétrica da amostra DEC36-L3-01

Por meio das análises químicas no espectômetro de fluorescência por raio-x foi possível identificar os elementos que compõem a amostra “OP32-Ferraz Peak”, de acordo com a profundidade do sedimento. A maior parte da amostra é formada pelos elementos ferro e silício, seguidos de cálcio, alumínio, titânio, cloro e potássio. Foi possível notar que as razões de Ca/Ti e Si/Al diminuem conforme a profundidade do sedimento aumenta o que pode indicar que houve uma maior contribuição de sedimentos marinhos e maior intemperismo no topo do sedimento. Esses dados, porém, precisam ser validados quando comparados com as análises dos demais testemunhos de diferentes locais da ilha. As amostras armazenadas nos refrigeradores do Instituto de Geociências da Universidade Federal Fluminense foram liofilizadas e passaram por lavagem ácida com HCL (15 ml) por 3 meses com o objetivo de interromper a atividade microbiana e retirar a umidade do sedimento. Em seguida, foram secadas a 40° C. Para a análise isotópica do nitrogênio as amostras sofreram o processo de dessalinização e foram secadas a 40° C durante um dia.

CONCLUSÕES:

Com base nas análises dos testemunhos fechados foi possível realizar no Multisensor Corer Longer os estudos de densidade gama, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética e correlacionar esses dados com as informações de sedimentologia extraídas do Malvern a fim de se ter um entendimento melhor sobre a granulometria da região, predominantemente formada por silte. Não ficou clara uma relação absoluta entre a densidade e a granulometria, uma vez que pode haver reflexão com relação a porosidade e as características mineralógicas. Apesar disso, a correlação entre parâmetros físicos e a granulometria se mostrou viável para demonstrar descontinuidades nos testemunhos e prosseguir com as investigações de análises químicas e datações.

AGRADECIMENTOS:

Á UFF e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica referente ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS:

HAMILTON, E.L. Compressional-wave attenuation in marine sediments. In geophysics 37(4):620-646, 1972.

KEJNA, M., ARAZNY, A., SOBOTA, I. Climatic change on King George Island in the years 1948-2011. Polish Polar Research (2), p. 203-224. 2013.

LEITÃO, F.J., AYRES NETO, A., VIEIRA, R. Morphological and sedimentar characterization through analysis of multibeam data at Deception Island, Antarctica. Revista Brasileira de Geofísica 34 (2), 1-10. 2016.

PRUDENCIO, J., DE SIENA, L., IBANEZ, J.M., DEL PEZZO, E., GARCÍA-YEGUAS, A., DÍAZ-MORENO, A. The 3D attenuation structure of Deception Island (Antarctica). Surveys in Geophysics 36, p. 371-390. 2015.

ROSA, K.K., VIEIRA, R., SIMÕES, J.C., FERRANDO, F. Feições sedimentológicas e geomorfológicas do ambiente de deglaciação das geleiras Wanda e Ecology , ilha Rei George, Antártica. Pesquisas em Geociências 36 (3), p. 315-326. 2009.

SIMOES, C.L., ROSA, K.K., CZAPELA, F.F., VIEIRA, R., SIMÕES, J.C. Collins glacier retreat processs and regional climatic variation, King George Island. Geographic Review105 (4), p. 462-471. 2015.

SMELIE, J.L. The 1969 subglacial eruption on Deception Island (Antarctica): events and processes during an eruption beneath a thin glacier and implications for volcanic hazards. Geological Society, London, Special Publications 202, p. 59-79. 2002.

Ciências Exatas e da Terra

Impacto das Oscilações Oceânicas sobre a Precipitação na Bacia Hidrológica do Rio Paraíba do Sul.

Rafaela Ferreira Ribeiro, Mônica Carneiro Alves Senna, Matheus Francisco Pereira.

Departamento de Análise Geoambiental, Instituto de Geociências, GAIA – Grupo de Análise da Interação Atmosfera-Biosfera.

INTRODUÇÃO:

A bacia do Rio Paraíba do Sul (BRPS) estende-se pelos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, se localizando totalmente na Região Sudeste do Brasil. Essa região possui um forte desenvolvimento industrial sendo capaz de arrecadar em torno de 10% do PIB nacional. Além disso, pelo fato dessa bacia possuir uma área de drenagem com cerca de 55.500 km², ela ainda detém um Potencial Hidrelétrico Total de 3,8 mil MW correspondendo a 1,5% do total brasileiro.

O objetivo do presente estudo é detectar possíveis mudanças nos índices de extremos climáticos de precipitação para a Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul e investigar a correlação desses índices com as oscilações oceânicas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Um dos resultados obtidos foi a elaboração de uma Tabela de Correlações entre os índices oceânicos: IOS (Índice da Oscilação Sul), IODP (Índice da Oscilação Decadal do Pacífico), IOAN (Índice da Oscilação do Atlântico Norte) e IOMA (Índice da Oscilação Multidecadal do Atlântico) e os índices de extremos de precipitação: CDD (Dias Secos Consecutivos), CWD (Dias Úmidos Consecutivos), PRCPTOT (Precipitação Total Anual), R10 (Número de Dias com Precipitação acima de 10 mm), R25 (Número de Dias com Precipitação acima de 25 mm), R95p (Dias muito Úmidos), R99p (Dias extremamente Úmidos), SDII (Índice Simples de Intensidade diária), RX1day (Quantidade Máxima de Precipitação em 1 dia) e RX5day (Quantidade Máxima de Precipitação em 5 dias Consecutivos) obtidos através da utilização do Software RClimdex, para cada uma das dezenove áreas da BRPS. A maioria das correlações foram classificadas como Fraca e Muito Fraca, poucas áreas obtiveram uma correlação Moderada.

Além disso, com a utilização do Software QGIS e dos dados pluviométricos obtidos entre os anos de 1938 até 2011 foram elaborados mapas a fim de facilitar a visualização e o entendimento do comportamento da precipitação sobre a bacia. Foram elaborados mapas de precipitação para cada estação do ano (Figura 1). Nesse contexto, o verão se apresentou como a estação mais chuvosa alcançando cerca de 9 mm/dia enquanto o inverno como a mais seca com cerca de apenas 2 mm/dia. Já o outono e a

primavera apresentaram valores de precipitação em torno de 5 mm/dia.

Por último, um mapa para cada índice de extremos de precipitação sobre a BRPS foi elaborado (Figura 2). Nesse sentido, para o CDD houve regiões da bacia com aumento e outras com redução dos dias secos consecutivos; para o CWD na extensão geral da bacia houve redução dos dias úmidos consecutivos; para o PRCPTOT houve regiões com aumento e outras com redução da precipitação total da bacia; para o R10 houve redução do número de dias com precipitação acima de 10 mm, embora uma região apresente um leve aumento desse índice; para o R25 houve regiões da bacia com aumento e outras com redução do número de dias com precipitação acima dos 25 mm; para o R95p houve regiões da bacia com aumento e outras com redução do número de dias muito úmidos; para o R99p houve regiões da bacia com aumento e outras com redução dos dias extremamente úmidos; para o SDII não houve aumento nem redução no índice de precipitação diária na bacia; para o RX1day na extensão geral da bacia houve aumento da precipitação em 1 dia e para o RX5day houve regiões da bacia com aumento e outras com redução da precipitação ao longo de 5 dias consecutivos.

CONCLUSÕES:

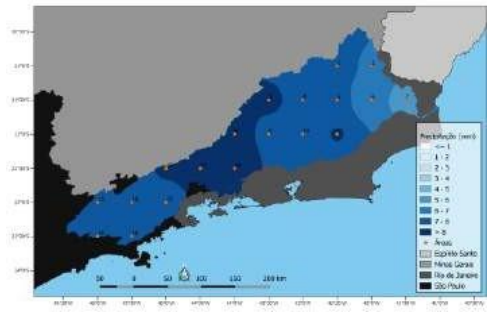
Foi possível verificar que a BRPS apresenta uma variação pluviométrica expressiva, com uma estação seca e uma chuvosa, bem definidas. Contudo, o impacto das oscilações oceânicas sobre a bacia apresentou correlações do tipo Moderada em poucas áreas, o que não caracteriza uma influência tão expressiva.

Além disso, os setores leste e nordeste da bacia apresentam tendências de acréscimo na precipitação total anual, no número de dias muito úmidos e na ocorrência de eventos extremos, num espaço de tempo de até cinco dias. Já os setores oeste e sudoeste apresentam tendências de decréscimo na precipitação total anual, e nos dias muito úmidos, porém com tendência de acréscimo na quantidade máxima de precipitação em cinco dias consecutivos. O setor central apresenta características de uma faixa de transição. Esses resultados confirmam que a precipitação intensa está se concentrando em poucos dias seguidos de períodos de secas, indicando que a distribuição temporal da precipitação na região está se modificando.

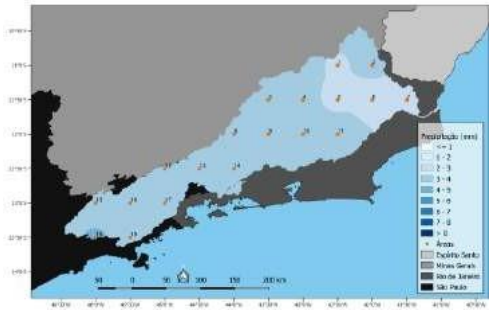
Portanto, se propõe que novas pesquisas sobre o assunto sejam realizadas visto que a BRPS possui uma grande importância para a população brasileira que depende do seu recurso natural principal: água.

AGRADECIMENTOS:

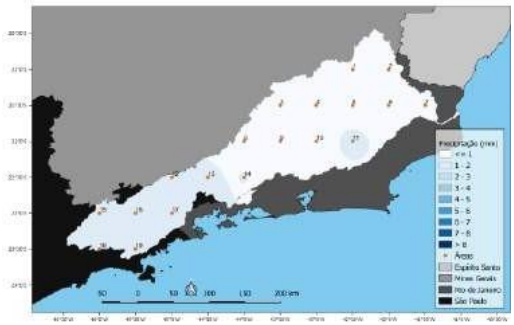
Agradeço pela oportunidade de poder pesquisar, conhecer e entender mais sobre como funcionam os softwares utilizados na pesquisa, o tema abordado de uma maneira mais detalhada e a experiência agregada ao meu crescimento profissional.



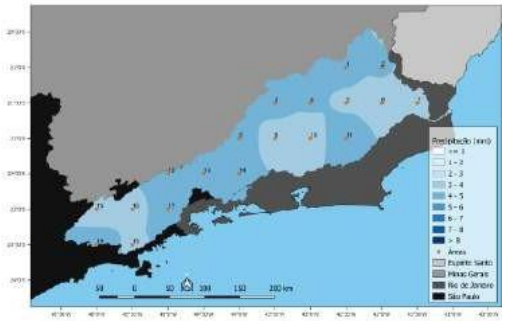
(a)



(b)

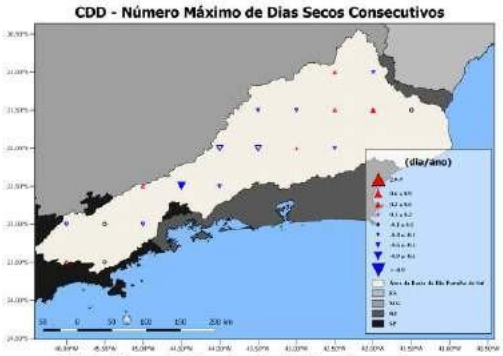


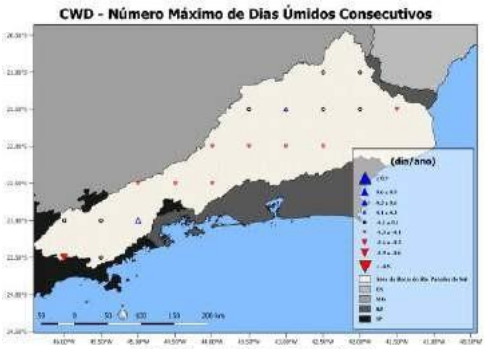
(c)

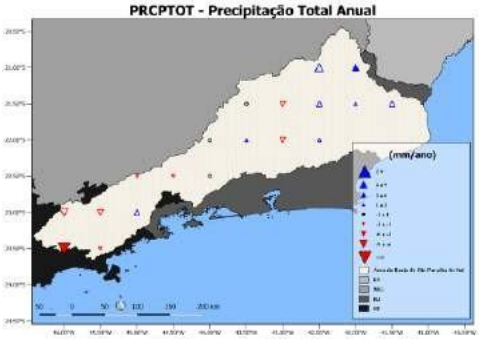


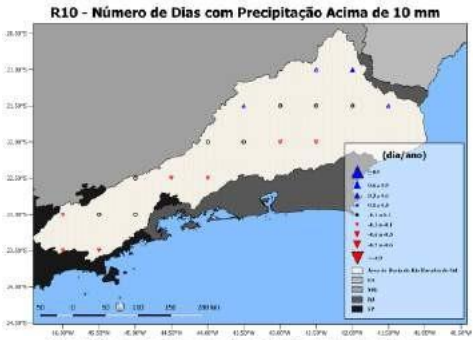
(d)

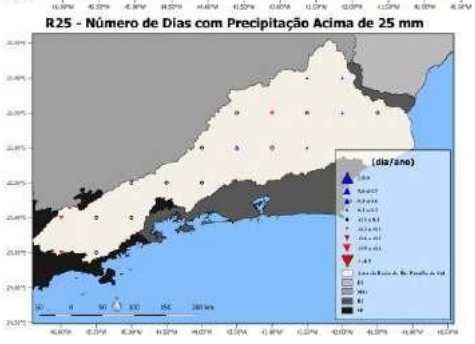
Figura 1: Mapa de precipitação média (mm/dia) da BRPS no (a) verão, (b) outono, (c) inverno, e (d) primavera.











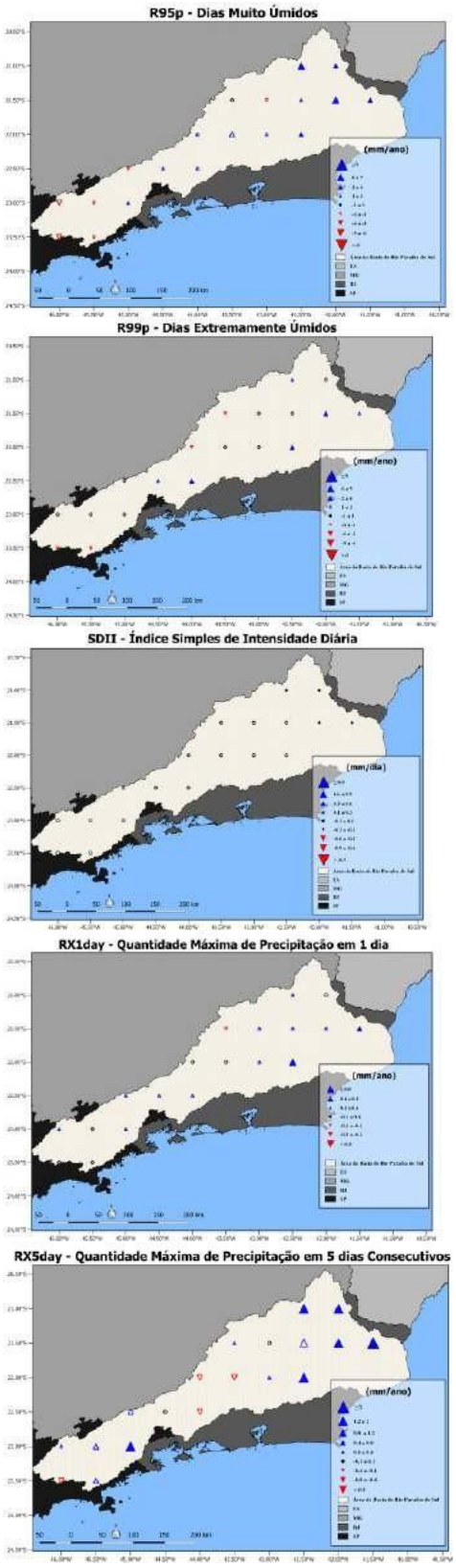


Figura 2: Mapa dos índices de extremo de precipitação para o período de 1982 a 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

BRASILIENSE, Camila et al. **Climatologias da Temperatura do Ar e da Precipitação na Bacia do Rio Paraíba do Sul, Região Sudeste do Brasil.** Anuário do Instituto de Geociências- UFRJ, v. 43, p. 355- 365, 2020.

MARENGO, José A.; ALVES, Lincoln Muniz. **Tendências hidrológicas da bacia do Rio Paraíba do Sul.** Revista Brasileira de Meteorologia, v.20, n.2, p. 215- 226, 2005.

ZILLI, Marcia T. et al. **A comprehensive analysis of trend in extreme precipitation over southeastern coast of Brazil.** Royal Meteorological Society, 2016.

Grande área do conhecimento: Ciências Extas

Título do Projeto: Desenvolvimento de teste colorimétrico para identificação rápida de derivados da catinona com substituintes OR nas posições 3' e 4'.

Autores: Raissa Ribeiro Domingues, Marco Antonio Martins de Oliveira e Eliani Spinelli

CMF- MAF- Laboratório Toxfree

INTRODUÇÃO:

A catinona é uma substância psicoativa encontrada na *Catha edulis (khat*), uma planta nativa na região do chifre da África e Iêmen. Nesses países, a prática da mastigação das folhas frescas para obter efeitos estimulantes é bastante popular. Os derivados sintéticos da catinona surgiram por volta de 1920, com a síntese da metcatinona e da mefedrona na indústria farmacêutica. No entanto, foi em meados dos anos 2000 que derivados sintéticos da catinona apareceram como drogas de abuso, comercializados sob o disfarce de "sais de banho". A metilona foi a primeira a ser relatada na Europa em 2005. No Brasil, segundo a Polícia Federal, dentre os 163 laudos referentes a novas substâncias psicoativas produzidos em 2016, 17% reportavam catinonas sintéticas, e 49% desses tinham como objeto a etilona, que foi reportada pela primeira vez em 2014. O núcleo estrutural básico das catinonas consta na atualização da portaria 344/98 da ANVISA (figura 1).

Os testes presuntivos são métodos rápidos, planejados para identificar a presença de uma determinada classe de drogas, a fim de nortear o exame definitivo e de assegurar o auto de prisão em flagrante delito. Entre esses testes destacam-se os colorimétricos, por fazerem uso de reagentes de baixo custo, serem de fácil repetição e bastante sensíveis, e são muito utilizados na identificação preliminar de drogas ilícitas.

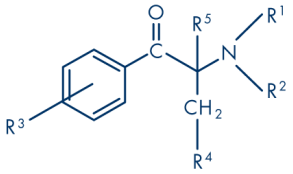


Figura 1 - Núcleo estrutural básico das catinonas sintéticas.

Atualmente existem vários testes para diferentes tipos de drogas, como por exemplo o teste de Scott para determinação de cocaína. Apesar de semelhanças estruturais, os testes rápidos para identificação de anfetaminas, tais como Marquis, Simon e Chen, mostraram pouca utilidade na detecção de catinonas sintéticas.

No presente estudo, o potencial redutor das catinonas foi explorado na busca de reações com produtos coloridos. Entre os ensaios realizados, o teste com derivados da fenantrolina foi o mais promissor. Esses compostos são utilizados na determinação do cobre sérico em sua forma reduzida.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A catinona atua como redutora, reduzindo o íon cúprico a íon cuproso, pois a batocuproina se liga preferencialmente ao cobre I. Assim o Cu (II) é reduzido a Cu (I) pelas catinonas e, em seguida, há a formação do complexo de $Cu(Bc)_2^+$, como mostra a estrutura representada na figura 2. O acetato de sódio foi utilizado para ajuste do pH, pois estudos mostram que complexos da 1,10-fenantrolina com cobre apresentam absorções máximas nas faixas de pH compreendidas entre 4,0 e 7,0. O pH da solução de reagentes foi testado com fita de pH e mostrou ser muito ácido após adição da solução de fenantrolina preparada em HCl 0,1N, em torno de 1 – 2, subindo para 6 após adição do acetato de sódio. O complexo formado com a 1,10-fenantrolina e Cu(I) apresenta absorção máxima em 480 nm, com o desenvolvimento de uma coloração alaranjada. A batocruproína se mostrou superior à neocuproína, pois a reação colorimétrica é rápida e ocorre à temperatura ambiente.

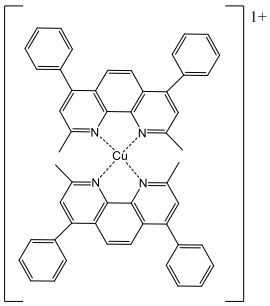


Figura 2 - Estrutura do complexo de $Cu(Bc)_2$

Procedimento: 5 gotas de solução de sulfato de cobre pentahidratado 5mM são adicionadas sobre 0,1 – 0,2 mg do sal suspeito de ser um derivado de catinona, em placa de toque ou em um pequeno tubo de ensaio. A seguir, são adicionadas 2 gotas de solução de batocuproina (0,11g em HCl 0,1M) e, logo após, 2 gotas de solução de acetato de sódio (16,4 %). Após alguns segundos observar a formação de cor laranja. Um branco de reagentes deve ser preparado, como também um controle positivo (etilona).

Os testes com catinonas foram realizados nos laboratórios da Polícia Federal e da Polícia Civil do Rio de Janeiro, em drogas apreendidas e cuja identidade já havia sido confirmada por espectrometria de massas. Além disso, outras drogas de abuso e medicamentos foram testadas para verificação do potencial de reação cruzada.

O ensaio foi positivo para amostras das catinonas testadas, como a 3,4-metilenodioxi-N-metilcatinona (etilona), a dibutilona, a metilona, a n-etilpentilona e a 4-cloro-dimetilcatinona (4-CDC).

Figura 3 – Teste positivo obtido para 4-CDC e para etilona (A), N-etilpentilona (B) e dibutilona (C)

.

Ao todo, 92 substâncias foram testadas para reatividade cruzada. Destas, 12 forneceram resultado positivo. Porém, diferente do que aconteceu com as catinonas, o resultado já era positivo antes da colocação do terceiro reagente, como foi o caso da dipirona. Duas

foram positivas apenas antes da colocação do terceiro reagente, perdendo a cor laranja após a +colocação do último reagente. Então, apenas duas substâncias apresentaram o mesmo comportamento frente ao teste, isto é, a cor laranja aparecendo apenas após a colocação do terceiro reagente. Elas podem, então, serem classificadas como resultados falso negativos, que foram o paracetamol e o aminofenol. No entanto, paracetamol, assim como dipirona, são controlados pela Polícia Federal (Portaria 240/2019), pois são utilizados como agentes de corte, e sua detecção passa a ser útil também. Tanto a cocaína quanto o MDMA, padrões analíticos primários, foram negativas no teste. Porém, amostras autênticas dessas drogas, apreendidas pela polícia, forneceram resultado positivo, provavelmente devido à presença de um agente de corte, pois a cor já se desenvolvia na colocação do segundo reagente.

CONCLUSÕES:

O reagente se mostra promissor para detecção de catinonas, com índice de falsos positivos de aproximadamente 2% o que é muito bom para o teste presuntivo. Faz-se necessária agora uma ampla avaliação do potencial de reações cruzadas com outros derivados da catinona e outras drogas, antes do teste ser introduzido na prática pericial.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos à Superintendência da Policia Federal e ao laboratório de química da Policia Civil do Rio de Janeiro pelos testes com as catinonas sintéticas e outras drogas de abuso..

Ciências Exatas e da Terra

1,3,5-TRIAZINA FUNCIONALIZADA COM BODIPY E FUNÇÕES ORGANOFOSFORADAS PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES MOLECULARES

Victória Novoa V. Pereira (IC)*, Luana Alves Machado (PG), Leandro Ferreira Pedrosa (PQ), Marcos C. de Souza (PQ).

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

INTRODUÇÃO:

Cromóforos do tipo BODIPY têm atraído muita atenção por conta de suas características químicas e espectroscópicas notáveis, que incluem absorção e emissão fortes, próximo a 500 nm, alto coeficiente de absorção molecular, tempo de vida relativamente longo no estado excitado e excelente fotoestabilidade. Propõe-se a introdução de grupos fosfonato, fosforamidato e o núcleo BODIPY, ao grupamento 1,3,5-triazina para obtenção de uma nova série de cromóforos[1,2,3,4].

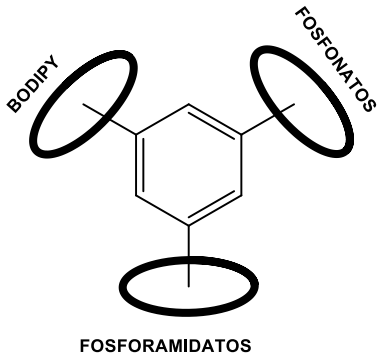


Figura 1: Representação das tríades da 1,3,5-triazina propostas neste projeto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Considerando as ações de enfrentamento à pandemia do Novo Coronavírus (COVID-19), estabelecidas a partir de março de 2020 pelo Governo Federal, Estados e Municípios, o Grupo de Pesquisa em Organofosforados (GPOP), sob a liderança do Prof. Dr. Marcos C. de Souza, segue os protocolos de isolamento social dispostos no Plano de Contingência da Universidade Federal Fluminense, mantendo suspensas as atividades presenciais de alunos de Iniciação Científica nos Laboratórios. Por este motivo, as atividades de pesquisa dos componentes do GPOP vêm sendo realizadas em modo remoto, através da elaboração de um manuscrito de revisão com o título provisório "BODIPY's Organofosforados" para ser submetido a revista científica na área. O texto em questão possui os seguintes itens já redigidos:

1. Introdução;
2. Métodos de síntese e funcionalização;
   - 2.1. Métodos de síntese;
   - 2.2. Métodos de funcionalização;
     - 2.2.1. Funcionalização nas posições 3,5-
     - 2.2.2. Funcionalização nas posições 2,6-
     - 2.2.3. Funcionalização na posição 8-(meso)
     - 2.2.4. Funcionalização na posição 4-(centro do boro)
     - 2.2.5. Rigidificação do núcleo BODIPY
     - 2.2.6. Funcionalização das posições 1,7-

E os seguintes itens em preparação:

3. Propriedades fotofísicas e fotoquímicas;

4. Aplicações em diferentes setores;

5. BODIPY's solúveis em água e BODIPY's organofosforados;

6. Perspectivas e atualidades;

7. Conclusões.

CONCLUSÕES:

O desenvolvimento do manuscrito de revisão descrito assegura a oportunidade para a bolsista de aprender a utilizar bancos de dados na pesquisa bibliográfica, de participar do processo de redação e publicação de textos científicos e também de adquirir um amplo conhecimento teórico sobre o tema BODIPY relacionado ao projeto.

AGRADECIMENTOS:

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Khan, T. K., Broring, M., Mathur, S., Ravikanth, M., *Coord. Chem. Rev*., 257, 2348, **2013**.

2. Wang, J. J., Lu, Y., McGoldrick, N., Zhang, C., Yang, W., Zhao, J. and Draper, S. M., *J. Mater. Chem. C*, 4, 6131, **2016**.

3. Sabatini, R. P., Lindley, B., McCormick, T. M., Lazarides, T., Brennessel, W. W., McCamant, D. W., Eisenberg, R., *J. Phys. Chem. B*, 120 (3), 527, **2016**.

4. Souza, M. C., Santos, C. I. M., Mariz, I., Marques, B. S., Machado, L. A., Pedrosa, L. F., Cavaleiro, J. A. S., Neves. M. G. P. M. S., Mendes, R. F., Paz, F. A. A., Martinho, J. M.G., Maçôas, E., *Dyes and Pigments*, 187, 109137, **2021**.

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: Ensaios enzimáticos em fluxo por cromatografia líquida para a triagem de inibidores da enzima Nucleosídeo Hidrolase de *Leishmania donovani*.

Autores: Millena S. Ceroullo (IC); Isabela A. T. Ximenes (PG); Luzineide W.Tinoco (PQ); Marcela C. Moraes (PG)

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Química Orgânica, Niterói, Laboratório de Síntese Orgânica, Cromatografia e Meio Ambiente – SINCROMA.

INTRODUÇÃO:

A leishmaniose é uma das doenças parasitárias mais difundidas e é causada pelo protozoário do gênero *Leishmania*.[1] A leishmaniose é uma doença negligenciada que afeta principalmente as populações economicamente vulneráveis, sendo manifestada em diferentes formas, como leishmaniose visceral, cutânea e mucocutânea.

A Leishmaniose visceral é uma zoonose causada pelo protozoário da espécie *Leishmania infantum* ou *Leishmania donovani* de evolução crônica com acometimento sistêmico.

A sobrevivência do protozoário da *Leishmania donovani* é por meio da via de salvação de purinas para obtenção de nucleosídeos e posteriormente a biossíntese de RNA e DNA, em que é necessário a ativação da enzima Nucleosídeo Hidrolase tornando-a principal mecanismo contra a sobrevivência do protozoário.

Sendo assim, o objetivo do trabalho é a descoberta de um novo método em fluxo para o monitoramento da atividade da enzima Nucleosídeo Hidrolase de *Leishmania donovani* na identificação e caracterização de novos inibidores enzimáticos como potencias agentes antileishmaniose por cromatografia líquida.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O desenvolvimento do método em fluxo foi feito baseado no trabalho anterior do grupo SINCROMA através do método *off-line* por CLAE-DAD. O desenvolvimento iniciou-se pela modulação das condições cromatográficas que permitissem a separação correta dos analitos com a confirmação que não há coeluição, como representada na figura 1.

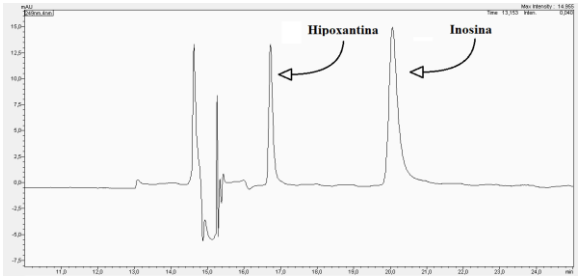


Figura 1. Cromatograma representativo da separação de inosina e hipoxantina em fluxo. Fase móvel: 1% TEA pH 6,0: MeOH (95:5, v/v), vazão 0,8 mL.min-1, λ = 249 nm, coluna Eclipse XBD C18 Agilent 15 x 0,46cm.

Posteriormente, foi a metodologia analítica para o ensaio em fluxo foi validada através da

avaliação da linearidade, na faixa de concentração de hipoxantina de 2,5 a 500 µmol/L, com a obtenção da equação da reta e o coeficiente de correlação. Além dos outros parâmetros estabelecidos pela ANVISA[3] como seletividade, precisão, exatidão e limite de quantificação e detecção.

Após finalizar o desenvolvimento do método, a próxima etapa foi a imobilização covalente da enzima LdNH em partículas magnéticas através da formação de uma base de Schiff, utilizando o glutaraldeído como o agente bifuncional. Em seguida, as partículas magnéticas contendo a enzima imobilizada foram aprisionadas em um tubo de PEEK com o auxílio de um quadrupolo de imãs, obtendo-se assim um microrreator. Este dispositivo foi então inserido no sistema cromatográfico para a realização de ensaios enzimáticos em fluxo. Neste método, o microrreator é conectado à coluna analítica que fornece a rápida separação cromatográfica de inosina e hipoxantina (substrato e produto da reação catalisada pela LdNH, respectivamente), através de um conector em "T". Assim, o substrato que não reagiu e o produto formado são separados em um sistema automatizado e a atividade da enzima é monitorada diretamente pela quantificação da hipoxantina formada.

O microrreator foi caracterizado através de estudos cinéticos, que forneceram valores para a constante de Michaelis-Menten aproximadamente 10 vezes superiores aqueles obtidos com a enzima livre em solução (4341,7 ± 296,6 $\mu mol.L^{-1}$ frente a 434 ± 109 $\mu mol.L^{-1}$, respectivamente). Essas discrepâncias indicam que as condições do ensaio em fluxo não permitiram o monitoramento da velocidade inicial da enzima, e parâmetros como concentração de partículas magnéticas recobertas com LdNH utilizadas no preparo do microrreator e vazão utilizada neste dispositivo precisam ser otimizados.

CONCLUSÕES:

Os ensaios realizados e todos os resultados obtidos evidenciaram que é possível desenvolver ensaios por cromatografia de bioafinidade para o monitoramento da atividade da enzima Nucleosídeo Hidrolase de *Leishmania donovani* em fluxo e aplicá-lo em estudos cinéticos. Após a devida otimização do método desenvolvido, este será aplicado para a triagem e caracterização de novos inibidores da enzima Ld*NH*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] Figueroa-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.

[2] 11- BRASIL. Resolução RDC n° 166, de 24 de julho de 2017. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

AGRADECIMENTOS:

FAPERJ, CNPq e CAPES.

Ciências Exatas e da Terra

Aplicação de Métodos de Otimização na Estimativa de Parâmetros em Corpos Hídricos

Evelyn de Pontes Gavinho, 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).

Diante desse contexto, este trabalho teve como intuito reproduzir um cenário de poluição acidental em um rio, especificamente um trecho do rio São Pedro que está localizado na região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, onde a nascente se encontra em Nova Friburgo. Cabe salientar que, ao lançar qualquer contaminante no rio, tanto o contaminante quanto o rio sofrem alterações físicas ou biológicas, desde o momento de lançamento, alterações essas que levam em consideração a própria natureza do rio.

A simulação consistiu em um lançamento de uma descarga de Cloreto de Sódio (NaCL) no curso da água. Devido as dimensões do trecho escolhido e geografia do local, foi usado um modelo de matemático de somente uma variável, resolvido utilizando Método das Diferenças Finitas (MDF), onde sua base é mais simples de ser usada em geometrias simples, uma vez que o domínio é discretizado em nós e, posteriormente, calcula-se a aproximação para as derivadas utilizando séries de Taylor. Os resultados numéricos foram comparados com dados experimentais retirados de Sousa (2009).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A Equação de Advecção-Dispersão, Eq. (1), descreve bem o problema proposto nesse projeto, uma vez que considera o fato de o trecho do rio estudado ser suficientemente estreito e raso, fazendo com que as variações nas direções transversal e vertical sejam desprezíveis em relação às variações longitudinais. Trata-se de uma equação diferencial que calcula o comportamento de grandezas 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^2/s);

M é a massa do constituinte (mg);

A é a área da seção transversal do rio (m^2);

C_0 é a concentração inicial do rio (mg/l);

$\delta(x)$ é a função *Delta de Dirac*.

Para a resolução numérica da equação, foi aplicado o Método das Diferenças Finitas, o qual utiliza a derivada da equação através das séries de Taylor para obter sua aproximação, dando origem às formulações explícita e implícita. Nesse trabalho foi utilizada a formulação explícita, conforme Eq. (4).

$$C(x,t+\Delta t) = \left(U\frac{\Delta t}{2\Delta x} + E_L\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right)C(x-\Delta x,t) + \left(1 - 2E_L\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right)C(x,t) + \left(-U\frac{\Delta t}{2\Delta x} + E_L\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right)C(x+\Delta x,t) \quad (4)$$

Com base no modelo matemático resolvido pelo Método das Diferenças Finitas, foram realizadas diversas simulações, as quais tiveram como referência 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 experiment	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

Nas Figuras 1 a 3 são mostrados os resultados obtidos após a execução do código implementado em linguagem Python, utilizando E_L = 1,65 m^2/s e U = 0,62 m/s..

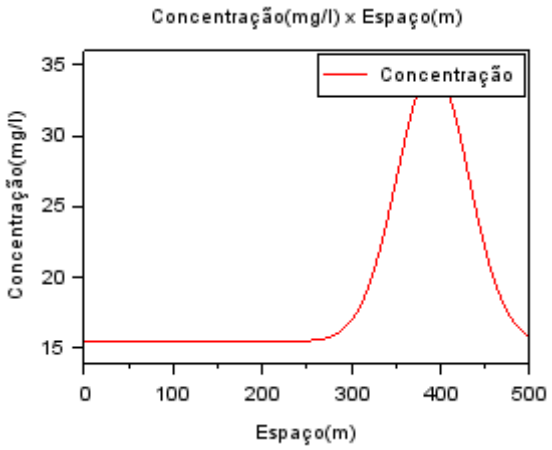


Figura 1: Concentração ao longo do rio no instante final do experimento.

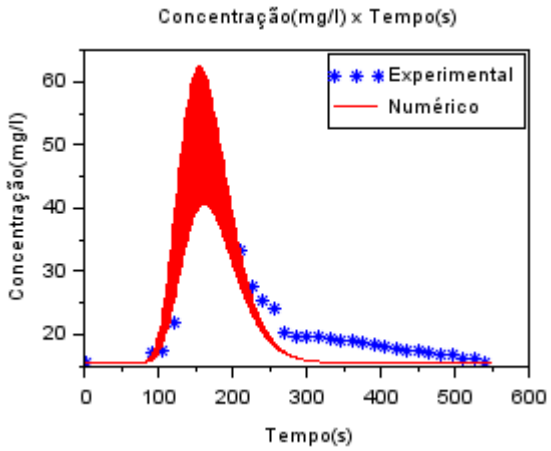


Figura 2: Concentrações numérica e experimental no ponto de coleta, onde é possível visualizar a ocorrência de oscilações numéricas

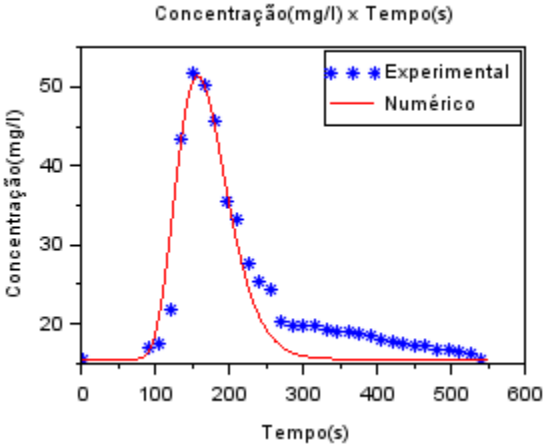


Figura 3: Concentrações numérica e experimental no ponto de coleta para o melhor ajuste encontrado.

Analisando os resultados obtidos com a formulação explícita, pode-se verificar que as concentrações numéricas aproximaram-se dos dados experimentais. Mais precisamente, em média, obteve-se 12,48% de erro relativo com um desvio padrão de 9,34%, conforme ilustrado na Figura 4.

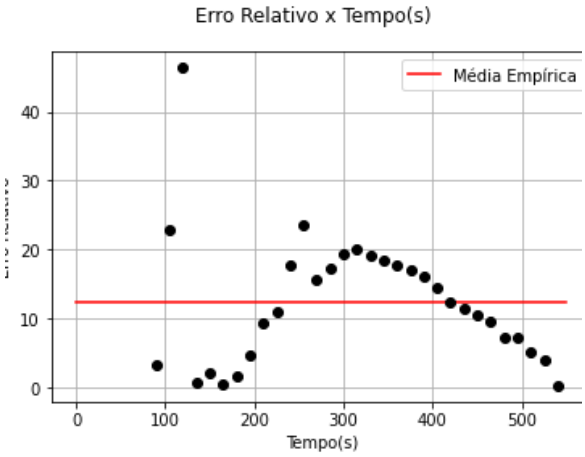


Figura 4: Erro relativo da aproximação numérica em relação aos dados experimentais ao longo do tempo.

CONCLUSÕES:

Esse trabalho teve como objetivo formular e implementar o problema de transporte de contaminantes em rios.

Através da comparação dos resultados numéricos com os dados experimentais obtidos na literatura, verifica-se que foi possível calibrar o modelo para que as simulações por ele realizadas se comportassem de maneira satisfatória na região de interesse, auxiliando no processo de tomada de decisões concernente à gestão de recursos hídricos.

AGRADECIMENTOS:

À Universidade Federal Fluminense e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (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.

GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

TÍTULO DO PROJETO: ESTUDO DE NOVOS MATERIAIS COMPÓSITOS COMO POTENCIAIS INSUMOS PARA IMPRESSÃO 3D À BASE DE MATERIAL CONDUTIVO GRAFITE/POLÍMERO TERMOMOLDÁVEL (PLA) MODIFICADO COM ÓXIDO DE ALUMÍNIO (AL_2O_3)

Autores: Lorena Ciancio Pires (IC) e 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:

Os materiais compósitos são constituídos por uma mistura de duas ou mais fases de material condutor e isolante, resultando em um material com novas propriedades físico-químicas. O poli(ácido lático) é comumente usado como material isolante por ser um polímero termoplástico biodegradável que apresenta alta resistência e boa rigidez, biocompatibilidade, absorção biológica, estabilidade térmica e processabilidade. O grafite é um material de baixo custo que apresenta condutividade e maleabilidade, além de ampla janela de potencial, alta resistência e ampla faixa de pH, contribuindo para a construção de eletrodos mais acessíveis e versáteis. Dessa forma, trata-se de um material amplamente utilizado como fase condutora em materiais compósitos. A alumina é um composto policristalino, que ao ser utilizado misturado ao material compósito, pode agregar propriedades eletrocatalíticas, sendo ponto de sorção nos sensores. O presente projeto de pesquisa propõe o desenvolvimento e a caracterização de novos materiais compósitos à base de grafite/PLA modificados com alumina (Al_2O_3) como potencial insumo para impressão 3D, para utilizá-los em potenciais aplicações eletroquímicas e/ou eletroanalíticas diversas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os eletrodos confeccionados foram analisados pela técnica de voltametria cíclica. Além disso foi utilizada a simulação computacional da voltametria cíclica e da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica a fim de complementar as análises dos sensores desenvolvidos.

O desempenho eletroquímico do eletrodo de grafite/PLA testado experimentalmente foi comparado com o desempenho do seu eletrodo simulado pela análise voltamétrica. Por meio do estudo dos parâmetros voltamétricos, o eletrodo experimental apresentou I_{pc} = -89,85 µA, I_{pa} = 110,30 µA, ΔE_p = 0,21 V, área eletroativa igual a 1,08 x 10^{-1} cm^2 e K_0 = 7,81 x 10^{-4}. Já o eletrodo simulado apresentou I_{pc} = -52,68 µA e I_{pa} = 67,77 µA, ΔE_p = 0,20 V, área eletroativa igual a 6,73 x 10^{-2} cm^2 e K_0 = 7,42 x 10^{-4}. A diferença nesses valores demonstrou que o eletrodo feito no laboratório apresenta maior corrente, maior distância de potencial de pico anódico e catódico, maior área eletroativa e maior taxa de transferência de elétrons. Além disso, a partir dos dados voltamétricos, foi construído o gráfico da raiz quadrada das velocidades de varredura versus as correntes de pico. Para o eletrodo experimental a reta ascendente obteve um valor de coeficiente angular igual a 1 x 10^{-5} e R^2 = 0,9902; e para a reta descendente o valor do coeficiente angular foi igual a -1 x 10^{-5} e R^2 = 0,9921. Enquanto para o eletrodo simulado, a reta ascendente o valor coeficiente angular foi 8,53 e R^2 = 0,9775; e para a reta descente o coeficiente angular é igual a -6,21 e R^2 = 0,9754. Dessa forma, foi observado que para ambos os eletrodos o transporte de massa é limitado por difusão. Entretanto, a reversibilidade eletrônica foi melhor para o eletrodo experimental.

A partir desses resultados, os eletrodos de grafite/PLA foram comparados com os eletrodos experimentais e simulados de grafite/PETG, grafite/ABS e grafite/EPOXI. Essa análise contribui para evidenciar que o eletrodo de PLA, apesar de não ter apresentado resultados superiores em relação ao eletrodo de

PETG e EPÓXI, mostrou resultados eletroquímicos satisfatórios que contribuem para um sensor com características promissoras.

A técnica de voltametria cíclica e sua simulação também foram utilizadas para a análise do eletrodo de grafite/ABS modificado com alumina. O eletrodo de grafite/ABS experimental apresentou I_{pc} = - 65,86 µA, I_{pa} = 46,15 µA, ΔE_p = 0,53 V, área eletroativa = 2,07 X 10^{-2} cm^2, K_0 = 6,54 X 10^{-5} e R^2 = 0,593. Já o eletrodo modificado com alumina experimental apresentou I_{pc} = - 168 µA, I_{pa} = 189 µA, ΔE_p = 0,14 V, área eletroativa = 2,00 X 10^{-1} cm^2, K_0 = 1,43 X 10^{-3} e R^2 = 0,989. Assim, devido às propriedades eletrocatalíticas e físico-químicas da alumina, a modificação resultou no aumento significativo de corrente, da área eletroativa, da reversibilidade eletroquímica e da sensibilidade do sensor.

Por fim, com a simulação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, foram feitas as análises comparativas para o eletrodo de grafite/PLA a fim de obter uma análise mais detalhada dos processos que acontecem na interface eletrodo/solução. O eletrodo de grafite/PLA obteve uma maior resistência de transferência de carga, R_{tc} = 7,40 KΩ, comparado ao eletrodo de PETG (R_{tc} = 5,20 KΩ) e EPÓXI (R_{tc} =6,75 KΩ). Já o eletrodo de grafite/ABS modificado obteve uma menor resistência à transferência de carga, R_{tc} = 0,74 KΩ, comparado com o eletrodo não modificado, Rtc = 74,30 KΩ. Esses resultados confirmam o que foi exposto pela Voltametria Cíclica.

CONCLUSÕES:

A partir dos estudos realizados, concluímos que o eletrodo de grafite/PLA favorece a construção de sensores promissores para estudos futuros. Além disso, foi visto que a modificação do eletrodo compósito com alumina contribui para alcançar resultados mais otimizados e sensíveis. A adição da técnica de simulação computacional aos estudos favoreceu a obtenção de resultados mais precisos, e houve o entendimento do processo eletroquímico que ocorre no eletrodo.

Agradecimentos:
PROPPI-UFF

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

SÍNTESE E AVALIAÇÃO BIOLÓGICA DE NOVOS 5-METIL-1H-1,2,3-TRAZÓIS COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTIMALÁRICA

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

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

INTRODUÇÃO:

As doenças negligenciadas são um grupo doenças tropicais endêmicas, causadas por parasitas ou por agentes infecciosos.[1] O cenário da malária dentro do contexto de doenças negligenciadas vem mudando com o passar dos anos devido ao aumento de recursos e interesse destinados ao tratamento da mesma.[3] Os dados mais recentes publicados no site da OMS estimam que no ano de 2018 houve 228 milhões de casos de malária no mundo. Destes, são estimadas 405 mil mortes, sendo 67% (272 000) crianças com menos de cinco anos.[4]

A malária é uma doença parasitária transmitida por meio de vetores, *i.e.* mosquitos fêmeas do gênero Anopheles.[5] O agente etiológico são protozoários do gênero *Plasmodium*, e dentre as cinco espécies capazes de infectar o homem, as mais comuns são *Plasmodium falciparum* e *Plasmodium vivax*.[6]

O tratamento da malária é realizado por meio de fármacos projetados para atuar em diversas etapas do ciclo de vida do parasita. Dentre os antimaláricos utilizados para o tratamento da sua profilaxia tem-se o proguanil e a pirimetamina. A ineficácia do tratamento antimalárico, descrita para quase todos os fármacos sintéticos desenvolvidos a partir de 1940, é associada, principalmente, a resistência que os parasitos desenvolvem a esses medicamentos.[7,8] Dessa forma, diante das dificuldades encontradas no tratamento da malária, relacionadas a capacidade de resistência do parasito e a ausência de uma vacina para controlar a doença, esforços científicos vêm sendo extensivamente dedicados na busca de novos antimaláricos.[2,7]

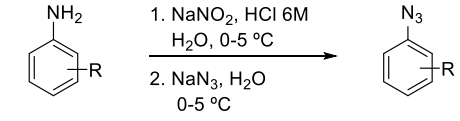
Nesse contexto, devido a ineficácia do tratamento da malária em função do crescente número de relatos de resistência aos fármacos disponíveis atualmente, é de extrema importância a busca por novas moléculas eficazes como potenciais protótipos antimaláricos.

O objetivo central deste projeto consiste no planejamento estrutural, síntese e avaliação biológica de derivados 1*H*-1,2,3-triazólicos originais com atividade antimalárica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Esse projeto teve início com a síntese das arilazidas **14a-g**, através da reação de diazotação seguida de uma reação de substituição nucleofílica aromática. Assim, as

arilazidas foram obtidas reagindo-se as anilinas aromáticas comerciais **13a-g** com azida de sódio resultando nos derivados **14a-g** (Esquema 1).



13a-g

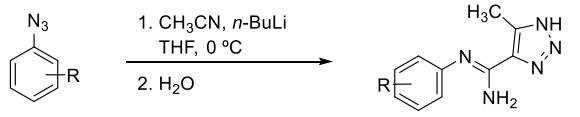
13a: R = 2-Cl
13b: R = 3-Cl
13c: R = 4-Cl
13d: R = 2,4-diCl
13e: R = 2,5-diCl
13f: R = 3,4-diCl
13g: R = 3,5-diCl

14a-g

14a: R = 2-Cl, 89%
14b: R = 3-Cl, 90%
14c: R = 4-Cl, 97%
14d: R = 2,4-diCl, 98%
14e: R = 2,5-diCl, 97%
14f: R = 3,4-diCl, 97%
14g: R = 3,5-diCl, 94%

Esquema 1. Síntese das arilazidas **14a-g**

Em seguida, para a obtenção dos compostos planejados 5-metil-1H-1,2,3-triazólicos **(12a-g)**, foi realizada uma reação de cicloadição entre as arilazidas **14a-g** e acetonitrila (Esquema 2).



14a-g

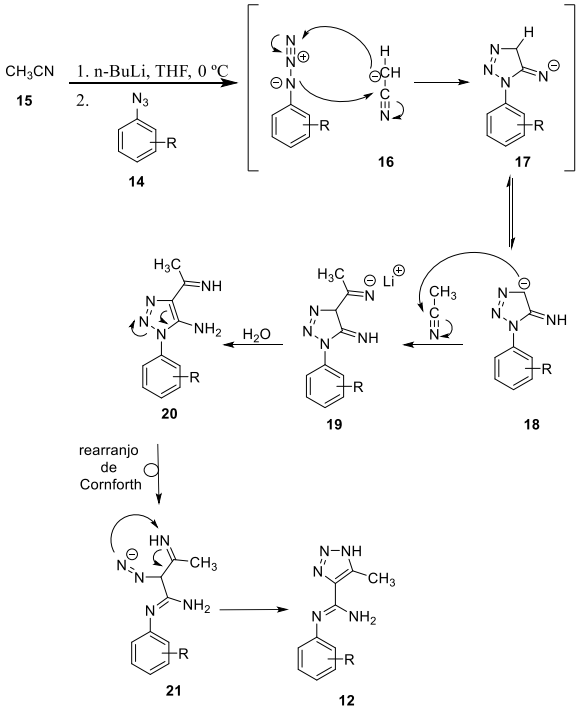
12a-g

12a: R = 2-Cl, 41%
12b: R = 3-Cl, 40%
12c: R = 4-Cl, 38%
12d: R = 2,4-diCl, 49%
12e: R = 2,5-diCl, 49%
12f: R = 3,4-diCl, 51%
12g: R = 3,5-diCl, 48%

Esquema 2. Preparação dos intermediários **12a-g**

Os produtos 4-carboximidamida-5-metil-N'-fenil-1*H*-1,2,3-triazol **12** foram obtidos em bons rendimentos.

A proposta de intermediários para obtenção dos derivados 5-metil-1*H*-1,2,3-triazólicos se inicia na formação do carbânion de lítio **16** e posterior cicloadição com as arilazidas **14**, resultando na formação do intermediário **17**. Posteriormente, a transferência de próton intramolecular, seguida da adição consecutiva de uma segunda molécula de acetonitrila **15** leva a formação do intermediário imino **19**. A hidrólise do intermediário **19** resulta na formação do intermediário 4-(1-iminoetil)-5-amino-1H-1,2,3-triazol **20**. A última etapa reacional para a formação do produto do tipo **12** é consequência do rearranjo de Cornforth. Nesse rearranjo, ocorre a abertura do anel triazólico **20**, através da clivagem da ligação entre os nitrogênios N1 e N2, levando a formação do intermediário diazo imino **21**, que cicliza no nitrogênio que era exo-cíclico (Esquema 4).



Esquema 4. Proposta mecanística para obtenção dos derivados **12a-g**

CONCLUSÕES:

Nesse projeto foram obtidos sete intermediários reacionais e sete produtos finais originais. 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}H, RMN de ^{13}C/APT, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas.

As moléculas sintetizadas ainda serão enviadas para testes biológicos. A avaliação biológica será desenvolvida em colaboração com a pesquisadora em saúde pública Carolina Bioni Garcia Teles da FIOCRUZ (Rondônia).

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. Wells, T. N. C.; van Huijsduijnen, R. H.; Van Voorhis, W. C. Malaria medicines: a glass half full? Nature Reviews Drug Discovery 2015, 14, 424–442.

2. Addisu, A., Adriaensen, W., Balew, A., Asfaw, M., Diro, E., Garba Djirmay, A., D. Gebree, G. Seid, H. Begashaw, A. D. Harries, A. H. Adugna, Z. A. Jejaw, E. M. Kamau, T. Kelbo, M. Manzi, D.

3. Karl, S.; Jones, M. K.; Gutiérrez, L.; Moore, B.; Kattenberg, E.; Lacerda, M. Challenges for Diagnosis of Malaria and Neglected Tropical Diseases in Elimination Settings, BioMed Research International 2015, 2015, Article ID 270756.

4**.** WORLD MALARIA REPORT 2019 - World Health Organization. Disponível em: <https://www.who.int/publications-detail/world-malaria-report-2019>. Acesso em 16 de março de 2020 as 14:12 h.

5. Farrar, J.; Hotez, P.; Junghanss, T.; Kang, G.; Lalloo, D.; White, N. Manson's Tropical Diseases: Section 9 Protozoan Infections – Malaria 2013, 23 ed, 532-598.

6. Calderaro, A.; Piccolo, G.; Gorrini, C.; Rossi, S.; Montecchini, S.; Dell'Anna, M. L.; De Conto, F.; Medici, M. C.; Chezzi, C.; Arcangeletti, M. C. Accurate identification of the six human Plasmodium spp. Causing imported malaria, including Plasmodium ovale wallikeri and Plasmodium knowlesi. Malaria Journal 2013, 12, Article number: 321.

7. França, T. C. C.; dos Santos, M. G.; Figueroa-Villar, J. D. Malária: aspectos históricos e quimioterapia. Química Nova-2008,31,1271-1278.

8. A. Färnert, J. Lindberg, P. Gil, G. Swedberg, Y. Berqvist, M. M. Thapar, N. Lindegårdh, S. Berezcky, A. Björkman; Evidence of Plasmodium falciparum malaria resistant to atovaquone and proguanil hydrochloride; *Brit. Med. J.* 2003, 326, 628-629.

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).

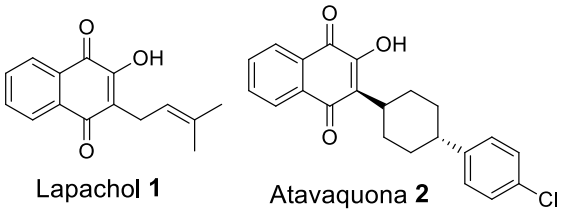
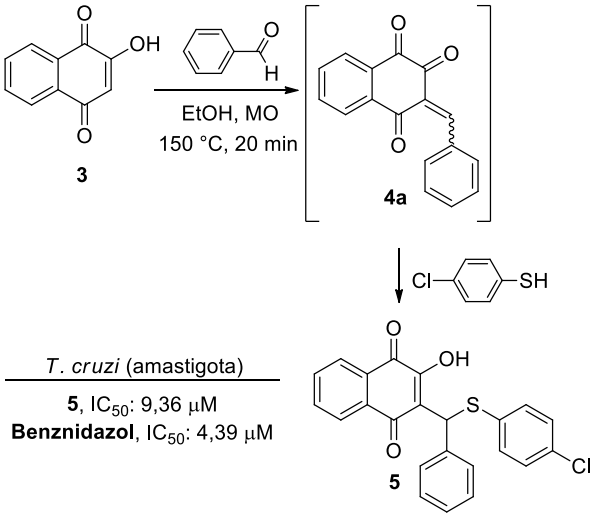


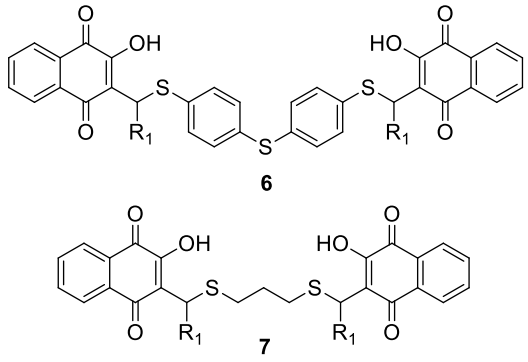
Fig 1. Naftoquinonas com atividade biológica

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 Knoevaenagel 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.



6

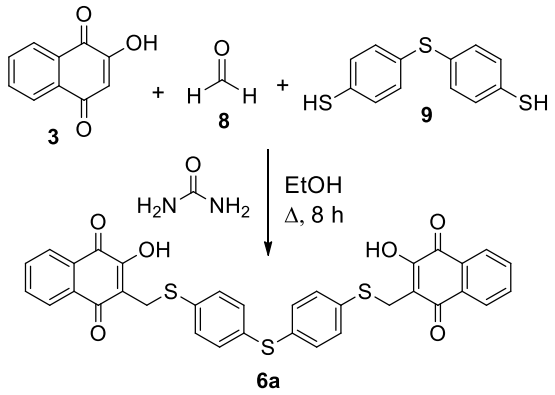
7

R_1= H, 4-Cl-C_6H_4, 4-OMe-C_6H_4, C_6H_5, 4-NO_2-C_6H_4

Fig 2. Estrutura geral das bisnaftoquinonas

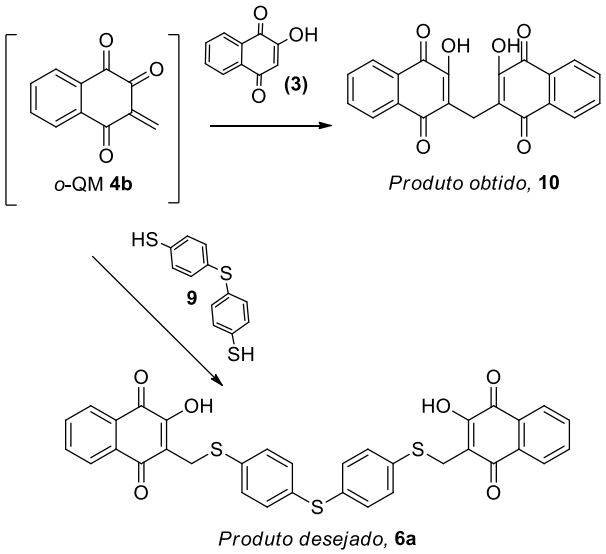
RESULTADOS E DISCUSSÕES:

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).



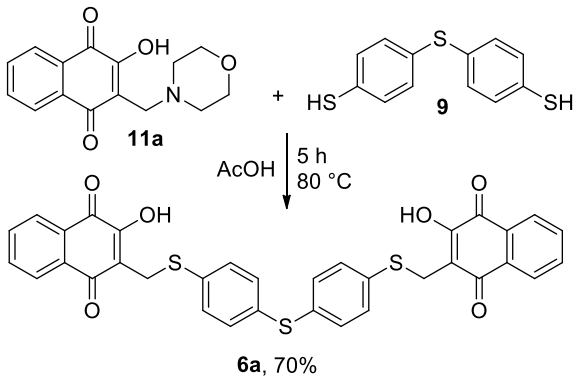
Esq 2. Síntese em refluxo de etanol

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}H (RMN ^{1}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 *o*-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 °C por 20 minutos, a adição nucleofílica de **3** à *o*-QM se mostrou mais favorável do que do ditiol.



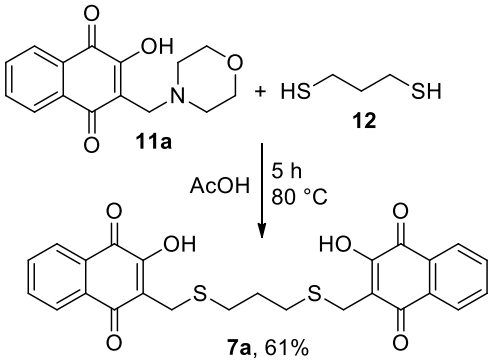
Esq 3. Formação do produto indesejado **10**

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.



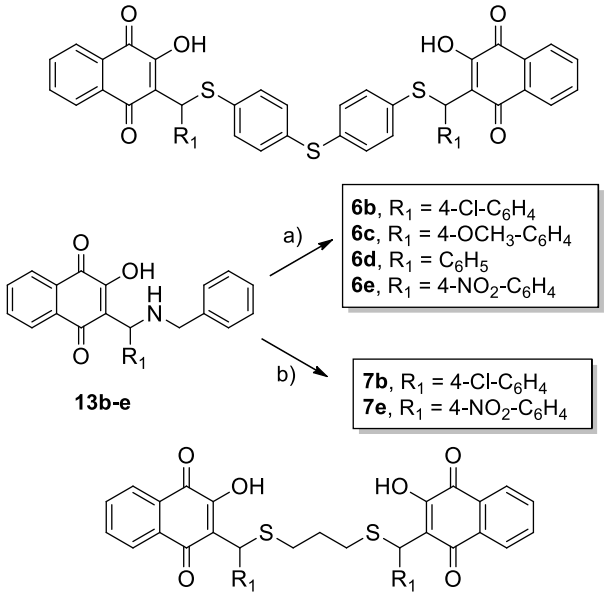
Esq 4. Obtenção da tionaftoquinona **6a**

Após confirmar o produto por RMN ^{1}H e ^{13}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.



Esq 5. Síntese da molécula **7a**

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 ºC, 5 h; b) **12**, AcOH, 80 ºC, 5 h

Esq 6. Síntese das bisnaftoquinonas **6** e **7**

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}H e ^{13}C indicaram que poderia se tratar de misturas de diasteroisômeros, 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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS COM ADIÇÃO DE ESCÓRIA

Autores: Tainara Alves Miranda, Munique Eva Paiva de Araujo, Taís dos Santos Almeida, Denimara Dias dos Santos, Larissa Rapozo Vasti, Saulo Brinco Diniz, Letícia Vitorazi, Elivelton Alves Ferreira, Michele Lemos de Souza e Ladário da Silva

Departamento de Física/ICEx/Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais

INTRODUÇÃO:

A mineração no Brasil é de suma importância para o setor econômico [1]. A produção de aço [2] gera um coproduto chamado escória, o que leva a pensar em questões ambientais [3], especialmente se considerarmos que a escória representa parte significativa de toda a produção [4]. A utilização da escória na base vítrea visa ajudar no reuso desse coproduto e também estudar os efeitos deste componente em uma base vítrea. O vidro é um material muito antigo, entretanto sua definição mais recente é a de Zanotto e Mauro em 2017 [5]. Eles argumentam que o vidro é um estado de não equilíbrio, não cristalino da matéria condensada. A estrutura dos vidros é similar à estrutura dos líquidos super resfriados. Neste trabalho, o Tetraborato de Sódio ($Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$) é usado como formador e o Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) é o fundente e por fim incluímos a Escória, que também pode agir como um agente de cor. As amostras foram analisadas por meio da microscopia confocal, onde foi obtido a topografia e rugosidade do material.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Na figura 1 observa-se as amostras que foram obtidas pelo processo de síntese.

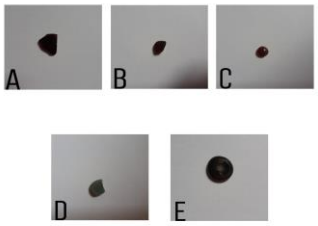


Figura 1: Amostras obtidas na síntese: A) Amostra A1; B) Amostra A2; C) Amostra B1; D) Amostra B2; E) Amostra C1. Fonte: A Autora.

As amostras que foram analisadas por meio da microscopia confocal foram a A1, B2 e C1, sendo que as outras não foram utilizadas devido à pequena área disponível e a amostra B1 foi um teste realizado anteriormente. A amostra B2 tem as faces opostas com acabamento distinto.

Um lado encontra-se cinza e o outro verde. acredita-se que isso seja devido a uma possível cristalização, no entanto, só a difração de Raios-X poderá confirmar. Na figura 2 é possível observar a imagem topográfica da amostra A1.

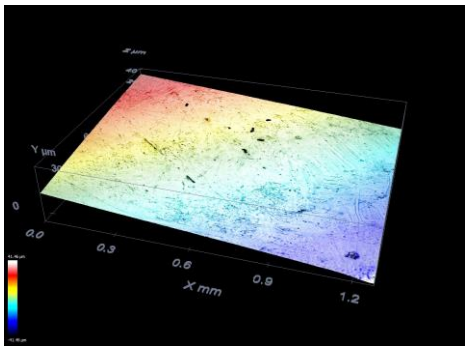


Figura 2: Imagem topográfica da amostra A1. Fonte: A Autora.

Na figura 2 é perceptível uma inclinação da amostra, no entanto, é importante ressaltar que essa inclinação está na escala micrométrica. A figura 3 é referente a topografia da amostra B2, novamente é possível perceber uma inclinação que, neste caso, atrapalhou nas medidas de rugosidade, tendo que fazer alterações que impossibilitaram o uso da Norma DIN4768 [6].

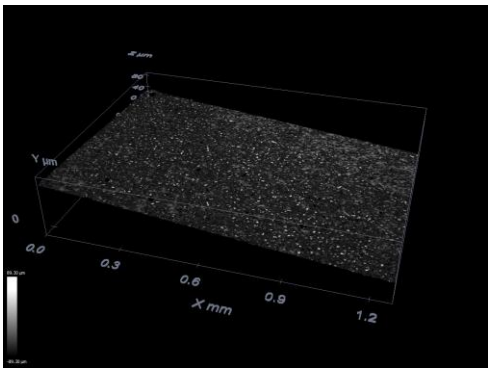


Figura 3: Imagem topográfica da amostra B2 (lado cinza). Fonte: A autora.

Já na figura 4, vemos a imagem topográfica da amostra C1, que diferentemente das amostras anteriores, teve sua rugosidade medida apenas em um de seus lados. Novamente vemos uma inclinação da amostra, mas igualmente a amostra A1, essa inclinação não atrapalhou nas medidas de rugosidade posteriormente.

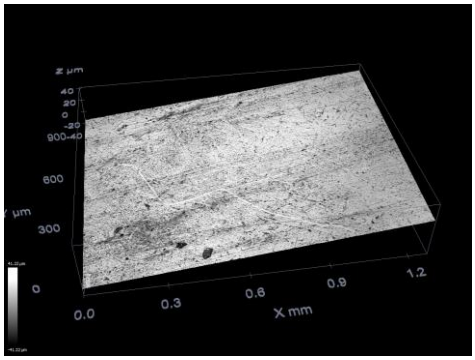


Figura 4: Imagem topográfica da amostra C1. Fonte: A autora.

O lado 1, descrito na tabela, tinha um pequeno ponto branco em sua superfície e assim foi feito a distinção dos lados. A amostra B2 é a que apresenta uma maior rugosidade, já a amostra A1 é a menos rugosa das amostras e mesmo que a amostra C1 tenha uma rugosidade maior que a amostra A1, ainda sim é considerada baixa. Um outro ponto a ser ressaltado é que tanto as rugosidades médias como seus desvios padrão da amostra A1 são similares e variam pouco em relação às outras.

CONCLUSÕES:

Conseguimos produzir um vidro com 20% de escória (amostra C1). Pensa-se em fazer análises de Elipsometria, para obter as propriedades ópticas; DSC e Difração de Raio-X

para encontrar a Temperatura de Fusão (T_f) e a Transição Vítrea (T_g); Espectroscopia Raman para analisar a presença das bandas associadas a vibração de certos grupos químicos; UV VIS que analisa a absorção do material; LIBS que verificará as componentes presentes nas amostras e suas quantidades; E o Ultra Microdurômetro que mede a dureza e o módulo de elasticidade do material.

As caracterizações das amostras estão em processo, porém a atrasadas devido à pandemia de Coronavírus.

AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq e à UFF pela bolsa PIBIC, à FINEP pela aquisição do Elipsômetro SEMILAB e do Microscópio Confocal LEICA, e à CEFET-RJ por disponibilizar o Laboratório de Tratamentos Térmicos e Metalografia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] CUNHA, AMBM et al. Produção Mineral Brasileira: Resultados Econômicos, desenvolvimento social e externalidades negativas da exploração do minério de ferro em Minas Gerais. **XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Belo Horizonte, 2019.

[2] SILVA, Laís Souza. O processo de industrialização do Brasil e a Acesita. 2019. **Disponível em: < https://bdm.unb.br/handle/10483/26223>**. Acesso em: 31 de mai. de 2021.

[3] MECHI, Andréa; SANCHES, Djalma Luiz. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. **Estudos avançados**, v. 24, n. 68, p. 209-220, 2010.

[4] LOPES, Marcelino Vieira; LIMA, Sarah Pereira. Destinação de coprodutos do aço: Escória de Aciaria e Escória de Alto-forno. **Revista de Trabalhos Acadêmicos-Universo Juiz de Fora,** v. 1, n. 3, 2017.

[5] ZANOTTO, Edgar D; 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.

[6] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN 4768: Determination of Surface Roughness Ra, Rz. **Alemanha**, 1990.

Ciências Exatas e da Terra

ESTUDO DE SAR PARA QUINOXALINAS ATIVAS FRENTE AO TRYPANOSSOMA E A LEISHMANIA

Fernanda Landim Lopes e Julliane Yoneda

Departamento de Química / ICEx / Laboratório de Modelagem Molecular

INTRODUÇÃO:

As doenças tropicais negligenciadas são enfermidades prevalentes nas regiões tropicais e que afetam principalmente, mas não exclusivamente, países pobres, levando a altos índices de morbimortalidade e gerando impactos sociais, econômicos e psicológicos.[1]

A leishmaniose é uma doença infecciosa causada por 20 espécies do gênero *Leishmania sp.* A leishmaniose tegumentar causa desfiguração e a leishmaniose visceral é fatal se não for tratada. [2,3] Além dos antimoniais, outras drogas têm sido empregadas no tratamento da leishmaniose, entre as quais se destacam a pentamidina, anfotericina B, paromomicina e o miltefosina.[3]

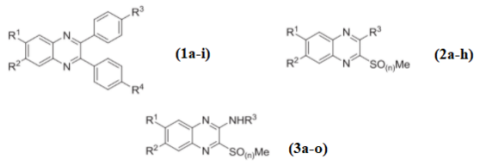
A doença de Chagas é causada pelo *Trypanosoma Cruzi* (*T.cruzi*) e na sua fase crônica pode causar lesões neurológicas, insuficiência cardíaca, arritmia, megaintestino e até mesmo levar a morte. Ela é transmitida principalmente pela picada e infecção com fezes contaminadas de insetos da subfamília *Triatominae*. O tratamento é realizado por compostos nitroderivados como benzonidazol e nifurtimox.[2]

A Doença do Sono ou Tripanossomíase Africana Humana, é causada pelo parasita *Trypanossoma brucei (T.brucei)*. A transmissão aos humanos é principalmente através da picada de espécies de dípteros infectados do gênero *Glossina spp* (mosca Tsé-tsé). Os fármacos usados para tratamento são a suramina, melarsoprol, eflornitina, nifurtimox e pentamidina.[4]

Os tratamentos disponíveis atualmente para estas doenças são muito limitados e insuficientes, além de apresentarem baixa eficácia, elevada toxicidade e o surgimento de cepas resistentes.

Derivados de quinoxalina apresentam propriedades biológicas (anti-infecciosa, citotóxica, anti-candida, anti-protozoário) e a avaliação de suas propriedades farmacológicas ainda está em andamento.[5] Com base nestas considerações, novos derivados quinoxalinas têm sido sintetizados. [6]

Neste trabalho foram realizados estudos de relação estrutura-atividade (SAR) com uma série de compostos (Figura 1) que apresentaram atividade frente ao *T.cruzi, T.brucei* e a *L.donovani* [6] a fim de avaliar que propriedades físico-químicas estavam contribuindo para a atividade biológica observada, e então se propor um novo composto que fossem potenciais candidatos a agentes anti-*Leishmania* e anti-*Trypanossoma*.



Composto	R^1	R^2	R^3	R^4
1a	Cl	Cl	H	OMe
1b	Cl	H	H	OMe
1c	H	Cl	H	OMe
1d	H	H	H	OMe
1e	H	Cl	H	H
1f	Cl	Cl	H	H
1g	Cl	Cl	H	Me
1h	H	H	OMe	OMe
1i	H	H	OH	$OCH_2CH_2NC_5H_{10}$

Composto	n	R^1	R^2	R^3
2a	1	H	OMe	Cl
2b	1	Cl	H	Cl
2c	2	H	OMe	Cl
2d	2	Cl	H	Cl
2e	2	OMe	H	Cl
2f	2	Br	H	Cl
2g	2	H	OMe	Ph
2h	2	H	H	Cl

Composto	n	R^1	R^2	R^3
3a	2	H	OMe	^{n}Bu
3b	2	H	OMe	CH_2CH_2OH
3c	2	H	H	^{n}Bu
3d	2	H	OMe	Cyclohexyl
3e	2	OMe	H	^{n}Bu
3f	2	OMe	H	CH_2CH_2OH
3g	2	OMe	H	Cyclohexyl
3h	2	OMe	H	^{t}Bu
3i	2	OMe	H	Isopentyl
3j	2	Br	H	^{n}Bu
3k	2	H	OMe	^{t}Bu
3l	2	Cl	H	^{n}Bu
3m	2	Cl	H	Cyclohexyl
3n	1	H	OMe	Cyclohexyl
3o	1	Cl	H	Cyclohexyl

Figura 1: Estrutura geral das quinoxalinas avaliadas computacionalmente neste trabalho.
Fonte: Cogo, J. *et. al*, 2018.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Utilizando o programa *Spartan'10* foram calculadas várias propriedades físico-químicas para os compostos em estudo, dentre elas as energias de HOMO e LUMO, momento de dipolo, logP, área, peso molecular, volume, PSA (área de superfície polar) e polarizabilidade. Também foram gerados mapas de potencial eletrostático (MEP) e de densidade HOMO e LUMO. Estas propriedades foram obtidas com o método DFT B3LYP 6-31**.

Observou-se que os compostos **2b**, **2d** e **2f** (mais ativos frente a todas as espécies) possuem uma energia de HOMO entre - 6,00 eV e - 7,30 eV, as menores energia de LUMO (-2,85 a –2,88 eV), HBD igual a 0, área menor que 300 $Å^2$, volume menor que 300 $Å^3$ e polarizabilidade menor que 60,00 (Tabela 1). Também pode-se observar que estes compostos obedeceram à Regra dos Cinco de Lipinski.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas calculadas para os compostos **2b**, **2d** e **2f**.

Composto	Energia (au)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Dipolo (debye)	LogP	HBD	Gap HOMO-LUMO
2b	-1849,81	-6,15	-2,85	4,43	2,56	0	3,30
2d	-1925,01	-7,27	-2,86	5,39	2,61	0	4,41
2f	-4038,69	-7,24	-2,88	5,30	2,88	0	4,36

Composto	Área ($Å^2$)	Peso (amu)	Volume ($Å^3$)	PSA ($Å^2$)	Polarizabilidade	HBA
2b	232,38	261,13	209,95	31,45	57,62	4
2d	239,04	277,13	215,89	46,78	57,84	5
2f	243,84	321,58	220,52	46,79	58,23	5

A partir dos cálculos foi possível gerar os mapas de potencial eletrostático, de HOMO e de LUMO a fim de avaliar a contribuição eletrônica para a atividade (Figura 2).

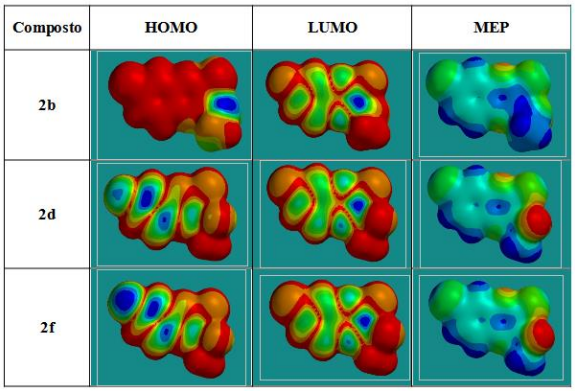


Figura 2: Mapas de densidade HOMO, LUMO e MEP para os compostos **2b**, **2d** e **2f.**

Nos MEPs, foi observado que a coloração azul intensa na lateral do anel aromático (baixa densidade eletrônica) tende a diminuir com a diminuição da atividade. Além disso, as três moléculas mais ativas possuem uma coloração azul no anel aromático, enquanto as menos ativas a coloração verde prevalece. Não se encontrou relação entre os mapas de densidade HOMO e LUMO e a atividade dos compostos.

Através do programa *Osiris® Property Explorer* obteve-se os valores de *druglikeness* e

drugscore para os três compostos mais ativos em estudo (Tabela 2).

Tabela 2: Resultados de *druglikeness* e *drugscore* para os compostos **2b**, **2d** e **2f**.

Composto	*Druglikeness*	*Drugscore*
2b	-0,26	0,67
2d	-0,03	0,68
2f	-2,41	0,48

Pode-se observar que os três compostos mais ativos apresentaram valores negativos de *druglikeness*, o que indica uma baixa similaridade com os fármacos existentes, e dois dentre os três compostos mais ativos (**2b**, **2d**) apresentaram bons valores de *drugscore.*

Como os três compostos mais ativos pertencem à série **2**, propôs-se uma mudança nos radicais R^1 e R^2 desta série (Figura 1). A fim de se obter uma baixa densidade eletrônica no anel aromático, utilizou-se o grupo metóxi nas posições R^1 e R^2 (Figura 3).

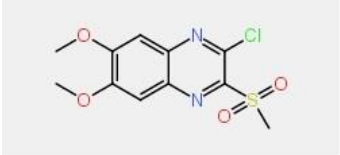


Figura 3: Estrutura do composto proposto como agente anti-*Leishmania* e anti-*Trypanossoma.*

Foram calculados os mapas de HOMO, LUMO e MEP (Figura 4), além das propriedades físico-químicas (Tabela 3) e os valores de *druglikeness* e *drugscore* (Tabela 4) para o composto proposto.

Figura 4: Mapas de densidade HOMO, LUMO e MEP gerados pelo *Spartan'10* para o composto proposto.

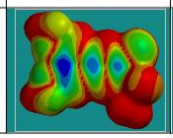
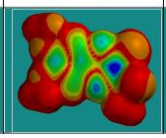
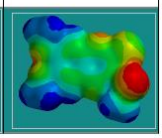
Composto	HOMO	LUMO	MEP
Proposto			

Tabela 3: Propriedades físico-químicas calculadas para o composto proposto.

Composto	Energia (au)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Dipolo (debye)	LogP	HBD	Gap HOMO-LUMO
Proposto 1	-1694,46	-6,42	-2,32	7,48	1,80	0	4,10
Composto	Área (Å²)	Peso (amu)	Volume (Å³)	PSA (Å²)	Polarizabilidade		HBA
Proposto 1	283,58	302,74	257,31	60,51	61,28		7

Tabela 4: Resultados de *druglikeness* e *drugscore* para o composto proposto.

Composto	*Druglikeness*	*Drugscore*
Proposto 1	0,45	0,74

CONCLUSÕES:

Através do estudo de SAR, foi possível propor um novo candidato a agente anti-*Leishmania* e anti-*Trypanossoma,* o qual apresentou baixa densidade eletrônica no anel aromático e uma coloração azul intensa na lateral do mesmo, característica verificada para os compostos mais ativos estudados. Além disso, o composto proposto apresentou melhorias quanto ao perfil de *druglikeness* e *drugscore* se comparado aos compostos estudados, o que indica que este deve ser um potencial candidato à fármaco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] Malafaia, G. *Rev. Soc. Bras. Med. Trop*., 42 (5), 609, **2009**.

[2] Lindoso, J.A.L.; Lindoso, A.A.B.P. *Rev. Inst. Med. Trop. São Paulo*, 51 (5), 247, **2009**.

[3] Rath, S. *et.al. Quím. Nova,* 26 (4), 550, **2003**.

[4] Dias, S.P.R. Inibidores das DNA Topoisomerases como novos alvos terapêuticos para o *Trypanosoma Brucei* (Doença do Sono). Dissertação de Mestrado, Coimbra, **2014**.

[5] Moreno-Viguri, E.; Perez-Silanes, S. *Rev. Virt. Quím.*, 5 (6), 1101, **2013**.

[6] Cogo, J. *et.al. Bioorg. Med. Chem*., 26, 4065, **2018**.

AGRADECIMENTOS:

Ciências Exatas e da Terra

MODELAGEM LÓGICA DE SISTEMAS CRÍTICOS PARA SMART CITIES

Thiago Andrade e 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 traz à tona uma maior preocupação comum em diferentes paradigmas computacionais, 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 várias 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.

Sistemas Ciber-Físicos denotam a integração de sistemas computacionais (ciber) com sensores e atuadores que interferem no ambiente (físico) com o qual esse sistema lida.

Um dos principais desafios dos sistemas Ciber-Físicos é garantir que eles atendam às propriedades necessárias, garantindo a segurança e a confiabilidade de tais sistemas. Ao modelar sistemas ciber-físicos em uma estrutura baseada em lógica, é possível tirar proveito de uma ampla estrutura teórica para raciocinar e certificar esses modelos, o que pode trazer um melhor entendimento sobre o cenário modelado e matematicamente provar que o sistema realmente atende aos requisitos desejados.

No que diz respeito à modelagem de cidades inteligentes, uma abordagem comum é interpretá-las como sistemas ciber-físicos.

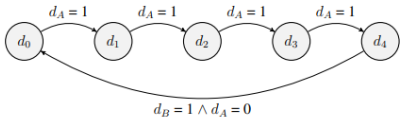
O uso de sistemas lógicos para modelar e raciocinar sobre os CPS parece ser uma abordagem promissora . Entre as técnicas formais para raciocinar e certificar formalmente os modelos, os assistentes de prova (como Coq) fornecem um ambiente computacional interativo que permite aos usuários raciocinar matematicamente e provar propriedades sobre objetos formalizados.

Em projetos PIBIC anteriores desenvolveu-se um arcabouço teórico e de *software* para modelagem e raciocínio de sistemas Reo. Entretanto, a semântica adotada é baseada em *Constraint Automata*, que não possui expressividade o suficiente para todas as características de sistemas ciber-físicos, como, por exemplo, a modelagem de eventos contínuos. Uma extensão já definida consiste no modelo de *Hybrid Constraint Automata* , que este projeto visa propor a modelagem em uma semântica lógica sob a qual seja possível raciocinar e efetuar inferências.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Utilizando o Coq podemos construir dentro de seu ambiente algum pedaço de software e garantir que ele possua certas especificações necessárias para seu funcionamento correto. Isso é feito por meio da criação de provas sobre as propriedades do software, que são checadas mecanicamente para garantir que não haja falhas, fora isso o Coq também oferece a possibilidade de gerar código certificado em outras linguagens do trabalho feito. Todo esse esforço para a verificação dos programas nos ajuda com um dos principais desafios no que diz respeito a sistemas ciber-físicos, que é garantir segurança e confiabilidade deles.

Como aplicação do que foi estudado foi feito um protótipo de um novo conector Reo que só permite a passagem de informação após um tempo especificado. Esse comportamento é modelado usando o CA mostrado na figura 1:



(Figura 1)

($d_A = 1$ e $d_B = 1$ representam a presença de informação nas portas A e B, respectivamente).

Definição de suas portas, estados e regras de suas transições na implementação do autômato no Coq (figura 2).

```
Inductive delayStates : Type := d0 | d1 | d2 | d3 | d4.
Inductive delayPorts : Type := A | B.

Definition delayRel (s:delayStates) :
set (set delayPorts * ConstraintAutomata.DC delayPorts nat
* delayStates) :=
    match s with
    | d0 => [([A], (ConstraintAutomata.dc A 1), d1)]
    | d1 => [([A], (ConstraintAutomata.dc A 1), d2)]
    | d2 => [([A], (ConstraintAutomata.dc A 1), d3)]
    | d3 => [([A], (ConstraintAutomata.dc A 1), d4)]
    | d4 => [([B], ConstraintAutomata.andDc
    (ConstraintAutomata.dc B 1) (ConstraintAutomata.dc A 0), d0)]
    end.
```

(Figura 2)

Esse protótipo possui limitações, ao chegar uma informação na porta A a informação precisa esperar a mudança de 4 estados do autômato antes de passar a informação para a porta B, mas a espera da transição de estados não garante a espera de um tempo pré determinado (ex: espera de 4 segundos antes de passar a informação). Algo que será sanado ao ser feito a implementação desse autômato em *Hybrid Constraint Automata*, um modelo que possui mais recursos para lidar com especificações de tempo.

CONCLUSÕES:

A semântica formal normalmente utilizada para modelar a linguagem Reo é a *Constraint Automata*, mas para os objetivos propostos nesse projeto se faz necessário a utilização de uma semântica formal mais expressiva para modelar a interação entre sistemas ciber-físicos, a *Hybrid Constraint Automata*. Já a implementação desses modelos lógicos está sendo feita no provador de teoremas Coq.

Foi feito um estudo desses modelos lógicos utilizados para modelar Reo, e do provador de teoremas para que seja entendida a base utilizada no projeto e para que se tenha familiaridade com o Coq para expandir essa base e implementar a *Hybrid Constraint Automata*, foi adicionado um protótipo de conector Reo implementado no Coq para apenas permitir a passagem de informação após um tempo especificado, o começo da implementação do modelo *Hybrid Constraint Automata* em Coq.

Ciências Exatas e da Terra

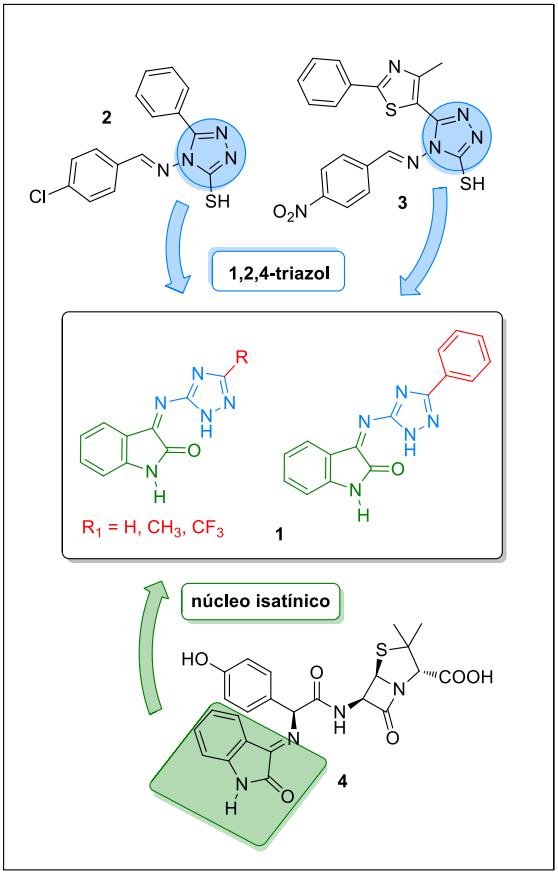
SÍNTESE E AVALIAÇÃO ANTIBACTERIANA DE NOVOS 1,2,4-TRIAZÓIS ISATÍNICOS FRENTE A BACTÉRIAS COM ALTO GRAU DE RESISTÊNCIA

Alexandra Silva Santoro (IC); Vinícius Rangel Campos (PQ)

Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Laboratório de Síntese de Heterociclos Bioativos (LASINTHET), 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.[1,2] É neste contexto que o presente projeto demonstra a sua relevância por almejar a síntese de uma inédita família de híbridos 5-alquil/aril-1*H*-1,2,4-triazol-isatina **1**, via reação de adição nucleofílica a carbonila (Esquema 1), a partir da combinação de grupos farmacofóricos presentes nos compostos-protótipos com estrutura química definida (triazóis **2-3** e o derivado isatínico da amoxicilina **4**) e expressiva atividade antibacteriana conforme relatado na literatura.[3-5] A incorporação de dois ou mais farmacóforos em um único composto híbrido representa uma estratégia promissora no desenvolvimento de novos fármacos com o potencial de superar a resistência aos antibacterianos em uso clínico.

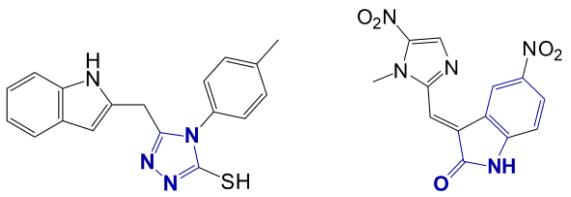


Esquema 1: Planejamento sintético da nova família de 5-alquil/aril-1*H*-1,2,4-triazol-isatina do tipo **1**.

No entanto, devido a falta de acesso aos laboratórios como uma das consequências da pandemia, o projeto foi executado através de uma pesquisa bibliográfica. A pesquisa bibliográfica foi realizada pelo SciFinder. Inicialmente buscou-se pelos termos "1,2,4 - triazole derivatives " e "isatin derivatives", seguido de um filtro com o termo *"antibacterial"* para ambos os termos iniciais e, por fim, aplicou-se filtros pelo ano de publicação compreendendo o período entre 2011 e 2021. Algumas propriedades dos intermediários triazólicos, foram pesquisadas como aspectos físicos, ponto de fusão, espectros de IV e RMN por meio do *SciFinder* e da *PubChem* (Biblioteca Nacional de Medicina) além de rotas de síntese alternativas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir das palavras chaves "1,2,4 - triazole derivatives" e "isatin derivatives" foram encontrados 1035 e 593 periódicos, respectivamente. Após a aplicação do filtro com termo "antibacterial" para ambos termos iniciais, foram encontrados 197 e 97 periódicos, respectivamente. Os dados revelam que os derivados 1,2,4-triazol são significativamente mais explorados pela comunidade científica se comparado aos derivados isatínicos. Além disso, cerca de 19% dos estudos relacionados aos derivados 1,2,4-triazóis e 16% dos estudos voltados para os derivados isatínicos estão buscando alguma aplicação destes núcleos heterocíclicos como antibacteriano. A figura 1 apresenta exemplos de derivados triazólico e isatínico com promissora atividade antibacteriana frente a cepas resistentes encontrados na literatura.



(a) **(b)**

Figura 1. Derivados triazólico e isatínico com promissora ação antibacteriana encontrados na literatura. (a) *S. aureus/MSRA* (3,12 µg/mL), *E. coli* (50 µg/mL), Ampicilina (50 µg/mL). (b) *MSRA/MSSA* (0,0625-0,125 µg/mL); *E. coli* (0,25 µg/mL); *P.aeruginosa* (0,25-0,50 µg/mL).

Os dados obtidos por ano de publicação permitiram a construção do gráfico apresentado na figura 2. Observa-se que, de fato, o número de publicações explorando o heterociclo 1,2,4 triazol aplicado como antibacteriano é superior a isatina nos últimos 10 anos em praticamente todos os anos, com exceção de 2016 e 2019.

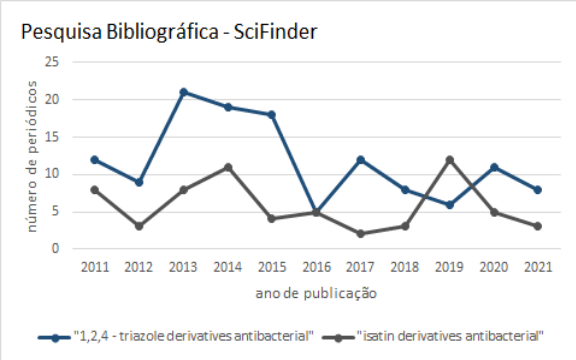


Figura 2. Gráfico relacionando o número de periódicos de derivados 1,2,4-triazol e isatínicos com aplicação antibacteriana publicados entre 2011 e 2021. Atualizado em 20/08/2021.

CONCLUSÕES

Os híbridos 1*H*-1,2,4-triazol-isatina tem potencial para atuar como antibacterianos frente

a cepas de bactérias resistentes, conforme foi visto na pesquisa bibliográfica realizada para o núcleo triazólico e isatínico separadamente.

Não foi possível seguir o plano de trabalho pré-estabelecido devido a pandemia do COVID-19. Em contrapartida, o tempo que seria destinado à síntese em si foi direcionado a uma pesquisa bibliográfica mais completa que poderá tornar os experimentos futuros mais eficientes.

REFERÊNCIAS

1.http://www.who.int/medicines/publications/WHO-PPL-Short_Summary_25Feb-ET_NM_WHO.pdf Acessado em 18 de março de 2021.

2. Vila, J., Moreno-Morales, J., Ballesté-Delpierre, C. *Clin. Microbiol. Infec.* **2020**, 26(5), 596-603.

3. Gupta D, Jain DK. *J Adv Pharm Technol Res* **2015**;6:141-6.

4. Alrawashdeh, M. S. M. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*, **2018**, 9(2), 203–208.

5. Mohammed et al. *Int J Pharm Pharm Sci*, **2016**, 8(5), 113-116.

AGRADECIMENTOS

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

Ciências Exatas e da Terra

PLANEJAMENTO, SÍNTESE E AVALIAÇÃO BIOLÓGICA DE NOVOS 1,2,4-TRIAZÓIS-NAFTOQUINONAS CANDIDATOS A AGENTES ANTI-*TRYPANOSOMA CRUZI*

Kathya Ng Ka Ji, Alcione S. de Carvalho, Vitor F. Ferreira

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Laboratório de Síntese Orgânica Aplicada

INTRODUÇÃO:

Apesar da descoberta da doença de Chagas (DC) ter sido há mais de 112 anos, ainda existem pelo menos 6 milhões de pessoas com a infecção no mundo. Todos os anos, cerca de 9.000 crianças nascem com o parasita responsável pela disseminação da doença, *Trypanosoma cruzi*, e mais de 12.000 pessoas morrem. Além disso, estima-se que, em todo o mundo, haja mais de 75 milhões de pessoas em risco de contraí-la. Por isso, é de grande relevância e urgência diagnosticá-la e tratá-la precocemente, e ter medicamentos disponíveis que alcancem resultados eficazes e seguros.

A DC é a doença parasitária que mais mata em áreas endêmicas e é considerada extremamente negligenciada por ter investimentos reduzidos e indicadores inaceitáveis em pesquisas para produção de medicamentos e seu controle.

No contexto da saúde mundial, vários aspectos da DC são particularmente preocupantes em relação ao que sabemos sobre Covid-19: muitas pessoas que vivem com DC são socioeconomicamente vulneráveis e têm acesso limitado aos cuidados de saúde, a grande maioria não é diagnosticada e mais de um milhão já o fez progrediu para uma forma cardíaca da doença. A Covid-19 é mais letal em indivíduos com doença cardíaca e/ou outros fatores de risco cardíaco, como diabetes e obesidade, que também são prevalentes em indivíduos com DC.

O tratamento da DC depende do uso de apenas dois fármacos desenvolvidos na década de 70, o nifurtimox, (**Nfx**) (Lampit®, Bayer) e benznidazol (**Bnz**) (Laboratório Farmacêutico do Estado de Pernambuco). Tanto o **Nfx** como o **Bnz**, apresentam boa atividade antiparasitária na fase aguda, porém existe variação desta eficácia de acordo com a localização geográfica. Isso ocorre devido à presença de diferentes cepas de *T. cruzi* em diferentes regiões, as quais possuem suscetibilidades distintas aos fármacos. Na fase crônica da doença, o qual a maioria é diagnosticada, esses medicamentos não curam os pacientes, diminuindo apenas a carga parasitária, impactando significativamente na vida desses portadores.

A busca de novos compostos capazes de inibir ou eliminar o *T. cruzi* se torna então urgente. Substâncias naturais e sintéticas contra o *T. cruzi* vem sendo utilizadas com objetivo de conseguir novos protótipos anti-chagásicos ao longo dos últimos anos. Uma das classes que tem apresentado destaque contra as diversas

formas de *T. cruzi,* epimastigotas, tripomastigotas e amastigotas intracelulares é a naftoquinona. O nosso grupo de pesquisa já tem derivados de naftoquinonas promissoras com ação anti-T. cruzi. Esse trabalho teve como objetivo inicial o desenvolvimento de 12 novos derivados 1,2,4-triazóis-naftoquinonas com potencial atividade *in vitro* e *in vivo* contra *T. cruzi* dando continuidade ao trabalho desenvolvido por Lara e colaboradores.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Devido o período de execução do projeto ter sido no meio de uma pandemia, COVID-19 - doença respiratória causada pelo coronavírus da síndrome respiratória aguda grave 2 (SARS-CoV-2) - não conseguimos prosseguir como planejado no cronograma, com procedimentos experimentais, já que o Laboratório de Síntese Orgânica Aplicada (LabSOA) estava fechado para alunos de Iniciação Científica. Assim, resolveu-se aprofundar meus conhecimentos através do estudo da problemática da doença alvo do nosso trabalho, a doença de Chagas (DC). Foi feito um levantamento bibliográfico que teve consultas realizadas através de artigos científicos, dissertações e teses. Para a construção dessa pesquisa foi feita buscas em bases de dados Scopus, Scielo, Science Direct, Google Scholar e portal CAPES. Os termos utilizados foram doença de Chagas (DC), *Trypanosoma cruzi*, quimioterapia para DC, avanços para tratamentos de (DC).

No relatório final compilo todas as informações recolhidas das pesquisas bibliográficas através de uma análise crítica.

CONCLUSÕES:

Devido a pandemia causada pelo coronavírus SARS-CoV-2 não foi possível realizar as etapas experimentais propostas no plano de trabalho. Porém, esse período foi bem proveitoso já que conseguiu realizar a gestão de conhecimento sobre o estudo alvo do projeto. Vimos a relevância e a importância da busca de novas substâncias bioativas para doença de Chagas, que apesar da sua descoberta em 1909, ainda causa tanto sofrimento, impactando na vida de milhares de pessoas, sendo ainda a doença parasitária que mais mata na América Latina e sem tratamento e diagnóstico eficazes. Através das pesquisas bibliográficas realizadas, pensamento crítico e discussões em reuniões realizadas pelo nosso grupo de pesquisa, conseguimos iniciar uma redação de um artigo de revisão sobre o tema do projeto.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem o apoio da CNPq, CAPES e FAPERJ.

Ciências Exatas e da Terra

GRAFOS DISTÂNCIA-REGULARIZADOS

Luana Aquino dos Santos da Silva e Miriam del Milagro Abdón

GAN/IME

INTRODUÇÃO:

A Teoria de Grafos e a Álgebra Linear podem ser amplamente interligadas. Podemos relacionar a um grafo diversas matrizes, e com isso, estudar propriedades da teoria de grafos a partir da teoria espectral das matrizes. 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 elas. Aqui, estudamos, principalmente, a matriz distância e seu espectro.

Neste projeto estudamos os grafos distância-regularizados. Já é um resultado conhecido que existem dois tipos de Grafos Distância-Regularizados: os Distância-Regular e os Distância-Birregular. O objetivo deste projeto foi o de estudar a matriz distância e o espectro no caso dos grafos distância-birregular. Motivados por esse tipo de grafos, estudamos quando grafos bipartidos, não necessariamente distância-birregular, são D-integrais

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Um grafo G = G(V, E) é uma estrutura constituída por um conjunto finito e não vazio V cujos elementos são chamados vértices e por um conjunto de subconjuntos de V com dois elementos, chamados arestas do grafo G. A ordem de G é o número de elementos de V. Dois vértices u e v de G são ditos adjacentes quando $\{u,v\} \in E$. Neste projeto, todos os grafos serão simples, ou seja, grafos sem arestas ligando um vértice a ele mesmo (laços), sem arestas múltiplas (mais de uma aresta incidindo no mesmo par de vértices) e sem orientação.

Podemos associar diversas matrizes ao um grafo. Aqui estaremos interessados em uma em particular: a Matriz Distância. A Matriz Distância D será uma matriz quadrada de ordem n, onde cada entrada *i, j* da matriz D está dada por $D_{i,j} = d(v_i, v_j)$ onde $d(v_i, v_j)$ denota a distância entre os vértices $v_i e\ v_j$, lembrando que a distância está definida como o mínimo dos comprimentos dos caminhos que ligam os dois vértices. Observe que para que esta definição faça sentido, precisamos que o grafo G seja conexo, ou seja, que qualquer par de vértices possa ser ligado por um caminho. O diâmetro *d* de um grafo é a maior das distâncias entre dois vértices.

Um grafo Γ conexo com diâmetro *d* é dito distância regular se existem constantes c_i, a_i, b_i , chamados números de interseção, tais que para todo $i = 0, 1, 2, \ldots, d$ e todos vértices

u e x a distância $i = d(u,x)$, se olharmos os vizinhos de *x* teremos:

- c_i vértices adjacentes à *x* que estão a distância $i - 1$ de u;
- a_i vértices adjacentes à *x* que estão a distância i de u;
- b_i vértices adjacentes à *x* que estão a distância $i + 1$ de u.

Segue dessa definição que Γ é um grafo regular com grau $k = b_0$ e que, $c_i + a_i + b_i = k$ para todo $i = 0, 1, 2, \ldots, d$. Por essa equação, é fácil ver que o número a_i pode ser escrito em termos de b_i e c_i, com isso, definimos o que é chamado de arranjo de interseção, como sendo o conjunto dado por $\{b_0, b_1, \ldots, b_{d-1}; c_1, c_2, \ldots, c_d\}$.

Para a Matriz de adjacência de tais grafo se sabe que:

<u>Proposição</u>; Seja Γum grafo distância regular com diâmetro d. Então Γ tem precisamente $d + 1$ autovalores distintos.

<u>Proposição</u>: Seja um grafo distância regular com diâmetro . Então temos que a matriz de adjacência de tem exatamente autovalores distintos que são precisamente os autovalores de L.

Para o espectro da matriz distância dos grafos distância-regularem [3], o autor mostra que o espectro de D têm no máximo d+1 autovalores distintos.

A partir disso, focamos nossa atenção em estudar grafos de distância-birregular e seu espectro da matriz distância. Um grafo bipartido é dito ser distância-birregular se vértices na mesma componente têm o mesmo arranjo de interseção.

De maneira natural, surgiu a pergunta de como caracterizar o espectro da matriz distância de tais grafos de forma que possa ser respondida uma pergunta feita no final do artigo do Atik: Existem outros grafos conexos além dos distância regulares com diâmetro d, cuja matriz distância possui menos do que $d + 1$ autovalores distintos?

Chegamos então ao nosso objeto principal de trabalho, os grafos $\mathcal{H}_{(p,q)}$, que são construídos da seguinte forma:

Sejam $p, q \in \mathbb{N}$ e seja k = 2p + 1. Os vértices serão todos os subconjuntos com p ou p + q elementos do conjunto $\{1, 2, \ldots, k\}$. Se u, v são dois vértices então $v \sim u \iff v \subset u \text{ ou } u \subset v$. Vamos denotar por $\mathcal{H}_{(p,q)}$ o grafo definido acima.

Nosso objetivo era tentar, de alguma forma, responder a pergunta acima a partir dos grafos $\mathcal{H}_{(p,q)}$, e após inúmeros exemplos, chegamos a seguinte conjectura:

<u>Conjectura:</u> Os grafos $\mathcal{H}_{(p,q)}$ são D-integrais, ou seja, $Spec(D) \in \mathbb{Z}$.

Para entender melhor o problema que estávamos trabalhando, focamos numa subfamília dos grafos $\mathcal{H}_{(p,q)}$, para o caso em que fixamos p = 1. Que é o caso em que vamos dar uma ideia da demonstração do seguinte teorema que provamos:

Teorema: *Com as notações anteriores, o espectro da matriz distância D do grafo* $\mathcal{H}_{(p,\,q)}$ *é*

$$Spec\,(D) = \begin{bmatrix} 3q+6 & q-2 & 0 & -4 \\ 1 & 1 & q+1 & q+1 \end{bmatrix}.$$

CONCLUSÕES:

Uma nova família de grafos distância-birregular foi estudada e vários exemplos foram construídos com objetivo de entender melhor tal família. Formulamos uma conjectura e tratamos casos menores do caso geral que propusemos.

Construir exemplos, analisar que propriedades podem ser extraídas destes exemplos para formular conjecturas e tentar mostrar as conjecturas formuladas, é uma amostra de como se faz pesquisa em Matemática e será de muita valia no futuro acadêmico da aluna.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço à UFF, ao Programa de Iniciação Científica do PIBIC, ao financiamento recebido e à Prof. Miriam Abdón por toda a orientação e incentivo durante, não só o último ano, mas como durante toda a minha graduação.

Ciências Exatas e da Terra

SÍNTESE DE NOVOS HETEROCICLOS COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTICÂNCER

Thamires Morais da Costa (IC), Lucas Fajardo Elmor Moor (PG) e Thatyana Rocha Alves Vasconcelos (PQ)

Departamento de Química Orgânica/Instituto de Química/ Laboratório de Desenvolvimento de Heterociclos Bioativos

INTRODUÇÃO:

O câncer continua representando uma ameaça à saúde humana, sendo a segunda principal causa de morte no mundo.[1] Dentro deste contexto, o maior desafio é o desenvolvimento de substâncias mais efetivas e mais seguras para o tratamento do câncer, considerando-se a ocorrência de efeitos colaterais severos, associados principalmente à falta de especificidade às células tumorais, e ainda à ocorrência de resistência aos fármacos comumente utilizados na prática clínica.[2] Uma das abordagens para a obtenção de novos candidatos a fármacos é a síntese de substâncias contendo heterociclos de reconhecida atividade farmacológica. Os heterociclos compõem uma importante classe de substâncias que desperta grande interesse sintético devido à sua ocorrência em produtos naturais e na composição de moléculas farmacologicamente ativas, sendo em sua maioria utilizadas como medicamentos.[2-6] Derivados quinolínicos e 1,3,4-oxadiazólicos vem atraindo atenção especial no campo da pesquisa por novos agentes antitumorais. Esses heterociclos compõem a estrutura de diversas substâncias bioativas, como a do fármaco antitumoral topotecan - Hycamtin® **(1)** (núcleo quinolínico) e o Zibotentan® **(2)** (núcleo 1,3,4-oxadiazol) (**Figura 1**), um potente agente antitumoral que, apesar de ter tido um estudo clínico interrompido em estágio final, depois de não ter atingido os principais objetivos para o tratamento de câncer de próstata, ainda há o interesse em se planejar outros testes de sua eficácia em outros tipos de câncer.[7]

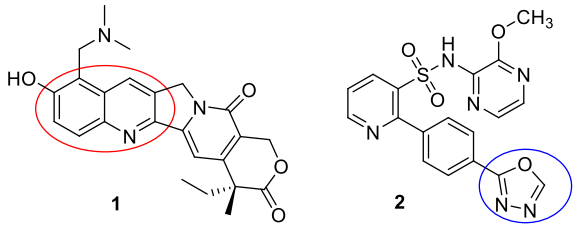


Figura 1. Estruturas do Hycamtin® e do Zibotentan®.

Portanto, o presente projeto propõe a síntese de uma série de substâncias inéditas contendo estes heterociclos com potencial atividade antitumoral, baseado em moléculas bioativas reportadas na literatura[8-10], incluindo o fármaco lenvatinibe (**Figura 2**), e em resultados obtidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisas.[6] O planejamento estrutural foi baseado na estratégia de hibridação molecular, frequentemente empregada em Química

Medicinal para a identificação de novos protótipos. Essa estratégia consiste na junção de porções farmacofóricas de dois ou mais compostos em uma única estrutura inédita, originando uma nova substância que poderá apresentar atividade biológica, presente em ambas as estruturas originais, em uma única molécula.[11]

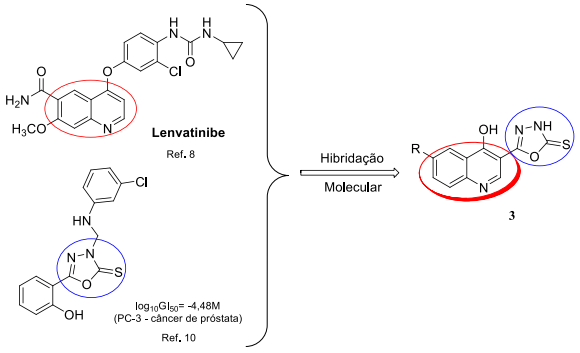


Figura 2. Planejamento estrutural dos novos heterociclos do tipo **3**.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Tendo em vista a impossibilidade de realização do trabalho experimental, participei da redação de dois artigos científicos de revisão; o intitulado: "Quinoline: an attractive scaffold in drug design", já publicado na revista *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry* este ano[12] e, o outro, intitulado: “Obtenção de aminas primárias a partir da redução de nitrocompostos aromáticos via protocolos de reação sustentáveis”, que se encontra em fase de revisão final pela professora Thatyana Rocha Alves Vasconcelos, para ser em breve submetido à revista *Química Nova*.

O artigo de revisão já publicado destaca a importância do sistema quinolínico, uma estrutura bicíclica na qual um anel piridínico é fundido a um núcleo benzênico (**Figura 3**), no desenvolvimento de novas moléculas bioativas.[12]

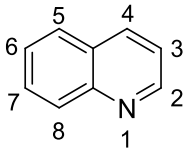


Figura 3. Núcleo quinolínico.

O objetivo do artigo foi reportar algumas descobertas recentes sobre o desenvolvimento de novas substâncias contendo o anel quinolínico com foco em suas atividades biológicas, incluindo anticâncer, antitubercular, antimalárica, antiflaviviral (anti-ZIKV e anti-DENV), anti-Leishmania e anti-Alzheimer.[12]

Especialmente, com relação ao câncer, considerando toda a problemática relacionada ao mesmo, o controle da doença depende do desenvolvimento de novos e mais potentes medicamentos que possam minimizar os efeitos adversos e prevenir a resistência aos medicamentos. Neste contexto, o artigo descreve alguns derivados quinolínicos promissores para o tratamento do câncer, como a 3-carboxamida **4** e a 3-carbonitrila **5** (**Figura 4**).[12]

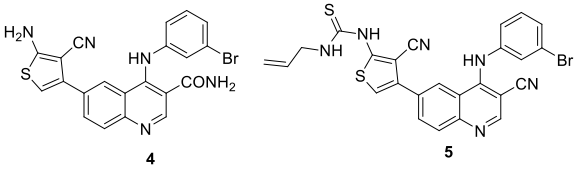


Figura 4. 3-carboxamida quinolina **(4)** e 3-carbonitrila quinolina **(5)** com atividade antitumoral.

CONCLUSÕES:

O artigo fornece uma visão abrangente do desenvolvimento de derivados quinolínicos, com ênfase em suas atividades biológicas. Apesar da disponibilidade de fármacos para o

tratamento do câncer, da malária, da tuberculose, da leishmaniose e do Alzheimer, é essencial identificar novos alvos para a descoberta e desenvolvimento de novos fármacos que sejam mais potentes e seguros para o tratamento dessas doenças. Em relação à Dengue e a Zika, duas doenças também abordadas no artigo, o reaproveitamento de medicamentos surgiu como uma alternativa atraente, tendo em vista que não há vacinas ou tratamentos específicos para essas viroses. Neste contexto, antimaláricos quinolínicos, como a cloroquina e a amodiaquina, têm sido reportadas como promissores candidatos. Deste modo, é incontestável a importância do núcleo quinolínico no campo da química medicinal e seu papel fundamental no desenvolvimento e na descoberta de derivados mais potentes com uma grande diversidade de atividade biológica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1- WHO - Cancer. Disponível em: http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/. Acessado em agosto de **2021**.

2- Fachinetti, V.; et al., *Mini-Rev. Med. Chem.* **2012**, *12*, 866-874.

3- Musiol, R. *Expert Opin. Drug Discov.* **2017**, *12*, 583-597.

4- Afzal, O., et al., *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *97*, 871-910.

5- Prajapati, S. M.; et al., *RSC Adv.,* **2014**, *4*, 24463-24476

6- Reis, R. R., et al., *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 1448-1452.

7- 18- Glomb, T., et al., *Molecules*, **2018**, *23*, 3361-3376.

8- FDA approves lenvatinib for unresectable hepatocellular carcinoma. Disponível em: <https://www.fda.gov/drugs/informationondrugs/approveddrugs/ucm617185.htm>. Acessado em agosto de **2021**.

9- Boström, J., et al., *Med. Chem.* **2012,** *55*, 1817-1830.

10- Aboraia, A. S., et al., *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1236-1246.

11- Barreiro, E.J. *R.,* et al., *Rev. Virt. Quím.*, **2009**, *1,* 26-34.

12- Moor, L. F. E., et al., *Mini-Rev. Med. Chem,* **2021**, *21*, 2209-2226.

AGRADECIMENTOS:

UFF-PROPPI, CNPQ-PIBIC, FAPERJ, CAPES, FIOCRUZ, UFC.

Grande área do conhecimento: Ciência Exatas e da Terra

TÍTULO DO PROJETO: SÍNTESE DE NOVOS SELENETOS-1,2,3-TRIAZÓLICOS COM POTENCIAL ATIVIDADE CONTRA O TRYPANOSSOMA CRUZI

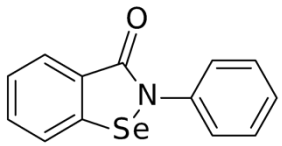
Autores: Beatrice F. A. B. Brasil, Ingrid Cavalcanti Chipoline, Vanessa Nascimento

Departamento/Unidade/Laboratório: Instituto de Química – Departamento de Química Orgânica – UFF- Laboratório SupraSelen.

INTRODUÇÃO:

O selênio (Se) recebeu destaque a partir de 1950 quando foi reconhecido como essencial na dieta animal[1]. Na década de 70 foi estabelecido como parte do sítio ativo da enzima glutationa peroxidase (GPx). A GPx é fundamental no processo de redução de espécies reativa de oxigênio (EROs), fazendo parte do sistema de defesa antioxidante dos organismos[2].

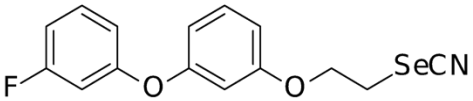
A partir desta descoberta, a química do Se obteve grandes avanços no âmbito da química sintética e farmacológica. Destacam-se as pesquisas relacionadas com a atividade antioxidante desses compostos, pelo fato de serem candidatos a mimetizar a ação da GPx[3]. Neste sentido, o ebselen **1** (Figura 1) foi o 1º organo-Se sintético capaz de mimetizar a enzima supracitada. Recentemente, o ebselen se sobressaiu também por apresentar potencial promissor contra a COVID-19[4].



1

Figura 1

Atualmente, compostos contendo Se são descritos na literatura, como possíveis opções em tratamentos de câncer, dor, inflamação etc[5]. Destaca-se, em particular, o composto 2 (Figura 2), que apresentou, dentre uma série estudada, atividade inibitória contra o crescimento de *Trypanossoma cruzi (T. cruzi)*, protozoário causador da Doença de Chagas[6]

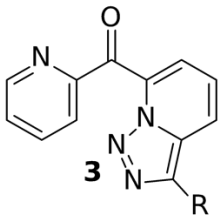


2

Figura 2

Em contrapartida, os compostos triazólicos sobressaem-se pela variedade em suas aplicações. Na área medicinal, os 1,2,3-triazóis

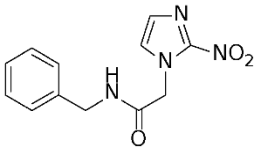
podem apresentar atividades como antiplaquetária[7], antimicrobiana[8] etc. Em particular, no contexto antichagas, tem-se o composto 3 (Figura 3), um derviado traizólico piridinico que apresentou excelente atividade frente ao *T. cruzi*[9].



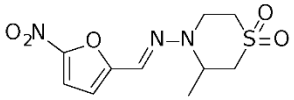
3

Figura 3

A Doença de Chagas, encontra-se, segunda a Organização Mundial da Saúde, no conjunto das doenças tropicais negligenciadas[10]. Ela, apesar da elevada prevalência no Brasil[11] e do seu risco, possui, atualmente, apenas 2 opções de tratamento (Figura 4), ambos sendo utilizados a mais de 40 anos.



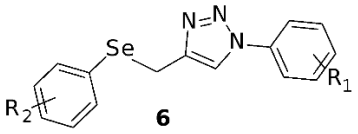
Benzonidazol
4



Nifurtimox
5

Figura 4

Tendo em vista a notável necessidade de novos fármacos que sejam mais ativos e seletivos para o tratamento da Doença de Chagas, a combinação de organo-Se com núcleos triazólicos, portanto, pode ser considerada uma alternativa promissora para o desenvolvimento de moléculas para este fim. Isso porque tanto compostos contendo Se quanto derivados do triazol já se mostraram ativos contra a Doença de Chagas. Desta maneira, tem-se como objetivo neste trabalho a síntese de novos selenetos-1,2,3-triazólicos (Figura 5) para a avaliação do seu potencial farmacológico contra o *T. cruzi.*



6

R_1=H, Cl, CH_3, NO_2
R_2=H, Cl, CF_3, NO_2

Figura 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os objetivos propostos neste projeto, devido ao contexto atual, não puderam ser realizados uma vez que dependiam de atividades presenciais. Em virtude disso, as atividades de iniciação científica foram adaptadas ao "*home-office*".

Dentre as novas atividades requisitadas, foi estabelecido pela Profa. Vanessa Nascimento reuniões de grupo virtuais semanais. Nestes encontros são propostas dinâmicas referentes a revisão bibliográfica de periódicos, com apresentação acerca do mesmo. Além desta, há a resolução de exercícios de química orgânica. A fim de desenvolver o potencial argumentativo dos alunos, a os mesmos fazem a defesa sobre algumas temáticas levantadas pela professora.

O Laboratório SupaSelen (Figura 6) está presente nos veículos midiáticos. O material produzido e postado nas redes sociais é elaborado pelos alunos do laboratório alternadamente, sob a supervisão da

professora. Essa atividade é importante para a divulgação científica e combate de *fake news*

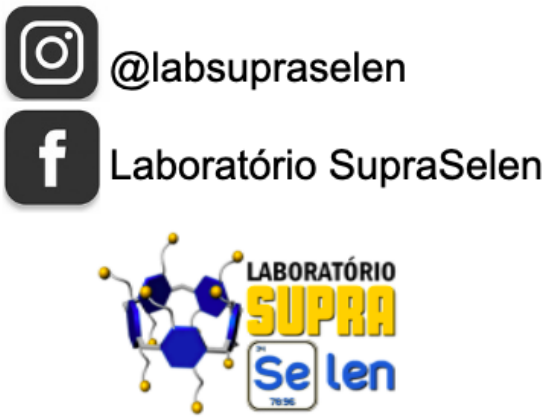


Figura 6

Outrossim, um artigo científico de revisão bibliográfica foi proposto como atividade pela professora aos estudantes de iniciação científica do laboratório. O tema do artigo já foi definido, como "Fármacos contendo organocalcogênios com potencial atividade contra doenças negligenciadas". Restringiu-se o tempo para os últimos 10 anos de bibliografia disponível, visto que em pesquisa preliminar verificou-se um número significativo de artigos na temática do *review.* A escrita (em inglês) está em desenvolvimento e incluirá os organocalcogênios contendo selênio e telúrio, e terá como foco a Doença de Chagas, a Leishmaniose, a Tuberculose e a Malária. No momento presente, a pesquisa bibliográfica e a leitura das mesmas já foi realizada, a primeira versão do artigo já foi finalizada e encaminhada para os professores orientadores Prof. Dra. Vanessa Nascimento e Prof. Dr. José S. S. Neto para correção.

Vale-se ressaltar que, apesar dos objetivos iniciais propostos no projeto não terem sido executados, com a volta das atividades presenciais, a síntese das moléculas desejadas, assim como a avaliação do seu potencial biológico serão realizadas.

CONCLUSÕES:

A partir das informações supracitadas é possível concluir que é de extrema relevância a busca por uma nova opção de tratamento para a Doença de Chagas. Por conseguinte, a união do núcleo triazólico com o organo-Se, por ambos já possuírem atividades biológicas descritas na literatura, é uma proposta promissora de novo fármaco contra o *T. Cruzi.* Contudo, devido a pandemia do novo Coronavírus e a suspensão das atividades presenciais pela UFF, a proposta do projeto não foi efetivada. As incumbências relacionadas a iniciação científica, todavia, não foram suspensas e reuniões de grupo, gestão de redes sociais e produção de conteúdo, assim como o desenvolvimento de um artigo científico de revisão bibliográfica relacionada á fármacos para doenças negligenciadas vêm sendo, até o presente momento, realizadas. Deseja-se, portanto, que com a volta das atividades presenciais se possa realizar as sínteses das moléculas desejadas, assim como a avaliação do seu potencial farmacológico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:

[1] COMASSETO, J. V. 2010 **[2]** HUBER, PAULA C. 2008 **[3]** DO NASCIMENTO, V. 2015. **[4]** SIES, HELMUT. 2020. **[5]** (a) NOGUEIRA, C.W. 2011 (b) RAYMAN, M.P 2012 (c) TAN, L.C.; NANCHARiH, Y.V .2016 **[6] CHAO, M. N. 2017,** **[7]** MENEGATTI, R. 2003 **[8]** FERREIRA, V. F. 2006 **[9]**

LAPIER, M. **2017** **[10]** DIAS, LUIZ C. 2013. **[11]** STANAWAY, J.D. 2015

AGRADECIMENTOS:

CNPq, CAPES, FAPERJ, UFF

GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

TÍTULO DO PROJETO: DEFEITOS TOPOLÓGICOS EM TEORIAS ALTERNATIVAS DA GRAVITAÇÃO E SUAS APLICAÇÕES EM COSMOLOGIA E ASTROFÍSICA

AUTORES: PABLO OLIVEIRA MESQUITA E MARIA EMÍLIA XAVIER GUIMARÃES

DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: DEPARTAMENTO DE FÍSICA, CAMPUS PRAIA VERMELHA, UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

INTRODUÇÃO:

Defeitos topológicos são uma consequência natural de vários modelos e teorias que visam estender o cenário padrão (forças eletrofracas e fortes) das interações fundamentais. Assume-se genericamente que estas interações se unifiquem em alguma escala de energia alta (escala de Grande Unificação, GUT), cujo valor depende do modelo explícito (e, por conseguinte, do conteúdo de partículas) e é da ordem de 10^{16} GeV. Nesta escala de energia, e razoável tratar-se a gravitação classicamente e assumir que as correções quânticas estejam representadas por campos materiais adicionais. À medida em que o Universo se resfria de temperaturas comparáveis à escala de GUT para temperaturas menores, admite-se que uma ou mais transições de fase ocorram. Como o Universo é maior do que o comprimento de correlação associado à transição de fase, esta ultima não pode ocorrer de forma idêntica por todo o espaço. Desta maneira, formam-se regiões nas quais as fases iniciais estão confinadas. Tais regiões são topologicamente estáveis, daí serem denominadas “defeitos topológicos”, e contêm energia de vácuo [1].

Defeitos podem existir essencialmente em três tipos, dependendo de suas dimensões: monopólos (objetos puntiformes), muros de domínio (superfícies de descontinuidade) e cordas cósmicas (linhas extensas). Com exceção dos monopólos, todos os outros podem cruzar o Universo inteiro. No instante de sua formação, eles aparecem como uma rede de defeitos que desenvolve-se posteriormente devido a sua própria dinâmica e devido à expansão do Universo. Monopólos tendem a aniquilar-se com os anti-monopólos, enquanto que loops de cordas e bolhas de muros de domínio contraem-se e eventualmente dissipam-se em radiação gravitacional. Assim, a influência cosmológica dos defeitos depende crucialmente de sua dinâmica. Sabe-se que monopólos e muros de domínios levam a catástrofes cosmológicas, de modo que estes estão excluídos experimental e observacionalmente.

Por outro lado, cordas cósmicas possuem a habilidade de se “ajustarem” (“scaling solution”) à expansão do Universo. Esta propriedade faz com que a contribuição da densidade de energia de uma rede de cordas seja sempre constante no tempo e, de fato, desprezível em relação à densidade de energia do Universo. Tais objetos vêm sendo extensivamente estudados, seja no contexto da teoria da gravitação de Einstein (Relatividade Geral), seja no contexto de teorias

mais gerais, como por ex., a teoria escalar-tensorial da gravitação ou teorias f(R).

Neste trabalho estudamos as propriedades de cordas cósmicas em teoria da Relatividade Geral [2] e em teorias Escalares-Tensoriais [3] em detalhes. Além disso, estendemos nosso estudo para o caso das teorias f(R) da gravitação, o que resultou em um artigo aceito para publicação [4].

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Neste trabalho fizemos um estudo sistemático das soluções de cordas cósmicas em Relatividade Geral, Teorias Escalares-Tensoriais da Gravitação e em Teorias f(R). Nos 3 casos citados acima, comparamos as propriedades dos espaços-tempo encontrados. Nossos principais resultados são:

(i) Em Relatividade Geral:

A métrica de uma corda cósmica com densidade linear igual a μ, em coordenadas cilíndricas (t, ρ, φ, z), é dada por:

$$ds^2 = -dt^2 + d\rho^2 + \rho^2(1 - 4\mu^2)d\varphi^2 + dz^2 \quad (1)$$

O espaço descrito pela métrica (1) possui um déficit angular dado por $\delta\varphi = 8\pi\mu$ e, por isso, ele é localmente plano, mas não é globalmente Euclidiano. Além disso, o déficit angular depende da densidade linear da corda. Tal espaço é chamado de "espaço cônico", conforma vemos nas figuras abaixo:

Figura 1: Espaço gerado por uma corda cósmica fazendo-se $t = z = constante$.

A formação e evolução de estruturas devido ao movimento de uma corda cósmica através de regiões contendo matéria bariônica também foram estudadas [5]. Antes acreditava-se que as cordas cósmica eram responsáveis pela formação de estruturas em larga escala, no entanto, com base nos dados observacionais, esta suposição deixou de ser aceita. A corda cósmica pode ser responsável pela formação de algumas estruturas, mas não são estruturas em larga escala. Tais estruturas são chamadas de "wakes" (marolas). Vamos tratar uma situação em que a corda se move com velocidade constante v_c paralela ao eixo x. Como $g_{tt} = -1$ é constante, a corda não exerce força gravitacional sobre partículas-teste. No entanto, considerando o referencial em que a corda encontra-se em repouso, partículas-teste, a medida em que se aproximam da corda, sofrem uma perturbação em suas velocidades (veja a figura 2):

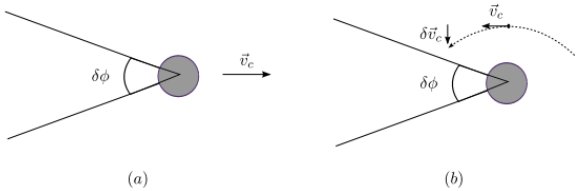


Figura 2: (a) Corda cósmica movendo-se com velocidade v_c, (b) Partículas movendo-se com velocidade v_c no referencial da corda, onde sofrem uma perturbação na velocidade ao se aproximarem da mesma.

(ii) Em Teorias Escalares-Tensoriais:

A teoria Escalar-Tensorial foi proposta pela primeira vez por Jordan [6] e parece uma previsão bem natural de modelos de unificação tais como supergravidade ou supercordas, onde, por consistência matemática, a compactificação das dimensões extras impõe a presença de um parceiro escalar ao $g_{\mu\nu}$. Além disso, espera-se que o componente escalar ϕ da interação gravitacional no Universo primordial seja da mesma ordem que o da componente tensorial, embora nos presentes dias a intensidade do acoplamento dos escalares ($\alpha^2(\phi)$) observável ser, em geral, pequena [3]. Desta forma, é interessante estudar o comportamento da matéria no contexto das teorias ET, especialmente aqueles originados no Universo primordial, como defeitos topológicos e, em particular, a corda cósmica.

A métrica de uma corda cósmica com densidade linear μ em coordenadas cilíndricas (t, ρ, φ, z) é dada por

$$ds^2 = [1 - 8G\Omega^2(\phi)\alpha^2(\phi)\ln\rho][-dt^2 + d\rho^2 + \rho^2(1 - 8G\Omega^2(\phi)\mu)d\varphi^2 + dz^2] \quad (2)$$

onde $\Omega^2(\phi)$ e $\alpha^2(\phi)$ são parâmetros da teoria escalar-tensorial. O espaço (2) também possui déficit angular e também é cônico. Porém, diferente da métrica (1), nesse caso a corda cósmica exerce força gravitacional sobre uma partícula-teste de massa m igual a

$$\vec{F} = -4mG\Omega^2(\phi)\alpha^2(\phi)\mu\frac{1}{\rho}\hat{\rho} \quad (3)$$

Além disso, todas as propriedades de uma corda cósmica em Relatividade Geral continuam válidas, porém com termos de correção devido à teoria de gravidade ser Escalar-Tensorial.

(iii) Em Teorias f(R):

As teorias f(R) são teorias alternativas à Relatividade Geral de Einstein que não fazem menção à fontes de energia desconhecidas e tentam explicar o presente cenário de expansão acelerada do Universo. Essas teorias surgem de uma substituição do escalar de curvatura na ação de Hilbert-Einstein por uma função arbitrária do mesmo, i.e., f(R). O estudo de teorias não-Einsteinianas não é recente e as primeiras tentativas surgiram apenas como curiosidade científica, mas depois apareceram outras motivações. Uma delas vem do fato de a Relatividade Geral ser uma teoria não renormalizável e, desta maneira, não pode ser convencionalmente quantizada. Teorias que adicionam termos de curvatura de ordem superior na ação de Hilbert-Einstein (ação da gravitação) são renormalizáveis. No entanto, a relevância de tais termos na ação foi considerada restrita à regimes de gravidade forte. Sendo assim, tais correções não afetariam a fenomenologia gravitacional em baixas energias [7]. Nesse contexto, também estudamos a solução de uma corda cósmica de densidade linear μ nestas teorias.

A métrica de uma corda cósmica com densidade linear μ em coordenadas cilíndricas (t, ρ, φ, z) é dada por

$$ds^2 = -dt^2 + d\rho^2 + \rho^2 e^{-2c_4}c_6^2 + dz^2 \quad , \quad (4)$$

onde c_4 e c_6 são constantes de integração a serem determinadas ao introduzirmos o termo de matéria e que dependem dos parâmetros da teoria.

O espaço descrito pela métrica (4) também é cônico e o deficit angular é dado por $\delta\varphi = 2\pi(1 - e^{c_4}c_6)$. Todas as propriedades de uma corda cósmica em Relatividade Geral continuam válidas, porém com termos de correção devido às teorias f(R). Analogamente à Relatividade Geral, a força gravitacional exercida por uma corda cósmica sobre partículas-testes é nula nestas teorias.

CONCLUSÕES:

Fizemos um estudo sistemático do espaço-tempo gerado por uma corda cósmica em três teorias da Gravitação: Relatividade Geral, Teorias Escalares-Tensoriais e Teorias f(R). Nos três casos, observamos que o espaço-tempo gerado pela corda cósmica é cônico e com déficit angular dependente dos parâmetros de cada teoria, conforme a tabela abaixo:

Teorias $f(R)$	Escalar-Tensorial	Relatividade Geral
$(1 - e^{-c_4}c_6)2\pi$	$8\pi G\Omega^2(\phi_0)\mu$	$8\pi\mu$

Tabela 1: Deficit angular em cada teoria.

Ressaltamos que a solução de corda cósmica em teorias f(R) é um trabalho original e foi aceito para publicação [4].

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao CNPq/PIBIC pela bolsa e à PROPPI/UFF pela oportunidade de desenvolver esse trabalho científico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] A. Vilenkin and E. P. S. Shellard, in “Cosmic Strings and other Topological Defects” (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994).

[2] W. A. Hiscock, Phys. Rev. D, **31,** (1985) 3288.

[3] M. E. X. Guimarães, Class. Quantum Gravity **14** (1997) 435.

[4] G. C. Carvalho, M. E. X. Guimarães, P. O. Mesquita and J. L. Neto, J. High Energy Physics, Gravitation and Cosmology, in press (2021).

[5] T. Vachaspati, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 1655; S. R. M. Masalskiene and M. E. X. Guimarães, Class. Quantum Grav. **17** (2000) 3055.

[6] P. Jordan, Nature **164** (1949) 637.

[7] T. Sotiriou and V. Faraoni, Rev. Mod. Phys. **82** (2010) 451.

Imagem 1: Imagem PIBIC

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

TÍTULO DO PROJETO: NUVENS MAIS EFICIENTES COM ELASTICIDADE INTELIGENTE DE CONTÊINERES

Autores: Daniel Marcondes Bougleux Sodré e Vinod Rebello

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Ciência da Computação, Instituto de Computação.

INTRODUÇÃO

A ideia da computação na nuvem é permitir que usuários aluguem recursos computacionais para utilizá-los remotamente de acordo com suas necessidades. Apesar disso, atualmente cabe ao usuário prever quais são os requisitos computacionais necessários para sua aplicação e contratar uma configuração com a quantidade de recursos fixa baseado nesse conhecimento. Muitas vezes isso cria dificuldades pois essa previsão pode estar errada, possivelmente causando erros na execução da aplicação do usuário caso a estimativa seja menor que o necessário (o que não é bom para o usuário), ou, fazendo com que recursos computacionais fiquem ociosos caso a estimativa seja maior do que o necessário (o que não é bom para a provedor de nuvem).

Dada a importância da memória no desempenho de aplicações, um trabalho anterior projetou uma ferramenta de orquestração chamado VEMoC (*Vertical Elasticity Management of Containers*) para explorar a elasticidade vertical da memória e permitir que os provedores aumentem a utilização do servidor sem deterioração no desempenho do contêiner individual. Neste trabalho, foi realizado um estudo da ferramenta VEMoC e suas características com a intenção de futuramente aprimorar e utilizar a ferramenta para a execução eficiente de aplicações na nuvem.

A atual crise de saúde que está envolvendo o mundo tem motivado muitos pesquisadores da área de bioinformática a focar na análise de sequências genéticas das variantes do coronavírus SARS-CoV-2. Em particular, recorreram ao uso de serviços online de alinhamento de DNA, inclusive alguns oferecidos pelo *National Center for Biotechnology Information* (NCBI) dos EUA, que utiliza a nuvem AWS. Como um estudo de caso, este trabalho realizou uma análise inicial do consumo de recursos de uma ferramenta de alinhamento de sequências genéticas, o MASA (*Multi-Platform Architecture for Sequence Aligners*) quando executado em VMs instanciadas no ambiente de nuvem público de Amazon EC2 da AWS. O objetivo dessa análise é encontrar caminhos para maximizar a utilização dos processadores e da memória de uma instância de máquinas virtuais (MVs) da AWS através da execução de múltiplos contêineres, cada um executando o programa

MASA, mas sem levar a um grande aumento no tempo de execução e tornando o custo total para realizar todas as comparações mais barato do que o próprio serviço da AWS.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Experimentos com dois *jobs* sintéticos J1 e J2 mostraram que o padrão de acesso à memória de uma aplicação pode influenciar no seu tempo de execução. Para aplicações que se comportam como o J1, ou seja, fazem acessos a toda a memória alocada durante toda a sua execução, uma subestimação da alocação de memória do contêiner durante sua execução pode acarretar em grandes perdas de desempenho. Por outro lado, para aplicações que se comportam como o J2, ou seja, aproveitam localidade numa forma efetiva utilizando apenas uma parte de sua memória por vez durante a execução, é possível reduzir significativamente a memória alocada sem sofrer perdas de performance. Esse resultado é importante, pois significa que é possível se aproveitar de aplicações como o J2 para aumentar a utilização de recursos de memória dentro de MVs.

Uma análise do MASA mostrou que seu consumo de memória aumenta ao longo de sua execução e a quantidade máxima utilizada em uma dada comparação escala quadraticamente em função dos comprimentos das sequências sendo alinhadas. Devido a esse comportamento quadrático, percebemos que para executar comparações de sequências com mais de 520 mil nucleotídeos vai estourar a capacidade da principal família de instâncias de computação de AWS se aloca um alinhamento de MASA por vCPU da MV e se torna necessário algum forma de gerenciar o uso da memória se pretende continuar usar este instância optimizada para processamento..

Com a intenção de encontrar formas de contornar esse problema, foram feitos experimentos limitando a memória do MASA utilizando dois métodos diferentes (limitando a memória do container e limitando a memória através de um parâmetro do MASA). Os resultados nos mostraram que ambas as formas são bastante eficientes e um caminho inicial para aliviar o problema é aplicar uma combinação dos dois métodos.

CONCLUSÕES

O gerenciamento cuidadoso do uso de recursos em uma nuvem com containers pode levar a um melhor custo-benefício na sua utilização, tanto por parte dos usuários quanto dos provedores. Neste trabalho, estudamos a execução de aplicações contidas em containers de forma que possamos aproveitar seu padrão de alocação e utilização de memória para fazer uma distribuição mais eficiente dos recursos disponíveis em uma MV.

Como resultado deste trabalho, é possível determinar, de maneira estática, como escalonar comparações com o melhor aproveitamento de uma dada instância c5 da AWS. A principal observação é o fato de que a utilização efetiva de memória pelo MASA ao longo da duração da sua execução é em torno

de 50%. A grande questão é se seria possível tirar proveito da memória subutilizada. Em trabalhos futuros, o próximo passo é se aproveitar do VEMoC para gerenciar dinamicamente a distribuição de memória da MV entre os containers executando o MASA concorrentemente. Com a implantação de VEMoC, o objetivo é desenvolver um serviço de nuvem mais barato que permite que pesquisadores executem alinhamentos para comparar sequências de DNA na AWS fornecendo apenas as sequências a serem alinhadas, e sem a necessidade de configurar e escolher as instâncias que executarão os experimentos.

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS FLUVIAIS DA CABECEIRA DE DRENAGEM DO RIO BONFIM – SERRA DOS ÓRGÃOS, RJ

CAROLINA RODRIGUES MANTUANO PALMIERI (IC), WILLIAM ZAMBONI DE MELLO, CARLA S. SILVEIRA E AMANDA C. S. DA COSTA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA/ INSTITUTO DE QUÍMICA – NITERÓI/ LABORATÓRIO DE BIOGEOQUÍMICA EM AMBIENTES TROPICAIS

INTRODUÇÃO:

Em áreas de natureza preservada, a composição química das águas fluviais tem como controle três principais fatores: a composição química da precipitação, o intemperismo químico dos minerais que formam o substrato rochoso e o solo, e o tipo e a abundância da cobertura vegetal.

As águas fluviais carregam tanto substâncias dissolvidas quanto partículas em suspensão, e, nos dois casos, de constituição inorgânica e orgânica. Substâncias orgânicas e inorgânicas solúveis são transferidas para os rios através do escoamento superficial, subsuperficial e subterrâneo. Tem como origem o aporte atmosférico, a decomposição da matéria orgânica e o intemperismo dos minerais formadores de rochas. São transportadas, também, partículas em suspensão de constituição inorgânica, que são fragmentos de minerais primários e secundários, e orgânica, predominantemente fragmentos da vegetação.

Este estudo tem como objetivo a caracterização hidrogeoquímica das águas fluviais da cabeceira de drenagem do rio Bonfim (Petrópolis), representada pelo segmento de sua bacia situada dentro dos limites do Parque Nacional da Serra dos Órgãos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

- PARÂMETROS FÍSICO – QUÍMICOS

Tabela 1. Resultados (n = 22) para os parâmetros físico – químicos das águas fluviais da bacia do rio Bonfim.

	Condutividade ($\mu S\ cm^{-1}$)	pH	Vazão ($L.s^{-1}$)	Temperatura (°C)
Média	7,9	6,1	203	15
Mediana	7,1	6,2	228	16
Desvio Padrão	3,6	0,3	140	2,5
MPV*	6,3	5,9		

Os resultados da Tabela 1 resultam de medidas efetuadas ao longo de 22 campanhas mensais realizadas no período de abril de 2018 a fevereiro de 2020.

Valores de pH resultam do balanço da produção de H^+ por ácidos fracos e o consumo de H^+ por reações de intemperismo químico dos minerais.

A condutividade elétrica da água é baixa e diretamente relacionada à concentração dos sais dissolvidos presentes. Na Figura 2, observa-se que vazão e condutividade têm comportamento inverso ao longo do tempo, ou seja, tem-se nos períodos de maior vazão, as menores condutividades. Essa característica do rio observada é atribuída à diluição dos íons pelas águas de chuva.

Figura 2: Vazão (L s^{-1}) e condutividade (µS.cm^{-1}) ao longo dos meses de amostragem (em ordem cronológica).

- **CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS**

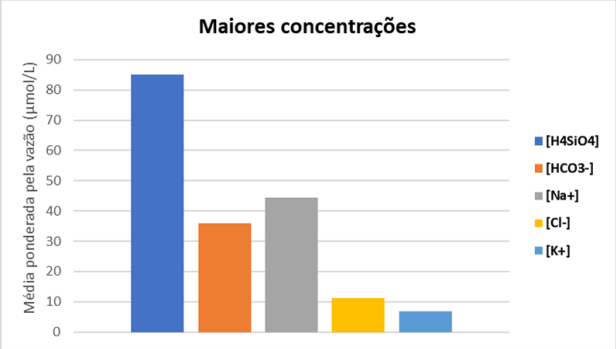


Figura 3: Gráfico da média ponderada pela vazão (µmol/L) dos íons de maiores concentrações e sílica dissolvida na cabeceira do rio Bonfim (Serra dos Órgãos, RJ).

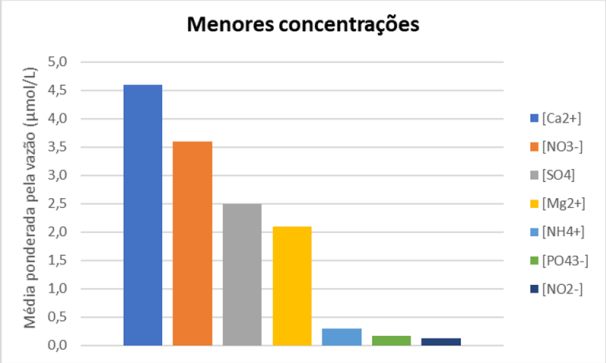


Figura 4: Gráfico da média ponderada pela vazão (µmol/L) dos íons de menores concentrações na cabeceira do rio Bonfim (Serra dos Órgãos, RJ).

A substância de maior abundância nas águas fluviais da cabeceira do Bonfim é a sílica dissolvida, proveniente do processo de intemperismo dos aluminossilicatos que constituem o substrato rochoso da bacia. O cátion de maior concentração encontrado nas águas fluviais da cabeceira do Bonfim é o sódio (Na^{+}), que tem como origem principal o intemperismo químico do mineral plagioclásio e, secundariamente, a água da chuva. O terceiro ânion de maior abundância nas águas da cabeceira do Bonfim é o bicarbonato, que provém da dissociação parcial do ácido carbônico (H_2CO_3) e como produto da hidrólise ácida dos aluminossilicatos. Considera-se que o íon cloreto (Cl^{-}) provém predominantemente do aporte atmosférico. As concentrações dos íons cálcio (Ca2+), potássio (K+) e magnésio (Mg2+) decresceram nessa ordem e têm como fonte principal, com base na litologia local, o intemperismo do feldspato potássico, do plagioclásio e da biotita. Quanto ao nitrogênio inorgânico, há um predomínio de nitrato em relação ao amônio em virtude dos processos de nitrificação microbiológica e da maior mobilidade

do íon NO_3^-. A menor concentração de nitrito se justifica por ser uma forma intermediária no processo de nitrificação.

- **FLUXOS DE SAÍDA**

A partir do fluxo de entrada atmosférica de Cl^- via precipitação, fornecido por Yasmin O. Galvão, obteve-se um fator de normalização (2,0), e como resultado desse ajuste obtiveram-se os fluxos de saída dos demais íons estudados para a cabeceira do rio Bonfim.

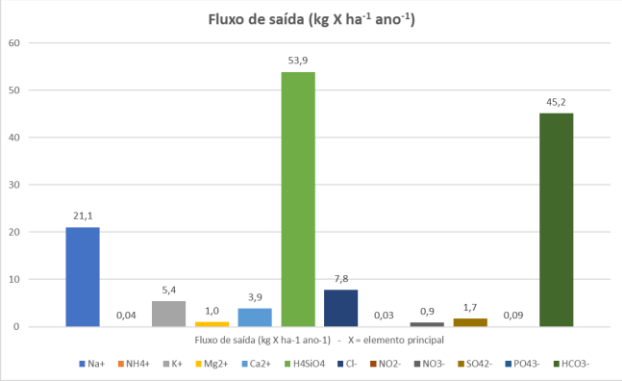


Figura 5: Fluxos de saída (kg ha^{-1} ano^{-1}) normalizados pelo aporte atmosférico de Cl^- da bacia do rio Bonfim (n = 12).

CONCLUSÕES:

O rio Bonfim possui característica marcante da presença do efeito de diluição dos íons nas águas fluviais. O composto de maior concentração é a sílica dissolvida. Os cátions em maior concentração na bacia do rio Bonfim são Na^+, K^+ e Ca^{2+}. Os ânions em maior abundância são: bicarbonato, cloreto (originário apenas da água da chuva) e sulfato (proveniente principalmente da precipitação). Os principais fatores que influenciam na caracterização hidrogeoquímica da bacia do rio Bonfim são: a composição química da água da chuva, o intemperismo químico das rochas presentes no substrato rochoso da bacia e o regime de chuvas ao longo do ano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

GRASSHOFF, K. et al.. Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie Weinhein, New York, 1999

HINDI, E. C. et al.. Determinação da descarga de rios por diluição de cloreto de sódio (método de integração). Boletim Paranense de Geociências. 46: 151 – 161, 1998.

PONETTE-GONZÁLEZ, A.G. et al., 2017. DOI: 10.1007/s11104-017-3421-8

SOUZA, P. A. et al.. 2015. DOI: 10.1016/j.atmosres.2015.03.011

AGRADECIMENTOS:

A aluna agradece ao professor William Zamboni de Mello, pela excelente orientação durante o projeto, e ao seu grupo de pesquisa, por toda ajuda e todo apoio. Agradece também ao CNPQ e a UFF pela bolsa PIBIC.

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

TÍTULO DO PROJETO: ELASTICIDADE DE RECURSOS EM NUVENS COMPUTACIONAIS

Autores: José Victor de Paiva e Silva e Maria Cristina Silva Boeres

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Ciência da Computação, Instituto de Computação.

INTRODUÇÃO

Plataformas de computação em nuvem empregam um modelo de negócios, onde é fornecido ao cliente, hardware e plataformas virtualizadas, como máquinas virtuais e contêineres. Esse projeto de pesquisa tem como objetivo estudar os aspectos importantes que devem ser tratados por um gerenciador de execução de aplicações em ambiente virtual como a nuvem, empregando técnicas de elasticidade de recursos em nuvens computacionais considerando o modelo de negócios. Para tal, foi desenvolvido um esquema de monitoramento de ambientes virtuais que coleta o andamento de execução de aplicações no ambiente virtual considerando principalmente métricas relacionadas ao uso de memória. Uma análise dessas métricas foi realizada para que se identifique as relevantes, que devem ser coletadas para serem utilizadas por um sistema gerenciador de execução de contêineres, cujo objetivo é o melhor aproveitamento dos recursos da nuvem.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O monitor desenvolvido neste projeto trabalha apenas com containers do Docker, sendo que a coleta de métricas é feita através do sistema de arquivos do *control groups*, Foi embutida no monitor uma funcionalidade que visa criar volumes para compartilhar arquivos entre o contêiner e a máquina hospedeira. Essa funcionalidade é importante devido ao fato de que muitas aplicações lêem dados de entrada de arquivos, e geram saídas para arquivos, principalmente aplicações de alto desempenho.

Para análise de desempenho e identificação das métricas relevantes, foi utilizado a nuvem AWS (Amazon Web Services), que é uma plataforma de serviços de computação em nuvem da Amazon. Para estudo de caso, a aplicação *Multi-Platform Architecture for Sequence Aligners* (MASA) foi utilizada, sendo uma ferramenta que realiza alinhamento de sequências biológicas em uma variedade de plataformas, e suporta de forma eficiente o alinhamento de pares de sequências longas de DNA. O trabalho aqui desenvolvido utilizou a versão implementada em OpenMP, chamada de MASA-OpenMP, que ao ser executada, um conjunto de threads pode ser

definido para explorar a disponibilidade de cores disponíveis no ambiente.

Uma bateria de execuções da aplicação de sequenciamento genético MASA-OpenMP. Os testes foram realizados com arquivos de entrada de 240KB, em uma instância da AWS EC2 c5.2xLarge. Quando se executa um contêiner direto em máquina real, obtém-se a vantagem de não ter o *overhead* causado pela virtualização de uma da máquina virtual, e já que o *overhead* do próprio contêiner tende a ser baixo, pode-se conseguir resultados muito próximos de execuções diretas em *bare metal*. Por exemplo, ao executar MSA-openMP diretamente na c5.2xlarge, o tempo de execução foi de 96,33 segundos, enquanto que ao executar em um container na c5.2xlarge, foi de 96,587 segundos. A diferença de tempo é quase negligível. Apesar dessa grande vantagem em relação às máquinas virtuais, o contêiner não oferece segurança necessária para um ambiente compartilhado.

Um outro aspecto analisado foi o impacto de limitar a memória dos containers. Para tal, MASA-openMP foi executado em contêineres sem limite de memória e com limites de 15 MiB e 10MiB de memória. Enquanto o caso de 15MiB o desempenho é similar ao caso de sem limite, já restringindo o limite a 10 MiB leva a uma perda de desempenho, cuja causa pode ser identificada pela métrica *memory usage*.

Uma outra etapa deste trabalho analisou a situação de executar um ou mais containers em uma máquina virtual c5.2xlarge da AWS. Nesta análise foram executados *n* contêineres na mesma instância c5.2xlarge, cada um executando o MASA-OpenMP, sendo n = 1, 2, 4, 8. Os experimentos mostraram que é possível executar concorrentemente até quatro containers sem perda de desempenho ao comparar a execução de uma única instância de container. Já no caso da execução de 8 containers, há uma piora de desempenho de execução de aproximadamente de 47% comparado com a execução em um container.

Essa análise indica a possibilidade de maximização de um recurso (máquina virtual) na execução de várias instâncias, mas por sua vez, deve ser controlada - existindo um limite de containers devido principalmente à disponibilidade de CPU da máquina virtual. Vale lembrar que para a instância usada há 8 vCPUs e apenas 4 cores físicos. Ainda, foi concluído que quando se tem muitos contêineres executando na mesma máquina hospedeira, eles podem estar acessando o disco concorrentemente acarretando em um atraso maior se comparado à execução de um só container. Ainda, há um maior atraso por conta do gerenciamento de execução da aplicação por parte do sistema, que pode ter que jogar páginas da imagem para fora da memória principal para dar espaço para as novas estruturas que devem ser alocadas, principalmente quando se tem um limite de memória especificado ao container muito justo. Através das métricas *page out* e *major fault*, o gerenciador de execução é capaz de identificar situações de gargalo e controlar o número de containers sendo executados concorrentemente para que não haja uma perda de desempenho generalizada.

CONCLUSÕES

Foram identificados nesta pesquisa métricas de monitoramento a serem utilizadas pelo gerenciador do ambiente virtual para controlar limites de memória e número de containers por instância virtual em uma nuvem.

.

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas

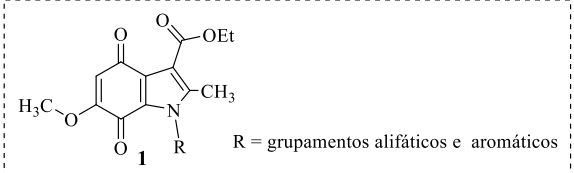
Título do Projeto: SÍNTESE DE DERIVADOS DE 1*H*-INDOL-4,7-DIONAS VIA REAÇÃO DE ANELAÇÃO DA BROMO-BENZOQUINONA CATALISADA POR SAL DE COBRE

Autores: Lucio, K. R.; Leite, T. O. C.; Dias, F. R. F.; Cunha, A. C.

Departamento de Química Orgânica/Instituto de Química/Laboratório LAcBio

INTRODUÇÃO:

Substâncias naturais e sintéticas contendo o sistema indólico têm grande importância do ponto de vista da Química Medicinal, devido apresentarem diversificadas atividades biológicas, dentre elas, destaca-se a atividade antitumoral[1]. A fusão do anel pirrólico ao anel quinonoídico é uma estratégia bastante interessante por conta da diminuição da toxicidade cardíaca causada pelos inúmeros derivados de quinonas, como as antraciclinas[2]. Neste sentido, o projeto teve como objetivo a síntese de uma classe de quinonas aneladas com sistema pirrólico **1** contendo diferentes grupamentos alifáticos e aromáticos ligados na posição *N*-1 do anel azólico.



1

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Desde março de 2020, quando a pandemia da COVID-19 foi oficialmente decretada no Brasil, a UFF determinou algumas medidas, como a realização de trabalhos remotos por parte dos professores, estudantes e funcionários. Por este motivo, a execução das atividades práticas deste trabalho não pode ser realizada até o momento de vigência da bolsa de Iniciação Científica. Durante este período, o aluno Kaio Lúcio participou de reuniões semanais do Nosso Grupo de Pesquisa. O aluno apresentou seminários de pesquisa, além de assistir vários seminários, defesas de teses e Memorial. O aluno participou da escrita de um artigo de revisão intitulado “Prolina: Aplicações de um Aminoácido Versátil nas Áreas de Química Medicinal e Síntese Orgânica, o qual foi recentemente aprovado para publicação na revista RVQ, 2021.

CONCLUSÃO:

A realização das atividades presenciais pós retorno se faz extremamente necessária para a realização da parte prática do projeto. Contudo, podemos concluir que atividades remotas poderão ser inseridas no decorrer do estágio de IC com vistas a melhorar a formação acadêmica do aluno.

AGRADECIMENTOS:

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1.Ahmad, A.; Sakr, W. A.; Rahman, K. M. W., *J. Exp. Clin. Med*. 2011, 3, 55-62.

2. Silva, W. A.; Silva, C. R. P.; Campos, V. R.; de Souza, M.C.B.V.; Ferreira, V. F.; Santos, Â. C. P. B.; Sathler, P. C.; Almeida, J. S.; Dias, F. R. R.; Cabral, L. M.; Azeredo, R. B. V.; Cunha, A. C., *Future Med. Chem*. 2018, 10(5), 527-540

.

Ciências Exatas e da Terra

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES E BIOSSENSORES ELETROQUÍMICOS PARA APLICAÇÕES EM DIVERSAS ÁREAS DA CIÊNCIA

Henrique V. P. Hollauer (IC), Grasielli Correa (PG), Eduardo A. Ponzio (PQ), Júlio César M. Silva (PQ)

Departamento de Físico-Química/ Instituto de Química/ Laboratório de Materiais da UFF (LaMUFF)

INTRODUÇÃO:

A pandemia causada pelo Sars-CoV-2 é a maior crise sanitária nos últimos 100 anos. No Brasil, a falta de testagem em massa em indivíduos assintomáticos ou com sintomas leves influenciou diretamente nas altas taxas de infecção [1]. Biossensores eletroquímicos vem recebendo muito destaque nos últimos anos para diagnóstico de doenças por serem flexíveis, não invasivos, biocompatíveis, leves, fáceis de serem produzidos e relativamente baratos [2]. Biossensores se baseiam na interação entre um analito e um transdutor, permitindo mediação dos sinais biológicos decorrentes da interação. A nanotecnologia, mais especificamente nanomateriais, por apresentar uma boa estabilidade, grande área de superfície por volume de material e propriedades e características física e químicas únicas vem tendo um grande destaque para o desenvolvimento de melhores sensores. Nanopartículas de ouro (AuNPs) é uma das mais utilizadas devido a sua baixa toxicidade e grande área superficial, a tornando propícia e muito relevante para o desenvolvimento de biossensores [3]. Compostos a base de carbono como nanodots, pontos quânticos e nanotubos também é um grande foco para aplicação em biossensores por apresentarem uma incomparável combinação de propriedades óticas, elétricas e mecânicas [4]. Os pontos quânticos possuem excelentes propriedades para uso em biossensores, como boa solubilidade em água, quimicamente inerte, baixa toxicidade, fácil funcionalização e fotoestabilidade [5]. Sobre os avanços e perspectivas de um imunossensor para o diagnóstico da COVID-19 os sensores tipo "*label-free*" (LF) apresentam uma vantagem sobre o "*sandwich-type*" (ST). Por mais que o último apresenta geralmente um melhor sinal e limite de detecção, para detecção de vírus a diferença de sinal entre os dois tipos não é muito significativo, e, pelo o LF apresentar um processo mais simples de produção é preferível em relação ao ST. Devido a impossibilidade de acessar o laboratório de pesquisa foi realizado apenas as etapas iniciais de síntese de nanopartículas de ouro e revisão de literatura em busca de materiais e métodos de preparação de biossensores.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas através da redução de íons de ouro presente no ácido tetracloroáurico utilizando-se o método de redução química por borohidreto de sódio. No

processo de síntese foram avaliados o efeito do volume do precursor no tamanho das nanopartículas de ouro (AuNPs). Foram usados três diferentes volumes de ácido tetracloroáurico, 22 µL, 55 µL e 70 µL, onde, em todos estes volumes, a concentração foi mantida a mesma. Foi realizado a análise UV-Vis das nanopartículas de ouro, e, por meio do pico da banda plasmão das AuNPs foi possível estimar o diâmetro aproximado das nanopartículas em suspensão utilizando a equação descrita na literatura [6]. Foi estimado então que as nanopartículas que partiram do volume de 22 µL tiveram diâmetro médio de 52 nm, as que partiram do volume de 55 µL tiveram diâmetro médio de 52 nm e as partidas do volume de 70 µL tiveram diâmetro médio de 57 nm. Com isso, observamos que os diferentes volumes de $HAuCl_4$ não influenciou nos tamanhos das nanopartículas obtidas, já que todas tiveram tamanhos muito similares.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho foi realizado uma pesquisa bibliográfica sobre o assunto de biossensores aplicados com pontos quânticos de carbono e nanopartículas de ouro para detectar a COVID-19 e o processo inicial de síntese das AuNPs. Devido a todas as características estudadas durante o projeto, pressupõem-se que as AuNPs juntamente aos pontos quânticos de carbono poderiam ser uma proposta viável para a produção de um imunossensor para a COVID-19. Adicionalmente, foi verificado que a diferença de volume de precursores de ouro na mesma concentração não acarretou em mudanças significativas no tamanho das partículas.

AGRADECIMENTOS:

Ao PIBIC UFF 2020/2021 pela bolsa concedida.

BIBLIOGRAFIA:

[1] MARSON, F. A. L. *Diagnostic Microbiology & infectious disease*, v. 98, n. 2. 2020.

[2] NEMČEKOVÁ, K.; LABUDA, J. *Materials Science & Engineering*, v. 120, 2021.

[3] RONKAINEN, N. J.; OKON, S. L. *Materials***,** v. 7, p. 4669-4709, 2014.

[4] EHTESABI, H. *Materials today chemistry,* v. 17, 2020.

[5] WU W.; HUANG J.; DING L.; LIN H.; YU S.; YUAN F.; LIANG B. *Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, A: Chemistry*, v. 405, 2021.

[7] HAISS, W.; THANH, N. T. K.; AVEYARD, J.; FERNIG, D. G. *Analytical Chemistry*, v. 79, No 11, 2007.

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)[a], Marcos M. Gouvêa (PG)[a], Frederico Silva Castelo-Branco (PQ)[b], Nubia Boechat (PQ)[b], Annibal D. Pereira Netto (PQ)[a], Flávia F. de C. Marques (PQ)[a]

[a] Departamento de Química Analítica / Instituto de Química / Lab. de Química Analítica Fundamental e Aplicada (LaQAFA)

[b] FioCruz, Instituto de Tecnologia em Fármacos, Farmanguinhos – Lab. de Síntese Fármacos - LASFAR, Manguinhos

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 por Cromatografia a Líquido por detecção 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^{-1} foi preparado diariamente pela diluição de solução estoque de hidrogeno fosfato dissódico (100 mmol L^{-1}) e ajuste de pH com solução de NaOH 1,0 mol L^{-1} ou hidrogeno fosfato dissódico 1,0 mol L^{-1}. Soluções estoque dos derivados 21A-C (1000 µg mL^{-1}), isatinas A-C (1000 µg mL^{-1}) e INH (1000 µg mL^{-1}) 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^{-1}, foram preparadas em tampão fosfato 10 mmol L^{-1} 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).

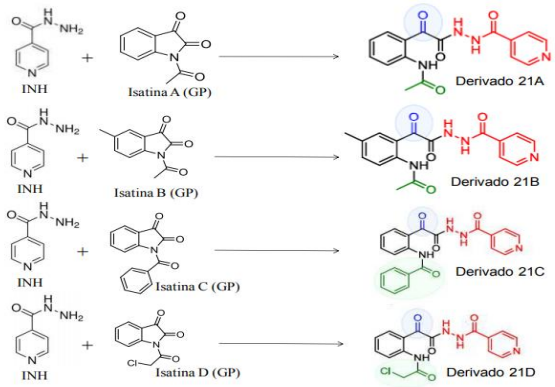


Figura 1: Novos derivados de INH sintetizados.

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 µL
Detecção	UV (230 nm – derivados 21A e 21B; 250 nm – INH e derivado 21C)

Temperatura	25°C

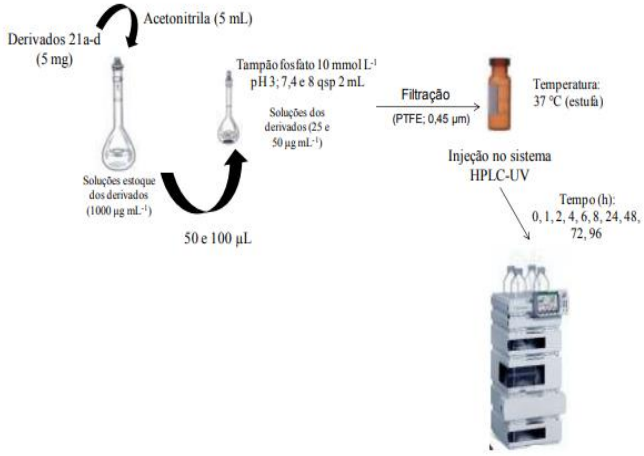


Figura 2: Esquema do estudo cinético de degradação dos derivados 21A-D

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 µg mL^{-1} ($1,3x10^{-4}$ mol L^{-1}) da concentração inicial de 50,00 µg mL^{-1} ($1,5x10^{-4}$ 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_o=50 µg mL^{-1}; $1,5x10^{-4}$ mol L^{-1}), após 96h, degradou 19,6 µg mL^{-1} ($1,4 x5x10^{-4}$ mol L^{-1}), o que corresponderia a aproximadamente $1,5x10^{-4}$ mol L^{-1} ou 20 µg mL^{-1} de INH liberada. No entanto, o derivado 21C degradou apenas 3,6 µg 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 estudas e a degradação foi constante.

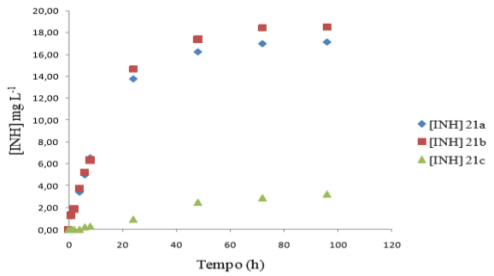


Figura 3: Formação de INH a partir dos derivados 21A, 21B e 21C (C_0 = 50,0 µg mL^{-1}) em pH 7,4.

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 antimicobacteriana 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.

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

BOX ENTROPY: UM NOVO MÉTODO PARA O CÁLCULO DA DIMENSÃO DE FRONTEIRAS FRACTAIS

ANDRÉ GUSSO (ORIENTADOR) E LEANDRO ESTEVÃO DE MELLO

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS/ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

INTRODUÇÃO:

A partir da segunda metade do século XX, com o advento dos computadores, começou-se a aumentar o número de trabalho acerca da Dinâmica não-linear e Caos. Entre os tópicos de maior destaque estavam figuras que possuem auto-similaridade nas diferentes escalas adotadas: os fractais. Outro tópico muito relevante eram as bacias de atração que consistem em um conjunto de todos os pontos iniciais, em um espaço de fase, que possuem trajetórias que culminam em um conjunto atrator. As bacias de atração estão presentes em vários fenômenos naturais e físicos e, recentemente, tem havido um esforço entre os pesquisadores em desenvolver métodos para se estimar sua complexidade. Uma importante contribuição [Daza16] foi o desenvolvimento do Método do Box Entropy (MBE) que possibilitou o cálculo da dimensão fractal da fronteira entre as bacias de atração. Porém, o método foi aplicado apenas em poucas bacias com fronteiras fractais geradas por um sistema dinâmico específico [Gusso19]. Portanto, faz-se necessário testá-lo, verificando suas vantagem e desvantagens em relação aos métodos já conhecidos, como por exemplo, o Método do Box Counting (MBC).

Portanto, o presente projeto visa fazer testes sistemáticos, aplicando o MBE em duas regiões separadas por uma fronteira composta por um fractal artificial.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Com o auxílio do software *Mathematica*, construiu-se duas regiões – uma preenchida somente com pixels pretos e a outra preenchida somente com pixels brancos - separadas por uma fronteira que era composta por um fractal artificial. As regiões representavam duas bacias de atração quaisquer e uma delas era preenchida pelos pixels da fronteira, usando-se um algoritmo de preenchimento do tipo FloodFill. O programa desenvolvido permitia o controle do grau de iteração (i) do fractal, da resolução da imagem em pixels e, se o fractal fosse constituído por segmentos de retas, da largura destes segmentos. A imagem, a seguir,

ilustra o fractal Floco de Neve de Koch gerado e preenchido internamente pelo algoritmo.

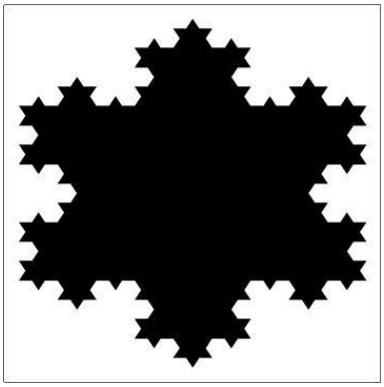


Figura 1: Floco de Neve de Koch para *i* = 3.

Para cada imagem gerada, obteve-se uma matriz de pixels 0s e 1s.

O MBE consiste na subdivisão da região contendo a imagem em caixas quadradas com lado ε, que contamos em número de pixels. Nos testes realizados, utilizaram-se caixas quadradas com dimensões 10x10, 20x20, 25x25 e assim sucessivamente até 1/4 do tamanho total da imagem. A Equação 1 representa a entropia de uma caixa.

$$s_i = p_{i,0}\, ln(\frac{1}{p_{i,0}}) + p_{j,1}\, ln(\frac{1}{p_{j,1}}) \qquad (1)$$

onde p_0 e p_1 denotam a fração de 0s e 1s dentro da i-sima caixa recobrindo a imagem gerada. Se temos *M* caixas recobrindo a figura, a entropia total da imagem é dada pela Equação 2.

$$S = \frac{1}{M}\sum_{I=1}^{M} s_i = \frac{1}{M}\sum_{I=1}^{M}\sum_{J=0}^{M} p_{i,j}\ln(\frac{1}{p_{i,j}}) \quad (2)$$

Ademais, em [Gusso19], observa-se a validade da seguinte relação para qualquer figura bidimensional contendo duas regiões (bacias de atração ou quaisquer outras duas regiões, fractais ou não).

$$\ln(S) = \alpha \ln(\epsilon) + C \qquad (3)$$

Nesta equação, α denota o Expoente de Incerteza entre duas regiões que formam a imagem. Este se relaciona coma dimensão da fronteira por $d = D - \alpha$, onde D denota a dimensão na qual a curva está imersa, que no caso, será sempre $D = 2$. As dimensões das fronteiras fractais foram obtidas mediante o ajuste dos pontos à melhor reta. A seguir, apresentam-se os resultados obtidos pelo MBE e pelo MBC para o Floco de Neve de Koch e para o Tapete de Sierpinski para a resolução de 1000x1000. Salienta-se que o erro presente nas tabelas é o erro do ajuste da melhor reta (erro dos Mínimos Quadrados).

Tabela 1: Resultado para o Floco de Neve de Koch ($d_t \approx 1.26$).

Iteração	MBE	MBC
7	1.25 ± 0.02	1.15 ± 0.03
8	1.25 ± 0.02	1.15 ± 0.03

Tabela 2: Resultado para o Tapete de Sierpinski ($d_t \approx 1.89$).

Iteração	MBE	MBC
6	1.83 ± 0.02	1.82 ± 0.03
7	1.86 ± 0.01	1.84 ± 0.02

CONCLUSÕES:

Com base nos resultados mostrados anteriormente e em outros obtidos para outros fractais que integravam a fronteira, viu-se que o MBE é um método muito promissor, conseguindo fazer estimativas bem acuradas da dimensão fractal. Inclusive, as estimativas do MBE, em geral, eram melhores do que as feitas pelo MBC. O novo método foi testado com êxito em fronteiras fractais compostas por segmentos de retas, em fronteiras fractais compostas por curvas e em bacias de atração fortemente misturadas, como é o caso da bacia de atração artificial Imagem de Ruído Branco.

Por fim, ressalta-se que, durante os testes envolvendo o fractal Triângulo de Sierpinski, percebeu-se que o MBE possui dificuldades em estimar a dimensão da fronteira composta de fractais que possuem muitos segmentos oblíquos. Notou-se, porém, que se estes segmentos oblíquos estiverem em direções diferentes, o erro na estimativa da dimensão fractais reduz consideravelmente, conforme se observou nos testes envolvendo o Floco de Neve de Koch e na Curva de Koch. Salienta-se, porém, que novos estudos estão em vista, a fim de explorar mais profundamente este método tão promissor.

REFERÊNCIAS:

[Daza16] A. Daza, A, Wagemakers, B. Georgeot, D. Guéry-Odelin, M. A. F. Sanjuán, *Basin entropy: a new tool to analyse uncertainty in dynamical systems*, Scientific Report 6, 31416 (2016).

[Gusso19] A. Gusso, Ricardo L. Viana, Amanda C. Matheias, Iberê L. Caldas, *Nonlinear dynamics and caos in micro/nanoelectromechanical bean resonators actuated by two-sided electrodes*, Chaos, Solitons and Fractals 122, 6 – 16 (2019)

Ciências Exatas e da Terra

SÍNTESE DE HÍBRIDOS FOSFONATOS NAFTOTRIAZOLILOXOQUINOLÍNICOS POTENCIAIS ANTITUMORAIS

Claudio S. Viana Jr, Amanda P. da Costa, Maria Cecília B. V. de Souza

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

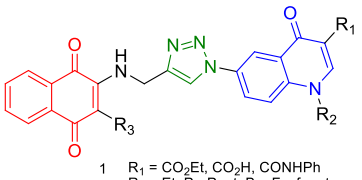
INTRODUÇÃO:

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, tal como a possibilidade das células-alvo desenvolverem resistência aos fármacos empregados na terapêutica do câncer.[1] A busca por novos agentes anticâncer se faz necessária na medida em 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,[2] os 1,2,3-triazóis[3] e as 4-quinolonas.[4,5]

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 em substâncias bioativas. 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.[6]

Há exemplos de híbridos que apresentaram atividade antitumoral significativa e que contém as unidades estruturais supracitadas em destaque.[7-10]

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



1 R_1 = CO_2Et, CO_2H, CONHPh
R_2 = Et, Pr, Pent, Bn, Fosfonato
R_3 = H, Cl

Figura 1: Estrutura geral das novas substâncias híbridas 1 de 1,4-naftoquinonas, 1,2,3-triazóis e 4-quinolonas propostas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Em trabalhos prévios a 4-quinolona **5** foi obtida por metodologia conhecida e empregada correntemente em nosso grupo de pesquisas, envolvendo a ciclização térmica do anilinoacrilato **4**. Em seguida, essa quinolona foi *N*-alquilada para obtenção dos intermediários **6**.

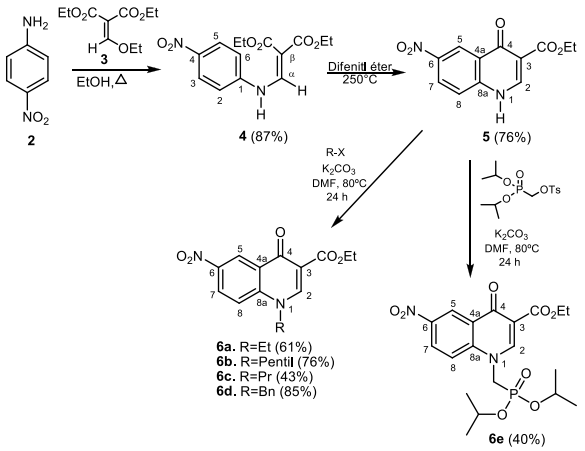


Figura 2: Esquema reacional para síntese dos intermediários **6a-e**.

Os intermediários **6** foram submetidos à reação de redução química do grupo nitro levando a obtenção dos derivados aminoquinolônicos **7** que foram então submetidos a reação de diazotação, seguindo-se do tratamento com azida de sódio para a obtenção dos derivados azidoquinolônicos **8**, derivados com grande importância sintética uma vez que atuam com intermediários chave para o planejamento de novos híbridos.

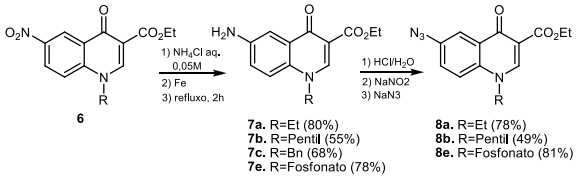


Figura 3: Esquema reacional para síntese das azidoquinolonas **8**.

Os híbridos **1a** e **1b** foram sintetizados utilizando-se um procedimento *one pot* desenvolvido por nosso grupo neste projeto. Dessa forma, a 1,4-naftoquinona **9** foi reagida com propargilamina, para obtenção do intermediário **10**, que foi então submetido a reação de clicloadição 1,3 dipolar catalisada por Cu(I) – *"click chemistry"* – com as azidoquinolonas **8**.

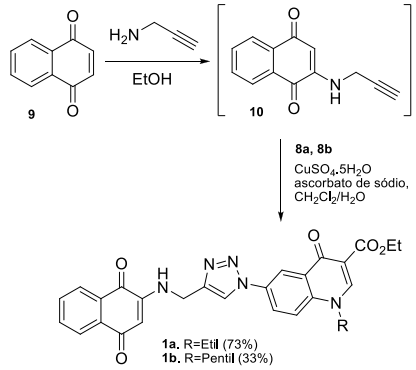


Figura 4: Esquema reacional para síntese das novas substâncias híbridas **1a** e **1b**.

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

CONCLUSÕES:

A metodologia usada para a obtenção dos híbridos **1a** e **1b** foi eficiente, obtendo-se os produtos desejados satisfatoriamente, sendo necessário otimizar as condições reacionais para que se possa obter **1b** em maior

rendimento e então aplicar esta metodologia otimizada à síntese dos demais híbridos alvo.

Uma vez que toda a série de substâncias seja sintetizada, os híbridos serão enviados para avaliação de sua atividade anticâncer, pelo 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-UFF-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.

Agradecimentos aos pesquisadores Fernanda da Costa Santos Boechat, Leticia V. Faro e Pedro Netto Batalha pelas contribuições ao trabalho nas reuniões de grupo.

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. Coulidiati, 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.

Ciências Exatas e da Terra

ACELERAÇÃO DE EXPERIMENTOS CIENTÍFICOS EM PYTHON USANDO DADOS DE PROVENIÊNCIA

João Pedro López da Cruz, Clayton Escouper das Chagas, Vanessa Braganholo

Departamento de Ciência da Computação / Instituto de Computação

INTRODUÇÃO:

Experimentos científicos realizados através de simulações computacionais são executados muitas vezes durante seu ciclo de vida. Nestas execuções, geralmente as entradas são modificadas para a verificação do impacto de tais alterações nos resultados.

Apesar disso, grande parte do experimento permanece inalterada, permitindo a utilização de mecanismos de cache para acelerá-lo. Neste contexto, surge o IntPy, um mecanismo de cache para experimentos escritos em Python.

É notável, entretanto, que muitos cientistas se utilizam de softwares capazes de capturar dados de proveniência. Diante disso, notou-se ser vantajoso permitir que o IntPy fosse capaz de utilizar dados de proveniência já coletados por outro software para atualizar seu cache. Neste projeto, realizamos a integração do IntPy com o noWorkflow [Murta et al. 2014; Pimentel et al. 2017], um software que captura a proveniência de scripts Python.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Durante a primeira fase do projeto, um amplo estudo foi realizado para a compreensão da base de proveniência do noWorkflow e como ela era armazenada. Em seguida, foi modelada a migração dos dados do noWorkflow para o cache do IntPy.

Após estes passos, desenvolvemos um script capaz de realizar a migração dos dados de proveniência do noWorkflow para o cache do IntPy. Para que este seja utilizado, é necessário que o usuário, antes de executar seu experimento com o noWorkflow, marque as funções determinísticas que gostaria que fossem migradas para o IntPy. A marcação deve ser feita conforme o exemplo abaixo:

```
def soma(a, b):
"""@deterministic"""
reutrn a + b
```

Após a implementação desta funcionalidade, foram realizados testes de desempenho no IntPy. Os resultados não foram satisfatórios, uma vez que, em diversos casos, a execução de um experimento utilizando o IntPy demorava

mais que a execução do experimento sem utilizar cache.

Tendo em vista que o desempenho de um mecanismo de cache é fundamental, concluiu-se que corrigir esse problema deveria ser a próxima etapa do desenvolvimento do IntPy.

O primeiro passo para solucionar o problema foi elaborar um backlog completo com as atividades que necessitavam ser realizadas. Apesar do backlog inteiro claramente não poder ser concluído no período deste projeto de iniciação científica, optou-se por iniciar o desenvolvimento das atividades mais prioritárias. Os três primeiros objetivos eram os seguintes:

1. Redesenho da arquitetura de persistência do IntPy e respectiva implementação;
2. Separação da execução nativa do experimento da infraestrutura de dados;
3. Implementação do grafo de dependência das funções para resolver limitações da busca em profundidade.

A fim de atingir o primeiro objetivo, o modo de acesso do IntPy a seu banco de dados foi reestruturado. Toda a comunicação passou a ser feita através de uma classe. Além disso, buscou-se minimizar o número de conexões durante a execução do experimento, o que era um gargalo de performance na versão anterior do IntPy.

Outra contribuição foi a mudança no modo como os dados eram inseridos no cache. Ao invés de inserir um dado no cache logo quando esse era obtido, o que atrasava a execução do experimento, passou-se a armazená-los em um dicionário e, somente ao final da execução do experimento, fazer a inserção no banco de dados, reduzindo a quantidade de acessos diretos ao banco.

Por fim, foram implementadas 7 novas versões do software, cada uma com estratégias diferentes para fazer a manipulação e recuperação dos dados do cache durante a execução do experimento, a fim de poder determinar qual abordagem possui melhor desempenho (ainda em avaliação).

O modo de armazenamento de dados do IntPy também foi revisto. Na versão original, era utilizada uma combinação de banco de dados com sistema de arquivos. Para efeito de comparação foram desenvolvidas duas novas versões: uma utilizando apenas o sistema de arquivos e outra utilizando apenas o banco de dados.

O segundo objetivo visava acelerar a execução do IntPy através do uso de técnicas de multiprocessamento. Muitas tentativas foram feitas nesse sentido, contudo, nenhuma das implementações foi capaz de beneficiar o IntPy, até o momento. Uma última implementação, ainda sendo testada, utiliza chamadas de sistema para criação de processos no sistema operacional.

Por fim, para alcançar o terceiro objetivo do backlog fez-se necessária a implementação do grafo de dependência das funções. O objetivo era resolver um bug encontrado na execução do IntPy, o qual impedia que o IntPy detectasse algumas mudanças no experimento do usuário. A implementação foi realizada utilizando árvores abstratas sintáticas (ASTs). Cada script do

usuário é transformado em uma AST que, em seguida, é percorrida, extraindo-se as informações necessárias para que o grafo seja criado.

CONCLUSÕES:

Durante a primeira fase do projeto foram desenvolvidos scripts para permitir a migração de dados da base de proveniência do noWorkflow para o cache do IntPy. Contudo, verificou-se a necessidade de alterar alguns aspectos da implementação do IntPy visando melhorar sua performance. Os três primeiros objetivos prioritários já foram implementados e atualmente estão sendo avaliados.

.

Ciências Exatas e da Terra
Modelos para dados de área com coeficientes variando espacialmente
Aluno: Dayana Gimenes da Silva Ribeiro
Aluno colaborador: Ricardo Junqueira de Souza
Orientador: Jony Arrais Pinto Junior
Departamento de Estatística

INTRODUÇÃO:

Em um contexto de dados espaciais, dados de área são aqueles que representam quantidades agregadas de uma variável de interesse dentro de sub-regiões de uma região de estudo. A análise espacial deste tipo de dado usualmente tem como objetivo principal identificar a influência da organização espacial das sub-regiões no fenômeno observado.

Isto nos leva a um questionamento muito comum: “Existe alguma estrutura espacial entre as sub-regiões?” Este fenômeno é denominado autocorrelação espacial e é definido como a tendência de que sub-regiões mais próximas entre si apresentem comportamentos similares. Sua existência implica que as observações deste tipo de dado não são independentes, o que quebra uma das suposições básicas dos modelos estatísticos usuais.

Uma abordagem popular para lidar com este tipo de cenário é a utilização de modelos hierárquicos com distribuições *a priori* do tipo condicionais autorregressivas para os efeitos espaciais. Durante a iniciação científica foram exploradas diversas destas distribuições, eventualmente sendo feita a opção de utilizar a proposta por Besag *et al.* (199) que define o modelo conhecido como CAR Intrínseco.

Entretanto, existem cenários com alta heterogeneidade espacial que os modelos clássicos não são capazes de capturar os efeitos da estrutura espacial com apenas um conjunto de efeitos espaciais. Uma alternativa para este cenário é a utilização de modelos com coeficientes variando no espaço. Esta classe de modelos trata um coeficiente associado a uma covariável como um efeito aleatório de modo que a covariável explique a heterogeneidade espacial.

O estudo aplicado desenvolvido durante a iniciação científica utilizou dados dos casos de COVID-19 nos municípios do Rio de Janeiro para ilustrar a utilização desta classe de modelos, utilizando como covariáveis as dimensões do Índice de Vulnerabilidade Social. Foram realizadas comparações entre modelos, considerando modelos com coeficientes fixos e outros com coeficientes variando no espaço. Como será visto a seguir, a utilização de modelos com coeficientes variando no espaço

geravam um ganho na qualidade de ajuste dos mesmos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O estudo aplicado utilizou o número de casos confirmados da COVID-19 nos municípios do Rio de Janeiro no período entre março de 2020 até janeiro de 2021. Neste período foram contabilizados 523.414 casos no Estado, sendo o município do Rio de Janeiro aquele que registrou o maior número destes: 187.281, ou seja, 35,78% de todos os casos confirmados. A distribuição espacial dos casos pode ser vista a seguir na Figura 1.

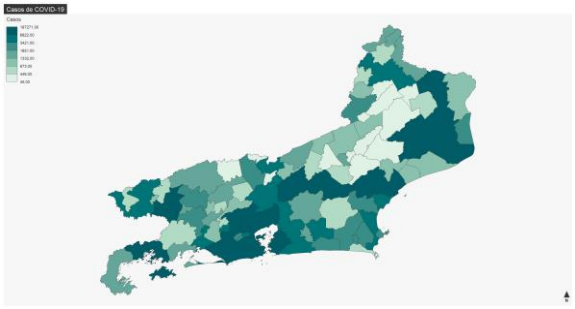


Figura 1: Casos de COVID-19 nos municípios do Rio de Janeiro.

Como covariáveis para o modelo foram utilizadas as três dimensões que compõem o Índice de Vulnerabilidade Social: Renda, Capital Humano e Infraestrutura. Estas dimensões são compostas por indicadores calculados a partir do Censo Demográfico e permitem compor um cenário completo sobre os possíveis fatores que influenciam no número de casos. A interpretação destes indicadores é feita da seguinte forma: o indicador varia de 0 a 1, com valores mais próximos de 1 sugerindo maior vulnerabilidade.

Usualmente variáveis sociodemográficas apresentam maior heterogeneidade espacial de modo que beneficiem a estratégia de modelagem com coeficientes variando espacialmente.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as distribuições espaciais das três dimensões do IVS.

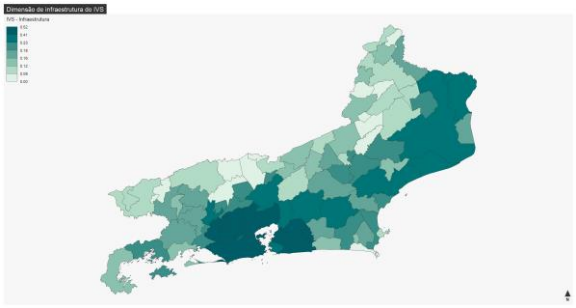


Figura 2: Dimensão de Infraestrutura.

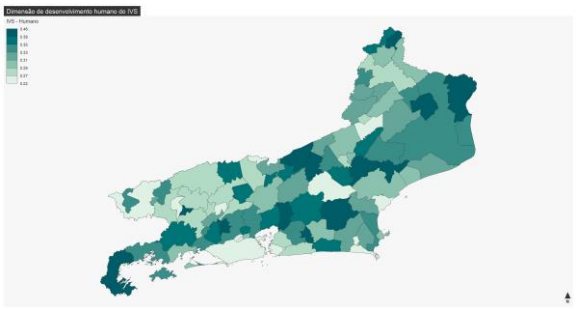


Figura 3: Dimensão de Capital Humano.

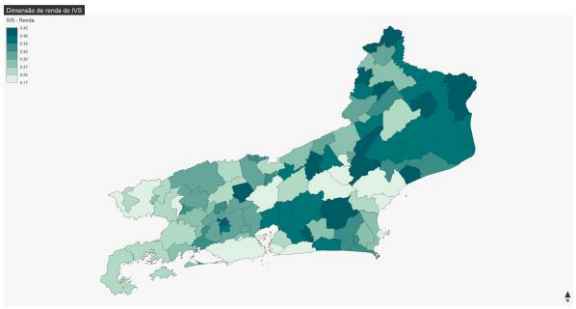


Figura 4: Dimensão de Renda.

Nota-se que cada uma das dimensões possui distribuições espaciais distintas entre si. Desta forma, seria possível capturar mais da heterogeneidade espacial a partir do uso de coeficientes variando no espaço.

A comparação de modelos inicial consistiu no uso de dois modelos: um em que as covariáveis eram associadas a efeitos fixos e outro em que cada uma das covariáveis era associada a um conjunto de coeficientes variando no espaço. Estes resultados foram comparados a partir de medidas de qualidade de ajuste que indicaram que o modelo com coeficientes variando no espaço se adequava melhor aos dados do que o modelo com efeitos fixos.

Entretanto, a avaliação dos coeficientes estimados para as dimensões de Renda e Capital Humano mostrou que as estimativas a nível espacial eram bastante similares entre si e que apenas a dimensão de Infraestrutura apresentava maior variabilidade. Desta forma, não havia sentido em utilizar coeficientes variando no espaço para todas as dimensões. Com isso, o modelo final foi ajustado em que apenas os coeficientes associados a dimensão de infraestrutura variavam espacialmente.

Os resultados do modelo final indicam que municípios com maiores vulnerabilidades de renda e capital humano são aqueles que apresentam menor quantidade de casos. Entretanto, este resultado pode refletir a capacidade de testagem entre os diferentes municípios. Por fim, os efeitos espaciais também foram comparados, como apresentado na Figura 5.

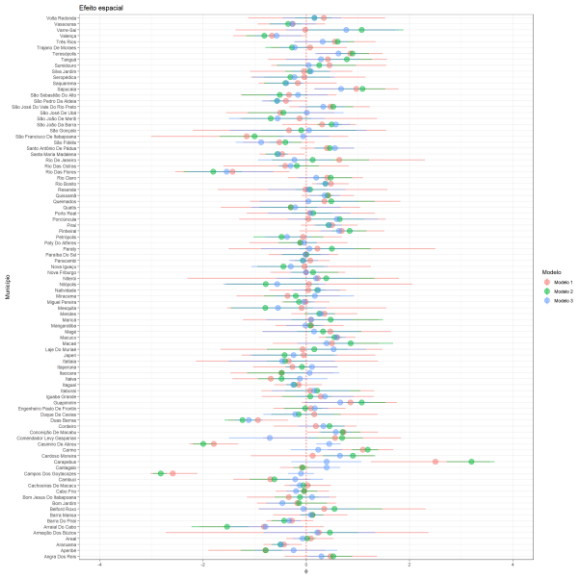


Figura 5: Efeitos espaciais estimados.

Nota-se que os três modelos estimaram os efeitos espaciais de forma similar, porém o modelo 3 o fez de forma mais suavizada. O modelo 1 utilizava apenas efeitos fixos, de modo que seus efeitos espaciais foram os que apresentaram maior heterogeneidade entre os três modelos ajustados.

CONCLUSÕES:

O trabalho desenvolvido durante a iniciação científica permitiu explorar todo o processo de modelagem de dados espaciais, desde modelos mais simples com coeficientes fixos a modelos mais complexos com coeficientes variando no espaço.

A realização do estudo aplicado envolvendo comparação de modelos permitiu verificar que a classe de modelos com coeficientes variando no espaço beneficia a qualidade de ajuste, ainda que seja necessário avaliar quais covariáveis devem ter este tipo de comportamento e quais devem ter apenas um efeito fixo.

Grande área do conhecimento Ciências Exatas de da Terra

TÍTULO DO PROJETO CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA ACETATO DE CELULOSE/ABS E AVALIAÇÃO DE COMPÓSITO ACETATO DE CELULOSE/ABS/GRAFITE COMO MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS ELETROQUÍMICOS

Autores Henrique Cardoso dos Santos, Felipe Silva Semaan

Departamento/Unidade/Laboratório Departamento de Química Analítica, Laboratório Peter Sorensen de Química Analítica

INTRODUÇÃO:

Os compósitos baseados em carbono são fases condutivas obtidas pela dispersão de componentes condutores em fases isolantes, por diferentes procedimentos. Nesse contexto, as principais fases carbonáceas utilizadas (como grafite, preto carbono, grafeno, nanotubos de carbono e pontos quânticos) podem alterar ou mesmo degradar as propriedades encontradas para as fases isolantes utilizadas. Com o objetivo de superar tais desvantagens e a acoplar possibilidades de uso para alguns polímeros termoplásticos comuns, como o acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), o ácido poli-láctico (PLA) e o poli modificado glicol (tereftalato de etileno) (PETG), o desenvolvimento de filamentos à base de carbono para impressão 3D por modelagem de deposição por fusão (FDM) significa uma estratégia promissora para prototipagem de sensores. Tendo em vista o desenvolvimento de eletrodos compositos e a fabricação de filamentos condutores que alimentam impressoras 3D com viés sustentável e biodegradavel, o uso de compostos celulósicos é promissor porque dá tais características ao material. O acetato de celulose (CA) é um dos derivados de celulose mais valiosos, derivado da reação da celulose com anidrido acético no meio do ácido sulfúrico. Devido à sua excelente atividade mecânica e alta atividade superficial, funciona bem como material de membrana, além de ser barato, fácil de fabricar, não tóxico e renovável. Nesse meio, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o uso do acetato de celulose como modificador para o eletrodo ABS/Gr, visando o uso de fontes renováveis na fabricação de filamentos sustentáveis para a construção direta de sensores por impressão 3D.

RESULTADOS E DISCUSSÕES: Os espectros de espécies puras mostram bandas características de seus respectivos grupos funcionais. No caso do ABS, uma banda de baixa intensidade a 2237 cm-1 referindo-se ao grupo de nitrilo na cadeia do polímero, além das bandas entre 1602 cm-1 e 1259 cm-1, referindo-se à deformação axial do anel aromático CC, e entre 900 cm-1 e 675 cm-1 referentes a deformações axiais de CH também em um anel aromático. No caso do acetato de celulose, observou-se uma banda a 1735 cm-1 de um estiramento na ligação éster C=O, a 1216 cm-1 para o trecho da ligação acetato CCO, e 1032 cm-1 para compostos acetilados CO. Além disso, bandas entre 1432 e 1367 cm-1,

referindo-se à deformação simétrica e assimétrica de CH2, respectivamente, e 3480 cm-1, referindo-se ao alongamento da ligação O-H, reduzida por acetilação de celulose. As misturas têm as mesmas bandas, sem evidência de reação química entre os componentes. Observa-se um desaparecimento gradual das bandas relacionadas ao nitrilo e aos laços no anel aromático, enquanto as bandas relacionadas aos grupos acetilados aumentam, à medida que a proporção de acetato de celulose na mistura aumenta. Por outro lado, ao avaliar a banda de absorção de carbonil e a banda de absorção de grupo de acetato é observada de 1735 cm-1 para 1709 cm-1 e de 1215 cm-1 para 1221 cm-1, respectivamente. Tais deslocamentos podem representar a incompatibilidade entre os polímeros devido a interações específicas neste grupo funcional. Espera-se que essa incorporação de grupo funcional acetilado melhore o desempenho dos sensores feitos com essas misturas. O ABS tem dois estágios de decomposição; a primeira e principal perda de 87,5%, entre 349 °C e 506 °C, pode estar relacionada à decomposição do domínio butadieno e estireno da cadeia, mais vulnerável à degradação térmica. Enquanto o segundo, 9,6%, entre 506 ° C e 689 °C pode estar relacionado à carbonização do resto da cadeia de polímeros. O acetato de celulose, por sua vez, possui três estágios de decomposição: (1) o primeiro, de cerca de 6,5%, da temperatura ambiente a 68,2 °C sugere volatilização de resíduos na cadeia ou de água residual adsorvida; (2) A segunda etapa, que representa a maior perda de massa, de 81,0%, entre 296 °C e 420 °C refere-se à decomposição da cadeia principal de acetato de celulose com perda de grupos de acetilal que podem preceder a volatilização do ácido acético, que pode catalisar a decomposição do AC; (3) A terceira e última etapa, de 10,5%, entre 470 °C e 630 °C refere-se à carbonização dos produtos em cinzas. As misturas possuem perfis de decomposição térmica intermediários entre os componentes puros, com a superposição de perdas de massa em consonância com o comportamento esperado para misturas físicas. Observa-se que a presença de acetato de celulose diminui a estabilidade térmica do ABS, fato que deve ser tratado com cuidado em perspectivas futuras de inserção desse biopolímero em misturas para a fabricação de filamentos para impressão 3D, uma vez que o liquidificador a 25 % w/w de acetato de celulose no ABS altera significativamente o perfil de decomposição térmica. Embora tais eventos de decomposição térmica apareçam em curvas TG em temperaturas mais altas do que as praticadas em regimes de impressão 3D usando filamento ABS (entre 220 °C e 240 °C), deve-se considerar que os testes foram realizados em um sistema controlado, com um fluxo de gás inerte (N2) a uma taxa de aquecimento de 20 °C min-1. Levando-se em conta que, no processo de impressão, os filamentos são submetidos a um regime de extrusão, no qual as tensões de tesoura são aplicadas concomitantemente com o aumento da temperatura, tais processos de degradação podem ocorrer para ser acelerados e ocorrer sobre o uso de uma impressora 3D, o que justifica o uso da análise termogravimétrica em tal avaliação extrapolada. Pela avaliação térmica das misturas, o eletrodo ABS/G/AC2

deve apresentar um perfil mais próximo do ABS/G, comparado ao ABS/G/AC3, e como o ganho em termos eletroativos não foi significativo em relação a ambos, se optar por usar a proporção do eletrodo ABS/G/AC2 (mistura de 10% m/m de AC em aplicações futuras) em aplicações futuras, levando em conta o uso na fabricação de filamentos para impressão 3D. Sobre os dados AFM, a rugosidade foi calculada utilizando-se a raiz quadrada média (RSM) dos desvios do perfil de altura da linha média para cada imagem AFM medida, em um total de três imagens para cada eletrodo de superfície do eletrodo. Para o eletrodo ABS/G foi (0,409 ± 0,009) μm; para ABS/G/AC1 foi (0,065 ± 0,007) μm; para ABS/G /AC2 foi (0,059 ± 0,004) μm, e finalmente para ABS/G/AC3 foi (0,052 ± 0,006) μm. Observa-se que a rugosidade diminui significativamente ao comparar o eletrodo de ABS e grafite com os outros, caindo mais suavemente entre os eletrodos feitos com as misturas. Em relação às relações Randles-Sevcik, há uma melhora no perfil voltammétrico para os eletrodos preparados com as misturas, em comparação com o eletrodo ABS/grafite foi: A relação linear observada entre as correntes de pico anodica e catódica da equação mencionada em todos os casos mostra que o processo redox é regido pela difusão. Além disso, a proximidade entre as encostas das linhas retas (no módulo) sugere que a oxidação e redução da cinética são bastante ajustadas, e o aumento dessas encostas com a proporção de acetato na mistura pode indicar a ação dos grupos oxigenados disponíveis na superfície do eletrodo, provenientes do acetato de celulose, na sensibilidade da relação entre a corrente máxima e a velocidade de varredura. Com os resultados obtidos para ΔEp (a diferença entre os potenciais de pico anorídico e catódico) na determinação da área eletroativa, aplicando o método Nicholson foi possível avaliar a constante de taxa de transferência de elétrons heterogênea (k°) para os eletrodos testados. Observa-se que com o aumento da quantidade de acetato de celulose na mistura, os voltamogramas apresentam uma diminuição no ΔEp, que pode mostrar uma ação eletrocatalílica, uma vez que essa diminuição está relacionada à diminuição da energia de ativação do processo de oxi-redução na superfície do eletrodo, algo que pode estar ligado à presença de grupos acetato e hidroxílico ao longo da cadeia de acetatos de celulose. Observa-se que a área eletroativa aumenta com a proporção de acetato de celulose na mistura, como no caso do k°, porém, a rugosidade não segue essa tendência possivelmente devido ao processo de gelação do acetato de celulose na acetona. Pode-se inferir a partir desses resultados que o aumento da quantidade/disponibilidade de locais ativos na superfície dos eletrodos, demonstrado pelo aumento da área eletroativa, deve-se ao aumento da disponibilidade de grupos oxigenados na superfície dos eletrodos, e não devido à rugosidade, que no caso diminuiu pela ação de gelagem que tornou a superfície do eletrodo mais suave e plana.

CONCLUSÕES: O projeto forneceu os resultados relacionados à obtenção de misturas ABS com acetato de celulose, por conta de futuras inserções de biopolímeros na matriz

utilizada na impressão 3D, e seu uso como modificador para o eletrodo ABS/grafite 65% w/w. Foi possível verificar que houve interação (mas não reação) entre ABS e acetato de celulose através das diferenças nas bandas infravermelhas, e também que a presença de acetato de celulose diminui a estabilidade térmica do ABS, segundo a análise térmica. Também foi possível verificar o aumento da área eletroativa e k° para os eletrodos formados de acordo com a adição de acetato ao ABS, e que a rugosidade não é um fator diferencial para o ganho da eletroatividade, segundo as análises da AFM e cálculos voltamétricos, mas sim a adição de grupos oxigenados/acetilados nos compósitos.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem à Proppi-UFF, CNPq, faperj e CAPES por todo suporte dado ao longo da construção de nossas linhas de Pesquisa.

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

TÍTULO DO PROJETO: ESTUDO POR MODELAGEM MOLECULAR DE INIBIDORES DE INCRUSTRAÇÕES COM APLICAÇÃO POTENCIAL NO SETOR DE ÓLEO E GÁS

Autores: Celso Gomes Dias Junior (IC), Gloria Castañeda (PG), Leonardo Costa (PQ) e Luciano T. Costa (PQ)

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Físico-Química/Instituto de Química//Molecular Modeling and Computer Simulation Group (MolMod-CS)

INTRODUÇÃO:

Dados recentes mostram que o Brasil produz acima de 3 milhões de barris de petróleo por dia. Para uma extração mais eficiente de petróleo, após exaustão da pressão interna do reservatório, empregam-se métodos de recuperação secundários e terciários. A injeção de água do mar sob alta pressão é um dos principais métodos de recuperação secundária de óleo em campos marinhos, por ser módico e já ter disponibilidade do fluido injetor. Porém, tem vida útil reduzida, pois há formação de sólidos de baixa solubilidade (incrustações) ao longo de praticamente toda a linha de produção que escoa o petróleo do reservatório subterrâneo até a superfície. A formação de depósitos nas paredes dos equipamentos, resulta em problemas técnico-econômicos que geram altos gastos e baixa produção de petróleo. Conforme extraí-se o óleo do reservatório, a camada incrustante dos dutos aumenta até que este fique completamente ocluído, o que traz prejuízos, não somente para desobstruir ou trocar o duto, mas também pela estagnação da produção. Afim de evitar o surgimento de incrustações, utilizam-se na indústria petrolífera inibidores de incrustação, adicinando-os à água de injeção, que interagem com os cátions formadores de incrustações, impossibilitando-os de formar sais pouco solúveis, aumentando a vida útil do poço extrator. Os inibidores de incrustação mais utilizados são compostos sintéticos que possuem como grupamentos complexantes fosforilas, carbonilas e sulfonas. Trabalhos experimentais para desenvolvimento de novos inibidores de incrustação são custosos e muitas das vezes baseados química e empiricamente em com compostos já existentes. Em relação a isso, a química computacional e os métodos de simulação se mostram como uma ferramenta eficiente para o desenvolvimento de novos compostos inibidores de incrustação sem geração de resíduos, sem altos custos, podendo-se testar uma maior gama de compostos em menos tempo. Um dos aspectos fundamentais que precisa ser estudado é relacionado à constituição química das moléculas inibidoras de incrustação. Em trabalhos anteriores viu-se que os grupamentos funcionais carbonila e fosforila são os melhores blocos constituintes de uma molécula inibidora de incrustação. Todavia, realizou-se esse trabalho somente para ligantes monodentados.

Para tal sistema estudado, fez-se cálculos ao nível de teoria DFT com funcional híbrido e meta

GGA com correção de dispersão de Grimme, com as seguintes funções base: def2-SVP, def2-TZVP e def2-QZVP, além de funções base de Pople, 6-31+G(d,p), já usada em trabalhos anteriores[1]. Todos os cálculos foram realizados no programa Orca 4.2.1, com uso de scripts "*home made*".

Otimizaram-se os resultados no estado de menor energia, depois confirmados por cálculos de frequências, todas positivas.

As estruturas foram desenhadas no programa Avogrado, bem como algumas análises.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

No presente resumo, descreveu-se as atividades preliminares de planejamento e execução do cronograma original do projeto. Estas incluem a validação da metodologia para o cálculo das energias de ligação e interação metal-ligante e dos respectivos complexos planejados. Usou-se como referência o complexo hexaaquo de cálcio (II) variando método e função base para a obtenção de parâmetros geométricos e propriedades elétricas.

A partir dos resultados obtidos e expostos na Tabela 1, observou-se forte dependência do método e da função base para a distância Ca-O, polarizabilidade e carga parcial sobre o íon de cálcio. Não obstante, tais parâmetros estão correlacionados e são importantes para a correta descrição do hexaaquo complexo, bem como dos complexos substituídos com ligantes orgânicos. Os resultados apontaram para uma expansão da validação com outros funcionais de características um pouco diferentes, como WB97X-D3BJ. Estes resultados estão em processamento e sendo analisados.

Tabela 1. Energia eletrônica total da geometria otimizada nos respectivos níveis de teoria (B3LYP[2-3], WB97X-D3[4]) e propriedades geométricas e carga parcial de Mulliken sobre o íon de Cálcio 2+ no complexo.

Methods/parametes	Ca-O (Å)	O-Ca-O (°)	Isotropic Polarizability	Ca charge (e)	O charge (e)	E_0 (a.u)
B3LYP/6-31+(d,p)	2,45	90,00	48,00	1,42	-0,74	-1135,56
B3LYP/def2-SVP	2,38	90,00	44,58	0,78	-0,27	-1135,16
B3LYP/def2-TZVP	2,40	90,00	51,00	1,60	-0,71	-1135,79
B3LYP/def2-QZVP	2,39	90,00	57,16	1,32	-0,44	-1135,86
WB97X-D3/6-31+(d,p)	2,43	90,00	46,13	1,41	-0,76	-1135,72
WB97X-D3/def2-SVP	2,37	90,00	42,43	0,83	-0,29	-1135,32
WB97X-D3/def2-TZVP	2,39	90,00	49,08	1,58	-0,74	-1135,95
WB97X-D3/def2-QZVP	2,38	90,00	55,32	1,29	-0,49	-1136,01

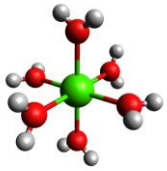


Figura 1. Geometria do hexaaquo complexo de cálcio II ($[Ca(H_2O)_6]$), otimizada no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP.

Um trabalho importante que tem servido de referência para a validação da distância da ligação Ca-O é uma caracterização experimental do ambiente dos íons cálcio em soluções aquosas [Hewish et al. 1982][5], que revela estar na faixa de 2,39-2,41 Å.

CONCLUSÕES:

Conforme resultados mostrados na Tabela 1, observa-se que os métodos B3LYP e WB97X-D3 com a função base def2-TZVP reproduziram bem a estrutura, ainda que isolado, em vácuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] COSTA, L. M. D. et al, *J Mol Model* 17 (2011) 243 – 249.

[2] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648-5652.

[3] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.

[4] You-Sheng Li, Guan de Li, Shan-Ping Mao, Jeng-Da Chai, J. Chem. Theory Comput. 9 (1), 2013, 263–272.

[5] N. A. Hewish, G. W. Neilson, J. E. Enderby. Nature, 297 (13), 138 (1982).

AGRADECIMENTOS:

.

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

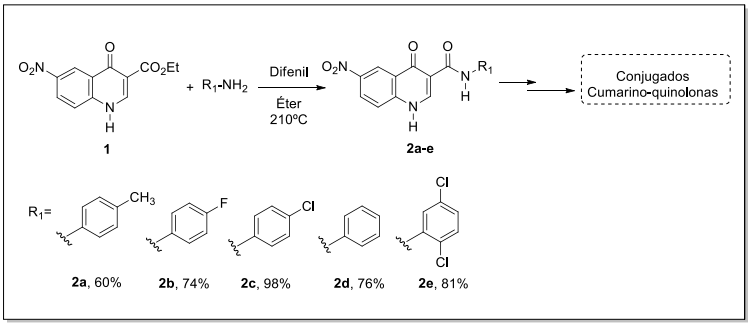
Departamento de Química Orgânica / Instituto de Química / Laboratório de Nucleosídeos, Heterociclos e Carboidratos - LNHC

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 cumarino-quinolonas.

As substâncias dos tipos **1** e **2** tiveram suas estruturas confirmadas pelos seus espectros na região do IV e por RMN de ^{1}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.

---

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.; 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.

Ciências Exatas e da Terra

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

Júlia D. A. Monteiro (IC), Rita H. S. Silva (IC), Mariana de Paula Baptista (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.[1] 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.[1-4] O uso de dispositivos de fotossíntese artificial, os quais mimetizam o processo natural, a partir da conversão da água em hidrogênio a partir de a absorção da luz solar e direcionamento deste energia em sítios catalíticos específicos, tem se mostrado uma alternativa promissora.[5-6] 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_2 e O_2, respectivamente) ocorrem através de processos multieletrônicos. A proposta deste trabalho envolveu a síntese 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).

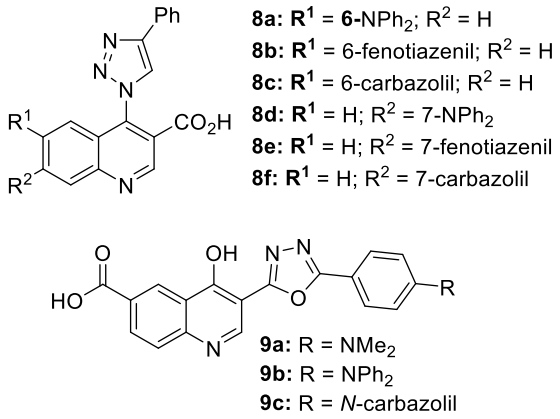
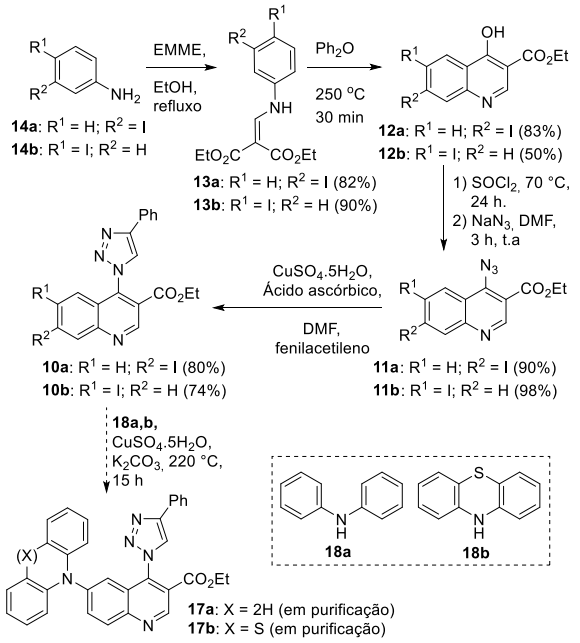


Figura 1. Estruturas **8a-f e 9a-c** propostas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

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

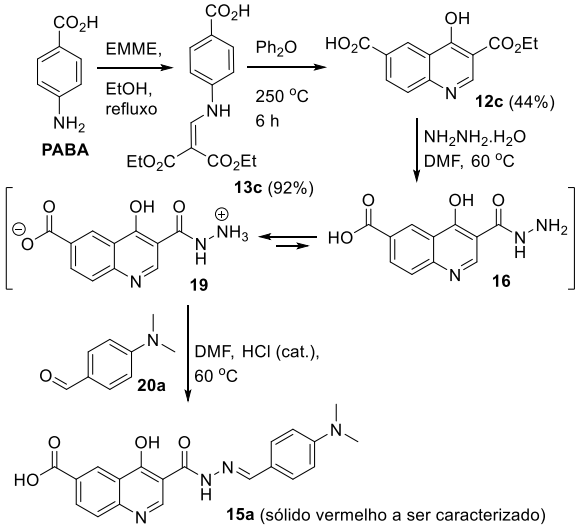
forma convertidas nas azidoquinolinas **11a,b**. As 4-azidoquinolinas **11a,b** foram então reagidas com fenilacetileno via cicloadição catalisada por Cu(I), levando à formação das triazolilquinolinas **10a,b**. A reação de acoplamento de Ullmann entre a iodoquinolina **10a** e difenilamina ou fenotiazina foi realizada na ausência de solventes, na presença de sulfato de cobre(II) e carbonato de potássio a 220 ^{o}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 ciclização térmica ao longo de 6 horas a 250 ^{o}C. A 4-hidroxiquinolina **12c** foi reagida com monoidrato 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 estrutura 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 ^{1}H e na região do IV.

Durante todo o período em que as atividades presenciais de pesquisa para alunos de graduação não foram permitidas, em decorrência das medidas de restrição sanitária devido à pandemia de COVID-19, os alunos envolvidos neste projeto participaram de reuniões de grupo e desempenharam pesquisa

bibliográfica com o intuito de estudar e discutir o tema relacionado de modo a que novos corantes com a aplicação desejada possam ser propostos no futuro. Ainda assim, as etapas experimentais descritas foram executadas pelos alunos antes das restrições e continuadas até onde possível pelo orientador, para que estes resultados pudessem ser apresentados.

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 pandemida 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:

[1]Ahmad, H. et al. “Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review” Renewable and Sustainable Energy reviews, 2015, 43, 599-610.

[2]Youngblood, W. J. et al. “Visible Light Water Splitting Using Dye-Sensitized Oxide Semiconductors” Accounts of Chemical Research, 2009, 42, 12, 1966-1973.

[3]Cook, T. R. et al. “Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds” Chemical Reviews 2010, 110, 6474-6502.

[4] Xu, P.et al. Water splitting dye-sensitized solar cells Nano Today, 2017, 14, 42-58.

[5] Lv, Z. et al. Synthesis of Quinazolines from N,N’-Disubstituted Amidines via I_2/KI-Mediated Oxidative C-C Bond Formation J. Org Chem., 2016, 81, 9924-9930

INTERCONEXÕES ENTRE PROCESSOS HIDROLÓGICOS E CLIMÁTICOS EM RELAÇÃO À ACUMULAÇÃO DE CARBONO EM SISTEMAS LACUSTRES DO RIO NEGRO

Silva, L.P[1].; Moreira, L.S[1].; Cordeiro, R.C[1]., Costa, A[1].; Silva, J. C. D[1]., Soares, J.H.F[1]., Dornelas, N[1]., Martins, G.S[1]., Turcq, B[2]., Moreira-Turcq, P[2].

1- Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Niterói, Universidade Federal Fluminense;
2- *Institut de recherche pour le developpement*, Bondy, França

INTRODUÇÃO

A Bacia Amazônica apresenta uma área aproximada de 6 milhões de km^2 com diferentes ecossistemas com importante papel na modulação do clima continental e global[1]. A susceptibilidade dos seus ecossistemas a variações climáticas é demonstrado nas últimas décadas através do aumento da frequência de eventos extremos (com secas extremas registradas em 2005, 2010 e 2016), apresentando profundos impactos na ciclagem do carbono.

A compreensão dos processos sedimentares e seus impactos proporcionam o conhecimento das consequências que as mudanças climáticas podem causar nos ecossistemas terrestres. No caso do ecossistema amazônico, há grande influência da hidrologia dos sistemas fluviais, que são sujeitos às variações climáticas, alternando entre períodos de seca extrema e períodos de fortes inundações. Como estes sistemas fluviais são ecossistemas imensamente produtivos, quantidades significativas de carbono ficam estocadas nestas regiões, cujo papel no ciclo do carbono ainda é pouco conhecido. Para conhecer e compreender as consequências que as mudanças climáticas podem causar na Amazônia é imprescindível o conhecimento de como os ecossistemas amazônicos reagiram a alterações climáticas passadas, permitindo compreender possíveis consequências que futuras mudanças climáticas podem ocasionar. Como as variações climáticas pretéritas encontram-se registradas nos depósitos sedimentares dos últimos milênios[2] é possível, através de estudos paleoambientais, identificar mudanças ocorridas nos ecossistemas ao longo do tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O testemunho coletado no Lago Acarabixi apresenta uma idade aproximada de 10.800 anos cal AP, segundo datação por 14C. Em 38 cm observa-se um hiato, período que corresponde a uma interrupção da sedimentação devido à forte evento erosivo. Durante a coleta do testemunho uma secção foi perdida (Imagem 1).

A análise granulométrica identificou o predomínio de sedimentos mais grossos ao longo de todo o perfil. O predomínio de areia, especialmente entre 10.800 e 10.600 anos cal AP, evidencia a ocorrência de eventos erosivos responsável pelo transporte e deposição de material clástico para o lago em estudo. Durante este evento marcado pela elevada deposição de areia o fluxo de carbono e mercúrio também apresentaram forte aumento (média de 80 g C m^{-2} ano^{-1} e 23 μg m^{-2} ano^{-1}, respectivamente) (Imagem 1). Este evento erosivo transportou material proveniente da bacia de drenagem, responsável pelo aumento de carbono e mercúrio.

Os valores do fluxo de carbono registrado ao longo do testemunho coleto no lago Acarabixi, apresentou média de 55 g m^{-2} ano^{-1}, valor máximo de 210 g m^{-2} ano^{-1}. Estes valores são relativamente elevados quando comparados outros sistemas

lacustres. Os fluxos de carbono calculados no Lago Jacaretinga e Lago Cristalino, nas margens do Rio Solimões, apresentaram fluxo de 44 g m^{-2} ano-1 e 28 g m^2/ano [3]. No Lago Calado, Rio Amazonas[4], foram registrados fluxos de carbono entre 31 g m^{-2} ano-1 e 137 g m^{-2} ano^{-1}. O Lago Santa Ninha (Rio Amazonas)[5] apresentou fluxo de carbono na ordem de 100 g m^{-2} ano^{-1} nos últimos 100 anos e mesmo em períodos climáticos mais secos, como o ocorrido entre 6.000 a 4.000 anos cal AP, este lago apresentou elevado fluxo de carbono, atingindo máximo de 400 g m^{-2} ano^{-1}. Registros obtidos em áreas marinhas altamente produtivas devido a ocorrência de ressurgência apresentaram valores inferiores ao encontrado no Lago Acarabixi e outros lagos amazônicos. Na Costa peruana, caracterizada por forte eventos de ressurgência, fluxos de carbono variando entre 40 e 70 g m^{-2} ano^{-1} foram detectados6. Ainda no continente sul americano, na Bacia de Cariaco, caracterizado pela ocorrência de ressurgência, foi observado fluxos de carbono de 9,5 g m^{-2} ano^{-1} [(7)].

Os solos da bacia do Rio Negro são caracterizados por elevadas concentrações de mercúrio, correspondendo a 4 vezes a média mundial, mesmo em áreas sem impacto humano[8].O valor máximo de fluxo de mercúrio encontrados neste trabalho (~100 μg m^{-2} ano^{-1}) é muito mais elevado do que o encontrado em registros de lagos amazônicos situados fora desta sub-bacia, como por exemplo o Lago Comprido (média de 9 μg m^{-2} ano^{-1}) e Lago Maracá (média de 28 μg m^{-2} ano^{-1}), demonstrando o papel de processos erosivos no transporte e acumulo de mercúrio em sistemas aquáticos.

REFERENCIAS

1- Mayorga & Aufdenkampe, 2002. *The Ecohydrology of South American Rivers and Wetlands*

2- Turcq et al., 1998. *Ambio*, v. 27, p. 139-142.

3- Devol, A. H., 2001. The Biogeochemistry of the Amazon Basin. Oxford: Oxford University Press.

4- Smith-Morril, L., 1987 Tese (Doutorado) - University of Maryland.

5- Moreira-Turcq, P et al., 2004. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 214, p. 27-40; Moreira et al., 2012. *J Paleolimnol*, v. 48, p.339–350

6- Henrichs & Farrington (1984), *Limnol. Oceanogr*., v.29, p.20-34

7- Muller-Karger et al. 2004, *Deep Sea Research*, v.51, p.927-943

8- Bisinoti et al., 2007. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 544, 2007.

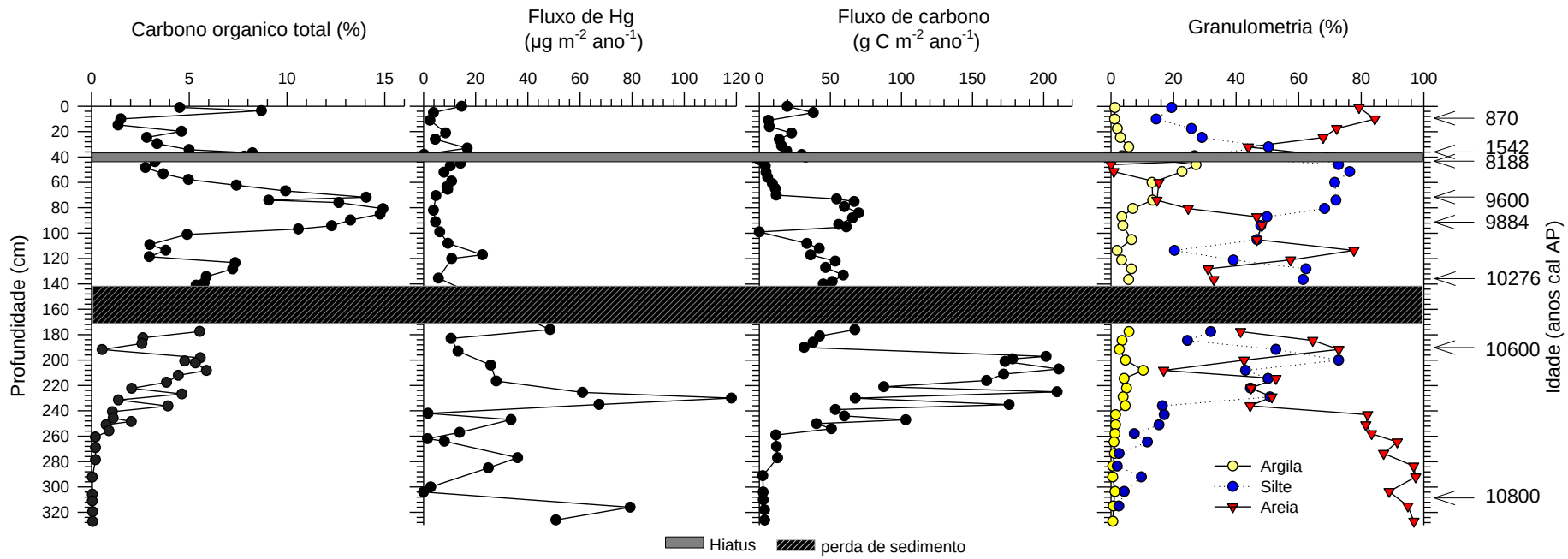


Imagem 1: dados sedimentares do Lago Acarabixi

Geoquímica

DETERMINAÇÃO DA EVOLUÇÃO PALEOCLIMÁTICA ATRAVÉS DE REGISTROS LACUSTRES EM ANAVILHANAS, RIO NEGRO. COMPARATIVO DE INFLUÊNCIAS DAS BACIAS FLUVIAIS DOS RIO NEGRO E RIO BRANCO ATRAVÉS DE INDICADORES ORGANO-MINERAIS.

Alyta Karyne Feitosa da Costa, Renato Campello Cordeiro, Luciane Silva Moreira

Departamento de Geoquímica/ Instituto de Química/Laboratório de Biogeoquímica Sedimentar

INTRODUÇÃO:

A pesquisa está inserida no estudo da geoquímica de sedimentos lacustres e pretende reconstruir as tendências climáticas, variabilidades, eventos extremos e seus impactos considerando bacias com diferentes regimes climáticos (Rio Negro e Rio Branco) e com influência de diferentes setores geológicos. O estudo paleoclimático no ambiente amazônico permite avaliar a dinâmica terrestre como um todo, em conjunto com a influência das ações antrópicas associada à acumulação e transporte de sedimentos.

Como estes lagos são ecossistemas extremamente produtivos, quantidades significativas de elementos chave, como o carbono e mercúrio, podem ficar estocadas nestas regiões cujo papel em seus ciclos e susceptibilidade às variações no clima ainda é pouco explorado (Latrubesse e Franzinelli, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os resultados se referem, principalmente, ao estudo de dois elementos presentes nos registros lacustres da bacia amazônica: carbono e mercúrio.

Em relação ao transporte e depósito de carbono nos sedimentos lacustres, até o momento, pôde se observar por meio de comparações entre diferentes produções científicas através de dados de sensoriamento remoto e de medições in-situ que a poeira advinda da África atinge a Bacia Amazônica (Barkley et al., 2019). No entanto, dados de composição da razão de Sr-Nd da Lagoa da Pata no Alto Rio Negro demonstraram que a deposição atmosférica pode ter múltiplas fontes e sofreram mudanças significativas durante o Holoceno (Nogueira et al., 2021).

Ainda é preciso mais estudos para quantificar o aporte de sedimentos que advém das massas de ar e o quanto efetivamente influencia na produtividade amazônica.

No caso do mercúrio, outro parâmetro usado para investigação acerca do paleoclima, foram estudados sete lagos presentes na Bacia

Amazônica: Lago Acarabixi, Lago Maracá, Lago Comprido e os quatro registros de Alta Floresta.

Imagem 1: Área de Estudo.

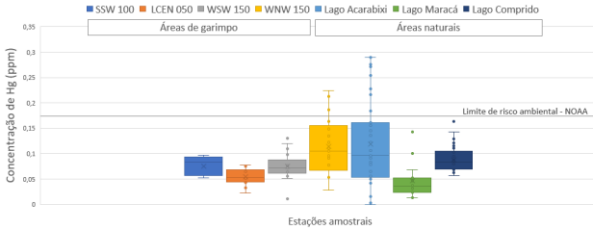
Fonte: Autoria própria, 2021.

Devido a importância do mercúrio, o estudo buscou analisar suas principais fontes. Suas características de acumulação em arquivos naturais podem refletir seu processo de deposição atmosférico durante períodos históricos, e a taxa de deposição pode estar sujeita a fatores como mudanças climáticas, condições geológicas, erupções vulcânicas e atividades humanas no ambiente natural (Cordeiro et al., 2002).

Os valores de concentração são relevantes, todavia os fluxos atestam a dinâmica ambiental e conferem respostas mais precisas quanto a ação antrópica.

Analisando as concentrações de mercúrio na imagem 2, observa-se que o Lago Acarabix situado na Bacia do Rio Negroi tem a maior concentração entre os lagos.

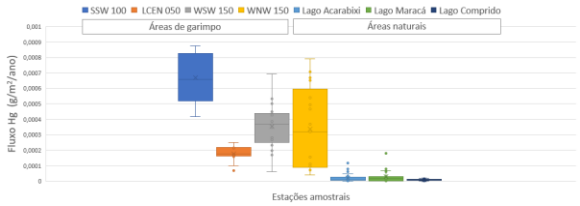
Imagem 2: Concentrações de Hg.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Em relação ao fluxo a diferença entre a região de Alta Floresta e as demais é notável. Esse fato pode ser explicado pois os lagos de áreas naturais estão em regiões pouco degradadas e sem uso intensivo da terra, esse fato corrobora aos fluxos bem abaixo dos considerados em Alta Floresta, que possui uma economia baseada na agropecuária, que através dos processos de queima de biomassa promovem o processo de remobilização do mercúrio para a atmosfera, extração madeireira e garimpo, o registro WNW 150, mais próximo dessa atividade detém o maior fluxo dentre os estudados.

Imagem 3: Fluxos de Hg.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Na imagem 4 percebe-se que os anos de maior fluxo na região de Alta Floresta, iniciaram após sua colonização.

Imagem 4: Comparação entre valores máximos e anos.

Lagos	Ano (AD)	Máximo valor de Fluxo ($g/m^2/ano$)	Ano (AD)	Máximo valor de Concentração (ppm)
LCEN 050	1953	0,00025	1998	0,077
SSW 100	1990	0,00087	1996	0,096
WSW 150	1988	0,00069	1988	0,130
WNW 150	2004	0,00079	2004	0,224
Lago Maracá	123	0,00018	1974	0,143
Lago Comprido	1789	0,00002	1789	0,164
Lago Acarabixi	8658 AC	0,00012	6469 AC	0,290

Fonte: Autoria própria, 2021.

CONCLUSÕES:

Através dos registros lacustres estudados pôde-se determinar o fluxo e concentração de mercúrio, assim como o aporte de carbono advindo das massas terrestres e como esses dados se relacionam diretamente com a atividade antrópica. Ademais, permitirão a determinação da evolução climática da região, com a comparação de outros registros sedimentares amazônicos e mundiais.

AGRADECIMENTOS:

Agradecimento à Universidade Federal Fluminense por viabilizar os meios para produção de análise e conhecimento.
Em especial ao CNPq, agência que proporcionou o financiamento de bolsa para o desenvolvimento da pesquisa, através do Institucional de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

Barkley, A. E. et al. African biomass burning is a substantial source of phosphorus deposition to the Amazon, Tropical Atlantic Ocean, and Southern Ocean. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 116, n. 33, p. 16216–16221, 2019.

Cordeiro, R. C. et al. Forest fire indicators and mercury deposition in an intense land use change region in the Brazilian Amazon (Alta Floresta, MT). Science of The Total Environment, v. 293, n. 1-3, p. 247–256, jul. 2002.

Latrubesse, E.M., Franzinelli, T, E. 2005. The late Quaternary evolution of the Negro River, Amazon, Brazil: Implications for island and floodplain formation in large anabranching tropical systems. Geomorphology 70 372– 397

Nogueira, J. et al. Dust arriving in the Amazon basin over the past 7,500 years came from diverse sources. Communications Earth & Environment, v. 2, n. 1, dez. 2021.

CIÊNCIA DA COMPUTAÇÃO

LÓGICAS DINÂMICAS EPISTÊMICAS APLICADAS À AUTENTICAÇÃO

AMANDA MELO E MARIO BENEVIDES

DEPT. DE CIÊNCIA DA COMPUTAÇÃO – IC/UFF

INTRODUÇÃO:

Com o crescente uso da Internet, é cada vez maior o volume de informações trafegadas entre pessoas do mundo todo. Essas informações muitas das vezes são sigilosas e espera-se que os meios de comunicação utilizados online adotem as medidas necessárias para garantir a integridade e a privacidade das mesmas. Torna-se relevante neste cenário a existência de métodos que avaliem a segurança tanto de protocolos de comunicação já amplamente adotados quanto de protocolos ainda em fase de concepção. Neste trabalho, é apresentado um programa que permite a modelagem e a avaliação da segurança em um dado protocolo de comunicação de forma visual, através de uma interface disponibilizada online. São utilizadas metodologias provenientes da Lógica Epistêmica Multi-Agente que possibilitam a modelagem de conhecimentos e crenças de determinados agentes. Para avaliar a implementação do programa, foram modelados três protocolos de comunicação que utilizam algoritmo de chave pública e privada apresentados no trabalho de Dolev e Yao. Também foi realizada uma modelagem adicional baseada no famoso problema lógico das crianças com lama na testa. Os resultados obtidos nas modelagens realizadas conferem com o esperado, demonstrando que o programa cumpre com os objetivos pretendidos de forma correta.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Desenvolvemos representações de problemas lógicos de forma gráfica, utilizando como material de apoio o TCC da aluna Silvia Pimpão, UFRJ, e seu site desenvolvido para verificação de lógica epistêmica (https://spimpaov.github.io/tcc). Durante esse processo, aprimorei meu conhecimento matemático e lógico, dessa forma, ampliando minha análise e me preparando para compreender os protocolos de comunicação. A partir do modelo Dolev-Yao, pude compreender como falhas lógicas implicam na falta de segurança do sistema como um todo, buscando como um intruso conseguiria a mensagem criptografada, sem necessidade de quebrar a criptografia. Após a análise dos três protocolos Dolev-Yao, e suas respectivas implementações, iniciamos os estudos com o protocolo Kerberos,

desenvolvemos uma representação gráfica em slides, explicitamos o significado de cada símbolo usado, como uma legenda de cada etapa. Em seguida, analisamos o protocolo The Andrew Secure RPC Handshake, sua falha e como corrigi-la, adicionando uma quarta etapa, além de explicitar cada termo e sua relevância no processo. Com isso, pesquisei sobre criptografia RSA, seu funcionamento e o que garante sua segurança, organizamos o resultado dessa busca em uma apresentação, ilustrando cada parte do processo de cifragem e decifragem, o uso das chaves públicas e privadas, demonstrando como a segurança é garantida nessa criptografia. Por fim, estamos desenvolvendo uma linguagem própria para a representação desses protocolos, com a finalidade de compreender melhor o funcionamento de cada termo empregado nas etapas.

CONCLUSÕES:

Neste momento estamos desenvolvendo uma linguagem para especificar execução de protocolos de comunicação. U outro aluno de doutorado está desenvolvendo um provador automático de teoremas para a Lógica Epistêmica Multi-Agentes. Nosso objetivo e integrar a linguagem desenvolvida nesse projeto com o provador e verificar protocolos atuais tais como o Signal do Whatsaap.

Algumas melhorias podem ser pensadas a fim de incrementar o trabalho futuramente.

Quando uma lista muito grande de proposições é passada para gerar o grafo, problemas de performance são observados. Os primeiros anúncios realizados sobre o grafo gerado demoram mais do que o ideal por conta da grande quantidade de estados e, consequentemente, de arestas que é necessário percorrer. Além disso, poderia ser implementada uma funcionalidade nova que permitisse exportar e importar arquivos .JSON com grafos desenhados na interface. Isso possibilitaria que estudos realizados pudessem ser facilmente recuperados na interface numa nova execução, excluindo a restrição de carregar somente os exemplos já modelados e presentes no código fonte.

Para esse trabalho, foram implementadas todas as funcionalidades mostradas na inter-face, além das modelagens já discutidas. Porém, seria interessante também modelar outros tipos de protocolos de comunicação além dos três exemplos utilizados, como por exemplo os protocolos Kerberos e Andrew Secure RPC.

Outra ideia interessante para trabalhos futuros seria a implementação no programa de outros tipos de anúncios. Neste trabalho, se um dos agentes recebe uma informação qualquer como verdadeira através de um anúncio privado, todos os demais agentes sabem que o anúncio foi feito e para quem, embora não saibam o conteúdo do que foi anunciado.

Seria interessante avaliar e comparar as mesmas modelagens feitas para os exemplos de DOLEV e YAO, 1983 sob a perspectiva de anúncios privados diferentes, onde os demais

agentes não tomam ciência sobre a ocorrência dos anúncios ou, ainda, anúncios que considerem a presença de agentes não confiáveis, representando mais adequadamente o papel do intruso nas comunicações analisadas.
Como demonstrado através da modelagem do problema 'Crianças com lama na testa', o programa é capaz de fazer a modelagem epistêmica de problemas mais gerais da área, não só protocolos de comunicação. Isso abre portas para que a interface seja utilizada também em contexto didático, durante o ensino de lógica epistêmica e de suas propriedades. Seria interessante também para o futuro validar o uso do trabalho nesse contexto, como ferramenta de ensino.

AGRADECIMENTOS:

Gostaríamos de agradecer ao CNPq pelo financiamento desse projeto. Também agradecemos a Silvia Pimpão por permitir usar o programa produzido no seu Trabalho de Conclusão de Curso (DCC/IM-UFRJ) e ao aluno de doutorado do PESC/COPPE-UFRJ pelas discusões sobre a usada lógica nesse projeto
.

Ciências Exatas e da Terra

ANÁLISE DFT SOBRE A ORGANOCATÁLISE COM NHCS E ÁLCOOIS COINICIADORES NA FORMAÇÃO DE POLI(LACTONAS)

José Renato D. Fajardo, Milena Diniz Lessa, Maicon Delarmelina, José Walkimar de M. Carneiro

GQI/Campus Valonguinho/LMQC

INTRODUÇÃO:

Os plásticos são majoritariamente feitos a partir de recursos fósseis e estão relacionados aos principais problemas ambientais que são enfrentados na atualidade. Para contornar o uso de fontes esgotáveis, de catalizadores metálicos e a produção de polímeros com difícil descarte, há a produção de poli(lactonas) com uso de organocatalisadores como os carbenos N-heterocíclicos (NHC), podendo utilizar álcoois como coiniciadores.[1, 2]

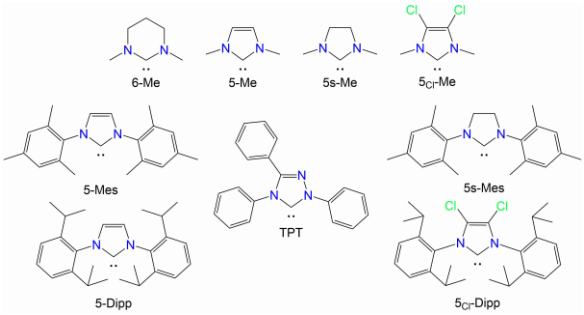


Figura 1: NHCs selecionados

METODOLOGIA:

Com o intuito de realizar uma análise teórica quanto aos mecanismos de polimerização por abertura de anel (ROP), foram selecionados nove NHCs, mostrados na Figura 1. Foi empregado o método DFT com uso do funcional hibrido N12SX, em conjunto com a função de base 6-311+G(d,p), incorporando solvatação implícita, considerando água como solvente no modelo IEFPCM. Todos os pontos estacionários foram completamente otimizados. A δ-valerolactona foi utilizada como protótipo de lactona.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram estudados dois mecanismos para a polimerização das lactonas por abertura de anel (ROP). Em um dos mecanismos, sem uso de coiniciadores, há ataque direto do NHC à lactona para gerar um intermediário zwitteriônico. No outro mecanismo, o NHC age como uma base, abstraindo um próton do álcool coiniciador, que irá então atacar a lactona. Os resultados obtidos são mostrados nas tabelas abaixo.

Tabela 1**:** Variação de entalpia para a rota zwitteriônica (Kcal mol^{-1}).

$\Delta H^{\neq}$	6-Me	5-Me	5s-Me	5_{Cl}-Me	5-Mes	5s-Mes	5-Dipp	5_{Cl}-Dipp	TPT
TS1	12,05	7,92	8,24	10,30	8,27	8,62	10,90	14,47	13,12
I1	4,12	-0,61	0,88	5,28	3,35	3,27	6,59	13,21	9,56
TS2	18,42	19,57	22,89	27,52	28,98	30,78	---	---	37,40
I2	9,51	15,19	16,58	23,83	17,18	19,86	---	---	32,63

Tabela 2**:** Variação de entalpia para a rota de desprotonação do coiniciador (etanol, Kcal mol^{-1}).

$\Delta H^{\neq}$	6-Me	5-Me	5s-Me	5_{Cl}-Me	5-Mes	5s-Mes	5-Dipp	5_{Cl}-Dipp	TPT
TS3	2,20	6,52	6,07	10,38	8,48	8,65	9,95	15,03	14,62
I3	-6,69	-1,71	-2,39	2,49	0,87	0,26	1,18	5,02	6,72
TS4	1,00	4,68	4,21	8,40	7,15	6,39	---	11,21	12,97
I4	-1,48	-2,22	-2,26	-1,92	0,00	-2,35	---	-2,05	-0,68

A Figura 2 ilustra os mecanismos estudados e como foram construídos os pontos estacionários para cada rota reacional. Os TS são estruturas de transição e I são os intermediários da reação.

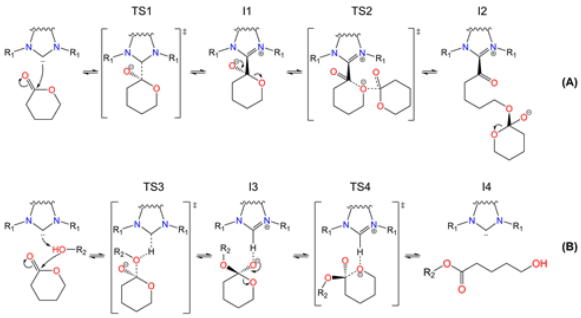


Figura 2: (A) rota zwitteriônica; (B) rota de desprotonação do coiniciador.

Foram calculados ainda a afinidade protônica dos NHCs, a energia de interação e de reorganização para cada reação (Tabela 3).

Tabela 3: Valores de pKa (DMSO), afinidade protônica e energia de ativação para TS3 (Kcal mol^{-1}).

NHC	Afinidade protonica	pKa[3]	TS3
6-Me	3.36	27.6	3.15
5_S-Me	9.91	22.7	7.85
5-Me	10.74	22	8.37
5_S-Mes	12.07	-	10.32
5-Mes	12.55	19.6	10.24
5-Dipp	13.21	19.2	12.53
5_{Cl}-Me	17.74	-	12.23
5_{Cl}-Dipp	19.82	14.4	17.42
TPT	23.33	12.9	15.82

Os dados da Tabela 3 indicam que há uma relação inversa entre a energia de ativação e a afinidade protônica dos NHCs. Menores energias de ativação são obtidas para os NHCs com maior afinidade protônica.

CONCLUSÕES:

Os dados da Tabela 1 mostram que os estados de transição para a rota zwitteriônica possuem alta energia de ativação (18,42 até 37,40 Kcal mol^{-1}), com a primeira a etapa sendo a determinante da velocidade por este caminho.

A energia de ativação pela rota via coiniciador (Tabela 2) apresenta estados de transição com energias menores, indicando que este caminho é preferencial ao caminho via zwitterion. Efeitos eletrônicos nos NHCs determinam a altura da barreira de ativação e são determinantes para a eficiência catalítica de cada NHC. A segunda etapa da eação tem energia de ativação menor do que a primeira etapa.

A conclusão final é que o mecanismo via coiniciador leva a velocidades de reação maiores, com significativa influência de efeitos eletrônicos do NHC.

REFERÊNCIAS:

[1]Naumann, S.; Dove, A. P. Polym. Chem., v. 6, p. 3185–3200, 2015.

[2]Coulembier, O. In: RSC Polymer Chemistry Series. Royal Society of Chemistry, 2018. p. 1–36.

[3]Wang, Z. et al. Adducts. Chem. Asian J., v. 15, p. 169-181, 2020.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ e CAPES pelo suporte financeiro ao trabalho e ao laboratório.

Ciências Exatas e da Terra

PESQUISA DE MODELOS DE REPRESENTAÇÃO DE DADOS CLÍNICOS PARA SISTEMAS DE PRONTUÁRIO ELETRÔNICO

Raphael Henrique Dias Ferreira Rembischewski

INTRODUÇÃO:

Historicamente, os sistemas de prontuário eletrônico foram desenvolvidos com o propósito de confirmar cobranças e informações atreladas às mesmas (Braunstein, 2018). Contudo, o uso de recursos informacionais dentro de hospitais procurou trabalhar a ideia de um sistema de saúde inteligente, que aprende com as decisões tomadas e procura oferecer serviços mais eficiente (Benson et al., 2016).

Dentro desse contexto, o objetivo desse projeto é estudar modelos de interoperabilidade já existentes dentro do sistema de saúde nacional, suas dificuldades de implantação dentro da realidade do SUS e propor uma arquitetura coerente, usando como estudo de caso os serviços da unidade de geriatria do Hospital Universitário Antônio Pedro.

Destaca-se também como objetivo o estudo e atendimento aos padrões de segurança da informação propostos pela RNDS, com o objetivo de adequação à LGPD, a Lei Geral de Proteção de Dados (Raposo et al, 2019).

Como resultado, espera-se tornar a área da saúde de Niterói mais digitalizada e eficiente (Maldonado et al., 2016), criando um sistema de prontuário eletrônico capaz de integrar informações e transmitir dados de um paciente entre sistemas dentro da rede de saúde municipal. A ideia é agilizar os processos e auxiliar a definição de indicadores estratégicos usando informações estruturadas no banco de dados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os estudos do protótipo do prontuário eletrônico em desenvolvimento na geriatria e dos dados disponibilizados pela RNDS levaram a Tabela 1. A Tabela 1 mostra as equivalências entre o repositório da RNDS e o prontuário da geriatria, com possíveis utilizações do repositório e lacunas a serem estudadas e adaptadas numa nova arquitetura. Os valores correspondentes encontrados são identificados com o nome do recurso, enquanto as disparidades e não equivalências são representadas por um “-“. É possível notar muitas lacunas do modelo de prontuário sugerido pela RNDS com as informações coletadas no serviço de geriatria.

Tabela 1 — Comparação entre os recursos da RNDS e prontuário da geriatria

Prontuário da Geriatria	Recurso da RNDS	Tipo de Recurso
Nome	Conjunto Mínimo de Dados	Profile
Data Nascimento	Conjunto Mínimo de Dados	Profile
Idade	Conjunto Mínimo de Dados	Profile
Cor	Raça/Cor	ValueSet
Est Civil	-	-
Data	Conjunto Mínimo de Dados	Profile
Profissão atual	Ocupação	Extension
Endereço	Endereço	Profile
Tel	Meio de Contato	Profile
Queixa Principal	-	-
História da doença atual	-	-
Histórico Fisiológico	-	-
Histórico Social/Econômica	-	-
Histórico Patológico Familiar	-	-
Exame Físico	Categoria do Exame	ValueSet
Histórico Med./Alergias	-	-
Exames Complementares	Categoria do Exame	ValueSet
Hipóteses Diagnósticas	-	-
Exames Solicitados	Categoria do Exame	ValueSet
Conduta Terapêutica	-	-
Medicamentos	-	-
Dieta	-	-
Encaminhamentos Prioritários	-	-
Médico	Profissional	Profile
CRM	Profissional	Profile

Fonte: produção do próprio aluno (2020).

O modelo adotado pelos serviços de geriatria da HUAP possui uma estrutura mais analítica e investigativa, enquanto a proposta da RNDS é a coleta de dados e acondicionamento de exames, fazendo com que as informações coletadas sobre o paciente sejam mais baseadas em fatos.

CONCLUSÕES:

Este artigo comparou a arquitetura de informação usada pela RNDS com um protótipo de prontuário eletrônico sendo desenvolvido para ajudar nos serviços de geriatria do Hospital Universitário Antônio Pedro. Esse desenvolvimento é alinhado com a Estratégia Nacional para Saúde Digital publicada pelo Ministério da Saúde. Ao final, foram notadas lacunas de informações entre os domínios da RNDS e do modelo de informação da geriatria. A ideia final é viabilizar o desenvolvimento de modelos de suporte a decisão clínica apoiados por algoritmos de aprendizado de máquina.

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:

Maldonado, J. M. S. de V., Marques, A. B., & Cruz, A. (2016). Telemedicine: challenges

to dissemination in Brazil. Cadernos de Saude Publica, 32, e00155615.

Braunstein, L. Mark, (2018). Health Informatics on FHIR: How HL7's New API is Transforming Healthcare.

Benson, Tim,. Grahame, Grieve, (2016). Principles of Health Interoperability.

Ramos, P. L. C. (2018). Referência e contra-referência no SUS: revisão integrativa da literatura.

Rapôso, C. F. L., de Lima, H. M., de Oliveira Junior, W. F., Silva, P. A. F., & de Souza Barros, E. E. (2019). LGPD-LEI GERAL DE PROTEÇÃO DE DADOS PESSOAIS EM TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO: Revisão Sistemática. RACE-Revista Da Administração, 4, 58–67.

REDE NACIONAL DE DADOS EM SAÚDE. Ações para a adequação da RNDS à Lei Geral de Proteção de Dados. 2020. Disponível em: < https://rnds.saude.gov.br/wp-content/uploads/2020/06/A%C3%A7%C3%B5es-para-a-Adequa%C3%A7%C3%A3o-da-RNDS-%C3%A0-LGPD-%E2%80%93-24.11.2020.pdf>. Acesso em: 01, mar. 2021.

REDE NACIONAL DE DADOS EM SAÚDE. Disponível em: <https://simplifier.net/redenacionaldedadosemsaude>. Acesso em: 10 mar. 2021.

Ciências Exatas da Terra

ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE MICROPLÁSTICOS NO SEDIMENTO ARENOSO DAS PRAIAS DE SÃO FRANCISCO E PIRATININGA

Beatriz Monteiro, Bruna Harumi, Dayana Rodrigues, Gabrielle Pereira, Sulamita Murray

Instituto de Biologia, Departamento de Biologia Marinha, Laboratório de Bioincrustação Marinha

INTRODUÇÃO

Aproximadamente 80% do lixo no mar, constituído principalmente por plásticos, são originados devido ao desenvolvimento socioeconômico, e a geração de resíduos sólidos, segundo o Ministério do Meio Ambiente (2019) e os outros 20% são originados em atividades realizadas no mar (Jambeck et al., 2015).

Hoje em dia, plástico é um termo aplicado a uma ampla gama de materiais sintéticos compostos orgânicos produzidos por polimerização, e estes consistem em muitas unidades repetitivas (monômeros) que se juntam criando copolímeros (J. Hammer et al., 2012).

O termo 'microplásticos' designa substâncias que têm certas propriedades em comum (Leslie, 2014): são materiais sólidos insolúveis em água, sintéticos e têm um tamanho característico que os distingue de outras formas de lixo.

Os microplásticos são divididos em primários, esférulas de plástico (“pellets), e secundários, gerados por fragmentação de macroplásticos, devido a processos físicos, químicos ou biológicos.

Por ser um material resistente e durável, essas partículas de plásticos de tamanho inferior 5mm conseguem permanecer no ambiente por um longo período, sendo considerado um grande problema para as comunidades bióticas que utilizam estes ambientes costeiros como área de forrageio (Mai et al., 2018).

A educação ambiental é a iniciativa para qualquer ação que vise a preservação ambiental, que tenha o cidadão como personagem principal (Vilhena, 1996). Nesse sentido, a educação ambiental tem um importante papel para formação de cidadãos conscientes e comprometidos com o combate a degradação do planeta. A escola tem um papel fundamental para formar opiniões e contribuir na busca por

soluções para preservar o meio ambiente (Brasil, 1998).

As praias da Região Oceânica de Niterói e da Baia de Guanabara vêm sendo modificadas devido a rápida urbanização que ocorreu após a década de 1970 com a construção da ponte Rio- Niterói e com o aumento do consumismo que, consequentemente, geraram um crescimento expressivo da quantidade de detritos, incluindo os microplásticos (MP), encontrado nas praias de Niterói.

O presente projeto, está sendo desenvolvido nas praias de São Francisco e Piratininga, localizadas no munícipio de Niterói - RJ, tem por objetivo compreender como os microplásticos, que chegam até as praias e se concentram nos sedimentos destas, corroboram para o aumento da poluição destes locais.

Esse projeto surgiu como tema de iniciação científica, com enfoque em poluição marinha, mas atualmente se integrou com outros projetos, como o do departamento de Microbiologia Marinha, para compor o projeto, que esta sendo financiado prefeitura municipal de Niterói (RJ), intitulado “Orla Limpa, Orla Viva”.

Para o desenvolvimento do projeto foram organizadas seis etapas: (a) pesquisa bibliográfica, para atualização sobre o tema, ou seja, embasamento teórico; (b) documentação cartográfica, com o objetivo de conhecer a área de estudo (praias de Niterói escolhidas para estudo), a fim de dinamizar o restante da pesquisa; (c) realização de seminários para discutir e aprimorar as metodologias a serem adotadas, buscando formar, da melhor forma, uma metodologia para a realização da pesquisa; (d) trabalho de campo e laboratório para coleta e identificação de MP nas praias; (e) tabulação, análise dos dados e redação de manuscritos de artigos científicos e elaboração de trabalhos monográficos; (f) divulgação dos resultados, discussão com a comunidade local e realização de atividades de educação ambiental.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido à impossibilidade de realização de amostragens e trabalho laboratorial, os resultados são principalmente o aprimoramento das técnicas de coleta, previstas para início em setembro de 2021.

CONCLUSÃO

Devido à pandemia de COVID-19, não foi possível realizar as coletas até a presente data.

Imagem 1: Imagem PIBIC

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÄFICAS

Brasil; Secretaria de Educação Fundamental; Parâmetros curriculares nacionais: meio ambiente. p.167-242; In: Parâmetros curriculares nacionais: terceiro e quarto ciclos: apresentação dos temas transversais/Secretaria de Educação Fundamental. – Brasília: MEC/SEF, 436p; 1998.

Jambeck, J.R.; Geyer, R.; Wilcox, C.; Siegler, T.R; Perryman, M.; Andrady, A.; Narayan, R.; Lavender, K.; Plastic waste inputs from land in to the ocean; Science Mag. v. 347 issue 6223; 2015.

Leslie, H.A.; Review of Microplastics in Cosmetics – Scientific background on a potential source of plastic particulate marine litter to support decision-making; IVM – Institute for Environmental Studies, Amsterdam; 2014.

Mai, L.; Bao, L.; Shi, L. et al.; A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments; Environ Sci Pollut Res 25, 11319–11332; 2018.

MMA.; Plano de Combate ao Lixo no Mar. Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Qualidade Ambiental, Departamento de Gestão Ambiental Territorial, Coordenação-Geral de Gerenciamento Costeiro; Brasília, DF.; 2019.

Vilhena, A.; A Coleta seletiva de lixo: uma proposta de programa de gestão integrada; Tese de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil; 1996.

Ciências Exatas e da Terra

CARACTERIZAÇÃO DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DE CAPTAÇÃO DE ÁGUA PARA O ABASTECIMENTO PÚBLICO EM ANGRA DOS REIS/RJ

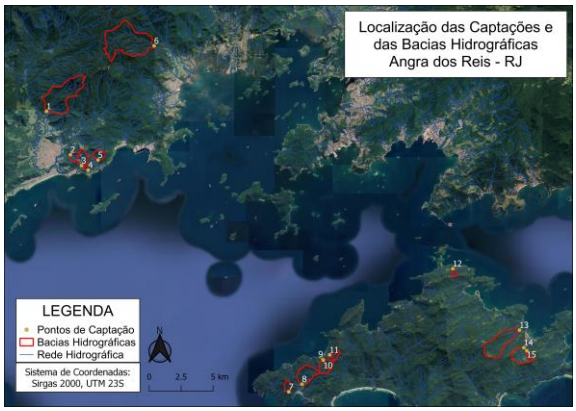
Luiz Gonzaga Ribeiro Neto; Anderson Mululo Sato

Departamento de Geografia e Políticas Públicas (DGP) - Instituto de Educação de Angra dos Reis (IEAR) – Grupo de Pesquisa em Desastres Sócio-Naturais

INTRODUÇÃO:

A região da Baía da Ilha Grande (BIG), no litoral sul do estado do Rio de Janeiro, é conhecida como Costa Verde, pois é marca paisagística desta região a combinação das águas da baía contrastando com as montanhas da Serra do Mar cobertas pela vegetação da Mata Atlântica. Embora a região da BIG apresente alguns dos maiores fragmentos remanescentes da Mata Atlântica, um mosaico de Unidades de Conservação (UCs) e maiores índices pluviométricos do estado com acúmulos de 2.000 mm anuais, a dinâmica sócio-econômica tem resultado em um acelerado crescimento populacional com uma ocupação desordenada do solo, ocasionando pressão sobre os remanescentes da Mata Atlântica e conflitos pelo uso hídrico. No presente projeto, propomos um estudo da caracterização geomorfológica, de cobertura do solo e a sobreposição com as UCs das 15 bacias hidrográficas de abastecimento público de Angra dos Reis com o uso de Sistema de Informações Geográficas (SIG), conforme figura 1.

Figura 1 – Localização das captações e das bacias hidrográficas. Fonte: O autor, 2021.



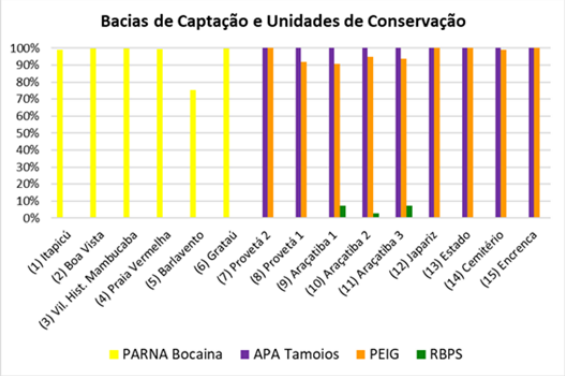
RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os resultados do projeto demonstram que as bacias analisadas apresentam características geomorfológicas similares a outras bacias de abastecimento hídrico presentes na região hidrográfica da BIG. No que tange à geomorfologia, as bacias são de pequeno tamanho (11,8 a 701,1 ha) em ambiente montanhoso. A elevada declividade, gradiente,

densidade de drenagem e IED indicam que predominam rápidos escoamentos nestas bacias.

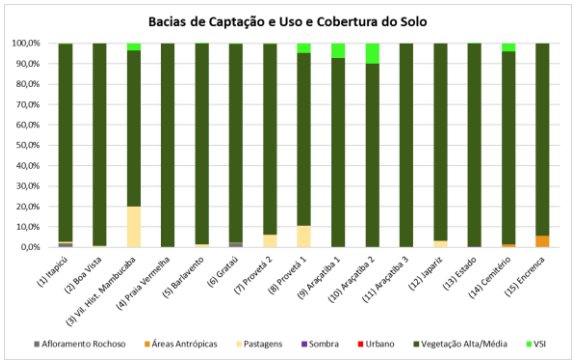
Todas as captações analisadas apresentam UCs em suas áreas de captação (figura 2), sendo na porção oeste do município sobrepostas a uma única UC federal de proteção integral (Parque Nacional da Serra da Bocaina), enquanto as bacias na Ilha Grande se sobrepõem a UCs estaduais tanto de proteção integral (Parque Estadual da Ilha Grande e Reserva Biológica da Praia do Sul) como de uso sustentável (APA Tamoios).

Figura 2: Sobreposição de Unidades de Conservação com as bacias de captação. O autor, 2021.



As bacias de captação analisadas apresentam alta cobertura florestal (figura 3), de modo geral variando de 94 a 100% da área ocupada por vegetação alta/média, com exceção das bacias Vila Histórica de Mambucaba (76,5%) e Provetá 1 (84,8%) que possuem uma maior área relativa coberta por pastagens. Estudos de Sá e Sato (2020) indicam que as bacias florestadas em Angra dos Reis apresentam maiores vazões de base quando comparadas às bacias parcialmente desmatadas, o que reforça o relevante papel funcional das florestas nestes locais ampliando a infiltração.

Figura 3: Uso e cobertura do solo das bacias de captação. O autor, 2021.



Se por um lado a sobreposição de das bacias de captação com as UCs pode ser relacionada com o elevado estado de conservação dos mananciais, predominantemente florestal, por outro também cria desafios à governança e gestão hídrica, sendo necessário conciliar os objetivos e finalidades das concessionárias de água e UCs. Quando os conflitos de gestão hídrica entre UCs e concessionárias tiverem dificuldades de resolução de forma bilateral, sugere-se que estas questões sejam trazidas ao Comitê de Bacia Hidrográfica, de modo a se buscar uma resolução dialogada e sem a necessidade de judicialização dos casos. Algumas opções que podem reduzir os conflitos são indicadas a seguir: (1) ações de hidromonitoramento da oferta e demanda hídrica de modo a manter a captação de água para abastecimento conciliando com vazões ecológicas nos canais de drenagem; (2) ações conjuntas de observação do uso do solo nos mananciais, de modo a tornar mais efetiva ações fiscalizatórias por parte dos órgãos

ambientais; e (3) ações conjuntas de recuperação de áreas degradadas, possibilitando restabelecer as funções hidro-ecológicas destas áreas.

CONCLUSÕES:

A utilização das geotecnologias pode auxiliar a gestão e o gerenciamento dos recursos hídricos, e, ainda é uma alternativa prática e que minimiza os custos e tempo na execução dos trabalhos. Observamos a importância deste tipo de dados para a companhia de águas como insumos de análise e planejamento de suas atividades.

A análise integrada dos mananciais de abastecimento por meio de SIG permite não apenas realizar a caracterização destas bacias de drenagem, mas especialmente integrar as ações de diferentes atores na gestão socioambiental dos mananciais. O fortalecimento das soluções dialogadas e integradas no âmbito dos comitês de bacias hidrográficas podem figurar como promissoras à gestão socioambiental do território da BIG, incluindo a gestão dos mananciais incluindo as concessionárias de águas e as UCs.

BIBLIOGRAFIA:

Sá, L. D.; Sato, A. M. (2020): Bacia Escola do Retiro: papel funcional da mata atlântica no abastecimento de água para a população. Relatório técnico. PIBIC/UFF.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos ao suporte e apoio do CNPq que propiciou uma bolsa de iniciação científica para este projeto. À companhia de águas da cidade de Angra dos Reis (SAAE) e à Secretaria Executiva da Ilha Grande/PMAR pelas reuniões e incentivo. Todos os agradecimentos aos professores e alunos que direta ou indiretamente motivaram-nos a chegar aonde estamos e nos incentivam a ir além.

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

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

Autores: Lucas Labre de Melo, Vânia de Oliveira Neves

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Computação/ Instituto de Computação / Laboratório de Engenharia de Software

INTRODUÇÃO:

Os chamados Sistemas Constituintes são sistemas independentes no modo operacional e gerencial. A união de um conjunto desses Sistemas Constituintes afim de gerar um sistema com novas funcionalidades é chamado de Sistemas-de-Sistemas (SoS). Devido as suas características de evolução e interoperabilidade, os SoS são amplamente usados em diversos contextos críticos como gestão de desastres, sistemas de cuidados com a saúde, sistemas militares e cidades inteligentes [1]. Com isso, essa funcionalidade de um SoS é chamada de missão que, em outras palavras, é um objetivo operacional que define as capacidades exigidas dos seus sistemas constituintes.

Como cada Sistema Constituinte funciona independentemente, ao integrar com outro, alguns problemas podem surgir. Para garantir que os Sistemas Constituintes sejam integrados adequadamente e formem os Sistemas-de-Sistemas, algumas técnicas podem ser utilizadas.

Com esse propósito, este trabalho tem a finalidade de criar scripts de teste para o Basic Educational SoS, em que o objetivo do SoS é permitir que os alunos participem de cursos online e gerenciem as aulas e suas atribuições de forma integrada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O objeto de estudo desse trabalho foi o Basic Educational SoS. Para instanciar esse SoS, foram escolhidos como sistemas constituintes: Sistema de escritório administrativo RosarioSIS, Sistema de Gestão de Aprendizagem Moodle e Sistema de calendário GoogleCalendar. Apesar da integração do Google Calendar com o Moodle, as atualizações não são instantâneas, inviabilizando a automação dos testes de integração entre esses sistemas constituintes. Os testes de integração entre os sistemas Rosario e Moodle foram concluídos e serão descritas a seguir.

O propósito do teste de integração é testar a iteração entre duas unidades. No caso de Sistema-de-Sistemas, um sistema constituinte representa a unidade. Sendo assim, com o teste de integração de Sistema-de-Sistemas é possível descobrir erros nas interfaces entre os sistemas constituintes. A

Figura 1 apresenta o diagrama de sequência referente ao procedimento de matricular um estudante em uma disciplina, descrevendo as interações entre os sistemas constituintes RosarioSiS e Moodle.

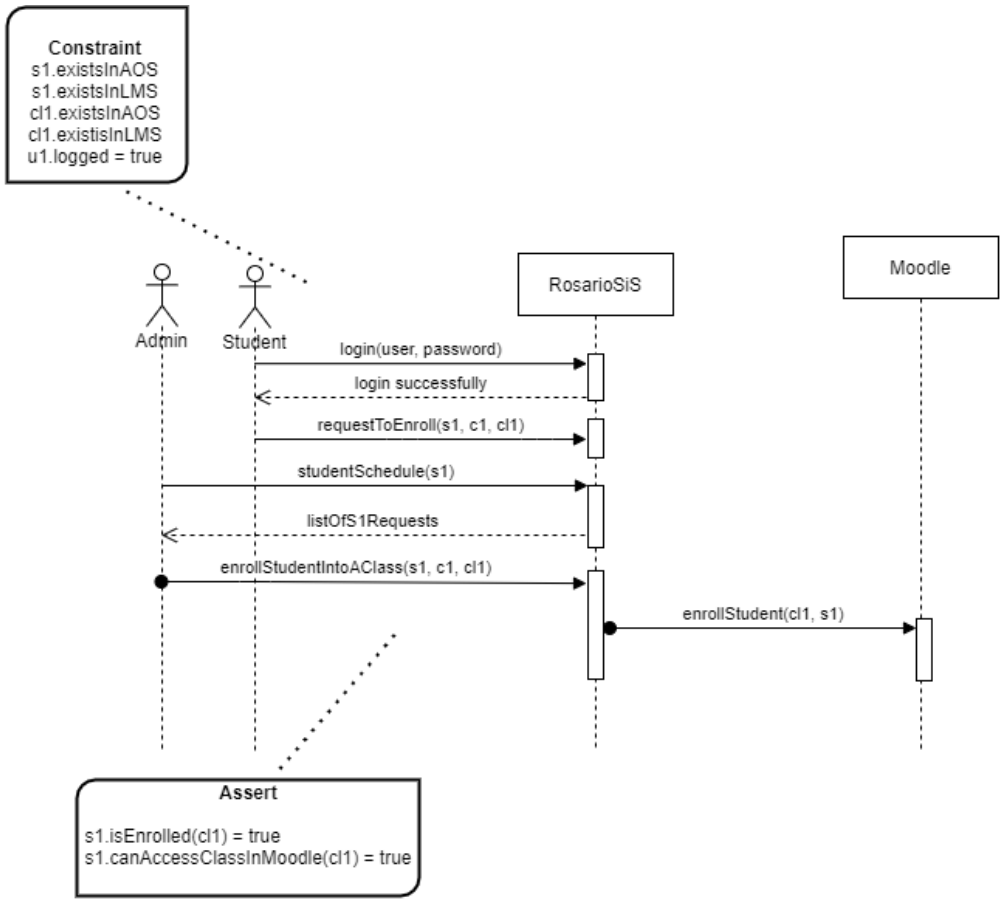


Figura 1: Diagrama de sequências para a funcionalidade Matricular Estudante, retirado de [4]

Outros testes de integração foram realizados, como criar um estudante, criar um professor, criar um curso e cadastrar o estudante no curso em que um professor irá ministrar. Este e outros diagramas de sequências referentes ao projeto podem ser encontrados em [4].

Para cada um dos cenários realizados nos diagramas de sequências, foram feitos testes de integração utilizando a ferramenta Selenium WebDriver e os resultados encontram-se no repositório [2].

Uma limitação do projeto foi não ter realizado o teste “Assignment”, em que uma tarefa seria criada no sistema Moodle e apareceria no Google Calendar, pois a atualização entre estes sistemas não é automática, podendo levar horas ou até dias, inviabilizando a realização dos testes.

CONCLUSÕES:

Durante este projeto de Iniciação Científica foram criados os scripts de testes de integração entre os sistemas constituintes RosarioSiS e Moodle para testar a comunicação desses sistemas constituintes do Sistema-de-Sistema Basic Educational SoS, com uma missão mais genérica. Os scripts de teste contribuíram para o repositório do Basic Educational SoS [2].

Uma limitação na criação dos testes de integração automatizados é quando se tratam de sistemas constituintes em que a atualização entre um sistema e outro não é instantânea. Por esse motivo, não foi possível realizar os testes de integração entre os sistemas Moodle e Google Calendar, pois cada teste poderia levar horas ou até dias para mostrar o resultado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] J. INOCÊNCIO, Thiago; R. GONZALES, Gustavo; E. A. HORITA, Flávio. PASoS: Processo para definição da arquitetura de Sistemas-de-Sistemas. In: BRAZILIAN WORKSHOP ON LARGE-SCALE CRITICAL SYSTEMS (BWARE), 1. , 2019, Salvador. Anais [...]. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Computação, 2019 . p. 25-28. DOI: https://doi.org/10.5753/bware.2019.7505.

[2] Repositório do projeto: https://github.com/edufysos/vantess/tree/main/artifacts/test/java/lps/test/edufysos

[3] Bertolino, A., De Angelis, G., Lonetti, F., de Oliveira Neves, V., & Olivero, M. A. (2020, June). EDUFYSoS: A factory of educational system of systems case studies. In 2020 IEEE 15th International Conference of System of Systems Engineering (SoSE) (pp. 205-210). IEEE.

[4] Diagramas de sequências: https://github.com/edufysos/vantess/tree/main/artifacts/sequences

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

CARACTERIZAÇÃO TAXONÔMICA DO MICRO-, NANO- E PICOPLÂNCTON DA BACIA DE SANTOS POR SUAS ASSINATURAS PIGMENTARES

Lia R. Magalhães, Vanessa M. de Lacerda, Daniela B. Sudatti, Silvana V. Rodrigues

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

INTRODUÇÃO:

O fitoplâncton compreende os organismos microscópicos fotossintéticos produtores primários de carbono orgânico em sistemas aquáticos. O conhecimento das espécies ou classes taxonômicas presentes é importante para a compreensão de processos biogeo.-químicos específicos, já que estes organismos são essenciais para a sobrevivência de comunidades aquáticas pois são a base de quase todas as teias alimentares nesses ecossistemas. Além da clorofila a (Cla), que capta energia luminosa para a fotossíntese, as células possuem pigmentos acessórios, que variam entre os diferentes grupos e permitem a identificação quimiotaxonômica da comunidade. O fitoplâncton pode ser coletado por filtração da água do mar e os grupos taxonômicos presentes, determinados por suas assinaturas pigmentares. A contribuição de grupos taxonômicos de diversas faixas de tamanho pode ser determinada por meio de filtração sequencial, com membranas de diversas porosidades, ou, alternativamente, a partir dos pigmentos presentes no fitoplâncton total por meio de um algoritmo que utiliza pigmentos representativos de cada faixa (Uitz et al., 2006).

O presente trabalho se insere no projeto ANP/PETROBRAS de “Caracterização regional da Bacia de SANTOS” (PCR-BS) que compreende 60 estações oceanográficas, estudadas em duas profundidades (Figura 1). As amostras foram coletadas entre 3/08 e 28/10 de 2019, a bordo do navio oceanográfico RV Ocean Stalwart. A extração dos pigmentos foi feita segundo Sanz *et al.* (2015), a separação por CLAE/DAD, segundo Wright *et al*. (2010) modificado e a quantificação, por meio de curvas de calibração obtidas com padrões de 19 pigmentos.

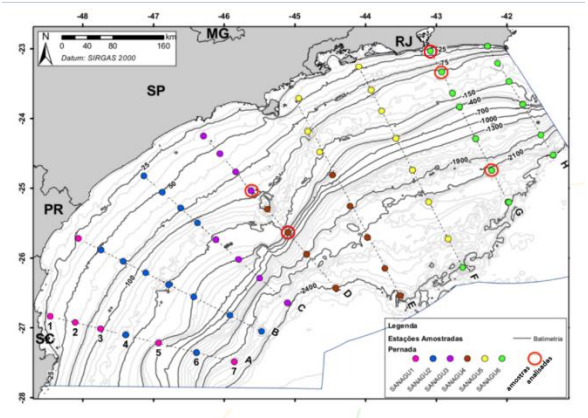


Figura 1: Mapa da distribuição dos transectos (A-H) e seus pontos de coleta

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Amostras do fitoplânton total foram obtidas por filtração da água do mar em membrana de 0,7 μm em todas as 60 estações, na superfície (SUP) e na profundidade do máximo de Cla (PMC). Amostras de micro-(Micro), nano-(Nano)

e picoplâncton (Pico), obtidas respectivamente com membranas de 20, 3 e 0,7 μm, foram analisadas nas seguintes estações:

- D4, G2 e G6 na SUP e na PMC,
- D6 e G1 na SUP.

O fitoplâncton total foi analisado em toda a malha amostral. A soma Cla+Divinil-Cla (DVCla) representa a biomassa fitoplanctônica, já que todos os grupos taxonômicos possuem Cla, exceto *Prochlorococcus*, onde DVCla a substitui. Os pigmentos detectados em D4 PMC exemplificam bem a maioria dos resultados: presença de Cianobactérias (Zeaxantina) e de Prasinofíceas (Prasinoxantina, Clb, MGDVP) no Pico; presença adicional de Haptofíceas, representadas por Hexanoiloxifucoxantina (Hex), de Criptofíceas (Aloxantina) e possivelmente Dictiofíceas (Butanoiloxifucoxantina) na fração Pico. No Nano foram detectadas Haptofíceas (Hex) e Diatomáceas (Fuco), esta última predominante no Micro.

As biomassas de Cla das três faixas de tamanho foram também estimadas a partir do algoritmo de Uitz *et al.* (2006), usando as concentrações de pigmentos encontradas nas amostras de fitoplâncton total de toda a malha amostral.

Os resultados obtidos pelos 2 métodos foram comparados nas estações onde amostras fracionadas foram analisadas e revelaram algumas diferenças importantes. A primeira se deve ao fato do algoritmo considerar os pigmentos marcadores de Diatomáceas (Fuco) e Dinoflagelados (Peri) apenas no Micro, apesar destes grupos ocorrerem também no Nano. Assim, em G1 SUP, enquanto pelo algoritmo a maior contribuição para a biomassa é encontrada no Micro (3,5 mg/m^3), a análise fracionada revela que ela se encontra na realidade na fração Nano (4,8 mg/m^3), devida a diatomáceas pequenas.

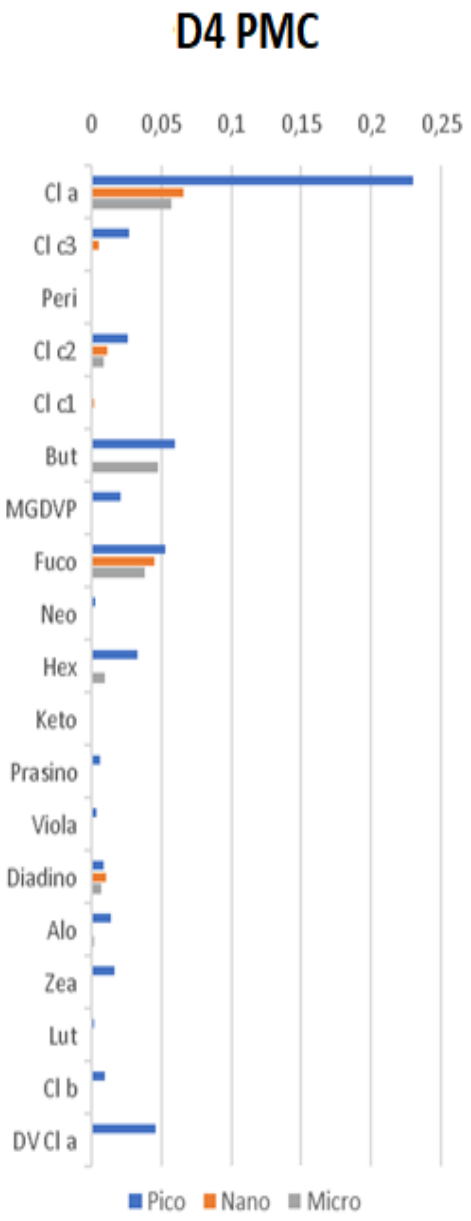


Figura 2: Pigmentos detectados e quantificados (mg/m^3 de água do mar) na estação D4 PMC.

A segunda discrepância é referente à filtração: a membrana de 3 µm deixa passar células pequenas do Nano; além disso, células cuja largura é menor do que o comprimento, podem, mesmo >3 µm, atravessar os poros. Assim, grupos computados no Nano pelo algoritmo aparecem nas análises da fração Pico.

Considerando que a discrepância observada entre os dois métodos para a fração Micro é pontual, em estações onde eventualmente diatomáceas ou dinoflagelados nanoplanctônicos ocorrem, enquanto que a ocorrência de pequenas células de tamanho próximo a 3 µm, que se distribuíram entre o Nano e o Pico, se deu em todas as amostras fracionadas analisadas, optou-se por representar a distribuição espacial da biomassa obtida pelo algoritmo em duas faixas de tamanho: Micro e Nano + Pico (Figura 3).

CONCLUSÕES:

A análise de amostras do fitoplâncton fracionadas por tamanho permitiu reconhecer os principais grupos taxonômicos presentes em cada fração e revelaram limitações em algoritmos que as classificam por meio de associações de pigmentos. O marcador Fuco, associado pelo algoritmo ao Micro, teve papel dominante na fração Nano. Por outro lado, o fracionamento do Nano e Pico com membranas de 3 µm resultou na presença de grupos como Haptofíceas e Criptofíceas em ambas as faixas. As estimativas de biomassa obtidas pelo algoritmo foram espacializadas em dois grupos: Micro e Nano+Pico.

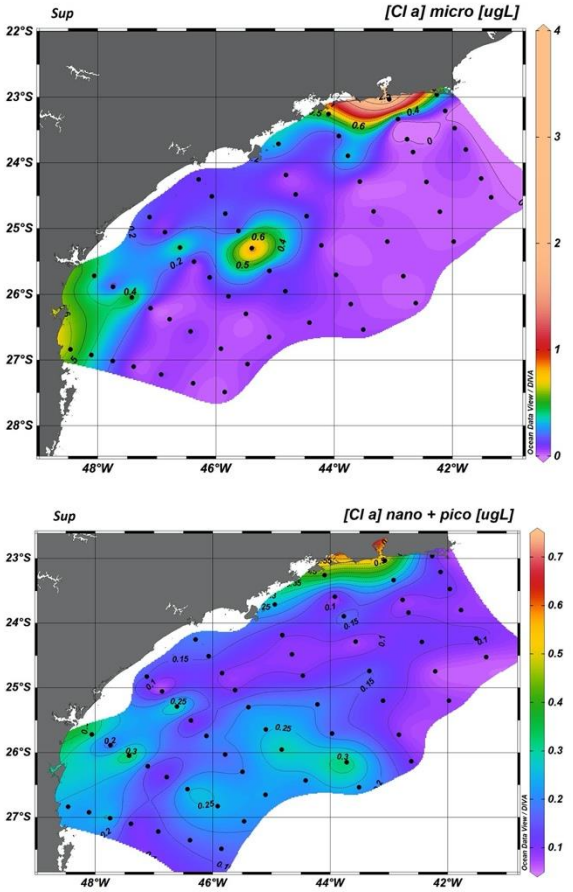


Figura 3: Distribuição espacial da biomassa superficial a partir do algoritmo: A: microplâncton, B: nano + picoplâncton

AGRADECIMENTOS:

Ao programa PIBIC /CNPq e à UFF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

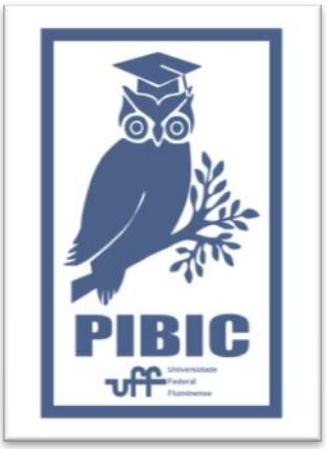
REYNOLDS, CS. 2006. The Ecology of Phytoplankton: ecology, biodiversity, and conservation. Cambridge: Cambridge University Press, 535 p.

WRIGHT, SW *et al;* 2010; Phytoplankton community structure and stocks in the southern Ocean (30-80°E)

determined by CHEMTAX analysis of HPLC pigment signatures. Deep-Sea Research II 57, 758-778.

JEFFREY, SW & WRIGHT, SW; 2006; In Algal Cultures, Analogues of Blooms and Applications, ed.: D. V. Subba Rao. Enfield, pp. 33–90.

UITZ, J *et al;* 2006; Vertical distribution of phytoplankton communities in open ocean: An assessment based on surface chlorophyll. Journal of Geophysical Research, 111.



Ciências Exatas e da Terra

PREPARO DE HALOGENO-5,8-QUINOLINODIONAS COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTI-INFLAMATÓRIA TENDO O RECEPTOR PURINÉRGICO P2X7 COMO ALVO

Rayssa Medrado Araújo (IC-PIBIC/CNPq), Nayane Abreu do Amaral e Silva (Doutoranda PPGQ-UFF), Drª Daniela de Luna Martins (PPGQ-UFF), www.danielamartinsgroup.com.br, dlmartins@id.uff.br

Departamento de Química Orgânica/Instituto de Química/Laboratório 413 (LabCSI)

INTRODUÇÃO:

A inflamação é uma resposta natural do organismo a estímulos com potencial de dano, sendo indispensável à preservação da vida. Entretanto, quando o estímulo inflamatório persiste por longo tempo ou é exagerado, podem-se instalar doenças inflamatórias. Assim, é possível que haja necessidade de regulação através de terapias anti-inflamatórias, para o retorno do corpo à homeostase.[1]

Diversos mediadores químicos intervêm em intrincadas cascatas inflamatórias. É necessária a compreensão das etapas envolvidas na resposta inflamatória com objetivo de identificar alvos moleculares a serem enfocados no desenvolvimento de terapias anti-inflamatórias.[2] A maior parte dos anti-inflamatórios disponíveis no mercado tem como alvo a inibição das enzimas cilooxigenases (COXs) ou fosfolipase A2. Embora sejam eficazes, essas terapias resultam em diversos efeitos colaterais. Os quais são de suma importância nas doenças crônicas, em que se faz uso constante dos anti-inflamatórios.[1]

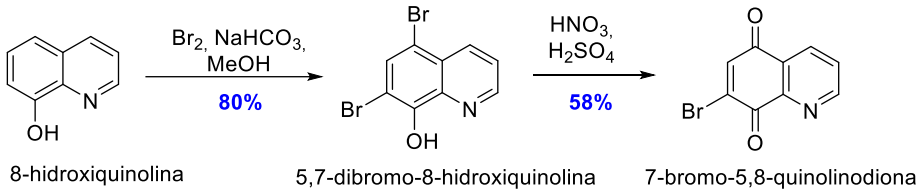
A busca por novos anti-inflamatórios que atuem por vias alternativas àquelas das terapias disponíveis é um desafio atual. O receptor purinérgico P2X7 é um canal iônico ativado por trifosfato de adenosina (ATP). Em concentrações suficientes de ATP extracelular, esse receptor desencadeia um processo que resulta na liberação da interleucina inflamatória IL-1β.[3] A inibição do P2X7 tem sido relatada como uma abordagem promissora para o desenvolvimento de novos inflamatórios.

Nosso grupo de pesquisa relatou pela primeira vez que 1,4-naftoquinonas são arcabouços estruturais interessantes para o desenvolvimento de inibidores do P2X7.[3a] Com o intuito de explorar essa plataforma, estudando-se as características estruturais adequadas tanto para uma boa afinidade pelo receptor, quanto para uma boa performance *in vivo*, no presente trabalho, propõe-se sintetizar halogeno-5,8-quinolinodionas como potenciais inibidoras do P2X7.[3]

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

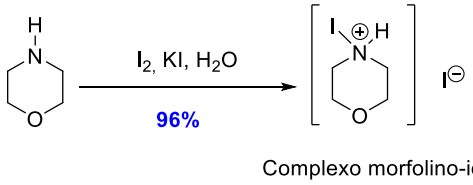
A 8-hidroxiquinolina foi utilizada como precursora para a síntese de uma série de

halogeno 5,8-quinolinodionas. Preparou-se a 7-bromo-5,8-quinolinodiona em duas etapas a partir da 8-hidroxiquinolina (Esquema 1). A 8-hidroxiquinolina foi bromada para se obter a 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina em 80% de rendimento. Em seguida, a quinolina dibromada foi oxidada a quinolinodiona empregando-se ácido nitro em ácido sulfúrico, obtendo-se a 7-bromo-5,8-quinolinodiona em 58% de rendimento. Ambos os produtos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e por ressonância magnética nuclear de ^{1}H (^{1}H-RMN).



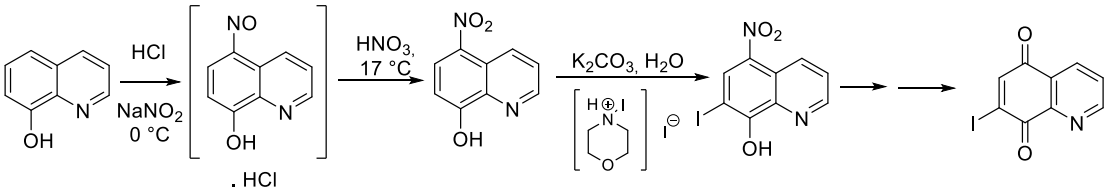
Esquema 1 – Síntese da 7-bromo-5,8-quinolinodiona

A fim de serem sintetizadas também quinolinodionas iodadas, preparou-se um agente de iodação: o complexo morfolino-iodo, por reação entre a morfolina e o iodo (Esquema 2). O complexo foi obtido como um sólido laranja em 96% de rendimento.



Esquema 2 – Preparo do complexo morfolino-iodo

A 7-iodo-5,8-quinolinodiona seria preparada partindo-se da nitrosilação da 8-hidroxiquinolina. Em seguida, a nitrosila seria transformada em nitro, iodada e, em uma sequência de interconversões de grupos funcionais, transformada no núcleo quinônico (Esquema 3). A quinolina nitrosilada foi obtida sob a forma de um cloridrato. A presença da nitrosila foi inferida pela banda em 1525 cm^{-1} (de estiramento NO) do espectro de IV. Não foi possível determinar o rendimento, uma vez que se obteve uma massa superior à calculada, o que foi atribuído à presença de umidade devido ao isolamento aquoso. O material foi empregado na etapa da nitração. Neste caso, a presença do nitro foi inferida pelas bandas em 1503 e 1320 cm^{-1}, as quais foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico (Espectro IV), respectivamente, de NO_2. Não foi possível dar continuidade à sequência sintética e nem aperfeiçoar as reações já testados devido ao isolamento social pela epidemia da Covid-19.



Esquema 3 – Síntese da 7-iodo-5,8-quinolinodiona

CONCLUSÕES:

A 7-bromo-5,8-quinolinodiona foi obtida em 47% de rendimento global após duas etapas de reação a partir da 8-hidroxiquinolina. Obteve-se o complexo morfolino-iodo 96% de rendimento. A fim de preparar-se a 7-iodo-quinolinodiona, a 8-hidroxiquinolina foi nitrosilada e, em seguida, a nitrosila transformada em nitro. Verificou-se a formação tanto do intermediário nitrosilado quanto do nitrado pelas bandas características no espectro de IV. Essas reações precisam ser otimizadas quando do retorno às atividades presenciais.

AGRADECIMENTOS:

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1- N.J. Hiller, *Síntese e avaliação biológica de borono-tirfosfinas*, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2020.

2- J. Zhong, G. Shi, *Front*. *Immunol*. **2019**, article 737, doi.org/10.3389/fimmu.2019.00737.

3- R. X. Faria, F. H. Oliveira, *et al.*, Eur. J. Med. Chem. 2018, 143, https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.10.033 .

Imagem 1: Imagem PIBIC

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

SÍNTESE DE COMPLEXOS METÁLICOS UTILIZANDO LIGANTES AMINOÁCIDOS PARA A CAPTURA REVERSÍVEL DE ÁGUA

DAYENNY L. D. LEITE (IC), CATIÚCIA R. M. O. MATOS (PQ), ACÁCIO S. DE SOUZA (PG), SÉRGIO PINHEIRO (PQ), CÉLIA M. RONCONI (PQ)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA/ INSTITUTO DE QUÍMICA/ LABORATÓRIO DE QUÍMICA SUPRAMOLECULAR E NANOTECNOLOGIA

INTRODUÇÃO:

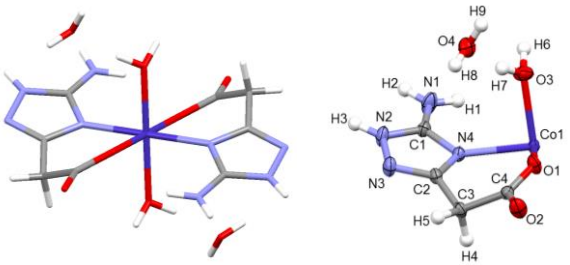
A remoção de água diretamente da umidade atmosférica pode ser utilizada tanto para geração de água como para o controle da umidade local. Esse processo é realizado de diferentes formas, dentre elas destaca-se o uso de materiais dessecantes [1-3]. Um dos desafios atuais está no desenvolvimento de novos materiais adsorventes capazes de capturar e liberar moléculas de água com baixo custo energético [4] e alta reversibilidade, buscando, assim, um melhor desempenho quando comparados aos adsorventes atualmente utilizados, como a sílica gel e as zeólitas. Dessa forma, nesse trabalho um complexo de Co(II) foi sintetizado, caracterizado e teve sua capacidade de adsorção de moléculas de água investigada, podendo assim atuar como um potencial reservatório de água.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O ligante aminoácido ácido 2-(5-amino-1H-1,2,4-triazol-3-il) acético [5] foi empregado na formação de um complexo de coordenação de Co(II). Nessa síntese, uma solução metanólica de $Co(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ foi adicionada a um frasco contendo uma solução do ligante em uma mistura 1:1 de MeOH:H_2O. O meio reacional, então, foi submetido a uma rampa de aquecimento em 2h até 60 °C, essa temperatura foi mantida por 24h, seguida por um lento resfriamento até a temperatura ambiente para a obtenção dos cristais.

ANÁLISE ESTRUTURAL

A estrutura cristalina do complexo de Co(II) foi obtida pela técnica de difração de raio X de monocristal, revelando que o complexo cristaliza em um sistema monoclínico em um grupo de espaço $P2_1/n$. Sendo formado por um centro metálico de Co(II) coordenado a duas moléculas do ligante e duas de água completando a esfera de coordenação octaédrica (Fig. 1a). Na sua unidade assimétrica existem duas moléculas de água não coordenadas que contribuem para estabilização do empacotamento cristalino (Fig. 1b).



(a) (b)

Figura 1: (a) Representação estrutural do complexo (b) Unidade assimétrica.

ESTUDO DE ADSORÇÃO

Devido à presença dessas quatro moléculas de água, começou-se a investigar a capacidade desse material como um possível adsorvente para captura de água. A análise termogravimétrica (TGA) do material foi realizada e apresentou uma perda de massa de cerca de 18% na faixa de 95 - 140 °C referente as quatro moléculas de água (Fig. 2).

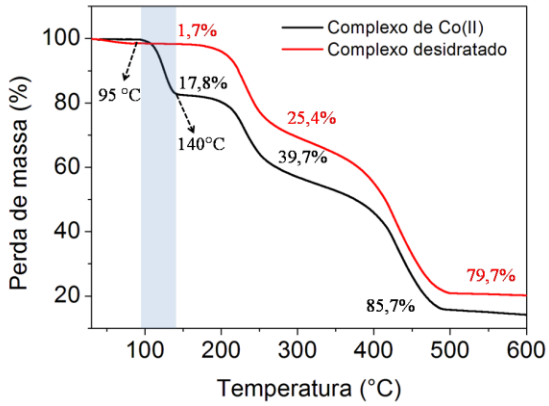


Figura 2: Análise termogravimétrica do complexo.

Com isso, o composto foi submetido a um aquecimento por 30 min a 155 °C para desidratação, resultando em uma mudança de coloração dos cristais de rosa para o roxo (Fig. 3).

Figura 3: Mudança de coloração.

Os cristais desidratados foram utilizados em testes de adsorção para avaliar a capacidade de captura sob diferentes condições: (i) expondo os cristais diretamente à umidade atmosférica (Fig. 4) e (ii) encharcando os cristais, com direto contato com água no estado líquido (Fig.5). Após os testes de adsorção realizados em diferentes períodos, os cristais foram submetidos a novas análises termogravimétricas.

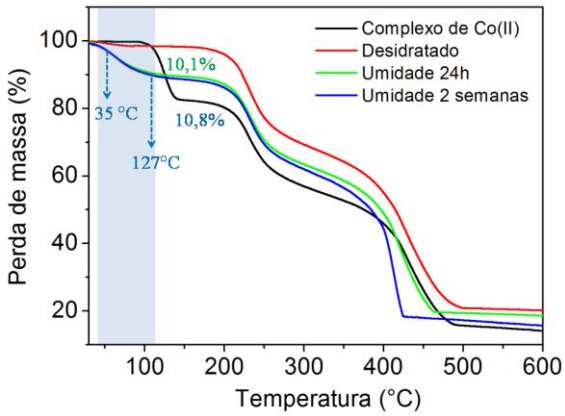


Figura 4: TGA do teste de adsorção da umidade atmosférica.

O complexo readsorveu por volta de 10% em massa nos dois períodos estudados, indicando que o material não chegou ao ponto de saturação. Essas moléculas de água adsorvidas começaram a serem liberadas em temperaturas bem menores (35 °C), sugerindo que estão mais fracamente ligadas.

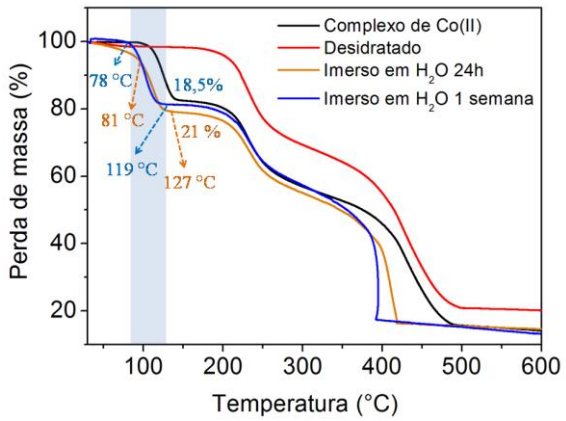


Figura 5: TGA do teste de adsorção na água.

A curva da Figura 5 indica nesse teste o complexo inicial foi totalmente regenerado, adsorvendo até 21% em massa em apenas 24h. Vale ressaltar que foi observada imediatamente uma mudança do roxo para a cor original do material. Além disso, a temperatura de remoção da água também foi menor em relação ao material recém sintetizado, deslocando-se para 78 – 119 °C.

CONCLUSÕES

O complexo de Co(II) foi sintetizado, caracterizado e teve suas propriedades adsortivas frente a moléculas de água estudados de diferentes formas. Os resultados da DRX e TGA indicam que esse material é um candidato promissor a sensor, ou pode ser utilizado como agente dessecante ou para geração de água, visto que, é capaz de capturar e liberar moléculas por volta de 20 % em massa de água reversivelmente em temperaturas relativamente baixas.

AGRADECIMENTOS:

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

REFERÊNCIAS:

[1] HANIKEL, N.; PRÉVOT, M. S.; YAGHI, O. M. MOF water harvesters. **Nature Nanotechnology**, v. 15, n. 5, p. 348–355, 2020.

[2] MILANI, D. et al. Experimentally validated model for atmospheric water generation using a solar assisted desiccant dehumidification system. **Energy and Buildings**, v. 77, p. 236–246, 2014.

[3] BYUN, Y. et al. Advances in Porous Organic Polymers for Efficient Water Capture. **Chemistry - A European Journal**, v. 25, n. 44, p. 10262–10283, 2019.

[4] ZHANG, S. Y. et al. Modulation of Water Vapor Sorption by a Fourth-Generation Metal-Organic Material with a Rigid Framework and Self-Switching Pores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 39, p. 12545–12552, 2018.

[5] MATOS, C. R. M. O. et al. Spin-frustration with two quasi-degenerated spin states of a copper(ii) heptanuclear complex obtained from an amino acid ligand. **Dalton Transactions**, 2020.

Figura 6: Logo PIBIC

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.[1] Esse trabalho tem como objetivo utilizar cálculos DFT para explicar as propriedades fotofísicas de uma família de 12 complexos polipiridínicos de rutênio(II), relacionando-os com resultados obtidos experimentalmente por espectroscopia de absorção no infravermelho e Raman, para a atribuição das bandas e obtenção de um fator de escalonamento para a metodologia de cálculo. Além disso, pretendeu-se avaliar os potenciais fotofísico e fotoquímico teóricos para aplicação em DSSC, bem como desenvolver uma metodologia para o cálculo dos espectros teóricos de absorção de raios X (XANES) para a série de compostos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Primeiramente, foram realizados cálculos DFT de otimização de geometria e de frequências vibracionais dos compostos, levando em conta o efeito de solvatação em acetonitrila por meio do método COSMO, por meio da metodologia RI-PBE/def2-SVP/COSMO. O cálculo não considerou o contra-íon hexafluorofosfato.

Devido à redução das atividades no Instituto de Química por conta da pandemia de COVID-19, não foi possível obter o espectro de absorção do infravermelho do $[Ru(bpy)_2dppzOMe](PF_6)_2$, nem os espectros Raman de todos os compostos. E não apenas por esse motivo, mas também por problemas técnicos com o Cluster SGI, não foi possível executar os cálculos de potenciais fotofísicos e fotoquímicos e dos espectros teóricos de XANES.

Contudo, foi possível obter um fator de escalonamento preliminar para a metodologia de cálculo empregada, utilizando-se os espectros teóricos e experimentais de absorção no infravermelho, por meio da **Equação 1**:

$$Fator\ de\ escalonamento = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{\lambda_{exp_i}}{\lambda_{teo_i}}}{n} \quad (1)$$

em que λ_{exp_i} é o comprimento de onda obtido do espectro de infravermelho experimental e λ_{teo_i}, do espectro de infravermelho calculado, e n é o número de bandas experimentais que

foram atribuídas através dos espectros teóricos. O fator de escalonamento preliminar obtido sem considerar o composto 8 foi igual a 0,9858.

Além disso, foi possível, tanto por meio dos cálculos teóricos quanto por meio da literatura disponível e do espectro o ligante auxiliar 2,2'-bipiridina (**Figura 1**), realizar a atribuição de algumas bandas observadas nos espectros de infravermelho.

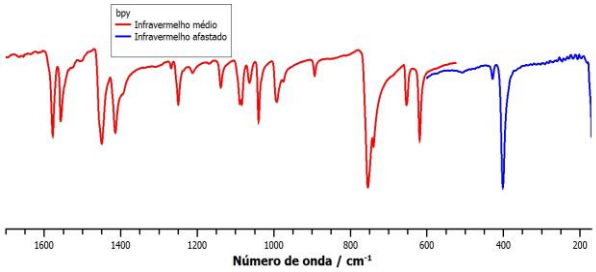


Figura 1. Espectros de infravermelho médio e afastado do ligante 2,2'-bipiridina no modo de transmissão.

Nas **Figuras 2** e **3**, podem ser observados os espectros teórico e experimental do composto 5, $[Ru(bpy)_2dppz](PF_6)_2$. Por meio dos osciladores mais intensos calculados, as bandas mais intensas puderam ser atribuídas. As bandas localizadas entre 759 e 727 cm^{-1}, foram calculadas como vibrações de deformação angular nos anéis da ligante auxiliar e dos ligantes principais; essa atribuição foi confirmada por dados empíricos[2] e pela presença de duas bandas na mesma região no espectro da 2,2'-bipiridina.

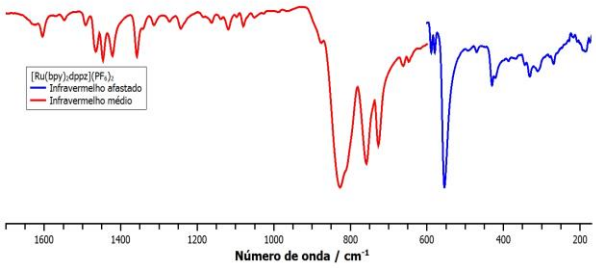


Figura 2. Espectros de infravermelho médio e afastado do complexo 5 no modo de absorção.

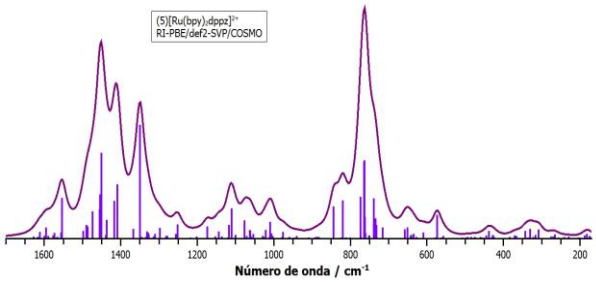


Figura 3. Espectro teórico de absorção no infravermelho do composto 5 obtido pelo método RI-PBE/def2-SVP/COSMO.

Além disso, em torno de 830 cm^{-1}, observa-se uma banda larga e intensa em todos os complexos, que não foi calculada pela metodologia teórica e não aparece no espectro do ligante auxiliar. Como os cálculos foram executados apenas para os cátions, sem levar em consideração o contra-íon hexafluorofosfato, essas bandas foram atribuídas a vibrações nas ligações P — F.

CONCLUSÕES:

Apesar das limitações impostas pela situação de pandemia, iniciou-se o tratamento dos dados espectroscópicos teóricos e experimentais de absorção no infravermelho. Espera-se, quando possível, prosseguir com esse tratamento e executar os cálculos dos espectros teóricos de XANES e espectroscopia Raman e dos potenciais fotofísico e fotoquímico para a aplicação dos complexos estudados em DSSC.

AGRADECIMENTOS:

PIBIC CNPq LNLS LAME

[1] Carella, A.; Borbone, F.; Centore, R. *Frontiers in Chemistry*, **2018**, *6*, 1-24.

[2] SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. John Wiley & Sons, 2005. 550 p.

Geociências

VARIAÇÕES NA ASSEMBLEIA DE FORAMINÍFEROS PLANCTÔNICOS NO OESTE DO ATLÂNTICO EQUATORIAL DURANTE EVENTOS HEINRICH

Gabrielle C. de Almeida, Igor M. Venancio, Ana Luiza S. Albuquerque

Departamento de Geoquímica

INTRODUÇÃO:

No passado geológico, eventos climáticos abruptos causaram profundas mudanças oceânicas e atmosféricas em diversas regiões do mundo. Dentre estes eventos estão aqueles que ocorrem na escala milenar, tais como os eventos Heinrich (McManus et al., 2004). Neste estudo foram analisados alguns desses períodos, tais quais H3, H4, H5 e H6, além do Younger Dryas (YD), também de duração milenar que pontuou o término do último período glacial (Broecker et al., 2010). Segundo Weldeab et al. (2006), na costa brasileira houve um aumento da temperatura e da salinidade superficial do mar durante esses eventos milenares. Apesar desses eventos climáticos estarem bem documentados na literatura, suas causas, assim como a magnitude de seus impactos sobre diversas regiões do mundo ainda permanece inconclusiva.

Dentre os proxies mais utilizados em estudos paleoceanográficos estão aqueles derivados da geoquímica das testas de foraminíferos planctônicos e também as assembleias desses organismos. As espécies de foraminíferos planctônicos são fortemente influenciadas pela temperatura, salinidade, estratificação e produtividade (Schiebel e Hemleben, 2017), sendo assim bons indicadores ambientais em regiões oceânicas. Desta forma, a presente proposta tem como objetivo principal investigar os impactos das mudanças paleoceanográficas na porção superficial do oeste do Atlântico Sul durante eventos climáticos abruptos através da assembleia de foraminíferos planctônicos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os resultados deste estudo foram separados por espécie e mostram as variações nas abundâncias relativas de cada espécie de foraminífero planctônico estudada.

Globigerinoides conglobatus

Esta espécie habita a zona fótica mais profunda e possui simbiontes dinoflagelados. Ocorre em abundâncias baixas a médias em águas tropicais e subtropicais e está ausente nos polos (Schiebel e Hemleben, 2017). A espécie prefere temperaturas na faixa de 21,6°C à 26,2°C e salinidade entre 34,4‰ à 35,4‰ (Bé and

Hutson, 1977), sendo a espécie dentre as analisadas neste estudo, junto a *G. rubescens*, que habita águas mais quentes.

Durante os eventos abruptos estudados, *Globigerinoides conglobatus* teve sua abundância aumentada nas amostras de sedimento do testemunho GL-1248. Apresentou pequenos aumentos durante os eventos H3 e H5, assim como no YD e maiores crescimentos durante os eventos H4 e H6.

Globigerinoides ruber

Possui uma ecologia muito parecida com a *G. conglobatus.* esta espécie exibe dois morfotipos: branco e rosa. *G. ruber* (rosa).

***G. ruber* (rosa)**

Esse morfotipo ocorre em temperaturas que vão de 23,5°C à 26,5°C e salinidade que variam entre 33‰ e 36‰ (Bijma et al., 1990b).

A espécie mostra uma alta abundância em todos os eventos, porém durante o Younger Dryas, H4 e H5 ela apresenta suas maiores porcentagens. Sua ocorrência triplica nas amostras de sedimento nesses intervalos (variando de aproximadamente 4% para 12%), o que representa um aumento populacional considerável. Vale ressaltar que durante os eventos abruptos (ou seja, H3, H4, H5 e H6). Suas altas taxas de ocorrência podem ser explicadas por este aumento na temperatura superficial do mar, bem como a produtividade, que é menor ainda durante esses eventos abruptos.

***G. ruber* (branco)**

Globigerinoides ruber (branco) pode ser abundante de regiões de ressurgência (eutróficas) a giros subtropicais (oligotróficos) (Schiebel e Hemleben, 2017). Pode habitar regiões com temperaturas superficiais do mar menores (até 21,3°C), do que as suportadas por *G. ruber* (rosa) (até 24,4°C).

Esse morfotipo apresentaram tanto quedas quanto aumentos de abundância durante o YD e os eventos Heinrich. Atingiu valores máximos dentro dos eventos, chegando a representar aproximadamente 35% a 43% da assembleia.

Dessa forma, pode-se concluir que durante os Heinrich stadials e YD, a temperatura, salinidade e produtividade nesse morfotipo. Isto talvez porque essa espécie aceita uma gama mais ampla de temperaturas do que o morfotipo rosa.

Globigerinoides sacculifer

Foraminífero planctônico que habita a superfície nas regiões tropicais e subtropicais (Bé 1977; Schmuker & Schiebel, 2002). *G. sacculifer* é uma espécie eurialina que tolera salinidades entre 24‰ a 47‰ e temperaturas que variam de 14°C a 32°C (Bijma et al. 1990).

Os dois morfotipos desta espécie apresentaram comportamentos parecidos em todos os eventos marcados. O momento em que sua abundância aumenta de forma mais considerável é durante o H4. Nos demais, exceto no H6, também apresentaram um aumento de sua população, porém não tão acentuado. As variações observadas podem ser explicadas pelo intervalo de temperatura que a espécie tem preferência. Dessa forma, como a temperatura no nordeste brasileiro aumentou durante esses eventos (Venancio, et al., 2020b), as populações de *G. sacculifer* foram favorecidas.

Globigerinella siphonifera

Esta espécie ocorre mais frequentemente no oceano tropical a subtropical e está menos

presente em águas temperadas. A salinidade e a tolerância à temperatura de *G. siphonifera* foram estabelecidas na faixa de 27‰ a 45‰ para salinidade e entre 10°C a 30°C para a temperatura (Bijma et al. 1990b; Schiebel e Hemleben, 2017).

No geral, pode-se perceber que a espécie possui uma baixa abundância relativa nas amostras analisadas. Todavia, em alguns períodos isto variou, como é o caso do H4, H6 e do Younger Dryas. Esta espécie variou pouco durante os eventos, passou de 2% para 6% no H4, de 4% para 8% no H6, e obteve seu maior crescimento no YD, passando de cerca de 4% para 12%. Apesar de apresentar um grande crescimento em alguns dos eventos, *G. siphonifera* parece não ter se modulado apenas pela temperatura, já que mostrou números altos e baixos em eventos com a mesma temperatura média (H5 e YD; H3, H4 e H6).

CONCLUSÕES:

Este estudo mostrou através da análise das assembleias de foraminíferos planctônicos, que as mudanças paleoceanográficas na margem brasileira reportadas na literatura afetaram a biodiversidade do zooplâncton, o que exemplifica o impacto das mudanças climáticas abruptas sobre a biodiversidade nos oceanos.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Laboratório de Oceanografia e Paleoceanografia (LOOP).

Ciências Exatas e da Terra

EVOLUÇÃO NA PALEOVEGETAÇÃO DE NITERÓI: VESTÍGIOS FLORÍSTICOS X DATAÇÃO

Renan Rocha, Renata Jou, Heloisa Coe, Kita Macario

Departamento de Física/Instituto de Física /LAC-UFF

INTRODUÇÃO:

A região hoje conhecida como Niterói foi habitada há milhares de anos por nativos caçadores-coletores, construtores de grandes montes denominados Sambaquis. Nessa época a vegetação era diferente, parte da costa esteve submersa e o clima passou por mudanças. Parte de um projeto maior, que visa relacionar estudos arqueológicos e ambientais através da sua cronologia, este trabalho propõe o estudo do paleoambiente na chamada Região Oceânica de Niterói, através da análise de perfis de solo. A vegetação e o ambiente pretéritos podem ser estudados através de indicadores físicos, químicos e biológicos, como por exemplo as biomineralizações de plantas, características morfológicas de carvões ou a própria composição isotópica da matéria orgânica. No entanto, o vínculo cronológico entre os diferentes indicadores é dado pela datação de carbono 14, quando se trata de períodos até 50mil anos. Assim, a associação de diferentes técnicas é o que permite a reconstrução do paleoambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Por ser um município quase totalmente urbanizado, pouco restou da vegetação original de Niterói. Ao longo do Holoceno, a vegetação predominante do Estado do Rio de Janeiro era a Mata Atlântica, representada por um exuberante conjunto de ecossistemas com floresta ombrófila, restingas, manguezais, vegetação de afloramentos rochosos e de encostas (Salgado e Vasquez, 2009). Atualmente e após séculos de devastação, a vegetação original ou em vias de regeneração de Niterói se encontra restrita a áreas de preservação.

Para a reconstituição das condições ambientais em Niterói durante o Holoceno, são empregados, como principais indicadores, os fitólitos, que são partículas de opala (SiO_2nH_2O) microscópicas que se formam por precipitação de sílica amorfa entre e nas células de diversas plantas vivas (Piperno, 2006). As plantas constroem uma estrutura ou molde onde são introduzidos os íons, posteriormente induzidos à precipitação e cristalização (Epstein, 2001). Com a morte da planta ou de partes dela (folhas e galhos), as partículas de sílica são depositadas no solo, constituindo-se em bons indicadores, pois podem ser preservadas na

natureza ao longo do tempo. Neste sentido, objetiva-se caracterizar a ocorrência, o tipo e a distribuição dos fitólitos preservados em perfis de solo no município de Niterói, como subsídio ao entendimento das suas condições ambientais e paleoambientais.

No que diz respeito à datação das amostras, é utilizada a matéria orgânica retirada do solo para extrair o carbono cuja concentração isotópica serve de parâmetro à determinação da idade. Seguindo o protocolo estabelecido neste projeto (Jou et al. 2021), uma comparação entre a idade da matéria orgânica total e a idade da fração humina serão determinadas a fim de estimar a idade de deposição. Com base na literatura e nos resultados obtidos anteriormente, estima-se que a fração humina seja a mais antiga, enquanto que a matéria orgânica total compreende ácidos fúlvicos e húmicos, derivados de processos de decomposição.

CONCLUSÕES:

A associação das técnicas de carbono 14 por Espectrometria de Massa com Aceleradores na matéria orgânica e a análise das assembleias fitolíticas presentes no solo, ao longo do perfil, permitirá inferir as características da vegetação em Niterói nos últimos milhares de anos.

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.

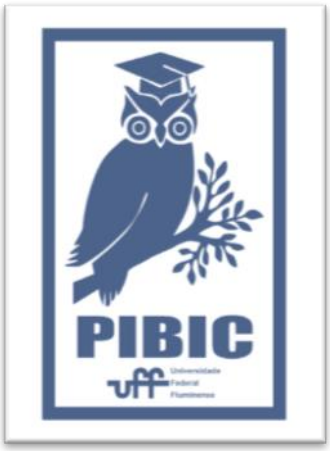
REFERÊNCIAS:

Epstein, E., 2001. Silicon in plants: Facts vs. Concepts, in: Datnoff L.E., Snyder G.H., Korndörfer G.H. (Ed.), Silicon in Agriculture. Elsevier, Amsterdan, 1-15.

Jou RM, Macario KD, Pessenda LC, Pereira MG, Lorente FL, Pedrosa R, da Silva Neto EC, Fallon S, Muniz MC, Cardoso RP, Felizardo JP. The use of carbon isotopes (13C, 14C) in different soil types and vegetation coverage in a montane atlantic forest region, Southeast Brazil. Quaternary Geochronology. 2021 Feb 1;61:101133.

Piperno, D. R. 1988. Phytoliths Analysis: an archaelogical and geological perspective. San Diego: Academic Press.

Salgado CM, Vásquez ND. Clima. In: Bastos M, Callado CH, editores. O Ambiente da Ilha Grande. Rio de Janeiro: UERJ / CEADS, 2009.



Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Matemática

TÍTULO DO PROJETO: INVESTIGANDO PARES DE COGRAFOS COESPECTRAIS COM RESPEITO À MATRIZ LAPLACIANA SEM SINAL

Autor: Vítor M.A. Carvalho (PIBIC-CNPq)

Orientadora: Cybele T. M. Vinagre

Departamento de Análise/Instituto de Matemática e Estatística

INTRODUÇÃO: O *complementar* G^c do grafo G é o grafo com mesmo conjunto de vértices tal que dois vértices em G^c são adjacentes se, e só se, são não adjacentes em G. Sejam $G_1, G_2,..., G_k$ grafos dois a dois disjuntos. O grafo *união* $G_1 \oplus G_2 \oplus ... \oplus G_k$ de $G_1, G_2,..., G_k$, é aquele que contém todos os vértices e arestas de cada um dos grafos. A *junção* $G_1 \otimes G_2 \otimes ... \otimes G_k$ de $G_1, G_2,..., G_k$ é o grafo complementar da união dos complementares dos grafos.

Um *cografo* é um grafo que não possui um caminho P_4 como subgrafo induzido. Existem várias outras caracterizações para cografos, ver [1]. Entre elas, uma recursiva que diz que: (i) Um grafo com um vértice é um cografo; (ii) Se $G_1, G_2,..., G_k$ são cografos então $G_1 \oplus G_2 \oplus ... \oplus G_k$ é cografo. (iii) Se G é um cografo então G^c é cografo.

A *matriz laplaciana sem sinal* $Q(G) = [a_{ij}]$ do grafo G é definida por: se $i \neq j$, $a_{ij} = 1$, se os vértices i e j são adjacentes em G, e $a_{ij} = 0$, caso contrário; se $i = j$, a_{ii} é o grau do vértice i. Os autovalores de Q(G) são os *Q-autovalores de* G. Se $q_1, q_2,..., q_s$ são os Q-autovalores distintos de G, então $Spec(G) = \{q_1^{[r1]}, q_2^{[r2]},..., q_s^{[rs]}\}$, onde os expoentes indicam multiplicidades, é o *Q-espectro* de G. Dois grafos de mesma ordem são *Q-coespectrais* quando possuem o mesmo Q-espectro.

Neste trabalho, relatamos os resultados de buscas computacionais realizadas para investigar a estrutura de cografos Q-coespectrais.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os vértices u e v do grafo G= (V, E) são ditos *duplicados* se $\{w \in V \mid \{u, w\} \in E\} = \{w \in V \mid \{u, w\} \in E\}$, e *coduplicados,* se são duplicados e adjacentes. Vértices duplicados ou coduplicados são chamados de *irmãos*.

Representa-se um cografo G por uma árvore com raiz, chamada *coárvore*, cujas folhas são os vértices de G, e cujos vértices internos indicam as operações $\oplus$ e $\otimes$ entre os vértices de G. Na coárvore, vértices irmãos duplicados são filhos de vértices $\oplus$, e vértices

coduplicados, de $\otimes$. Assim, as operações $\oplus$ e $\otimes$ determinam a coárvore. Esta é representada em níveis, cada um formado por vértices internos, exceto o nível das folhas. Se G é conexo, a raiz da coárvore é $\otimes$, e se G é desconexo, a raiz é $\oplus$. A *profundidade* da coárvore é o comprimento do maior caminho entre a raiz e as folhas, sendo os níveis de profundidade definidos a partir da raiz: a cada alternância entre $\otimes$ e $\oplus$, um novo nível é constituído. A representação de um cografo por sua coárvore é única, a menos de permutações entre filhos de vértices internos. A Figura 1 ilustra um cografo e sua coárvore, ver [1].

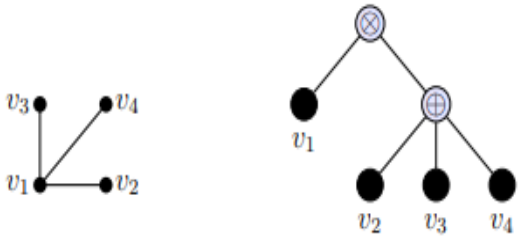


Figura 1: Um cografo e sua coárvore.

Dois grafos são *isomorfos* se existe uma bijeção entre seus conjuntos de vértices preservando as adjacências. Para grafos *threshold,* que formam subclasse dos cografos, vale o seguinte resultado:

Teorema 1 [2]: Se a construção do grafo G_1 inicia com $K_1 \oplus K_3$, a construção de G_2 inicia com $K_1 \otimes (K_3)^c$ e, após, são efetuadas as mesmas junções e uniões nos dois grafos de forma a obter grafos *threshold*, então G_1 e G_2 são não-isomorfos e Q-coespectrais.

Para investigar se cografos possuem esta propriedade, a partir de planilha gerada pelo professor Átila Jones (IFS-MG) contendo informações sobre cografos de até 15 vértices, fizemos um algoritmo para agrupar cografos Q-coespectrais e gerar suas coárvores. Analisando-as, identificamos as mesmas estruturas básicas que apareciam no resultado dos *threshold*.

Na Figura 2, vemos
"$K_2 \oplus (K_1 \otimes (K_1 \oplus (K_1 \otimes (K_1 \oplus (K_4 \otimes (K_3)^c)))))$",
"$K_2 \oplus (K_1 \otimes (K_1 \oplus (K_1 \otimes (K_1 \oplus (K_3 \otimes (K_1 \oplus K_3))))))$"
e as respectivas coárvores. Ambos têm
Spec = {17.137[1], 11[1], 10.453[1], 9.442[1], 7.050[1], 5[2], 4[3], 3.099[1], 2.276[1], 1.540[1]}
e são não-isomorfos, pois têm coárvores não-isomorfas.

Na Figura 3, vemos três cografos não-isomorfos e Q-coespectrais (*threshold* Q-coespectrais ocorrem aos pares). Na sequência, pretendemos procurar outros conjuntos de cografos Q-coespectrais não isomorfos com mais de dois elementos.

CONCLUSÕES: Neste trabalho, fizemos um algoritmo para reconhecer cografos Q-coespectrais e gerar suas coárvores. Analisando-as, identificamos uma lei de formação que permite conjecturar que valha para os cografos uma propriedade dos grafos *threshold*, que formam uma subclasse dos cografos.

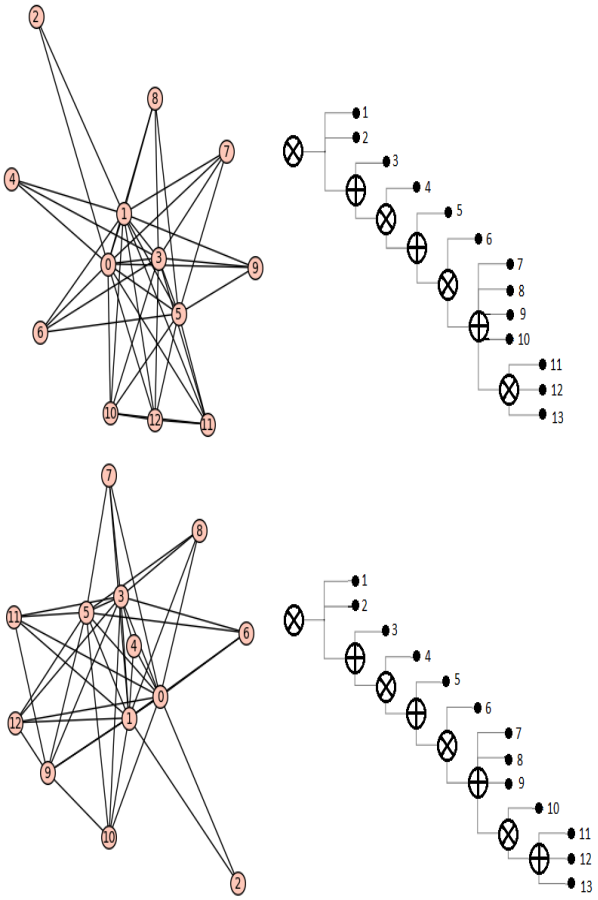


Figura 2: Par de cografos Q-coespectrais de 13 vértices e suas coárvores [3].

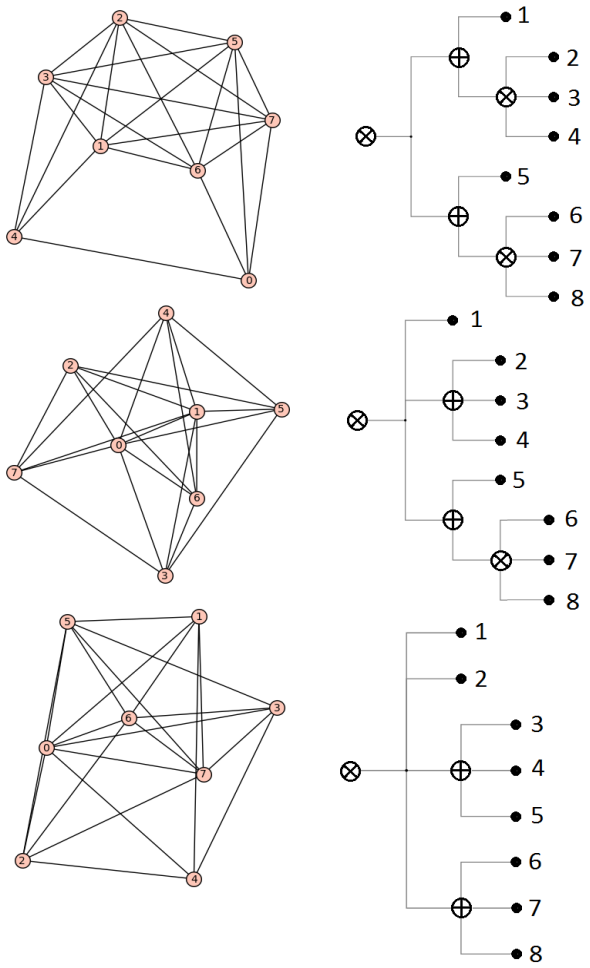


Figura 3: Três cografos Q-coespectrais de 8 vértices e respectivas coárvores [3].

AGRADECIMENTOS:

V. Carvalho agradece ao PIBIC-UFF/ CNPq. V. Carvalho e C. Vinagre agradecem ao professor Átila Jones, do Instituto Federal do Sudeste, Minas Gerais, por ceder as planilhas com cografos e pelo apoio na elaboração do algoritmo.

REFERÊNCIAS:

[1] R. Panozzo. Caracterizações clássicas e espectrais de cografos. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2017.

[2] J. Carvalho, B. S. Souza, V. Trevisan, F. Tura. Exponentially many graphs have a Q-cospectral mate. Discrete Mathematics, Vol 340(9)(2017), 2079-2085.

[3] SageMath, the Sage Mathematics Software System (Version 8.7), The Sage Developers, 2019, https://www.sagemath.org. (acesso 27/08/21).

Figura 4: Imagem PIBIC

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

AVALIAÇÃO DE RISCO DE DESASTRES HIDROLÓGICOS RELACIONADOS A EVENTOS EXTREMOS DE PRECIPITAÇÃO NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

THALES LESSA COSTA[1]

LUCCA DE SOUZA MOTA[1]

ANDRE LUIZ BELEM[1, 2]

[1] DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA E MEIO AMBIENTE/ ESCOLA DE ENGENHARIA/ UFF

[2] PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA TERRA/ UFF

INTRODUÇÃO:

Para melhorar a capacidade de preparação e reação a eventos hidrológicos extremos é importante contar com boas previsões climatológicas, e a modelagem de séries temporais têm atraído especial interesse nos últimos anos devido, entre outros fatores, às suas abordagens que precisam muitas vezes de pouca ou nenhuma outra fonte de informação além da variável a ser modelada.

O presente trabalho pretende contribuir para o entendimento da aplicação de modelos (S)ARIMA na previsão de precipitação mensal sobre a região metropolitana do Rio de Janeiro, indicando falhas e propondo possíveis alternativas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram obtidos os dados de precipitação consistida dos pluviômetros da ANA e do INMET dentro da área de interesse, de forma que apenas estações que tivessem mínimo de 10 anos de dados contínuos durante o período estudado (1912 – 2021) com no máximo 5% de falha fossem selecionadas, restando apenas 87 estações não uniformemente distribuídas pela região.

Obteve-se então (por meio do método de Thiessen) uma série mensal (figura 1) sem falhas, estendendo-se de 1940 a 2021.

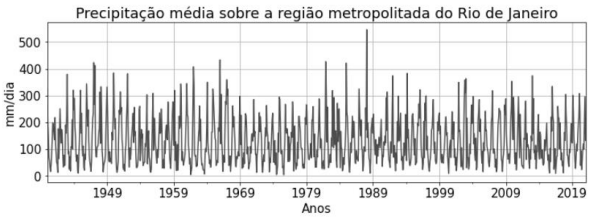


Figura 1: Precipitação média mensal, utilizando o método de Thiessen

Para modelagem da precipitação, utilizou-se a metodologia ARIMA tradicional[1]. Para tal, é ideal que sejam utilizadas séries estacionárias, mas quando isso não ocorre, podem ser aplicadas transformadas (como diferenciação e Box-Cox) para aumentar a estacionariedade da série e melhorar a precisão do modelo[2].

A figura 1 sugere a existência de um padrão sazonal na série, e para verificar essa hipótese, foram utilizados os gráficos das funções de autocorrelação (ACF) e autocorrelação parcial (PACF) (figura 2), e também a transformada de wavelet contínua (figura 3), que confirmaram a

existência de um padrão sazonal, de aproximadamente 12 meses.

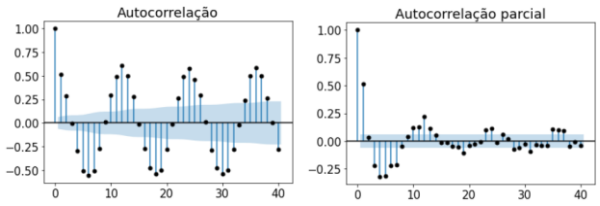


Figura 2: Funções de autocorrelação e autocorrelação parcial para a série de precipitação média mensal

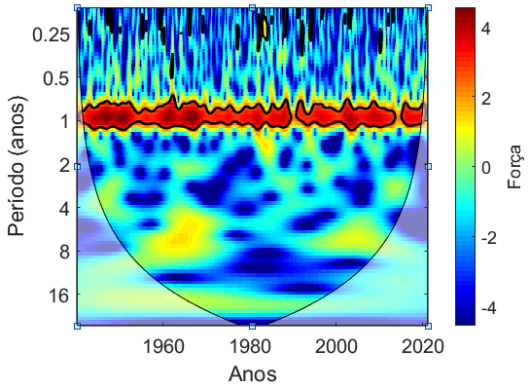


Figura 3: Transformada de Wavelet Contínua para a precipitação mensal

Assim, foi escolhido como modelo básico o SARIMA(p,d,q) x (P,D,Q)S, com a sazonalidade "S" igual a 12 meses.

De modo a alcançar a estacionariedade, utilizou-se da diferenciação sazonal de primeira ordem, sendo a suposição de estacionariedade alcançada nos dados diferenciados, confirmada pelos testes de Mann-Kendall, Petitt, Dickey-Fuller aumentado e KPSS, determinando assim que D = 1 e d = 0.

Para achar os termos autorregressivos (p, P) e de médias móveis (q, Q), foram treinados (com os dados de 1960 até 2010) 256 modelos SARIMA, baseando-se nas informações dos gráficos de ACF/PACF, e os 10 melhores foram escolhidos por meio do critério informação de Akaike, além de terem seus resíduos inspecionados para garantir que não fossem autocorrelacionados.

Foram realizadas, para cada modelo escolhido, previsões contínuas de 2011 até 2021 com horizonte de previsão de 1 mês. Finalmente, escolheu-se o melhor dentre os 10 modelos, o SARIMA(1,0,0)x(0,1,1)12 (figura 4), que obteve erro quadrático médio = 54,4655, erro absoluto médio = 40,666 e coeficiente de Pearson = 0,74.

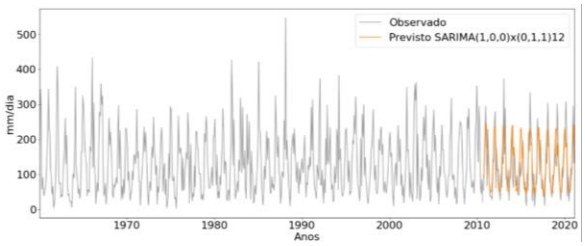


Figura 4: Valores históricos de precipitação e valores previstos

Foi conduzida também uma análise da autocorrelação e normalidade dos resíduos, utilizando os gráficos de Q-Q normalizado e histograma (figura 5), demonstrando que os resíduos eram aceitavelmente próximos a uma distribuição normal.

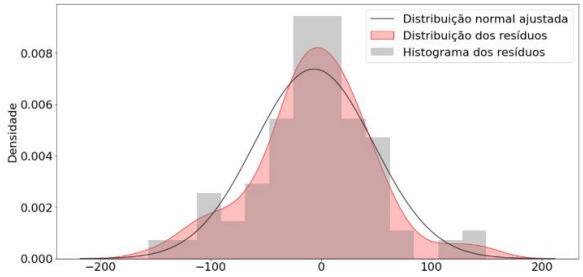


Figura 5: Distribuição dos resíduos

Para testar a autocorrelação, foram utilizados o teste de Ljung-Box e os gráficos de ACF/PACF, confirmando a não autocorrelação dos resíduos.

Como análise complementar, utilizou-se a transformada de wavelet contínua (figura 6) para verificar a possibilidade da existência de algum sinal significante nos resíduos. Observou-se um

forte sinal no período de um ano entre 2013 e 2015, outro sinal forte intrasazonal de 2018 a 2020, e um sinal menos significativo acima de dois anos, indicando a possível influência de um índice climático de larga escala como o El Niño.

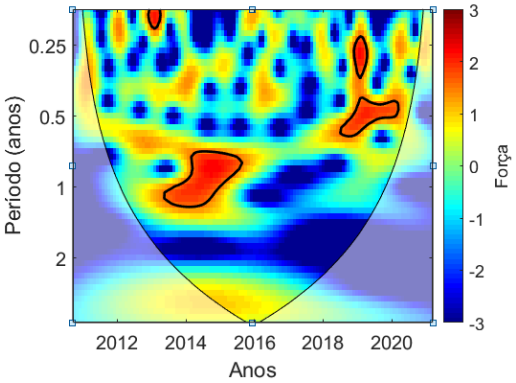


Figura 6: Transformada de wavelet contínua dos resíduos do melhor modelo

CONCLUSÕES:

Embora o modelo tenha sido corretamente estimado, houve dificuldade de prever a precipitação para os meses mais quentes do ano, e também ficou clara a existência de possíveis variáveis exógenas que não foram incorporadas no modelo.

Portanto, o próximo passo é a introdução de variáveis exógenas, assim como uma possível modelagem separada por estações do ano, como feito em outros trabalhos[3],[4].

REFERÊNCIAS:

[1] Box, G.; Jenkins, G. Time series analysis, forecasting and control. San Francisco: Holden-Day, 1976;

[2] Hyndman, R.J., Athanasopoulos, G. (2018) Forecasting: principles and practice, 2nd edition, OTexts: Melbourne, Australia;

[3] Islam, F.; Alam, M. Use of teleconnections to predict Western Australian seasonal rainfall using ARIMAX model. Hydrology, v.7, n.3, 2020;

[4] Chechi, L.; Sanches, F. O. Análise de uma série temporal de precipitação para Erechim (RS) e um possível método de previsão climática. AMBIENCIA, v.9, p.43-55, 2013.

AGRADECIMENTOS: CNPq-UFF-PIBIC, Observatório Oceanográfico e Departamento de Engenharia Agrícola e Meio Ambiente.