

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

REVISTA PIBIC 2022



uff Universidade
Federal
Fluminense

CNPq

PROPPN_{uff}
Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-graduação e Inovação



Geoquímica Orgânica

“CONCENTRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO (PM_{2,5}) RELACIONADAS À ORIGEM DAS EMISSÕES NA REGIÃO METROPOLITANA DO RJ.

Jéssica de Medeiros Soares, Nívia Mello Nascimento, Marcelo

Corrêa Bernardes.

Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Laboratório de Geoquímica Orgânica.

INTRODUÇÃO:

A questão da poluição do ar preocupa cada vez mais devido aos seus efeitos na saúde pública, meio ambiente e mudanças climáticas. Dentre os poluentes, o material particulado tornou-se protagonista, principalmente na fração de tamanho até 2,5 µm (PM_{2,5}) que foi recentemente incluída na legislação brasileira de qualidade do ar.

Em sua composição podem existir substâncias orgânicas nocivas à saúde e que são emitidas por diversas fontes. Dentre os compostos encontrados, os alcanos podem fornecer informações se a fonte de poluição do PM_{2,5} foi natural ou antrópica.

Este projeto objetivou analisar os hidrocarbonetos alifáticos e suas razões de diagnóstico a fim de identificar as principais emissões de material particulado e explicar o comportamento desses compostos orgânicos em determinadas condições atmosféricas durante o período seco e chuvoso de 2019 no distrito de Bangu, localizado na Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

No que tange a legislação sobre qualidade do ar os dados de PM_{2,5} de Bangu nos períodos seco e chuvoso do ano de 2019 não ultrapassaram o padrão intermediário inicial PI-I/Conama de 60 µg.m⁻³ e estão abaixo dos observados em outros locais com características urbanas e industriais, tais como São Paulo (45 µg.m⁻³), Beijing (135 µg.m⁻³), Qincheng (51 µg.m⁻³) na China, Veneza (33 µg.m⁻³) e na Itália. No entanto, Bangu registrou-se valores superiores ao padrão final de 25 µg.m⁻³ PF/Conama e ao valor guia de 15 µg.m⁻³ lançado pela OMS em 2021, indicando algum risco para saúde da população local (OMS, 2021).

A correlação do PM_{2,5} com os dados meteorológicos foi moderadamente negativa para temperatura, precipitação e umidade relativa, indicando interferência destes parâmetros no PM_{2,5} nos dois períodos estudados.

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) relaciona os n-alcanos ímpares e pares e tem sido aplicado para avaliar a predominância entre

as fontes biogênicas ($IPC > 3$) e antropogênicas ($IPC \sim 1$), como a origem petrogênica devido a queima incompleta de combustíveis fósseis (TANG et al, 2006). Em ambos os períodos, os valores medianos de $IPC \sim 1$ indicaram majoritariamente origem antropogênica devido a influência urbana com intensa atividade industrial ($IPC < 2$). No entanto, no período seco foi observado um brusco aumento de IPC (6,14), indicando neste caso isolado influência de fontes biogênicas, com destaque para o predomínio dos n-alcenos C29, C33 e o C31 sendo o carbono máximo. Através de uma análise de dados de queimadas no município do Rio de Janeiro disponibilizados pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), foi possível identificar focos de queimadas nesta data.

Os alcanos ímpares de cadeia longa estão associados às ceras epicuticulares de vegetais superiores podendo ser emitido para atmosfera através da queima de biomassa e abrasão eólica, sendo recentemente relatada também a emissão através do desgaste de pneus (KANG et al., 2018). Ao mesmo tempo em que possui áreas vegetadas Bangu é um bairro que tem rodovias próximas com alto fluxo de veículos sugerindo uma significativa contribuição petrogênica e antropogênica, principalmente devido à constante emissão por combustíveis fósseis (gasolina, diesel e óleos lubrificantes), A emissão de alcanos de cadeia longa podem também ser atribuídos ao desgaste dos pneus decorrentes do cisalhamento da banda de rolagem com as estradas (CAUMO et al., 2018).

A proporção entre os isoprenóides pristano e fitano (Pr/Fi) distingue fontes biogênicas (<1) de petrogênicas (>1). Todos os resultados das razões Pr/Fi apontaram para fonte petrogênica.

A presença recorrente de mistura complexa não resolvida (MCNR) é devida a presença de hidrocarbonetos cíclicos ramificados e insaturados e podem ser tóxicos para saúde humana. São indicativos de resíduos de petróleo, uma vez que são emitidos para atmosfera como material petrogênico não queimado através da exaustão de motores a diesel, e, portanto, associada a emissões veiculares. A presença de MCNR foi detectada em mais de 50 % das amostras nos dois períodos, com valores da razão MCNR / alcanos superiores a 2, apontando por uma contaminação por resíduos petrogênicos.

CONCLUSÕES:

Os níveis de PM_{2.5}, de uma forma geral, não se apresentaram em níveis preocupantes em termos de possíveis efeitos deletérios à saúde humana. Pode-se consolidar a interferência da precipitação e umidade relativa como processos de remoção deste poluente da atmosfera. Com isso, as variáveis meteorológicas mostraram que as atividades antrópicas podem estar cada vez mais alterando o clima urbano ao prejudicarem a definição de estações do ano no local estudado.

Os resultados dos alcanos mostraram a predominância das fontes antropogênicas e a contribuição significativa de uma parcela biogênica, abarcando nessa ordem de importância os produtos de combustão

incompleta de resíduos petrogênicos, queima de biomassa e poeiras de estrada. Isso ficou bem elucidado através das tendências nos valores do IPC, dos dados de Pri/Fi e MCNR/R, além dos registros de queimadas no período avaliado.



193-213, 2006.

AGRADECIMENTOS:

À Pró-reitora de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPI) da Universidade Federal Fluminense (UFF); e às agências de fomento: CNPq, CAPES e FAPERJ (E-26/210.745/2021, E-26/010.101117/2018).

REFERÊNCIAS:

CAUMO, S., VICENTE, A., CUSTÓDIO, D., ALVES, C., & VASCONCELLOS, P. Organic compounds in particulate and gaseous phase collected in the neighbourhood of an industrial complex in São Paulo (Brazil). *Air Quality, Atmosphere & Health*, v. 11, n. 3, p. 271-283, 2018.

KANG, M. I. et al. Primary biogenic and anthropogenic sources of organic aerosols in Beijing, China: Insights from saccharides and n-alkanes. *Environmental Pollution*, v. 243, p. 1579-1587, 2018.

TANG, X. L., BI, X. H., SHENG, G. Y., TAN, J. H., & FU, J. MTang, X. L. et al. 2006. Seasonal variation of the particle size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban aerosol of Guangzhou, China. *Environmental monitoring and assessment*, v. 117, n. 1, p.



Geografia Física

MUDANÇA DE USO E COBERTURA DO SOLO NOS MACIÇOS DA TIJUCA (RJ) E DA PEDRA BRANCA (RJ) ENTRE OS ANOS DE 2010 E 2018

Leo Bruno da Silva Lino

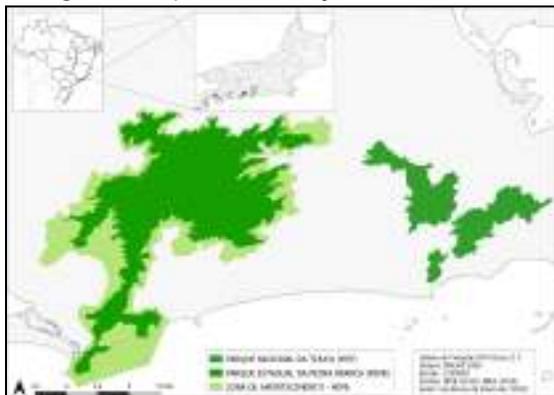
Universidade Federal Fluminense/Instituto de Geociências/Departamento de Análise Geoambiental

INTRODUÇÃO:

A Mata Atlântica é um dos mais importantes *hotspots* do mundo com foco na conservação da biodiversidade devido a sua alta variedade de espécies vegetais e animais. O bioma atua como regulador do clima, fonte de alimentos saudáveis, ponto turístico, e subsistência de diversas comunidades tradicionais (HIROTA, 2022). No entanto — desde a chegada dos colonizadores portugueses no Brasil — o mesmo vem sofrendo com enorme devastação e fragmentação (DASILVA *et al.*, 2011).

A cidade do Rio de Janeiro (RJ) possui 100% do território inserido no bioma Mata Atlântica (IBGE, 2022) e abriga importantes Unidades de Conservação (UC), como o Parque Nacional da Tijuca (PNT) e o Parque Estadual da Pedra Branca (PEPB) (ICMBIO, s.d.; ISA, s.d.).

Imagem 1: Mapa de localização do PNT e PEPB.



Fonte: Elaboração própria (2022)

O PNT é referência nacional e internacional no que tange florestas urbanas. Possui uma área de, aproximadamente, 39,5 km² que abriga 1619 espécies vegetais — sendo cerca de 433 ameaçadas de extinção — e 328 espécies animais, das quais 16 são ameaçadas de extinção (ISA, s.d.; ICMBIO, s.d.).

Já o PEPB é considerado a maior floresta urbana do mundo com, aproximadamente, 125 quilômetros quadrados. Nele encontra-se o ponto culminante da cidade: o Pico da Pedra Branca, com 1025 metros de altura. Apesar de tanta notoriedade, vem sofrendo com a pressão antrópica, sobretudo, a partir da década de 1990 (COSTA *et al.*, 2009; ISA, s.d.).

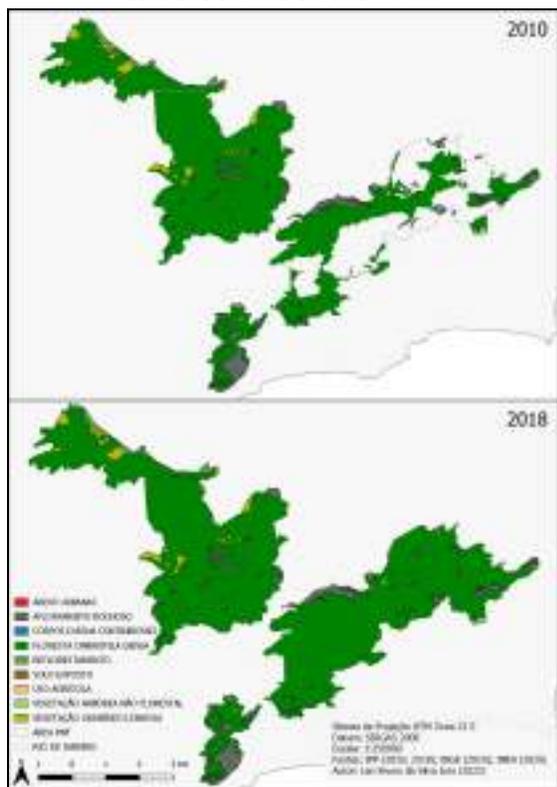
Destarte, o presente trabalho tem como objetivo analisar as mudanças no uso e na cobertura do solo dos Maciços da Tijuca e da Pedra Branca tendo como base de análise dados vetoriais dos anos de 2010 e 2018, disponibilizados por órgãos públicos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As análises realizadas no *software* QGIS — através de dados vetoriais disponibilizados pelo Instituto Pereira Passos (IPP) — mostram que

houve um aumento na área total do PNT. No ano de 2010, contava com 31,484 km² e, em 2018, esse número passou para 39,583 km², um aumento de 8,099 km². A classe “Floresta Ombrófila Densa” foi responsável por 8,131 km² adicionais na área do PNT. De acordo com o ICMBio (s.d.) em 2011, por conta dos 50 anos da criação do Parque Nacional da Tijuca, a UC ampliou seus limites em 3 hectares.

Imagem 2: Mapa comparativo de cobertura e uso do solo entre 2010 e 2018 - PNT.



Fonte: Elaboração própria (2022).

Tabela 1: Mudança das classes de cobertura e uso do solo por ano - PNT.

CLASSE	2010		2018		MUDANÇA
	km ²	%	km ²	%	
ÁREA TOTAL - PNT	31.484	100	39.583	126	8.099
APROVEITAMENTO RÚSTICO	2.073	6,596	2.033	5,136	-40
ÁREAS URBANAS	0,083	0,266	0,198	0,272	0,115
CORPOS D'ÁGUA CONTINENTAIS	0	0	0	0	0
FLORESTA OMBRÓFILA DENSE	27,976	87,908	28,827	72,846	851
REFLORESTAMENTO	0,677	2,15	0,677	1,71	0
SOLO EXPOSTO	0,073	0,231	0,008	0,02	-0,065
USO AGRÍCOLA	0,005	0,015	0,005	0,012	0
VEGETAÇÃO ARBÓREA NÃO FLORESTAL	0,188	0,597	0,198	0,275	0
VEGETAÇÃO GRAMÍNEO LENHOSA	0,058	0,184	0,028	0,117	-0,03

Fonte: Elaboração própria (2022).

Podemos observar que embora tenha ocorrido um aumento nas “Áreas Urbanas” no interior do PNT, o impacto é mínimo pois, com a ampliação do Parque, esse valor representa apenas 0,184% da área total de “Floresta Ombrófila Densa”.

No que se refere PEPB as análises foram realizadas tanto na área da UC e quanto na Zona de Amortecimento (ZA).

Os resultados mostram uma expansão significativa no “Reflorestamento” da UC com 5,325 km². Além disso, houve uma significativa redução na “Vegetação Gramíneo de 4,812 km².

Tabela 2: Mudança das classes de cobertura e uso do solo por ano - PEPB.

CLASSE	2010		2018		MUDANÇA
	km ²	%	km ²	%	
ÁREA TOTAL - PEPB	124,842	100	124,944	100	0,102
APROVEITAMENTO RÚSTICO	2,286	1,796	2,27	1,816	-0,016
ÁREAS URBANAS	0,076	0,061	0,077	0,061	0,001
ATIVIDADES DE EXTRAÇÃO MINERAL	0,186	0,149	0,114	0,091	-0,072
CORPOS D'ÁGUA CONTINENTAIS	0,02	0,016	0,02	0,016	0
FLORESTA OMBRÓFILA DENSE	81,223	65,144	81,556	65,277	333
REFLORESTAMENTO	2,227	1,784	8,552	6,846	6,325
SOLO EXPOSTO	0,03	0,024	0,02	0,016	-0,01
USO AGRÍCOLA	0,060	0,048	0,294	0,235	0,234
VEGETAÇÃO ARBÓREA NÃO FLORESTAL	3,88	3,115	3,280	2,625	-0,605
VEGETAÇÃO GRAMÍNEO LENHOSA	19,208	15,388	10,193	8,158	-9,015

Fonte: Elaboração própria (2022).

No que se refere ao “Reflorestamento”, 92,33% da área total modificada no período era classificada como “Vegetação Gramíneo Lenhosa” em 2010.

Imagem 3: Mapa comparativo de cobertura e uso do solo entre 2010 e 2018 - PEPB.

Unidades de Conservação, um trabalho de excelência no que diz respeito ao controle de suas áreas naturais.

O PNT apresentou um saldo positivo de áreas vegetadas de 8,116 km², quando calculamos o crescimento da classe "Floresta Ombrófila Densa" e reduzimos o avanço de "Áreas Urbanas". Tal cenário pode estar associado à ampliação dos limites da Unidade Conservação no ano de 2011.

No que tange o PEPB, o cálculo das mudanças em áreas antropizadas¹ apresenta uma redução de 0,307 km² e um aumento nas áreas vegetadas² de 0,294 km².

Na Zona de Amortecimento do PEPB, observamos um avanço de áreas antrópicas de 1,302 km² em contrapartida, as áreas vegetadas³ reduziram 1,274 km² ao longo da ZA.

Portanto, a ZA do PEPB se apresenta como mais suscetível a pressões antrópicas, o que demanda um maior investimento em ações de monitoramento.

No entanto, os dados mostram que a antropização ocorre de maneira sutil e, desse modo, a gestão pública vem exercendo um papel fundamental, tanto no PNT quanto no

PEPB, fazendo com que a cidade do RJ se aproxime do desmatamento zero (INEA, 2020).



.Imagem 5: PIBIC

¹ "Áreas Urbanas"; "Atividades de Extração Mineral"; e "Uso Agrícola".

² "Floresta Ombrófila Densa"; "Reflorestamento"; "Vegetação Arbórea Não Florestal"; e "Vegetação Gramíneo Lenhosa".

³ No caso da ZA, incluímos as classes: "Floresta Ombrófila Densa"; "Formação Pioneira com Influência Fluvio-lacustre, Brejo Herbáceo"; "Formação Pioneira com Influência Fluvio-marinha, Manguezal"; "Formação Pioneira com Influência Marinha, Arbustiva"; "Reflorestamento"; "Vegetação Arbórea Não Florestal"; e "Vegetação Gramíneo Lenhosa".



Ciências Exatas e da Terra

**RECONHECIMENTO DE ATIVIDADE E DE
INTENSIDADE DE MOVIMENTOS USANDO DADOS DE
ACELERÔMETRO**

**Bruno de Oliveira Macedo¹, Luciano Bertini²,
Alessandro Copetti¹**

¹ Departamento de Computação/UFF Rio das Ostras

² Instituto de Engenharia de Sistemas e Tecnologia da
Informação/Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

INTRODUÇÃO:

Os avanços tecnológicos recentes tornaram dispositivos sensores mais acessíveis, avançando conceitos de computação pervasiva e computação vestível. Com isso, agora é possível projetar novos mecanismos para monitoramento remoto do paciente, e para aperfeiçoar a análise dos dados e a acurácia dos sistemas. No monitoramento de saúde, um requisito essencial é o reconhecimento de atividades, que pode ser feito com uso de sensores acelerômetros.

Um aspecto que pouco tem sido endereçado nos trabalhos que envolvem o reconhecimento de atividades é o reconhecimento do nível de intensidade da atividade, relacionado ao esforço que a atividade demanda. No presente trabalho, é enfatizado a necessidade de considerar a intensidade dos movimentos que são executados durante uma atividade. O acoplamento da atividade com a intensidade, o qual seguimos a nomenclatura Atividade-Intensidade, conforme proposta em Gomes et al. (2021), traz a possibilidade de

melhor representar o conhecimento dos profissionais de saúde na forma de sistemas de decisão compostos por regras de especialistas. O problema de considerar diferentes intensidades é agravado pelo mesmo comportamento ser executado de forma distinta por pessoas diferentes. Um bom modelo consegue generalizar para que novos usuários que não fizeram parte do treinamento obtenham também alta acurácia de reconhecimento de atividades. Por isso, é fundamental avaliar como o modelo reage com a variabilidade inter-sujeitos e mesmo com a diversidade com que um sujeito realiza a mesma ação (denominada variabilidade intra-sujeito) (Ferrari et al., 2022).

O trabalho de Gomes et al. (2021) investigou o impacto da discriminação da intensidade no reconhecimento de atividades distintas e fez um experimento com 8 participantes com um celular posicionado em uma pochete. Já neste trabalho participaram 11 pessoas, usando um celular no bolso, e foi avaliado o impacto do problema da variabilidade inter-sujeitos na acurácia do modelo de classificação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O experimento desenvolvido foi composto de três atividades humanas: deitar, sentar e andar. Enquanto as duas primeiras atividades são posturas, andar é um atividade que pressupõe movimento contínuo. O objetivo foi analisar a habilidade de generalização do modelo de classificação. Sabendo que aplicativos geralmente vêm com modelos treinados a partir de dados de participantes que certamente não contemplam a diversidade da população. Isso leva a uma acurácia baixa em indivíduos não contemplados no treinamento. Esse problema é agravado quando é considerada a intensidade (leve, moderada e vigorosa).

A Imagem 1 mostra a acurácia média de 3 modelos diferentes com intervalo de confiança de 95%. Para cada um dos 11 participantes, 3 modelos foram treinados e avaliados de formas diferentes. Para facilitar a explicação chamaremos o participante em foco de pivot para cada experimento.

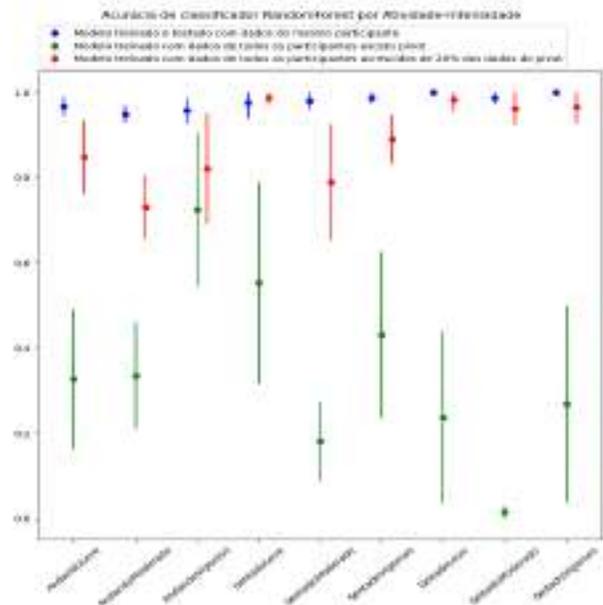


Imagem 1: Média de acurácia para 3 modelos distintos em cada Atividade-Intensidade. a) Modelo treinado e testado com dados do mesmo participante; b) Modelo treinado com dados de todos os participantes exceto o pivot; c) Modelo treinado com dados de todos os participantes acrescidos de 20% de dados do pivot.

O primeiro modelo (azul) foi treinado com 75% dos dados do pivot e testado nos 25% restantes.

A acurácia foi alta, acima de 95%, pois não houve desafio de generalização.

O segundo modelo (verde), foi treinado com dados de todos os participantes exceto o pivot, e testado em todos os dados do pivot. Esse teste é chamado de *Leave One Subject Out* (LOSO). Verificou-se que a acurácia foi muito inferior, isso se dá pela variabilidade inter-sujeitos, conforme também observado no trabalho de (Ferrari et al. 2020).

O terceiro modelo (vermelho), buscou uma abordagem intermediária às duas anteriores. Foi treinado com todos os dados dos participantes

que não são o pivot acrescidos de 20% dos dados do pivot, e testado nos 80% restantes de dados do pivot. Com este pequeno acréscimo as acurácias melhoraram significativamente em relação ao segundo modelo.

De todas as intensidades, nota-se que a 'moderado' é a que sofre maior dificuldade de generalizar. Isso representa a dificuldade em separar as intensidades em 3 conjuntos diferentes, principalmente porque cada participante impõe (prática) graus diferentes de intensidade em cada atividade.

CONCLUSÕES:

Este trabalho desenvolveu uma solução de reconhecimento de atividades e de postura usando dados de acelerometria de um celular. Além disso, foi avaliado o impacto do problema da variabilidade inter-sujeitos na acurácia do modelo de classificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

Ferrari, Anna, et al. Deep learning and model personalization in sensor-based human activity recognition. *Journal of Reliable Intelligent Environments*, 2022, 1-13.

Gomes, E.; Bertini, L.; Campos, W.R.; Sobral, A.P.; Mocaiber, I.; Copetti, A. Machine Learning Algorithms for Activity-Intensity Recognition Using Accelerometer Data. *Sensors* 2021, 21, 1214.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao PIBIC da PROPPI/UFF, à Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas Computacionais/UFF, à FAPERJ e à CAPES.



ESTUDO DO MAGNETISMO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DE CeO₂ COM DIFERENTES MORFOLOGIAS PARA APLICAÇÃO EM NOVOS DISPOSITIVOS MAGNÉTICOS E CATALÍTICOS

Lara D. Martins^a, Aila De O. Dos Santos^a, Jilder P. Serna^b, Júlio César M. Da Silva^a, Odivaldo C. Alves^a.

^a UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

^b CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

E-mail: laradueque@id.uff.br

PALAVRAS-CHAVE: ferromagnetismo, céria nanocubo, vacâncias de oxigênio, EPR.

INTRODUÇÃO:

Uma diretriz científica que vêm atraindo atenção de estudiosos é o comportamento magnético dos nanomateriais, pois diversos compostos apresentam mudança em seus aspectos magnéticos quando comparadas as suas formas bulk e nanométrica.

O óxido de cério IV possui fórmula CeO₂ e é formado pelo cério, encontrado nos estados de oxidação 3⁺ e 4⁺. Sua característica mais explorada é a capacidade de originar e difundir vacâncias de oxigênio. Isso ocorre a partir de defeitos na sua estrutura cristalina, sendo liberados átomos de oxigênio, fazendo com que os dois elétrons pertencentes ao íon O²⁻ fiquem no local da vacância, reduzindo dois cátions Ce⁴⁺ vizinhos para Ce³⁺. Foi comprovado experimentalmente que, diminuindo o tamanho do material de céria, há uma maior quantidade de vacâncias.

No que tange ao magnetismo, céria bulk deveria apresentar um comportamento diamagnético, porém, o observado é um

paramagnetismo fraco que pode ser atribuído à presença de íons Ce³⁺ presentes no material. Já na escala nanométrica, diversos estudos relatam a presença de ferromagnetismo à temperatura ambiente [1].

Ainda não se sabe ao certo a origem desse fenômeno, sendo as hipóteses mais discutidas o aumento da área superficial com a diminuição do tamanho, conseqüente aumento de vacâncias e de átomos com elétrons desemparelhados, gerando o ferromagnetismo; e a formação de polarons magnéticos, quase partículas formadas a partir de um portador de carga, que origina em seu entorno uma nuvem magnética, possibilitando a formação dos domínios ferromagnéticos.

Sendo assim, neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas de céria com morfologia cúbica utilizando-se o método hidrotermal. A dependência térmica do comportamento magnético das nanopartículas de CeO₂(100) foi analisada utilizando-se curvas de magnetização e Ressonância Paramagnética Eletrônica

(RPE). Para obter as informações acerca da morfologia, estrutura cristalina e o estado químico do material foram realizadas investigações com Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios-X (DRX).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na figura 1(a) são mostrados os padrões de DRX obtidos. Os picos característicos da estrutura cúbica de fluorita de CeO_2 (JCPDS No. 43-1002) foram observados em $28,68^\circ$, $33,16^\circ$, $47,52^\circ$, $56,38^\circ$, $59,29^\circ$, $69,40^\circ$, $76,74^\circ$, $79,12^\circ$ e $88,48^\circ$, associados aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) e (422), respectivamente. Estimou-se o tamanho médio dos cristalitos a partir da equação de Scherrer e obteve-se em torno de 26 nm. A Figura 1 (b) apresenta a micrografia da céria obtida por MET na qual observa-se presença de nanopartículas com morfologia cúbica. O tamanho médio das arestas das nanopartículas obtidas pelas micrografias foi 27 nm.

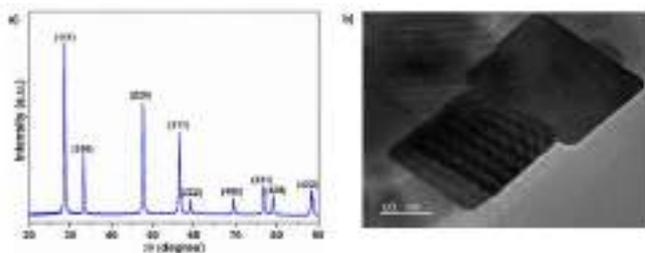


Fig. 1. (a) padrões de DRX (b) micrografia por TEM.

As curvas ZFC (Zero Field Cooled) e FC (Field Cooled) com campos magnéticos aplicados de 500 Oe e 1000 Oe estão apresentadas na figura 2 (a). É possível observar que, aplicando um campo de 500

Oe há uma separação das curvas ZFC e FC em temperaturas inferiores a 160 K. Já na magnetização a 1000 Oe verifica-se uma sobreposição praticamente total das curvas em toda faixa de temperatura. Os comportamentos observados sugerem ferromagnetismo nas partículas.

Curvas de magnetização medidas em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 2 (b). Observou-se comportamento ferromagnético fraco em todas as temperaturas com decréscimo nos valores de campo coercivo (H_c) e das magnetizações de saturação (M_s) e remanente (M_r) com aumento da temperatura. Em escala nanométrica ocorre redução de Ce^{4+} a Ce^{3+} com consequente geração de spins desemparelhados nos orbitais f do Ce. O ferromagnetismo induzido pode ser proveniente da interação entre spins desemparelhados vizinhos [2].

A Figura 2 (c) apresenta a dependência térmica dos espectros de EPR. Em todas as temperaturas os espectros apresentam um sinal largo em 3000 G característico de sistemas ferromagnéticos e associados a presença de vacâncias de O [3]. Outros sinais estreitos próximos a 1600 G indicado pelo valor de $g = 4.3$ e na região próxima a indicação de $g = 2$ são devidos a íons paramagnéticos tais como Fe^{+3} e Ce^{+3} .

A área das curvas Lorentzianas é proporcional à quantidade de material ferromagnético e sua dependência com a temperatura é mostrada na figura 2 (d). Para temperaturas abaixo de 50 K, as áreas das componentes apresentam intensa diminuição, sugerindo o

desaparecimento do comportamento ferromagnético e pode estar associado à extinção das vacâncias de oxigênio devido a condensação de átomos de O adsorvidos na superfície [4].

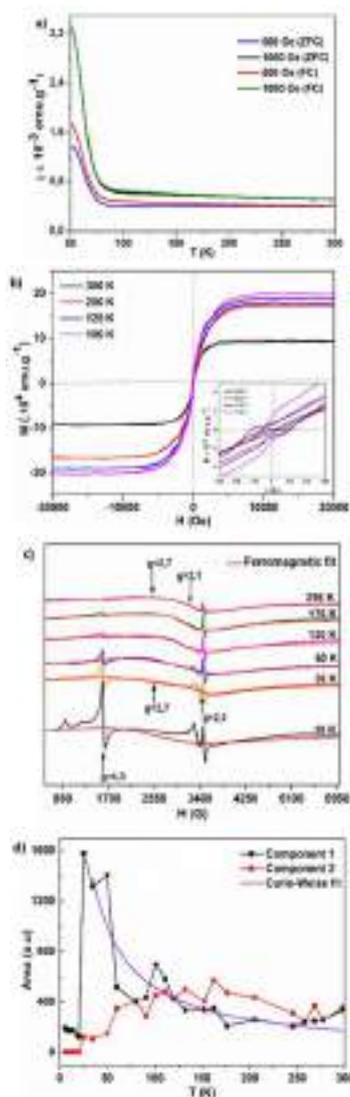


Fig. 2. (a) curvas de magnetização ZFC e FC (b) curvas M(H) em diferentes temperaturas (c) espectros de EPR em diferentes temperaturas (d) área dos sinais ferromagnéticos em função da temperatura.

CONCLUSÕES:

Foram sintetizadas nanopartículas de céria com morfologia cúbica e orientação preferencial (100) utilizando o

método hidrotermal. As partículas apresentam tamanho médio de 26 nm. As curvas de magnetização sugerem um comportamento ferromagnético fraco e dependente da temperatura. A dependência térmica da área do sinal ferromagnético sugere que tal comportamento depende da existência de vacâncias de oxigênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] Sundaresan, A. *et al.* Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *PHYSICAL REVIEW B* 74, 161306 © (2006).
- [2] Shih-Yun Chen, Y.-H. L *et al.* Oxygen vacancy dependent magnetism of CeO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition method. *Journal of Physical Chemistry C* 114(46): 19576-19581 (2010).
- [3] Marciniak, A. A. *et al.* What are the preferred CeO₂ exposed planes for the synthesis of dimethyl carbonate? Answers from theory and experiment. *Molecular Catalysis* 493:493 (2020).
- [4] Michael Coey, K. A., Munuswamy Venkatesan, Siddhartha Sen. Collective magnetic response of CeO₂ nanoparticles. *Nature Physics* 12: 694-700 (2016).

AGRADECIMENTOS:

FAPERJ 202.165/2021 (267346) e CBPF.



CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

SÍNTESE DE NOVOS FOSFONATOS

4-OXOQUINOLÍNICOS POTENCIAIS ANTITUMORAIS

CLAUDIO S. VIANA JR, MARIA CECÍLIA B. V. DE SOUZA

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

INTRODUÇÃO:

Todos os anos, 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.¹ 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.² Assim, 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 4-oxoquinolinas^{3,4} e os fosfonatos.⁵

A conjugação em uma única estrutura, de duas ou mais 'unidades' presentes em diferentes substâncias com atividade biológica conhecida é uma boa estratégia para se planejar a síntese de substâncias que possam apresentar atividade biológica superior, e maior seletividade dos que os seus precursores.⁶

Em face aos resultados promissores de atividade anticâncer relatados por nosso grupo para as 4-oxoquinolino-3-carboxamidas do tipo **1**,³ assim como a relatos na literatura que atribuem atividade anticâncer a derivados 4-oxoquinolínicos,^{4,7} e a aciclonucleosídeos fosfonatos (ANPs),^{8,9} o presente projeto propõe a obtenção de novos derivados fosfonatos oxoquinolínicos (**2**) (Fig. 1), para estudo de sua atividade antitumoral.

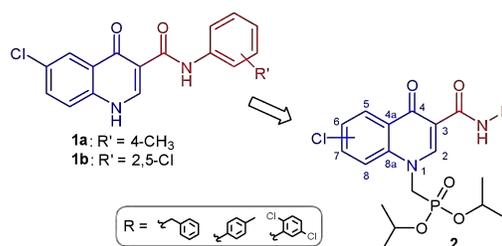


Figura 1: Planejamento sintético dos novos fosfonatos oxoquinolínicos do tipo **2**.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram preparadas as 4-oxoquinolinas **6a,b** via ciclização térmica, em difenil éter, dos anilinoacrilatos de etila **5a,b** resultantes de reação de condensação entre a cloroanilina adequada (**3**) e etoximetilenomalonato de dietila **4** (Fig. 2).¹⁰

As 4-oxoquinolino-3-carboxamidas **7a-f** foram obtidas a partir da reação de substituição nucleofílica à carbonila do grupamento éster das 4-oxoquinolinas **6**, tendo-se diferentes aminas como nucleófilo (Fig. 2).³

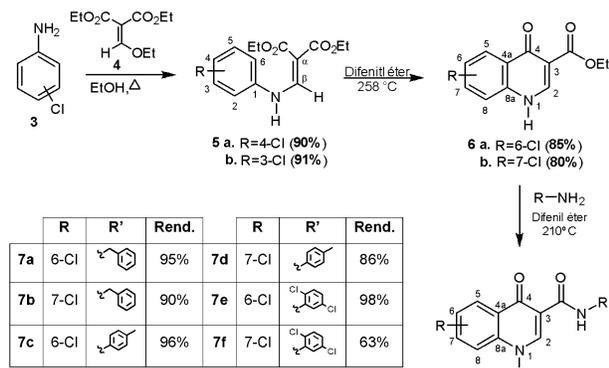


Figura 2: Esquema reacional para síntese dos intermediários **7a-f**.

O tosilato **9**, necessário à alquilação das 4-oxoquinolino-3-carboxamidas **7**, foi sintetizado através da reação de condensação entre o fosfonato de diisopropila **8** e o formaldeído, seguindo-se de tosilatação (Fig.3).¹¹

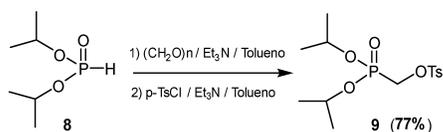
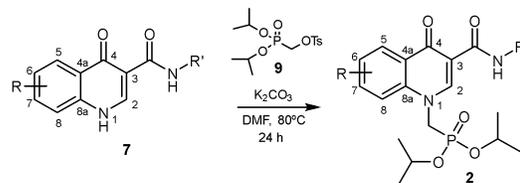


Figura 3: Esquema reacional para obtenção do tosilato **9**.

Os fosfonatos 4-oxoquinolino-3-carboxamidas **2a-f** foram obtidos através da metodologia de

N-alquilação das quinolonocarboxamidas **7**, utilizando-se o tosilato **9** como agente alquilante, carbonato de potássio como base e DMF anidra como solvente (Fig. 4).¹²



R	R'	Rend.	PF (°C)	R	R'	Rend.	PF (°C)
2a	6-Cl	89%	210-212	2d	7-Cl	65%	180-181
2b	7-Cl	76%	214-215	2e	6-Cl	48%	176-178
2c	6-Cl	61%	175-177	2f	7-Cl	44%	190-192

Figura 4: Esquema reacional para obtenção dos fosfonatos 4-oxoquinolino-3-carboxamidas **2a-f**.

As substâncias **2a-f** tiveram suas estruturas confirmadas pelos seus espectros na região do IV e por RMN de ¹H.

CONCLUSÕES:

A metodologia usada para a obtenção dos fosfonatos 4-oxoquinolino-3-carboxamidas **7** se mostrou eficiente, possibilitando a obtenção de uma série de 6 substâncias **2a-f** em rendimentos entre bons e satisfatórios. Os novos fosfonatos **2a-f** foram caracterizados e serão enviados para avaliação de sua atividade anticâncer, pelo grupo de pesquisas da Profa. Dra. Patrícia Zancan (Faculdade de Farmácia – UFRJ).

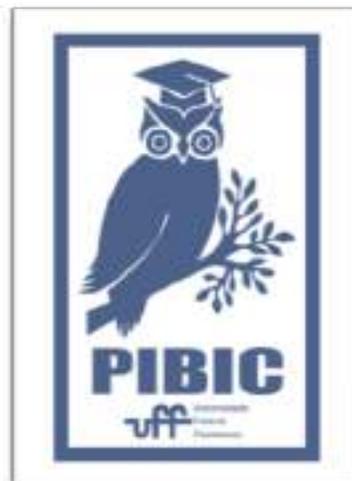
AGRADECIMENTOS:

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 17/08/2022).
2. Kachalaki, S. *et. al. Eur. J. Pharm. Sci.*, **2016**, 89, 20.
3. Forezi, L. S. M. *et. al. Molecules*, **2014**, 6651.
4. Batalha, P. N. *et. al. Current Pharmaceutical Design*, **2016**, 22, 39, 6009.
5. Awad, M. K. *et. al. J. Mol. Structure* **2018**, 1173, 128.
6. Bansal, Y.; Silakari, O. *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, 74, 31.
7. Abbas, J.A.; Stuart, R.K. *Expert Opin. Investg. Drugs*, **2012**, 21 (8), 1223.
8. Holy, A. *et. al. Chem. Commun.* **2001**, 66, 1545.
9. Reiser, H. *et. al. Clin. Cancer. Res.* **2008**, 14, 2824.
10. Boechat, F.C.S. *et. al. Bioorg. Med. Chem.* **2015**, 23, 7777
11. Schultze, L. M. *et. al. Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 1853.
12. Faro, L. V. *et. al. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. **2012**, 22, 5055.





Ciências Exatas e da Terra

PRODUÇÃO DE METANO NO SEDIMENTO DE LAGOAS COSTEIRAS TROPICAIS E A EXPANSÃO URBANA NAS BACIAS DE DRENAGEM

Autora: Luiza Pereira Machado, Manuela Lima Carvalho, Helena Rodrigues do Bonfim

Orientador(a): Roberta Bittencourt Peixoto & Leonardo Amora-Nogueira

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

INTRODUÇÃO:

O efeito estufa é o processo natural de retenção de calor, que é intensificado por atividades como a queima de combustíveis fósseis¹ e o desmatamento^{2,3}. Entre os gases de efeito estufa (GEE), o metano (CH_4) se destaca pela maior capacidade de absorção da radiação infravermelha, superior que o dióxido de carbono (CO_2)^{5,6}. Outra fonte de emissão de GEE é a degradação (*i.e.*, remineralização) da matéria orgânica (MO) nos sedimentos lacustres⁴, que são destinos de aportes de C orgânico^{7,8} e inorgânico⁹ da bacia de drenagem.

Os compostos orgânicos terrestres sustentam parcialmente as redes tróficas aquáticas¹⁰ e contribui para as emissões globais de CH_4 ¹² à atmosfera. A urbanização no entorno de lagoas ocorre de forma desordenada, pela carência de tratamento de efluentes, na qual intensifica a entrada de MO e nutrientes, resultando na sua eutrofização. No entanto, ainda é escasso o conhecimento sobre a relação da área urbana na bacia de drenagem e a produção de CH_4 , limitando projeções futuras sobre os efeitos do aquecimento global.

METODOLOGIA



3mL de ar foram retirados dos frascos para análise das concentrações de CH_4 no Cromatógrafo Gasoso Agilent (modelo 7890B).

Fig.1: Coleta de testemunhos nas Lagoas de Maricá, Tijuca, Saquarema, Itaipu e Imboassica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Nas camadas superficiais (0-15 cm), a lagoa de Imboassica apresentou uma ordem de magnitude maior produção de CH_4 em comparação com as outras lagoas (Fig. 2). Altas taxas podem estar associadas ao recente maior lançamento de esgoto doméstico in natura e consequente alta concentração de CH_4 ¹³.

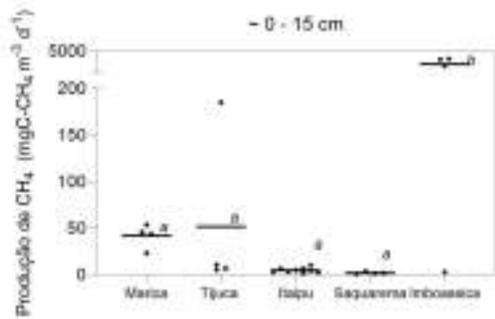
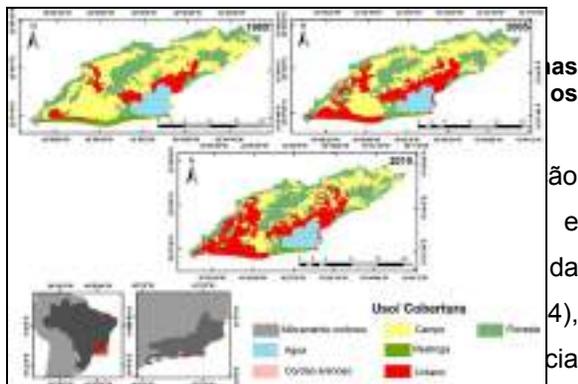
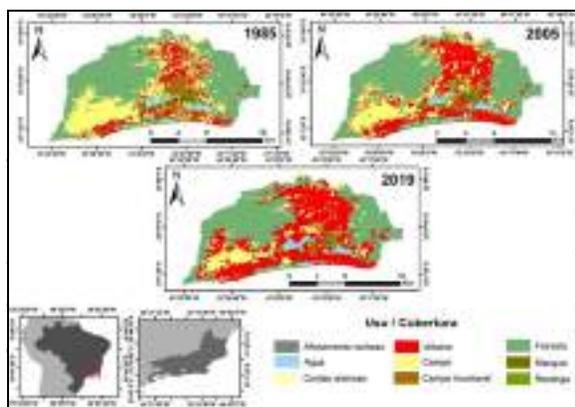


Fig. 1: Produção de CH₄ (mg C-CH₄ m⁻³ d⁻¹) entre as lagoas de Maricá, Imboassica, Saquarema, Itaipu e Tijuca na profundidade 0-15cm.

Em relação as mudanças no uso e cobertura da terra (Fig. 3), na Lagoa de Maricá, houve uma redução das áreas de florestas, campo e restinga, e o urbano apresentou uma expansão de 42km² entre 1985 e 2019.



de drenagem comparada com as outras lagoas, e maior número de habitantes, com cerca de ~1 milhão de habitantes (IBGE,2010).



CONCLUSÕES:

As mudanças climáticas em curso podem mudar a dinâmica dos estoques de C nas lagoas costeiras do Estado do Rio de Janeiro. O aumento da área urbana na bacia de drenagem, não associado ao tratamento de esgoto sanitário, pode acarretar altas taxas de produção de gases do efeito estufa. Esta dinâmica indica a importância de estudos para entender o papel dos sedimentos lacustres diante das mudanças ambientais no cenário atual de aquecimento do planeta e a previsibilidade de modelos regionais e globais.

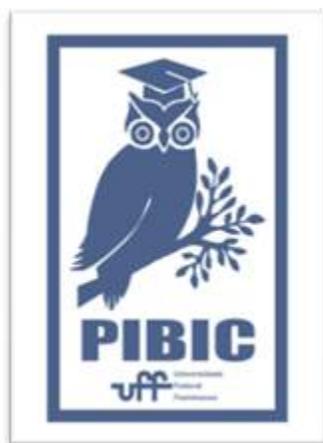
AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao CNPq, aos orientadores Prof. Dr. Humberto Marotta, Dra. Roberta Peixoto, Dr. Leonardo Amora-Nogueira, ao Laboratório de Ecossistemas e Mudanças Globais (LEMG) e a GasUFF pelo apoio prestado durante o projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Sanford, T., Frumhoff, P. C., Luers, A. & Gullede, J. The climate policy narrative for a dangerously warming world. *Nat. Clim. Chang.* **4**, 164–166 (2014).
- Kump Lee, R. Reducing uncertainty about carbon dioxide as a climate driver. *Nature* **419**, 188–190 (2002).
- Shakun, J. D. *et al.* Global warming preceded by increasing carbon dioxide concentrations during the last deglaciation. *Nature* **484**, 49–54 (2012).
- Fourqurean, J. W. *et al.* Seagrass ecosystems as a globally significant carbon stock. *Nat. Geosci.* **5**, 505–509 (2012).
- Bastviken, D. Encyclopedia of inland waters. *Encycl. Virol.* **4**, 359–365 (2008).
- Masson-Delmotte, V. *et al.* Summary for Policymakers. In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of*

- strengthening the global response to. Ipcc - Sr15* (2018).
7. Cole, J. J., Caraco, N. F., Kling, G. W. & Kratz, T. K. Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. *Science* (80-). **265**, 1568–1570 (1994).
 8. Duarte, C. M. & Prairie, Y. T. Prevalence of heterotrophy and atmospheric CO₂ emissions from aquatic ecosystems. *Ecosystems* **8**, 862–870 (2005).
 9. Marotta, H. *et al.* Long-term CO₂ variability in two shallow tropical lakes experiencing episodic eutrophication and acidification events. *Ecosystems* **13**, 382–392 (2010).
 10. Pace, M. L. *et al.* Whole-lake carbon-13 additions reveal terrestrial support of aquatic food webs. *Nature* **427**, 240–243 (2004).
 12. Bastviken, D., Cole, J., Pace, M. & Tranvik, L. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochem. Cycles* **18**, 1–12 (2004).
 13. Marinho, C. C. *et al.* Resultados E Perspectivas Sobre O Estudo Do Metano Nas Lagoas Costeiras Da Restinga De Jurubatiba E Na Lagoa Imboassica Na Região Norte Do Estado Do Rio De Janeiro. (2004).
 14. Silva, G. O processo de ocupação urbana da Barra da Tijuca (RJ): problemas ambientais, conflitos sócio-ambientais, impactos ambientais urbanos. *PARC Pesqui. em Arquitetura e Construção* **1**, 65 (2006).





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

OTIMIZAÇÃO DE ANÁLISES MINERALÓGICAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X NO DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA-UFF

JÚLIA DA SILVA REGO

Departamento de Geoquímica / Instituto de Química

INTRODUÇÃO:

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica ideal para identificação de materiais cristalinos tais como os minerais. Entre as vantagens dessa técnica, destaca-se o fato de ser uma análise simples e de natureza não destrutiva. No escopo das Geociências a análise mineralógica tem grande relevância para a compreensão de processos geoquímicos, comportamento e origem destes materiais. Desta forma, o presente projeto tem como objetivo otimizar o acesso para análises e interpretação dos resultados de diferentes amostras (solos e rochas) e conta com o apoio de uma bolsa da Petrobras (início em março de 2022, no projeto *Identificação e quantificação mineralógica por Difração de raios-X de amostras da bacia do Parnaíba*). Para isso foi utilizada a infraestrutura do equipamento de DRX (Bruker D2 Phaser), com trocador automático para 6 amostras (figura 1), e software de identificação (Eva®) localizados no Departamento de Geoquímica.



Figura 1: Equipamento DRX situado no Departamento de Geoquímica, Instituto de Química - UFF.

Para o preparo das amostras, que apresentam granulometria acima da fração silte é utilizado o peneiramento ou a moagem (moinho de bolas ou manualmente, em gral de ágata). É importante ter cautela para evitar que ocorra moagem excessiva, levando a amorfização da amostra. De acordo com as características da

amostra e o objetivo da análise são utilizados 4 tipos de porta amostras: normal de aço inox (preparo pela parte frontal), *back-loading* (preparo pela parte traseira), e *low-background* (amostras em pouca quantidade), e para argila (amostra orientada). O preparo da amostra no porta amostra é uma etapa muito importante para evitar fontes de erro. Entre eles pode se citar a orientação preferencial e o deslocamento de picos.

O equipamento para medir a difração de raio X, chama-se difratômetro de raios X. Ele é composto por um tubo de raios X (fonte), suporte para a amostra e um detector. O detector registra o sinal, envia para um computador e gera um gráfico de ângulo de difração dos feixes de raios X, 2θ , (no eixo X) por intensidade dos picos (eixo Y), a qual recebe o nome de difratograma. A figura 2, é um exemplo desse tipo de gráfico.

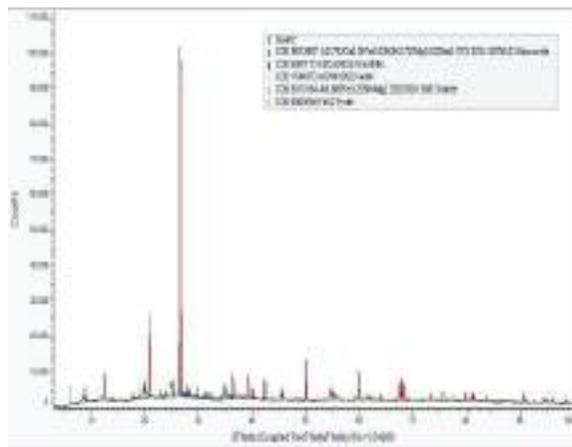


Figura 2: Representação de um difratograma com identificação das fases. No eixo x o ângulo 2θ e no eixo y as contagens. Os minerais são identificados pelo seu conjunto de picos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para a análise de DRX, entre as configurações importantes de escolha cita-se: fendas divergente, *range* de leitura (2θ), tempo de leitura e passo. Quanto maior o tempo de coleta de dados, melhor a contagem, obtendo uma relação sinal/ruído maior e de melhor resolução, entretanto a análise é demorada. Nas análises efetuadas o passo foi sempre de $0,02^\circ$ e a fenda de $0,6^\circ$. Para a identificação de minerais foram testadas diferentes configurações e escolhido o *range* de 3 a 70° com tempo de leitura de 1 s para uma varredura rápida e de 3 a 100° com 3 s, para uma varredura lenta, totalizando respectivamente 1 hora e 4 horas. A leitura lenta é importante quando são feitas análises quantitativas que necessitam de mais contagens e pontos de medidas. O acesso remoto ao equipamento, associado ao trocador automático, tornam esta configuração vantajosa porque as 6 amostras podem ser analisadas em 1 dia.

Durante o período de março até o presente momento, foram analisadas 56 amostras (19 de solo e 37 de rocha). 21 amostras eram de rochas ígneas e 14 de arenitos (Bacia do Parnaíba - Pi) e 19 amostras de sedimentos da zona alagada de mangue (Sepetiba - RJ). Todas as amostras apresentaram mais de uma fase mineral, o que já era esperado visto que se tratava de materiais rochosos, que são constituídos por diversas fases minerais. Os resultados obtidos demonstram que as amostras de arenitos são formadas majoritariamente por quartzo, plagioclásio, k-feldspato, mica, clorita, illita, calcita, e como traços pirita, zircão, e anfibólio, compatível com

a descrição da literatura para arenitos. O mesmo pôde-se notar a respeito das amostras de rochas ígneas, cuja composição é dominada por quartzo, plagioclásio, clorita, ilmenita, calcita, olivina, feldspato, piroxênio, mica e anfibólio. Em relação às amostras de solo/sedimento, a composição foi caulinita, halloisita, K-feldspatos, plagioclásios, quartzo, micas, halita, clorita, esmectita, montmorilonita e gibbsita. A identificação gerou alguns desafios, porque muitos minerais possuem picos semelhantes. Além disso, o mineral correspondente a um determinado pico não se encaixou perfeitamente em todas as amostras, o que foi indicativo de erro no preparo (porta amostra com altura mais baixa ou mais alta que a borda). No entanto, as dificuldades foram superadas com auxílio do software que corrige em relação aos erros de orientação e com a repetição da análise.

CONCLUSÃO:

Os resultados foram positivos e foi possível visualizar, através de tabelas padronizadas, que minerais correspondiam aos picos apresentados. Para amostras com maior quantidade de amorfo o tempo maior de leitura ajudou a identificar melhor cada fase presente. Conclui-se então que mediante os resultados expostos, a técnica de difração de Raios-X, fornece resultados satisfatórios para análise mineralógica.

AGRADECIMENTOS:

Agradecimentos à Petrobrás que forneceu o incentivo à pesquisa e propiciou uma bolsa de iniciação para este projeto e a Universidade Federal Fluminense (UFF) pelo apoio à

iniciação científica desenvolvida e pela infra-estrutura fornecida.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS
FLUVIAIS DA CABECEIRA DE DRENAGEM DO RIO
BONFIM - SERRA DOS ÓRGÃOS, RJ.
Daniel Peçanha Levita
Departamento de Geoquímica / Instituto de Química /
Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais

INTRODUÇÃO:

Os rios são considerados recursos estratégicos no planejamento de cidades, devido a sua capacidade de fornecer água doce. Além disso, atuam eles atuam transportando substâncias do continente e da atmosfera, possibilitando a existência de diversos ecossistemas.

Entre essas substâncias, há um grupo especial que são os nutrientes, constituído principalmente pelo fósforo (P) e o nitrogênio (N). Eles estão presentes em diferentes formas na água, são requeridos nos processos relacionados à produção primária e controlam o estado trófico dos corpos hídricos.

P e N são, ao longo do curso dos rios, constantemente convertidos entre as suas formas. Uma importante forma dissolvida de P é o íon PO_4^{3-} , por ser assimilado por microrganismos. O consumo desse íon produz a forma orgânica (organismos vivos na forma particulada e/ou substâncias dissolvidas originadas da decomposição desses organismos). Em condições aeróbicas, o N predomina na forma de NO_3^- e na forma orgânica, associada a material biológico. Isso ocorre devido aos processos de mineralização e

nitrificação, que gera NH_4^+ a partir da decomposição de matéria orgânica e posteriormente converte NH_4^+ em NO_3^- . Parte do NO_3^- é assimilado, produzindo N na forma orgânica.

Neste contexto o objetivo do presente projeto é monitorar a hidrogeoquímica fluvial do N e P, em 2 rios de cabeceiras de drenagem no Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO). Como é uma área de preservação permanente a influência antrópica se dá somente indiretamente via deposição atmosférica.

Este trabalho foi desenvolvido dentro do escopo do projeto Geohmount (*Balanço hidrogeoquímico e geoquímica de solos em microbacias montanhosas de Mata Atlântica: base para avaliação da influência de grandes empreendimentos* CNPq-ICMBIO). Foram utilizadas amostras coletadas ao longo de 21 campanhas mensais (maio/2018 a fev/2020) nos rios Soberbo (SB, 409 m alt.) e Bonfim (BM, 1029 m alt.), respectivamente representativos das vertentes oceânica e continental do Parnaso. Foram analisadas as formas dissolvidas para N, e dissolvidas e particuladas para P (métodos espectrofotométricos). As

medições de vazões durante a coleta foram utilizadas para cálculo dos fluxos dissolvidos exportados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Em relação a fósforo as cabeceiras apresentaram resultados de concentração média de P total semelhantes (2,86 μM (BM) x 2,92 μM (SB), $p = 0,91$, Mann-Whitney U). A fração orgânica em solução é predominante nos rios e 25% maior no SB, sugerindo maior grau de decomposição nesse rio. Já a particulada é mais expressiva no BM.

Essa predominância da fração orgânica é um resultado que também foi observado em outras bacias de características semelhantes da região, indicando uma associação com a conversão de PO_4^{3-} à fase orgânica através do processo de imobilização.

A partir das vazões de base medidas *in situ* (média de 218 $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ no BM e 546 $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ no SB) as cabeceiras exportam 0,8 kg P ha^{-1} e 1,4 kg P ha^{-1} anualmente. A diferença nos fluxos está associada à maior precipitação no SB, pois comparativamente as razões entre as vazões ($\frac{Q_{SB}}{Q_{BM}} = 2,5$) é maior que a razão entre as

$\frac{Q_{SB}}{Q_{BM}} = 2,5$) é maior que a razão entre as

áreas delas ($\frac{A_{SB}}{A_{BM}} = 1,6$ $\frac{A_{SB}}{A_{BM}} = 1,6$).

Observou-se que também que o PO_4^{3-} apresenta uma correlação negativa com o carbono orgânico dissolvido (COD). Essa relação foi encontrada no SB (Spearman, $\rho = -0,92$, 95% CI [-0,97; -0,81], $p = 0,00$) mas não no BM (Spearman, $\rho = -0,15$, 95% CI [-0,54; 0,29], $p = 0,54$), sugerindo a possibilidade de

que o P atua como um nutriente limitante para o consumo de matéria orgânica por bactérias heterotróficas no Soberbo.

Em relação ao N, as microbacias apresentaram concentrações médias de N total dissolvido diferentes (8,11 μM (BM) x 16,8 μM (SB), $p = 3,71 \times 10^{-6}$, Mann-Whitney U). As cabeceiras apresentaram comportamento distinto em relação à proporção das formas dissolvidas de N. No BM, as frações inorgânica e orgânica são equivalentes, enquanto no SB a fração inorgânica predomina. O íon NO_3^- compõe a maior proporção de NID em ambas as bacias.

A predominância de NID no SB sugere a fonte de lavagem do dossel florestal (alto índices de precipitação). O N orgânico é facilmente convertido em condições aeróbicas, que favorecem os processos de mineralização e nitrificação.

Em outro estudo realizado em algumas microbacias da região, observou-se uma razão NID/NOD que varia de 0,5-1,0, compatível com a observada no BM (0,6) mas não com a do SB, de 2,0. Apesar disso, tal valor de razão já foi encontrado no baixo curso do rio Campo Belo, Itatiaia-RJ, em altitude similar.

Estimou-se que o BM e o SB exportam, anualmente, 2,3 kg N ha^{-1} e 6,4 kg N ha^{-1} , valores que excedem em 8 e 2 vezes os fluxos calculados em outras microbacias das vertentes continental e oceânica do PARNASO, respectivamente.

CONCLUSÕES:

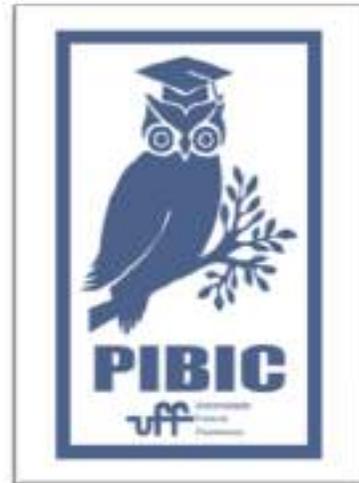
Os resultados mostram que a fração orgânica de P é dominante nas microbacias

estudadas, associado à atividade microbiana, principalmente em SB. Sugere-se também que o P é um nutriente limitante no consumo de matéria orgânica por bactérias heterotróficas neste rio.

A maior participação da fração inorgânica de N no SB pode estar associada aos maiores índices de precipitação no local, (lavagem do dossel florestal), disponibilizando mais N orgânico às águas do rio que poderia ser facilmente convertido em NO_3^- . O SB exporta cerca de 3 vezes mais N, anualmente, do que o BM.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço ao CNPq e à FAPERJ por possibilitarem a realização desse trabalho através dos seus programas de fomento à pesquisa.





Ciências Exatas e da Terra

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE LIGANTES TETRADENTADOS NITROGENADOS NO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E ESPECTROSCÓPIO DE COMPLEXOS CIS-DINITROCOBALTO (III)

Camille C. de Mello (IC), Savyo de S. Santana, Mauricio Lanznaster

Dep. de Quím. Inorgânica/Instituto de Química/Laboratório de Bioinorgânica & Sistemas Nanométricos

INTRODUÇÃO:

As principais estratégias no tratamento do câncer incluem a radio- e a quimioterapia, cuja eficácia está geralmente associada a abundância de oxigênio no tecido alvo. No entanto, grandes tumores sólidos apresentam regiões internas pouco vascularizadas e, portanto, tem baixa oxigenação (região em hipóxia), o que se torna uma limitação ao tratamento.¹ Baseado nisso, pró-drogas ativadas por hipóxia (PDAHs) a base de cobalto(III) vêm sendo estudados para desenvolver medicamentos mais seletivos a essas regiões tumorais. A ideia consiste no carregamento de um fármaco na sua forma inativa pelo organismo por um complexo de cobalto(III). Em regiões em hipóxia, no entanto, ocorrerá a redução efetiva do Co^{3+} a Co^{2+} , liberando e ativando a droga (Figura 1).^{2,3}

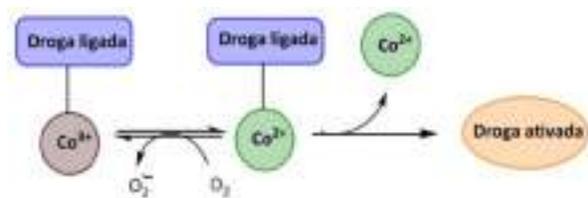


Fig. 1 – Mecanismo de PDAHs em complexos de cobalto(III).²

A eficiência das PDAHs está ligada ao seu potencial redox, sendo o intervalo biologicamente relevante entre -0,2 e -0,4 V vs. EPH.³ Portanto, a escolha do ligante se torna importante, uma vez que ele influencia no potencial de redução do cobalto, tornando o complexo seletivo para a biorredução em regiões de hipóxia. Pensando nisso, a proposta desse trabalho foi de avaliar a influência dos ligantes no comportamento espectroscópico e eletroquímico de três complexos de cobalto(III) contendo grupos nitro. Para isso, os compostos mostrados na Figura 2 foram propostos.

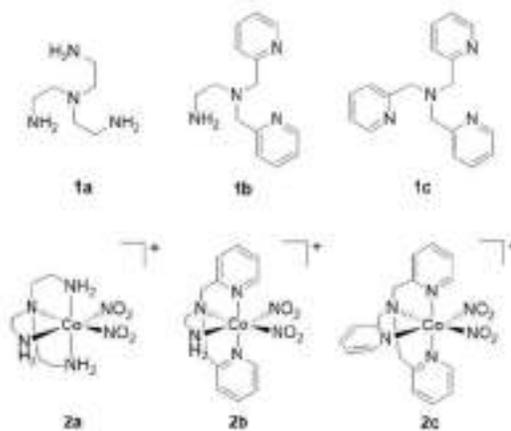


Fig. 2 – Compostos almeçados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O ligante TREN (**1a**) foi adquirido comercialmente. Os ligantes BPEN (**1b**) e TPA (**1c**) foram obtidos como um óleo e um sólido amarelos em 82 e 90% de rendimento, respectivamente.^{4,5,6} Os compostos foram caracterizados por RMN de ¹H e IV e comparados com os dados presentes na literatura.⁷ Os complexos **2a-c** foram obtidos como sólidos laranjas com rendimentos de 28 a 40% através da reação do Na₃[Co(NO₂)₆] com os ligantes TREN, BPEN e TPA em água, seguido da adição de LiClO₄ para precipitação.⁸ A análise dos espectros de RMN de ¹H, IV e ESI-MS confirmou a obtenção dos compostos.

O estudo dos espectros de UV-Vis em MeCN revelou que as bandas menos deslocadas são atribuídas às transições de transferência de carga do metal para o ligante (TCML). As bandas intermediárias são relacionadas à transição intraligante, do tipo π-π* das piridinas e n-π* do grupo nitro. Já as bandas mais deslocadas foram associadas a transição d-d. Os dados estão contidos na Tabela 2. Mais importante, observou-se que, conforme o número de piridinas aumenta, o comprimento de onda dessas bandas aumenta junto.^{9,10}

Tabela 2 - Dados espectroscópicos dos complexos

Complexo	Comprimento de onda em nm (ε em M ⁻¹ cm ⁻¹)
2a	245 (17592), 328 (4811), 438* (255)
2b	252 (15052), 341 (4789), 458* (333)
2c	255 (18011), 345 (4435), 471* (252)

O estudo eletroquímico foi feito através da voltametria

cíclica (VC) e de onda quadrada (VOQ) em MeCN (Figura 3). Os dados de voltametria indicam que, conforme o número de piridinas presentes nos ligantes aumenta, o potencial de redução do cobalto(III) também aumenta. Dessa forma, o complexo **2a**, que não apresenta nenhuma piridina, é o que tem o menor potencial de redução, e que, portanto, apresenta uma maior resistência à biorredução, concordando com o que foi apresentado em trabalhos similares.^{11,12}

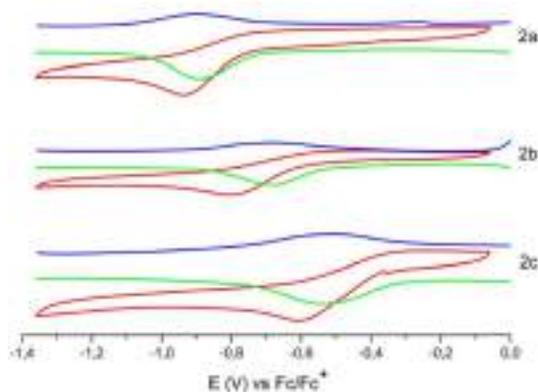


Fig. 3 – Voltamogramas dos complexos. (VC – vermelho e VOQ – azul e verde)

CONCLUSÕES:

Os compostos **1b-c** e **2a-c** foram devidamente sintetizados e caracterizados. A análise de UV-Vis indicou que a substituição das aminas por piridinas acarretou em deslocamentos para maiores comprimentos das principais bandas dos complexos. Por sua vez, a análise eletroquímica revelou que a presença de piridinas aumentou os potenciais de redução do Co³⁺. Esses dados indicam claramente a

influência do ligante auxiliar nas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de

* ombra

complexos cis-dinitrocobalto(III) a serem usados como modelos de PDAHs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Bustamante, F. L. S.; *et al. Rev. Virtual de Quím.*, **2009**, 1(2), 138-148.
- ² De Mello, M. V. P.; *et al. Rev. Virtual de Quím.*, **2015**, 7, 5, 1810-1829.
- ³ Hall, M. D.; *et al. Dalton Trans.*, **2007**, 3983-3990.
- ⁴ Chan, H. L.; *et al. ACS Chem. Biology*, **2018**, 1890-1896.
- ⁵ Mizukami, S.; *et al. Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 16, 7630-7638.
- ⁶ Bridgman, E. C.; *et al. Cryst. Comm.*, **2016**, 72, 801-804.
- ⁷ Pavia, D. L.; *Cengage*, **2010**.
- ⁸ De Mello, M. V. P.; *et al. J. Inorg. Biochem.*; **2019**, 199, 110756.
- ⁹ Weisser, F.; *et al. Chem. - European Journal*, **2015**, 21, 8926 – 8938.
- ¹⁰ De Mello, M. V. P.; *Dissertação*, **2016**.
- ¹¹ Renfrew, A. K.; *et al. Coord. Chem. Reviews*, **2017**.
- ¹² Bonnitca, P. D.; *et al. Dalton Trans.*, **2012**, 41(37), 11293-11304.

AGRADECIMENTOS:

À Deus, por ter me dado força e sabedoria.

À minha família, pelo suporte e carinho.

Ao meu orientador, Mauricio Lanznaster, e coorientador, Savyo Santana, pela paciência e aprendizado.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro que possibilitou o desenvolvimento desse projeto.

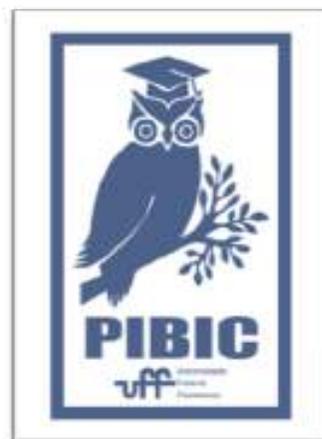


Fig. 4 – Imagem PIBIC



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 teve 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 fotofísicos e fotoquímicos 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 usando o

método COSMO, juntamente com a metodologia RI-PBE/def2-SVP/COSMO. O cálculo não considerou o contra-íon hexafluorofosfato.

Devido a problemas técnicos com o Cluster SGI, não foi possível executar os cálculos fotofísicos e fotoquímicos, bem como dos espectros teóricos de XANES. Durante o último semestre da vigência, a bolsista auxiliou na montagem e instalação de um novo cluster computacional. Ainda nesse trabalho, foi feita uma análise vibracional, que utilizou um fator de escalonamento obtido conforme a **Equação 1**:

$$\text{Fator de escalonamento} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\lambda_{exp_i}}{\lambda_{teo_i}}}{n} \quad (1)$$

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 obtido foi igual a 0,9858.

Além disso, foi possível, tanto por meio dos cálculos teóricos quanto por meio da literatura disponível e do espectro do ligante auxiliar 2,2'-bipiridina (**Figura 1**), realizar a atribuição de algumas bandas observadas nos espectros de infravermelho.

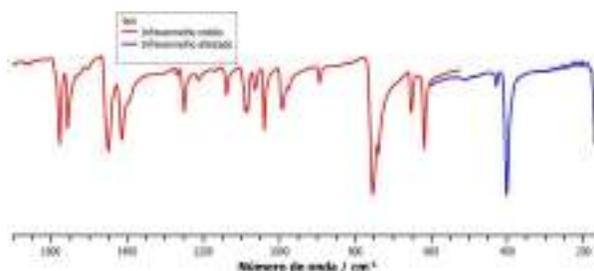


Figura 1. Espectros de infravermelho médio e afastado do ligante 2,2'-bipiridina no modo de transmissão.

Nas **Figuras 2 e 3**, podem ser observados os espectros teórico e experimental do composto 5, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}](\text{PF}_6)_2$. 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 empíricos² e pela presença de duas bandas na mesma região no espectro da 2,2'-bipiridina.

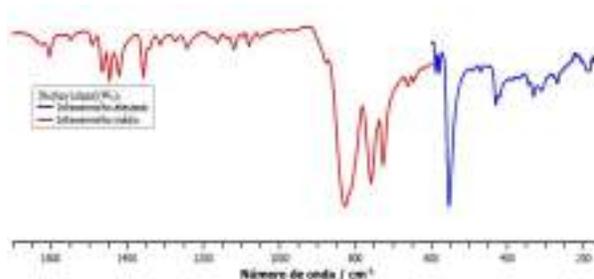


Figura 2. Espectros de infravermelho médio e afastado do complexo 5.

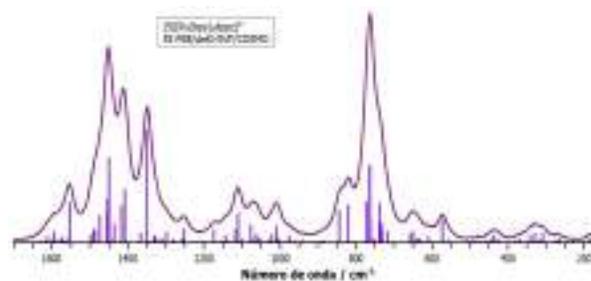


Figura 3. Espectro teórico de absorção no infravermelho do composto 5 obtido pelo método RI-PBE/def2-SVP/COSMO.

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:

O fator de escalonamento obtido nesse trabalho é de grande importância para trabalhos futuros de interpretação vibracional, pois a metodologia RI-PBE/def2-SVP facilita o cálculo de compostos de coordenação contendo um grande número de átomos.

AGRADECIMENTOS:



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.



Ciências Exatas e da Terra

DESIGN *IN SILICO* DE ORGANOCATALISADORES COMO ALTERNATIVAS SUSTENTÁVEIS PARA A SÍNTESE ASSIMÉTRICA DE AZAFLAVANONAS ANTICÂNCER ATRAVÉS DE MÉTODOS DE MECÂNICA QUÂNTICA

Autores: Patrick de Lima Lopes Rocha (IC), Fernando M. S. Júnior (PQ), Sérgio Pinheiro (PQ), Rodolfo Goetze

Fiorot (PQ).

Departamento de Química Orgânica (GQO) / Instituto de Química / Laboratório Multiusuário de Química Computacional (LMQC) & Laboratório de Modelagem Molecular e Espectroscopia Computacional (LAMMEC)

INTRODUÇÃO:

(*S*)-2-Aril-2,3-diidro-4(1*H*)-quinolonas são compostos sintéticos análogos às flavanonas e importantes no desenvolvimento de fármacos devido às suas propriedades antitumorais. A síntese assimétrica desses compostos é objeto de interesse da comunidade científica, uma vez que os enantiômeros *S* são até 20 vezes mais potentes na capacidade de inibição da polimerização tubulina em relação à sua mistura racêmica [1]. Entretanto, a síntese *one-pot* mediante reação da 2-aminoacetofenona (**1**) e benzaldeído (**2**) gerando 2-aryl-2,3-diidro-4(1*H*)-quinolonas (**3a-b**) notavelmente gera um racemato — o que torna desejável o desenvolvimento de um organocatalisador quiral como solução mais verde e econômica para a obtenção dessa classe de compostos [1-2].

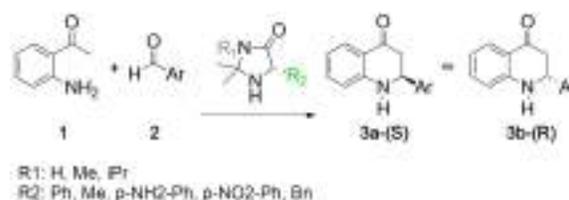


Fig. 1 Síntese assimétrica *one-pot* de 2-aryl-2,3-diidro-4(1*H*)-quinolonas e relação de catalisadores propostos

Entre os avanços recentes na área, destaca-se o desenvolvimento bem-sucedido de Wang e colaboradores de um organocatalisador quiral aromático para a produção do enantiômero *R* das 2-aryl-2,3-diidro-4(1*H*)-quinolonas em alto rendimento e pureza óptica, além da análise de espectroscopia RMN da mistura reacional — que revelou a formação de um intermediário imina no percurso da reação, em acordo com a proposta de que a reação de **1** e **2** sob controle cinético consistiria numa reação de Mannich intramolecular assimétrica [3].

Motivados pelo sucesso de Wang e colaboradores, o presente trabalho realizou a avaliação *in silico* de oito organocatalisadores quirais baseados em imidazolinonas catalisadores de Macmillan através de cálculos de mecânica quântica empregando teoria do funcional de densidade (DFT). Estimou-se o excesso enantiomérico para cada catalisador a partir da modelagem dos estados de transição previstos para a etapa decisória da estereoquímica dos produtos da reação de Mannich intramolecular. Todas as otimizações de geometria e cálculos dos parâmetros termoquímicos mediante cálculo de frequência foram realizadas no nível B3LYP/6-31g(d), tendo sido somados a valores de energia eletrônica mais acuradas no nível de teoria M06-2X/6-311+g(d,p). Assumiu-se temperatura constante 298.15 K e um estado constante de 1 mol L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Dada a ausência de unidade ácida acessível no rol de catalisadores propostos, dois mecanismos foram estudados. No primeiro, ocorreria a formação de um intermediário íon imínio precedendo a formação da ligação C–C na etapa decisiva da estereoquímica dos produtos. No segundo, não há ativação da imina no ciclo catalítico. Para o modelo prevendo a formação de um intermediário íon imínio, sugere-se que a ativação da carbonila pelo catalizador precedendo a formação do intermediário enamina liberaria prótons na mistura reacional — que uma vez removidos pelo solvente, poderiam protonar a imina.

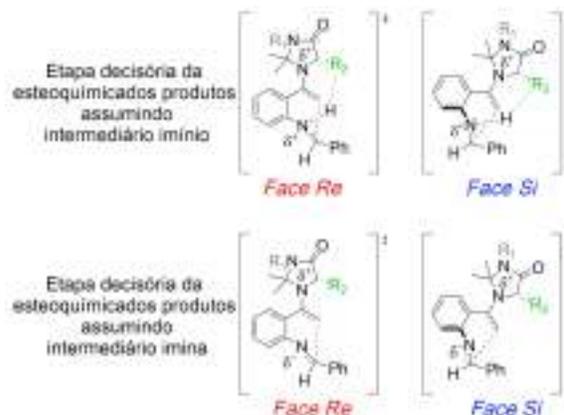


Fig. 2 Estados de transição decisórios da estereoquímica dos produtos para os precursores assumidos (imínio e amina).

Assumindo o intermediário imínio como precursor, observou-se uma importante contribuição de interações aromáticas NH- π e CH- π na estabilização das geometrias de TS Pro-S e Pro-R menos energéticas (comparar respectivamente os **TS3** e **TS5** na **Fig. 3**). Como prova de conceito, verificou-se que substituir o grupamento fenila aromático do catalisador por uma variedade de grupamentos que desfavorecem ou inibem as interações NH- π e CH- π entre o imínio e a unidade aromática do catalisador de fato reduziram o ee%.

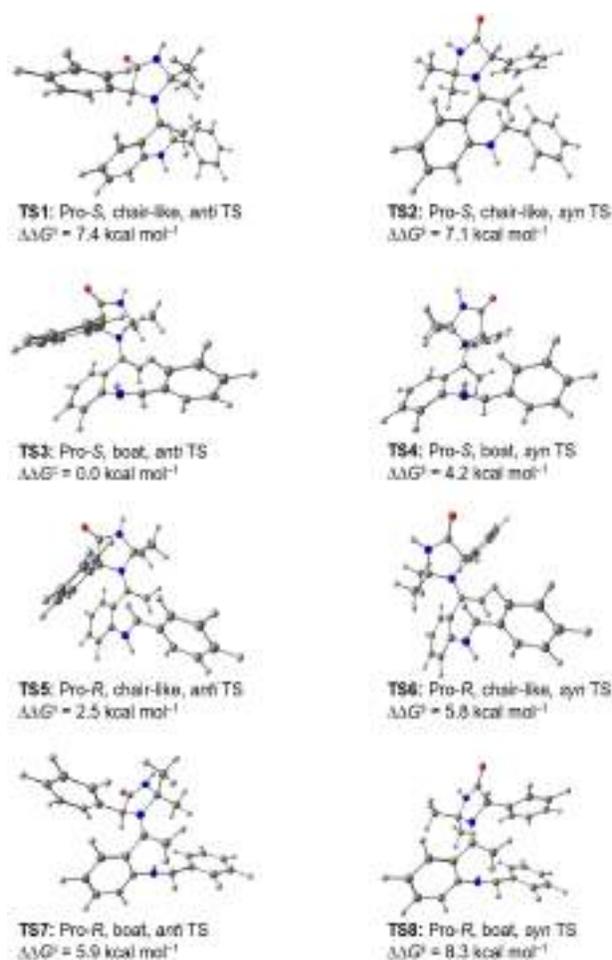


Fig. 3 Oito geometrias de estado de transição acessíveis para o catalisador P_1 , $R_1 = H$, $R_2 = Ph$. Átomos cinzas são carbonos, azuis são nitrogênio e vermelhos são oxigênio.

Já para o mecanismo tomando o intermediário imina como precursor da etapa decisória da estereoquímica dos produtos observou-se geometrias de TS contendo ângulos mais largos de Burgi-Dunitz, menores distâncias C–C na etapa decisória da estereoquímica dos produtos e ausência de interações aromáticas nas geometrias de TS mais estabilizadas, sugerindo que o controle da enantiosseletividade se daria em maior caráter através da minimização da repulsão estérica entre catalisador e substrato.

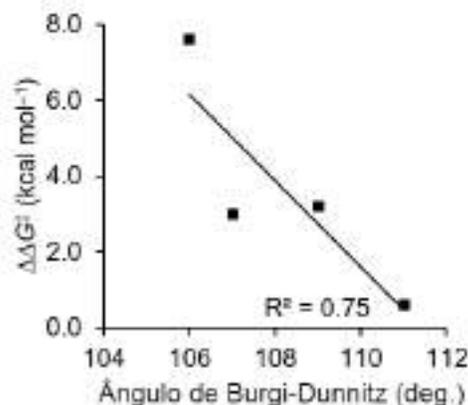


Fig. 4 Correlação entre o ângulo de Burgi-Dunitz e as energias de ativação

Todavia, não foi observada diferença significativa do ee% estimado por ambos os mecanismos.

Tabela 1: Performance esperada de cada catalisador. a significa que há preferência para a formação do produto *Re*

N°	R_1	R_2	$\Delta\Delta G_{S/R}^\ddagger$ (kcal mol $^{-1}$)	%ee (estimated)
P_3	Me	Ph	2.7	88
P_1	H	Ph	2.5	97
P_3	H	<i>p</i> -NH $_2$ -Ph	2.0	94
P_3	<i>i</i> Pr	Ph	1.7	89
B_2	Me	Bn	0.7	52
B_1	H	Bn	0.4	53
P_3	H	<i>p</i> -NO $_2$ -Ph	-0.90	-29 $^\circ$
P_2	Me	Me	-0.7	-52 $^\circ$

CONCLUSÕES:

O rol de catalisadores testados se mostrou promissor e os modelos estereopreditivos propostos oferecem uma plataforma mais rápida para a avaliação *in silico* da reação de 2-aminoacetofenona e benzaldeído para uma maior variedade de aldeídos de interesse farmacológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

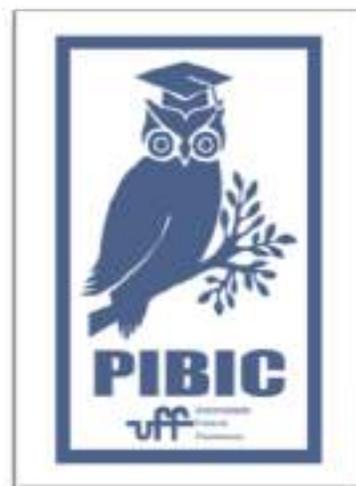
[1] - Bheemanapalli, L. N.; Kaur, A.; Sangeeta, R. e Javali, N. M., *Med. Chem. Res.* **2012**, *72*, 1741-1750

[2] - Pinheiro, S.; Muri, E. M. F.; Oliveira, R. P. R. F; Dias, L. R. S.; e Greco S. J, *Mini. Rev. Org. Chem.* **2017**, *5*, 400-406.

[3] - Wang, Y. Q.; Pan, G. F.; Su, L.; Zhang, Y. L. e Guo, S. H, *Royal Soc. Chem. Adv.* **2016**, *6*, 25375-25378.

AGRADECIMENTOS:

CAPES, FAPERJ e CNPq.





Ciências Exatas e da Terra

Análise DFT sobre a organocatálise com NHCs e iniciadores
álcoois na formação de Poli(Lactonas): Efeitos eletrônicos

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

GQI/Campus Valonguinho/LMQC

INTRODUÇÃO:

Os plásticos estão no cotidiano urbano desde o começo do século XX. Aqueles sintetizados de origem fóssil a partir da década de 1940 persistirão no meio ambiente por, pelo menos, mais 2 séculos.¹ Uma alternativa às fontes produtoras de materiais persistentes, é o uso de materiais biodegradáveis como monômeros para formação de polímeros. Assim, lactonas, em reação catalisada por Carbenos N-Heterocíclicos (NHC) têm sido utilizadas na formação de poliésteres alifáticos.²

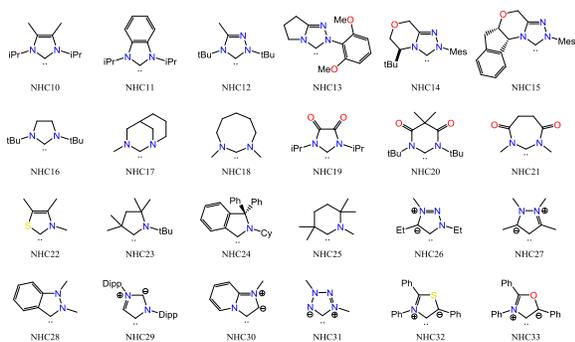


Figura 1: NHCs selecionados

Com o intuito de realizar uma análise teórica quanto aos efeitos das estruturas dos NHCs, quando aplicados como organocatalisadores em reações de polimerização por abertura de anel (ROP) de lactonas, foram selecionados 24 NHCs descritos na Figura 1. Aplicando o funcional N12SX e o conjunto de funções de base 6-311+G(d,p), foram calculados os pontos estacionários do ROP induzido pela

desprotonação de um iniciador, que neste caso foi o etanol. Todos as simulações foram realizadas considerando solvente implícito etanol, usando o modelo IEFPCM. A δ -valerolactona foi utilizada como protótipo de lactona. O método computacional foi avaliado em trabalhos prévios do grupo², assim como o mecanismo selecionado no presente projeto.

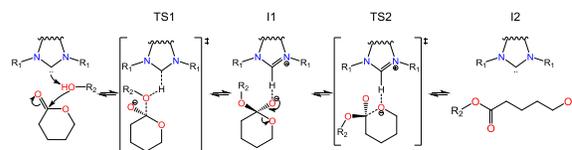


Figura 2: Mecanismo de polimerização por desprotonação do iniciador.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Em trabalho anterior foi avaliada a rota de ROP com desprotonação do iniciador, onde foi proposto que o primeiro passo do mecanismo é a etapa determinante da cinética de reação. Quando analisado frente a um conjunto de 24 NHCs, com estruturas variadas, foi observado que a energia de ativação para essa primeira etapa apresenta correlação com as propriedades eletrônicas dos NHCs.

A figura 3 ratifica a etapa de transferência de próton para o NHC e formação do primeiro intermediário como etapa determinante da velocidade da reação. Demonstrando conformidade com os estudos de mecanismo anteriores.²

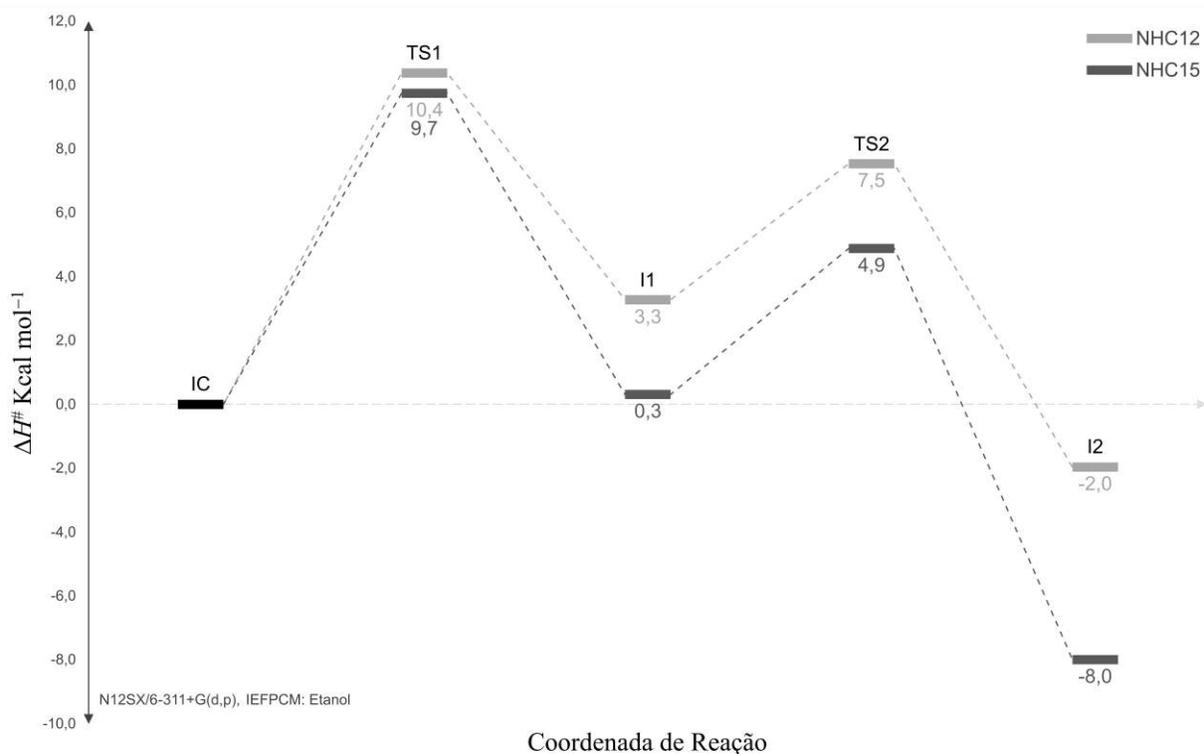


Figura 3: ΔH^\ddagger para o mecanismo proposto com os NHCs 12 e 15 como organocatalisadores.

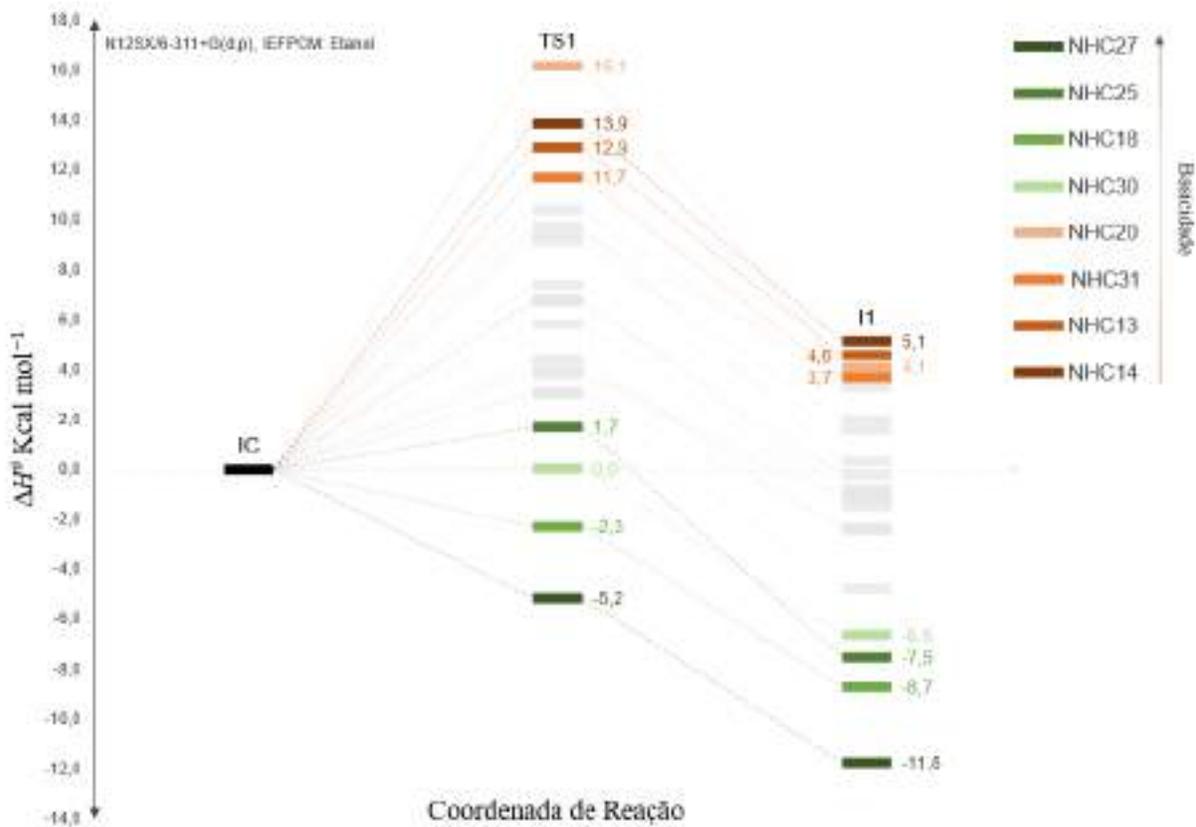


Figura 4: ΔH^\ddagger para o TS1 e I1 do mecanismo proposto, com destaque para os NHC com maiores ou menores basicidades.

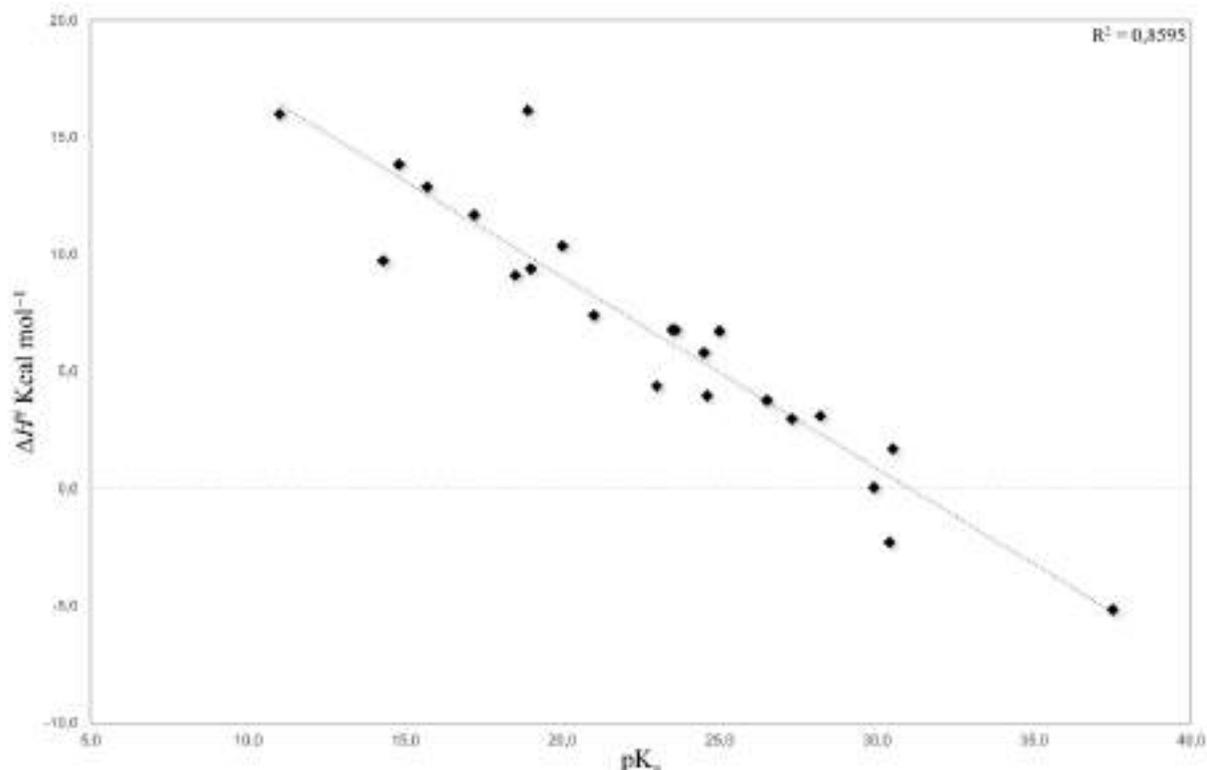


Figura 5: Valores de pK_a X Energia de Ativação da primeira etapa de reação (TS1), por NHC.

Na figura 4, percebe-se que, para a primeira energia de ativação, os compostos de maior basicidade mantêm valores mais baixos; no entanto, catalisadores com menor pK_a apresentam maiores barreiras de entalpia.

Essa correlação entre o pK_a dos NHCs e o ΔH^\ddagger para o TS1, se reflete num coeficiente de correlação de 0,86, indicando alta significância estatística (figura 5).

Os dados foram obtidos a partir de 370 cálculos realizados, gerando mais de 12 GB de arquivos com custo computacional em torno de 5836 dias de tempo de CPU (*CPU/process time*).

CONCLUSÕES:

Os dados demonstram que os NHCs com estrutura contendo grupos doadores de densidade eletrônica no anel, são aqueles que levam aos intermediários mais estáveis; ao passo que os NHCs, contendo grupamentos que

deslocam a densidade do carbeno no anel, são aqueles que levam a intermediários menos estáveis. Isto reforça conclusões anteriores de nosso grupo, as quais indicaram que a natureza dos heteroátomos no anel e as características indutivas dos substituintes provocam efeitos eletrônicos que alteram a basicidade do NHC e acarretam a diferença de energia para a primeira etapa da reação. Portanto, a reação é controlada por efeitos eletrônicos, sem influência significativa de efeitos estéricos.

REFERÊNCIAS:

- [1] Porta, R. FEBS Open Bio, 2021, 11, 948-953.
- [2] Diniz, M. L. et al. Molecular Catalysis, 2021, 515, 111896.

AGRADECIMENTOS:

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



PLANEJAMENTO E SÍNTESE DE NOVOS HETEROCICLOS CONTENDO OS SISTEMAS AZETIDIN-2-ONA E BENZOTIAZÓLICO COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTICÂNCER

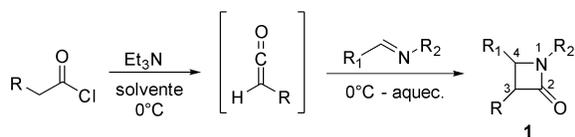
Isabela Pierre de Oliveira (IC), Thatyana Rocha Alves Vasconcelos (PQ)

Departamento de Química Orgânica/Instituto de Química/
Laboratório de Desenvolvimento de Heterociclos Bioativos
(HETBIO)

INTRODUÇÃO:

O câncer é uma das principais causas de mortes em todo o mundo, tendo sido responsável por quase 10 milhões de mortes em 2020.¹ Diante da grande necessidade de desenvolvimento de substâncias mais efetivas e mais seguras para o tratamento do câncer, salienta-se uma real necessidade de investimentos no campo da pesquisa que visem o desenvolvimento de novos compostos. Uma das abordagens para a obtenção de novos candidatos à fármacos é a síntese de substâncias contendo heterociclos de reconhecida atividade farmacológica. Derivados contendo os sistemas azetidin-2-ona e benzotiazólico vem atraindo atenção especial no campo da pesquisa por novos agentes antitumorais.

O método mais comum para a síntese de azetidin-2-onas é a reação de Staüdinger², que envolve a cicloadição entre uma imina e um ceteno gerado *in situ* (Figura 1).



R= Cl, OCH₃, OPh, Ph, OAc

Figura 1. Síntese de Staüdinger.

Estudos apontaram que as azetidin-2-onas possuem a capacidade de inibir a polimerização da tubulina, a qual se liga ao sítio da colchicina na β -tubulina. Isso, por sua vez, faz com que essa classe de substâncias seja promissora para o desenvolvimento de novos medicamentos anticancerígenos³ (Figura 2).

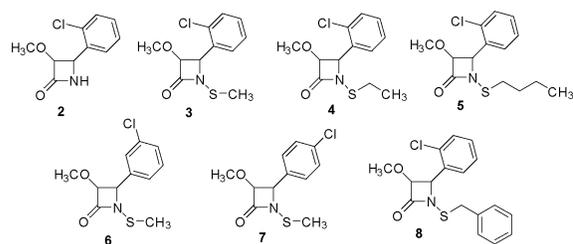


Figura 2. Azetidin-2-onas com atividade antitumoral.

Derivados benzotiazólicos tem despertado grande interesse na busca por novas substâncias com potencial atividade antitumoral, considerando-se os inúmeros relatos na literatura⁴⁻⁷ (Figura 3). Várias substâncias vêm sendo descritas com diferentes mecanismos de ação⁸, o que é muito relevante, tendo em vista a ocorrência de resistência dos tumores ao tratamento medicamentoso padrão.⁹

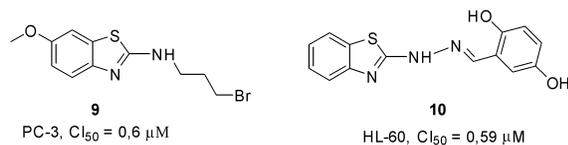


Figura 3. Derivados benzotiazólicos com potente atividade antitumoral.

Portanto, esse projeto visa à síntese e caracterização de substâncias inéditas contendo os heterociclos azetidin-2-ona e benzotiazólico com potencial atividade antitumoral, baseado em moléculas bioativas reportadas na literatura, e em resultados obtidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisas (**Figura 4**).

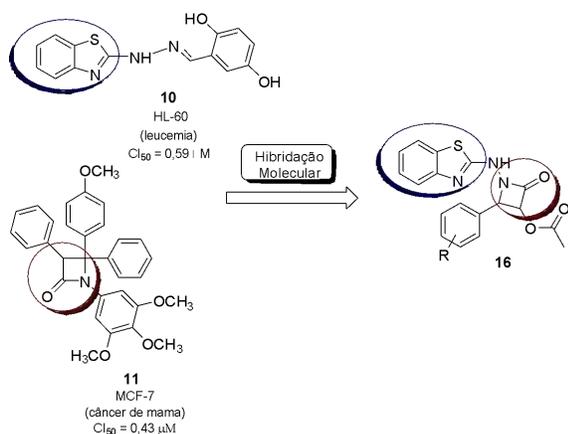
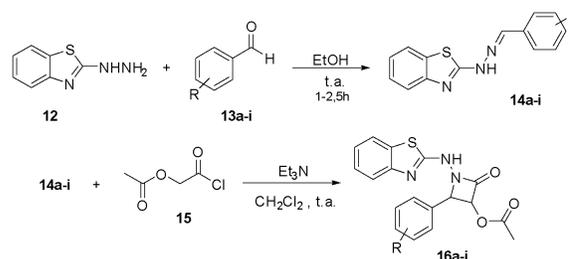


Figura 4. Planejamento estrutural dos novos heterociclos do tipo **16**.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A primeira etapa consistiu na obtenção das hidrazonas **14a-i**, sendo **14e** inédita, a partir de reações entre o 2-hidrazinobenzotiazol (**12**) e benzaldeídos substituídos (**13a-i**) em etanol à temperatura ambiente. Foi realizado também um estudo comparativo, envolvendo o uso do ultrassom (US), para a síntese das hidrazonas **14c** e **14e**. Os derivados contendo o núcleo azetidin-2-ona (**16a-i**) serão obtidos a partir de

reações entre as hidrazonas **14a-i** e cloreto de acetoxiacetil (**15**) na presença de trietilamina e diclorometano como solvente à temperatura ambiente¹⁰ (**Esquema 1**).



Esquema 1. Metodologia sintética proposta para a obtenção dos derivados **16a-i**.

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD) e as substâncias sintetizadas foram caracterizadas por ponto de fusão (**Tabela 1**), espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e por ressonância magnética nuclear (RMN de ¹H). No espectro de RMN de ¹H da hidrazona **14e** foi possível observar os sinais dos hidrogênios imínico (um singleto em 8,66 ppm) e aromáticos (entre 8,04 e 6,94 ppm) (**Figuras 5 e 6**).

Tabela 1. Rendimentos e pontos de fusão das hidrazonas **14a-i**.

Substância	Substituinte	Rendimento	Faixa de fusão
14a	R = H	53%	227-228°C
14b	R = 4-Br	75%	276-278°C
14c	R = 4-CF ₃	22%	205-208°C
14d	R = 4-NO ₂	61%	282-283°C
14e	R = 2-NO ₂ , 5-OH	42%	268-270°C
14f	R = 4-N(CH ₃) ₂	34%	243-245°C
14g	R = 2,3-OH	68%	270-274°C
14h	R = 2,5-OH	66%	278-280°C
14i	R = 4-Cl	82%	270-273°C

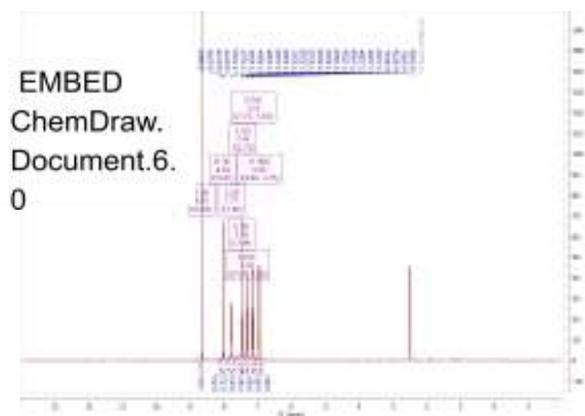


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H da hidrazona **14e**.

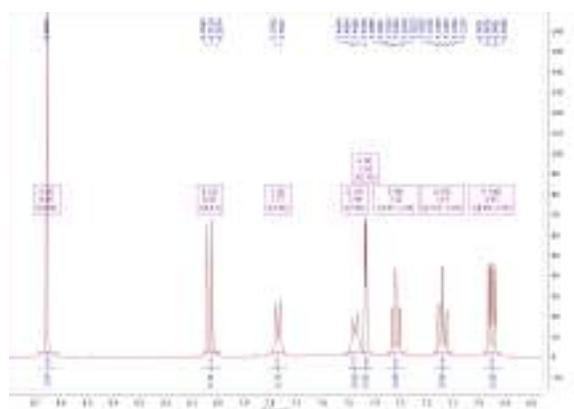


Figura 6. Expansão do espectro de RMN de ^1H da hidrazona **14e**.

CONCLUSÕES:

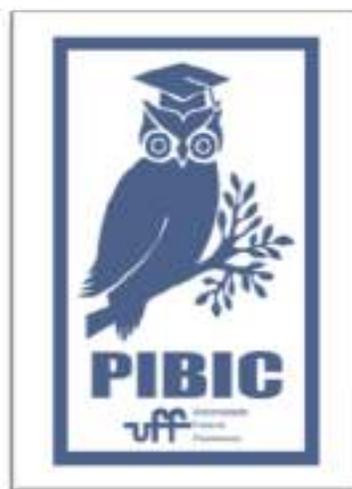
Neste trabalho foram sintetizadas e devidamente caracterizadas as hidrazonas propostas com rendimentos satisfatórios, sendo uma inédita (**14e**). Estas substâncias foram obtidas através de reações de simples execução. O uso do Ultrassom foi empregado com sucesso, tornando a reação mais sustentável ambientalmente. Pretende-se também empregar o US na segunda etapa do trabalho, que consiste nas reações para o fechamento do anel azetidín-2-ona.

AGRADECIMENTOS:

UFF-PROPII, FAPERJ, CNPQ, CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- ¹WHO-Cancer. Disponível em: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/> (acessado em setembro de 2022).
- ²Mehta, P. D. *et al. Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, *45*, 5541.
- ³Pinto, L. S. S. *et al. Curr. Org. Chem.*, **2020**, *24*, 473.
- ⁴Tariq, S. *et al. Arch. Pharm.*, **2019**, *352*, 1800170.
- ⁵Osmaniye, D. *et al. Molecules*, **2018**, *23*, 1054.
- ⁶Gill, R. K. *et al. Med. Chem. Res.*, **2013**, *22*, 4211.
- ⁷Vasconcelos, Z. S. *et al. Toxicol. in Vitro*, **2018**, *50*, 225.
- ⁸Pathak, N. *et al. Mini-Rev. Med. Chem.* **2020**, *20*, 12.
- ⁹Wang, X. *et al. Cancer Drug Resist.* **2019**, *2*, 141.
- ¹⁰Tripodi, F. *et al. J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 2112.





Ciências Exatas e da Terra

MATRIZES INFINITAS E OPERADORES DE HILBERT

Kelven Rosa Oliveira

Departamento de Matemática (VMA)

INTRODUÇÃO:

Matrizes de ordem finita são ferramentas consagradas na teoria das representações e, particularmente, em Álgebra Linear de dimensão finita. É um fato corriqueiro que uma dada matriz de ordem $m \times n$ com entradas reais representa um operador linear entre espaços vetoriais reais dimensões n e m , respectivamente (escolhendo uma base para cada espaço). Nesse sentido, a álgebra dos operadores lineares em dimensão finita replica a álgebra das matrizes de ordem finita. Entretanto, para matrizes infinitas, sequer a associatividade do produto matricial (convenientemente definido) é assegurada pelos axiomas. Neste sentido, buscamos através desse projeto fazer um estudo introdutório das propriedades algébricas e funcionais das matrizes infinitas, dando especial atenção às *matrizes de Hilbert*, que (sob hipóteses adequadas) definem operadores lineares limitados no espaço das sequências de quadrado somável. O ponto de partida é do artigo *Tricks or treats with the Hilbert matrix*, de CHOI, D., publicado na revista *The American Mathematical Monthly*, edição 90 de 1983. Nele, o autor enuncia e trata da solução de dez problemas que são extensões de perguntas

naturais do caso das matrizes finitas (e que com tal hipótese, possuem soluções bastante elementares), mostrando quais são as sutilezas quando estudamos matrizes infinitas. Em seguida, partindo deste trabalho como motivação, estudamos a limitação de operadores lineares em espaços de Banach e observamos que certas classes de matrizes infinitas podem ser vistas naturalmente como representações matriciais de operadores lineares em espaços de sequências.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

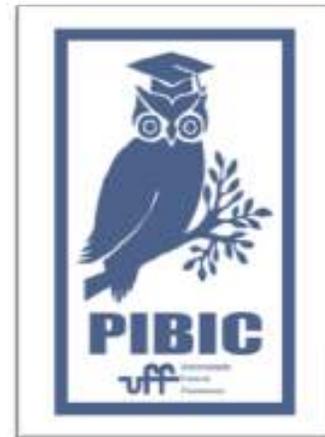
Para uma classe específica de operadores lineares definidos em espaços de sequências de quadrado somável – os chamados *Operadores de Hilbert* – pudemos constatar que a limitação, ou seja, a continuidade, é uma consequência do uso adequado de ferramentas do Cálculo Diferencial, aliado com técnicas da Análise Funcional. Em particular, pudemos calcular a norma de uma classe de operadores de Hilbert. Este estudo fomentou discussões sobre análise funcional e sobre propriedades de espaços vetoriais de dimensão infinita, mais gerais que os estudados em disciplinas introdutórias de Álgebra Linear.

CONCLUSÕES:

O estudo das propriedades algébricas e funcionais dos operadores de Hilbert, além do interesse próprio como subtópico da Análise Funcional moderna, nos proporcionou uma revisitação aos elementos fundamentais da Análise Real, tais como convergência de seqüências e séries numéricas, propriedades de supremo e ínfimo e topologia da reta. A extensão natural destes tópicos para espaços vetoriais normados e de Hilbert aprofundou nosso conhecimento da Análise Real como um todo, além de abrir o horizonte de aplicação de técnicas tidas como elementares (integrais múltiplas, coordenadas polares), mas que neste trabalho mostraram-se fontes de interessantes linhas de estudo de problemas modernos da Matemática.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos à UFF por oportunizar a execução deste trabalho, oferecendo infraestrutura e condições gerais para tal. Agradeço ao meu orientador, Alessandro Gaio Chimenton, pelo acompanhamento ao longo do projeto, e à FAPERJ pelo apoio financeiro.





Ciências Exatas e da Terra

CÁLCULO VARIACIONAL E MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS

Gustavo Vimercati Fuly

Departamento de Matemática (VMA)

INTRODUÇÃO:

Problemas de minimização aparecem com grande frequência em áreas da Matemática tão diversas quanto Geometria, Análise, Otimização, dentre outras. De maneira geral, a formulação do problema de minimização se apresenta assim: “modele um problema via uma função diferenciável. O mínimo desta função é uma solução, ou seja, é o modelo objetivo”. Em um sentido abstrato, este mínimo é o ponto crítico desta função. As noções de diferenciabilidade, mínimos, pontos críticos e gradientes foram objeto deste trabalho. Em particular, obtivemos as equações de Euler-Lagrange para diversos sistemas físicos e geométricos. Após este passo, o objetivo (já em andamento) é produzir numericamente esses pontos críticos. De fato, estudaremos o “Método de Elementos Finitos” para resolver computacionalmente estes modelos, usando a adequada teoria matemática subjacente. Neste ponto, usaremos os resultados clássicos da álgebra linear dos espaços euclidianos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Utilizando técnicas de diferenciação de funcionais, obtivemos as equações de Euler-Lagrange para alguns modelos físicos e geométricos. Estudamos o problema de encontrar a superfície mínima que preenche alguma região delimitada por dois círculos concêntricos e paralelos. Em particular, revisitamos a teoria das soluções de Equações Diferenciais Ordinárias.

CONCLUSÕES:

O trabalho mostra que técnicas bastante elementares do cálculo diferencial aplicadas nos problemas de minimização de funções reais podem ser estendidas para procurar mínimos de funções definidas em espaços de funções. Os mínimos destes funcionais são, de maneira geral, soluções de problemas físicos, geométricos e outros. Estes mínimos podem ser modelados computacionalmente utilizando-se de técnicas de álgebra linear em espaços de dimensão finita.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço à UFF pelo apoio em infra-estrutura e ao meu orientador, Alessandro Gaio Chimenton, pelo apoio na execução deste projeto.

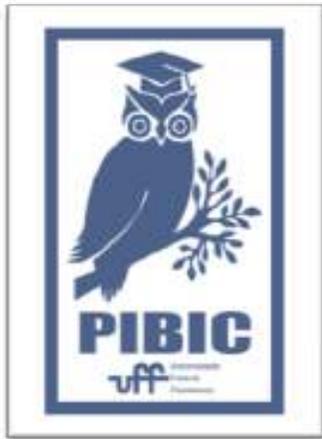


Imagem 1: Imagem PIBIC



CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

Título do Projeto: SÍNTESE DE HÍBRIDOS MOLECULARES DE CUMARINA E 1,3,4-OXADIAZOL COMO POTENCIAIS AGENTES MULTIFUNCIONAIS CONTRA A DOENÇA DE ALZHEIMER.

Autores: Yuri P. V. Carvalho (IC), Amanda de A. Borges (PG), Acácio S. de Souza (PQ), Luana da S. M. Forezi

(PQ)

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

INTRODUÇÃO:

A busca por novos fármacos capazes de diminuir a taxa de morbimortalidade e sofrimento dos pacientes acometidos pelas diversas doenças têm sido um dos principais focos da síntese orgânica associada à Química Medicinal. As doenças neurodegenerativas se enquadram exatamente nesse contexto. Tratam-se de patologias caracterizadas pela morte irreversível de certos neurônios, o que leva à perda progressiva de determinadas funções do sistema nervoso central. As doenças neurodegenerativas são as maiores causas de demência no mundo, com aproximadamente 50 milhões de casos¹ Estudos recentes dizem que o número total de pessoas com demência aumente até atingir 82 milhões em 2030.²

Doença de Alzheimer (DA):

A DA é um dos mais graves problemas de saúde pública em todo o mundo. Trata-se de uma patologia que representa a causa mais comum da demência na população idosa. Atualmente, é considerada uma epidemia moderna por causa, principalmente, da ineficácia de tratamento.^{2,3}

Até agora, a etiologia da DA não foi bem compreendida. Muitas hipóteses foram propostas para associar o início da doença e seu desenvolvimento.⁴ Sendo a hipótese colinérgica considerada a mais antiga e a mais investigada. Com base nessa hipótese, a perda de memória e os déficits cognitivos devem-se principalmente a uma diminuição no nível de acetilcolina (ACh) no cérebro.

As características neuropatológicas da DA incluem níveis comprometidos de ACh, deposição de β -amilóide, emaranhados e

¹. Mishra, P.; Kumar, A.; Panda, G. *Bioorg. Med. Chem.* **2019**, *27*, 895.

². World Health Organization (WHO). Dementia. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/dementia>>, acessado dia 01-04-21.

³. Lina, H.; Qiaoa, Y.; Yanga, H.; Lia, Q.; Chenc, Y.; Qud, W.; Liue, W.; Feng, F.; Suna, H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2020**, *30*, 126853.

oxidativa estresse.⁴ A atual terapia contra a DA fornece apenas tratamento sintomático. Porém estão em desenvolvimento novos fármacos como potenciais modificadores da doença, que agora vêm sendo utilizados em estudos clínicos como inibidores de colinesterases (ChE), inibidores da agregação de placas A β , além de inibidores de outras enzimas envolvidas.⁵

Cumarinas:

Cumarinas são uma das mais importantes classes de compostos heterocíclicos que exibem variadas propriedades biológicas interessantes tais como inibidores de enzimas envolvidas na DA (AChE, β -secretase).⁶

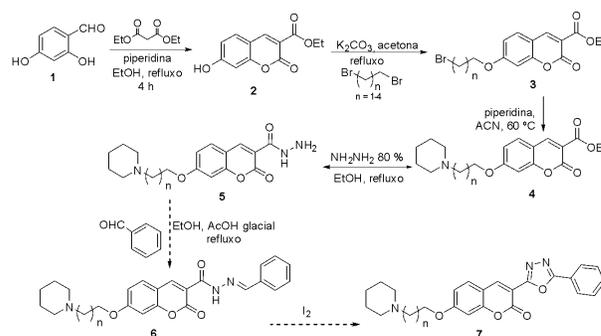
O fácil acesso sintético a um grande número de cumarinas faz desse arcabouço uma ferramenta estrutural acessível para a preparação de compostos que podem ser empregados em estratégias multi-alvo.⁷

Com base no exposto, este projeto tem como objetivo a síntese de uma série de híbridos cumarina-1,3,4-oxadiazol e avaliação da atividade anti-Alzheimer.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A rota sintética proposta para a síntese dos híbridos cumarina-1,3,4-oxadiazol está representada no Esquema 1. Inicialmente, o

2,4-hidroxi-benzaldeído (**1**) foi reagido com malonato de dietila em presença de piperidina sob refluxo de etanol durante 4 horas, obtendo-se a cumarina **2** (64%).⁷ Quando **2** foi reagido com o dibromoalcano correspondente em presença de K₂CO₃ e DMF seco, as cumarinas alquiladas **3** foram obtidas em rendimentos de 17-20%. Estas por sua vez, foram submetidas a uma reação SN₂ com piperidina, resultando nos intermediários **4** (20-25%), que foram reagidos com hidrazina, obtendo-se o derivado **5** (82%).



Esquema 1. Síntese dos híbridos **7**.

CONCLUSÕES:

Devido a pandemia de covid-19, os trabalhos experimentais ficaram muito comprometidos. Graças aos imprevistos, só foi possível desenvolver a síntese até a formação dos intermediários **5**, faltando 2 etapas para a conclusão da síntese. Foi realizado um estudo metodológico minucioso o que demandou muito tempo, também sendo um fator crucial para a não conclusão da síntese. Todas as substâncias sintetizadas neste trabalho foram devidamente

⁷. Duarte, Y.; Fonseca, A.; Gutiérrez, M.; Adasme-Carreño, F.; Muñoz-Gutiérrez, C.; Alzate-Morales, J.; Santana, L.; Uriarte, E.; Álvarez, R.; Matos, M. J. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 551.

⁴. Tripathi, A.; Choubey, P. K.; Sharma, P.; Seth, A.; Saraf, P.; Shrivastava S. K. *Bioorg. Chem.* **2020**, *95*, 103506.

⁵. Ferri, C. P.; Prince, M.; Brayne, C.; Brodaty, H.; Fratiglioni, L.; Ganguli, M.; Hall, K.; Hasegawa, K.; Hendrie, H.; Huang, Y.; Jorm, A.; Mathers, C.; Menezes, P. R.; Rimmer, E.; Sczufca, M. *Lancet* **2005**, *366*, 2112.

⁶. Stefanachi, A.; Leonetti, F.; Pisani, L.; Catto, M.; Carotti, A. *Molecules* **2018**, *23*, 250

caracterizadas por métodos físicos de análise.

Pretende-se continuar a desenvolver a rota proposta e ao obter os híbridos **7**, enviá-los para avaliação biológica anti-Alzheimer. Através deste estudo, acredita-se que será possível a obtenção de compostos com importante atividade anti-Alzheimer, alcançando assim resultados de grande importância para a química medicinal.

AGRADECIMENTOS:

Aos órgãos de fomento, FAPERJ, CNPq e CAPES. FIOCRUZ pelos espectros de massas de alta resolução.



Ciências Exatas e da Terra

ESTUDO DO ESPALHAMENTO ELÁSTICO PARA DETERMINAÇÃO DOS POTENCIAIS ÓPTICOS DE DIFERENTES NÚCLEOS

Luca Mocker Martinis

Instituto de física da UFF

INTRODUÇÃO:

A formulação do modelo óptico para o espalhamento elástico é simples, ao compararmos com as outras modelagens existentes na física nuclear. Além disso, o sucesso do modelo, dentro do estudo de colisões de íons pesados, se dá pelo fato da interação entre os núcleos ser representada por um potencial efetivo. Nesse sentido, podemos desenvolver um modelo simples, matematicamente falando, mas que nos permita realizar estudos precisos de física nuclear e, também, fazer previsões teóricas de sistemas que ainda não foram medidos.

O potencial utilizado no modelo óptico possui uma parte real, que descreve as reais interações entre os dois núcleos, e outra imaginária, que descreve todas as interações dissipativas do sistema que não são incluídas explicitamente nos cálculos, ou seja, processos que vão desde fusão até reações de transferência e excitação inelástica. A parte real pode ser determinada estudando a extensiva quantidade de dados de seção de choque de espalhamentos elásticos disponível. Entretanto, o mesmo não pode ser realizado para a parte imaginária do problema, em virtude da

complexidade dos sistemas e reações estudados.

Após o desenvolvimento Potencial de São Paulo (PSP), demonstrava-se necessário obter uma descrição efetiva e simples para a parte imaginária do mesmo. Com isso em mente, foi proposto pelo artigo da referência [1] usar o mesmo valor da parte real do potencial do PSP, na parte imaginária, multiplicado por uma constante N_i , definida ajustando a distribuição angular da seção de choque da parte imaginária.

Com o intuito de generalizar ainda mais a parte imaginária das reações, podemos utilizar uma média, obtida ao estudar diversos sistemas com vários valores de energia, como valor de N_i , essa sistemática foi utilizada por M. A. G. Alvarez na referência [1]. Nesse sentido, com o surgimento de novos potenciais, o *Brazilian Nuclear potencial* (BNP) e o Potencial de São Paulo versão 2 (PSP2), o passo natural seria realizar uma sistemática similar à utilizada por M. A. G. Alvarez na referência [1].

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foi determinado, no início do projeto, que eu estudasse as seguintes reações $7\text{Li}+^{12}\text{C}$, ^{28}Si ,

^{56}Fe , ^{120}Sn , ^{208}Pb ; $^{10}\text{B}+^{12}\text{C}$, ^{120}Sn ; $^{12}\text{C}+^{12}\text{C}$, ^{28}Si , ^{56}Fe , ^{120}Sn , ^{208}Pb ; em virtude da grande quantidade de dados sobre a seção de choque diferencial disponíveis. Após coletar os dados necessários para cada projétil, isto é, a seção de choque diferencial para diversos valores de energia das reações, utilizei o código FRESCO para encontrar o melhor valor de N_i para cada um desses dados. Por fim concentrei meus esforços na organização dos resultados em uma tabela para efetuar a análise.

Com a tabela dos resultados pronta, descartei os resultados que fugiam da realidade, antes de realizar a uma média aritmética sobre eles. Depois disso, foi encontrado que o valor de N_i para o PSP2 e para o BNP é igual a 0.79 e 0.89, respectivamente. Entretanto, ainda não podemos afirmar o quão bom são esses resultados, para isto está sendo realizado uma análise de uma segunda coleta de dados de reações diferentes das citadas anteriormente. Porém, devido ao curto tempo do projeto, ainda não obtive resultados.

CONCLUSÕES:

Este trabalho nos apresenta a tentativa de uma primeira descrição de como núcleons interagem, infelizmente ainda não tive tempo de finalizar todas as análises necessárias para a conclusão do mesmo. Neste contexto, mesmo que eu não possua resultados concretos no momento, posso afirmar que, os resultados que obtive no projeto são satisfatórios, portanto, me mantenho otimista em relação à conclusão do mesmo.

AGRADECIMENTOS:

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, o Instituto de física da UFF por oferecer a estrutura necessária para realização desta pesquisa, gostaria de agradecer também à CNPQ pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS:

[1] M.A.G. Alvarez, L.C. Chamon, M.S. Hussein, D. Pereira, L.R. Gasques, E.S. Rossi, and C.P. Silva. A parameter-free optical potential for the heavy-ion elastic scattering process. Nuclear Physics A, 723(1-2):93–103, 2003.





Ciências Exatas e da Terra

Desenvolvimento de métodos analíticos rápidos e de baixo custo para determinação de ácidos graxos e capsaicinóides majoritários em pimentas do gênero *Capsicum* por eletroforese capilar

Amanda S. S. Lima, Lucas M. Duarte

GQA/IQ/LaQAFA

INTRODUÇÃO:

Pimentas são matrizes química e bioquimicamente muito ricas, de modo que produzem componentes promotores de boa saúde como vitaminas, carotenoides, capsaicinas (CAP), compostos fenólicos e óleos essenciais. Os CAP são responsáveis pela pungência das pimentas, dentre os quais destacam-se a capsaicina (C) e a dihidrocapsaicina (DHC) (Figura 1), pois combinadas podem representar mais de 90% da classe.

As técnicas comumente empregadas para o estudo desses compostos são as cromatográficas, principalmente a líquido (CL) e a gás (CG). No entanto, muitas vezes os métodos por tais técnicas podem requerer um preparo de amostras laborioso e um maior tempo de análise. Dessa forma, métodos mais “limpos”, mais rápidos e de menor custo, que permitam análises diretas vem ganhando destaque. A eletroforese capilar (EC) ganha notoriedade pelo fato de suas características intrínsecas estarem em linha com esses requisitos sustentáveis.

A presente proposta visa fazer um levantamento na literatura dos métodos de separação, visto

que dentro da busca feita não foi encontrado um artigo de revisão sobre o tema, além de desenvolver um método analítico por EC para a determinação dos CAP majoritários em pimentas do gênero *Capsicum*. A proposta inicial do projeto também visava o desenvolvimento de um método para o estudo de ácidos graxos em pimentas por EC, mas essa parte foi deixada para um segundo momento em virtude do tempo.

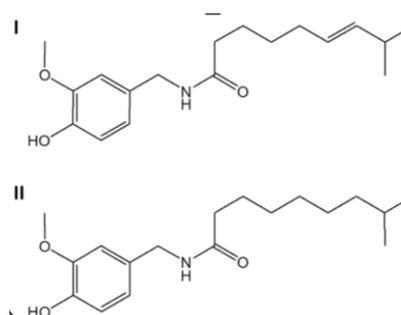


Figura 1: Estruturas da capsaicina (I) e dihidrocapsaicina (II)

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Pesquisa bibliométrica

A partir de uma busca sistemática na literatura, 115 artigos foram selecionados e os principais

parâmetros destacados foram: a variedade da pimenta; os CAP analisados; o preparo de amostra; fase móvel; algumas condições de separação; detecção; e tempo de corrida.

Foi possível mapear as publicações para as três diferentes técnicas ao longo dos anos (Figura 2), sendo o primeiro trabalho publicado em 1980 e atingindo um máximo para as técnica cromatográficas no ano de 2018.

Para CL, os métodos de extração variam a partir do emprego do fruto seco, macerado ou liofilizado com solventes orgânicos, como EtOH, MeOH ou ACN, sendo estes utilizados de forma pura ou em misturas com água. Diferentes proporções de solventes são empregados nas fases móveis, sendo estas basicamente compostas por água (acidificada ou não), ACN, MeOH acidificado e ácido acético, combinados dois a dois para o modo isocrático ou em gradiente. A taxa de fluxo mais comum foi de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, sendo empregada a cromatografia em fase reversa, onde a coluna C18 foi a mais utilizada. O sistema de detecção mais empregado foi o de UV, sendo a faixa de comprimentos de onda ótimo entre 225-280 nm. O tempo de corrida foi de acordo com a quantidade de CAP determinados, variando de 7 min, até análises com 76 min.

Para CG, a C e a DHC foram as mais estudadas em diferentes variedades de pimentas, sendo extraídas majoritariamente com acetona e derivatizadas, por exemplo, com uso de TMAH. As rampas de temperatura basicamente ficaram na faixa $200\text{-}280^\circ\text{C}$ e diversos tipos de colunas foram empregadas, sendo comumente utilizadas as de sílica com fase estacionária levemente polar. O detector de ionização por chama foi

amplamente utilizado, além de trabalhos com a hifenação da técnica de separação com a espectrometria de massas.

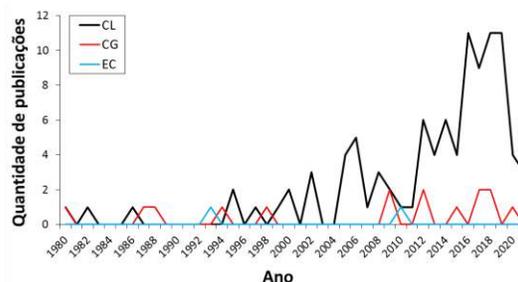


Figura 2: Publicações considerando artigos encontrados nas bases de dados Google Scholar, Web of Science e Science Direct, relacionados à determinação de CAP em pimentas por CL (preto), CG (vermelho) e EC (azul).

ESTUDO DOS CAP POR EC

Visto que as moléculas apresentam comportamento de um ácido fraco ($pK_a 9.76 \pm 0.20$), com a possibilidade de desprotonar o hidrogênio fenólico da porção Vanilil, trabalhou-se com pH 10,1, de modo que mais de 50% esteja na forma aniônica. Assim, o eletrólito de corrida foi composto por uma solução tampão de tetraborato em meio aquoso, acrescido da adição de SDS como surfactante aniônico, cujo objetivo é microemulsionar o meio e gerar maior estabilidade para as CAP que possuem uma porção amídica ligada a 8 carbonos, o que trata-se de uma porção apolar da molécula.

Para a parte instrumental, os parâmetros de injeção, tensão aplicada e temperatura foram mantidos do artigo de Liu *et al.* (2010) [1], sendo estes: pressão de 25 mbar por 5 s, +20 kV e 25°C , respectivamente. A detecção no UV foi monitorada em 280 nm.

As amostras de pimentas adquiridas foram secas em estufa a 60 °C por 12 h, cortadas longitudinalmente, retirado o pendúculo e as sementes e, então, picadas em pedaços menores. Foram propostos métodos de extração direta com solvente (empregando diferentes solventes) e também com o auxílio do banho ultrassônico.

Os eletroferogramas A e B da Figura 3 dizem respeito a análise de um extrato em ACN, obtido a partir de 4 h de extração à 70 °C com aquecimento em chapa, e esse mesmo extrato com fortificação do padrão de CAP na concentração 13 mmol L⁻¹, respectivamente, com o objetivo de confirmação do analito.

Um estudo exploratório para a extração foi feito, em que massa de amostra, volume e solução extratora, tempo de extração, temperatura e tipo de equipamento foram avaliados. As extrações em ACN e MeOH apresentaram resultados promissores, sendo possível separar e identificar C e DHC nos extratos.

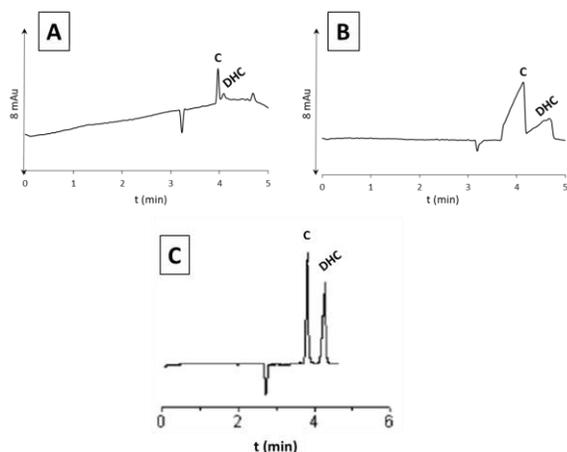


Figura 3: Eletroferograma de um extrato em ACN (A) e fortificado com padrão de CAP na concentração 13 mmol L⁻¹; (C) eletroferograma retirado do artigo de Liu *et al.* [1] (adaptado).

CONCLUSÕES:

Considerando uma lacuna na literatura para a determinação de CAP em pimentas por métodos de separação (CL, CG e EC), entende-se que o desenvolvimento de uma pesquisa bibliométrica visando a elaboração de um manuscrito científico de revisão pode se tornar uma importante contribuição para a pesquisa da área. Para o estudo dos CAP em pimentas por EC-UV, foi possível obter extratos ricos em CAP e identificar os compostos com o auxílio de padrões. O estudo será continuado com uma investigação mais refinada para o tipo de solução extratora (MeOH ou ACN), bem como uma investida na redução do tempo do processo será feita.

AGRADECIMENTOS:

CNPq pela bolsa concedida e à UFF pelo uso das instalações

REFERÊNCIA

Liu, L.; Chen, X.; Liu, J.; Deng, X.; Duan, W.; Tan, S. Food Chem. 2010. 119, 1228-1232.



Física

COMPUTAÇÃO QUÂNTICA COM FÉRMIONS DE MAJORANA

Coordenador: Prof. Marcos Sergio Figueira da Silva

Aluno: Carlos Eduardo Vieira Vidal

Instituto de Física

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

RESUMO:

INTRODUÇÃO

A computação teve seu início na década de 1930 quando Turing e Church independentemente publicaram suas contribuições sobre lógica clássica irreversível. Em 1973 Bennett construiu uma máquina projetada por Turing aplicando apenas portas lógicas reversíveis. Este trabalho foi de extrema importância para fins práticos. A lógica reversível considera um número de inputs a_n e uma função $f(a_1, \dots, a_n)$ que devolve b output. Desta forma, processos reversíveis não perdem informação, já que podem sempre fazer a função inversa e retornar os valores de entrada. As informações de entrada e saída são descritas usando o sistema binário.

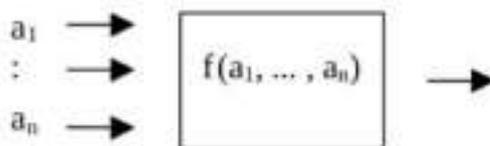


Figura 1: Diagrama de lógica reversível que considera um número de inputs a_n e uma função devolve o output b .

Usando os conceitos clássicos da ciência da computação, podemos fazer uma analogia com a computação quântica. A

diferença mais perceptível em comparação à computação clássica é a forma como a informação é armazenada. Os bits quânticos ou qubits, além dos estados clássicos normais podem ser encontrados numa superposição desses estados. Outra singularidade dos qubits é o fato deles interagirem entre si, em outras palavras, um sistema de n -qubits deverá ter 2^n dimensões no seu espaço de Hilbert. Os qubits ainda podem ser encontrados em um estado emaranhado. Uma vez definido os qubits nos debruçamos em como é feito o processamento de dados. No caso quântico, as funções lógicas reversíveis serão operadores unitários controlados pela hamiltoniana do sistema. Existem métodos distintos para a realização de uma porta lógica, e uma das áreas mais promissoras é o uso de férmions de Majorana como qubits.

DiVincenzo e Loss propuseram certos critérios que deveriam ser satisfeitos para que um sistema físico fosse um bom candidato para uma plataforma de processamento de informação quântica:

1. Um sistema escalável com qubits bem caracterizados.
2. A possibilidade de iniciar os qubits num estado de referência como $|00 \cdots 0\rangle$.

3. Tempo de decoerência seja muito maior que o tempo de operação das portas.
4. Um conjunto universal de portas quânticas.
5. A capacidade de medir qubits específicos.

O significado da condição 1 é que o processamento de informação do sistema deve crescer linearmente com o crescimento dos recursos físicos necessários para sua aplicação. Portanto, segundo DiVicenzo e Loss, os sistemas de pontos quânticos (QDs) seriam uma boa alternativa para satisfazer a primeira condição, dada a relativa facilidade em construir esses sistemas e acoplá-los a outros QDs. A condição 2 também não constitui um problema grave nessa proposta porque os estados quânticos nos QDs podem ser manipulados por um pulso de voltagem retangular. Já a condição 3 constitui o maior problema desses sistemas de QDs dado a sua conexão com bandas de condução que se constitui na principal fonte de decoerência. As condições 4 e 5 também não representam um empecilho fundamental, uma vez que já existem várias implementações experimentais publicadas.

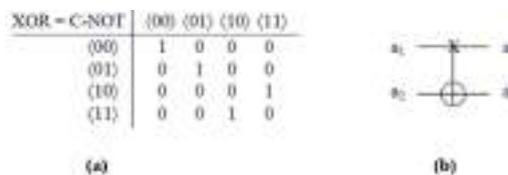


Figura 2: Duas representações da porta C-NOT. a) Representação matricial com os possíveis input e outputs. b) Representação esquemática das operações lógicas realizadas nos qubits.

Resumidamente, a porta C-NOT verifica o primeiro qubit a_1 e caso o valor medido seja igual a 1 o segundo qubit passa

por uma inversão de valor. A porta C-NOT é essencial na computação clássica e na computação quântica pois contempla o teorema da universalidade. Com uma porta C-NOT e uma única porta de 1 qubit podemos criar qualquer outra operação lógica de n qubits. Portanto, o desenvolvimento dessa porta seria um passo essencial para a realização de um computador quântico.

METODOLOGIA

Iremos modelar uma nanofita hexagonal zigzag tal como representado.

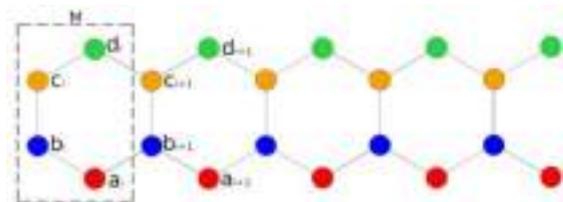


Figura 3. Nanofita hexagonal zigzag de largura $N=2$ e comprimento $M=5$. A base usada nos cálculos é indicada pelo retângulo M , com uma base de 4 átomos.

O Hamiltoniano do sistema será resolvido dentro do esquema tight-binding e vem expresso na base indicada na Figura 3, por:

$$H = H_t + H_R + H_z + H_{\Delta},$$

onde o primeiro termo representa o hopping de primeiros vizinhos, o segundo a interação Rashba de spin-órbita, o terceiro o campo magnético aplicado e o último o emparelhamento tripleto supercondutor entre os momentos magnéticos formados nas extremidades da nanofita.

$$\begin{aligned}
H_t + H_\Delta = & \left[-\frac{\mu}{2} \sum_i^M (a_i^\dagger a_i - a_i a_i^\dagger + b_i^\dagger b_i - b_i b_i^\dagger) + \right. \\
& c_i^\dagger c_i - c_i c_i^\dagger + d_i^\dagger d_i - d_i d_i^\dagger) - \\
& \frac{t}{4} \sum_i^N (a_i^\dagger b_i - b_i a_i^\dagger + b_i^\dagger c_i - c_i b_i^\dagger + d_i^\dagger c_i - c_i d_i^\dagger) - \\
& \frac{t}{4} \sum_i^{M-1} (a_i^\dagger b_{i+1} - b_{i+1} a_i^\dagger + d_i^\dagger c_{i+1} - c_{i+1} d_i^\dagger) + \\
& \left. \sum_i^{M-1} \Delta e^{i\phi} (a_i a_{i+1} - a_{i+1} a_i + b_i b_{i+1} - b_{i+1} b_i) + I \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_R = & \left[\sum_{i,\sigma}^M i\lambda_R [\text{sign}(\sigma)] \left(\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) (a_{i,\sigma}^\dagger b_{i,\sigma} - b_{i,\sigma} a_{i,\sigma}^\dagger) \right. \\
& \left. - \frac{1}{2} (a_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} - c_{i,\sigma} a_{i,\sigma}^\dagger) + \left(\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) (c_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} - d_{i,\sigma} c_{i,\sigma}^\dagger) \right. \\
& \left. + \sum_{i,\sigma}^{M-1} i\lambda_R [\text{sign}(\sigma)] \left(\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) (b_{i,\sigma}^\dagger a_{i+1,\sigma} - a_{i+1,\sigma} b_{i,\sigma}^\dagger) \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} (d_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} - c_{i+1,\sigma} d_{i,\sigma}^\dagger) \right] + H.c.].
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_z = & \frac{1}{2} \sum_i^M V_z \text{sign}(\sigma) \left[(a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} - a_{i,\sigma} a_{i,\sigma}^\dagger) \right. \\
& (b_{i,\sigma}^\dagger b_{i,\sigma} - b_{i,\sigma} b_{i,\sigma}^\dagger) + (c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} - c_{i,\sigma} c_{i,\sigma}^\dagger) \\
& \left. (d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} - d_{i,\sigma} d_{i,\sigma}^\dagger) \right] + H.c.].
\end{aligned}$$

Nossa primeira aplicação dessa formulação será baseada em um trabalho do M. Leijnse que estudou a transferência de informação entre modos zero de Majoranas e pontos quânticos. Esse é um modelo efetivo, mas no nosso caso substituiremos os supercondutores topológicos (TS) pelo nosso fio quântico de nanofitas hexagonais zigzag, também topológico, onde temos controle sobre todos os parâmetros do problema como: interação Rashba, parâmetro supercondutor e o campo magnético.



Figura 4: Configuração proposta para transferência de informação quântica entre um qubit de spin no ponto quântico e um qubit topológico, definido dentro do estado fundamental degenerado do supercondutor topológico (TS), com modos Majorana 1 e 2 nas extremidades. A tensão de porta V_g controla a transferência de elétrons entre o ponto quântico e o TS, desse modo, transferindo informação quântica entre os dois sistemas.



Ciências Exatas e da Terra

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS COM ADIÇÃO DE ESCÓRIA

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

Souza, Eliel Eleutério Farias e Ladário da Silva

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

INTRODUÇÃO:

Cerca de 90% em peso dos coprodutos gerados pela produção de ferro e aço bruto são escórias [1]. No Brasil, no ano de 2021, foram produzidas 31,0 milhões de toneladas de aço bruto e isso torna o Brasil um dos maiores produtores mundiais de aço bruto, estando em nono lugar [2]. No entanto, com a geração de escórias há uma preocupação com a poluição, visto que esses coprodutos são descartados comumente em pátios abertos em contato com todo o ecossistema do local, podendo afetar o solo, águas e até mesmo o lençol freático [3] e o ar.

Portanto, há uma vertente de pesquisa que visa reduzir a quantidade de escórias descartadas e inutilizadas. Devido a presença considerável de sílica (SiO_2), um dos formadores de rede vítrea, pretende-se aumentar a utilização da escória na síntese de vidros. O vidro tem diversas utilidades, e a caracterização das amostras sintetizadas permitirá designar uma função para essas amostras de vidros. Para as sínteses realizadas nesta pesquisa, foram utilizados o bórax ($N a_2 a_2 [B_4 O_5 (OH)_4] \cdot 8 H_2 O$)

$B_4 O_5 (OH)_4] \cdot 8 H_2 O$), o pentóxido de nióbio ($Nb_2 O_5$) e, por fim, a escória.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As amostras sintetizadas podem ser observadas na figura 1.

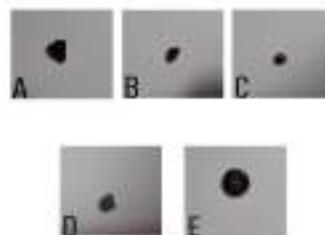


Figura 1: Amostras obtidas na síntese: A) amostra A1; B) Amostra A2; C) Amostra B1; D) Amostra B2; E) Amostra C1. Fonte: A autora.

No entanto, para a caracterização, foram utilizadas apenas as amostras A1, B2 e C1, já que as demais amostras não apresentavam uma superfície maior para a preparação das mesmas.

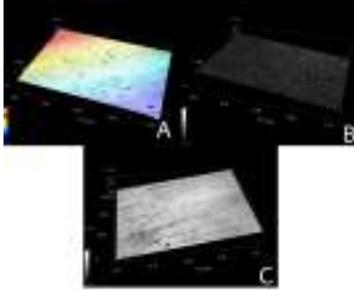


Figura 2: Topografia das amostras: A) Amostra A1; B) Amostra B2; C) Amostra C1. Fonte: A autora

A figura 2 apresenta imagens topográficas das superfícies das amostras. Percebe-se que elas têm uma pequena inclinação, mas não o suficiente para atrapalhar qualquer medida. Todas as amostras apresentadas tiveram suas rugosidades superficiais medidas. Foi usado o parâmetro rugosidade média (R_a) para mensurar a rugosidade superficial. A amostra A1 apresentou uma rugosidade média de $(0,30 \pm 0,02) \mu\text{m}$ e a amostra C1 de $(0,42 \pm 0,03) \mu\text{m}$. Por sua vez, a amostra B2 tem uma rugosidade média (R_a) de $(5,1 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Vale ressaltar que a rugosidade média foi medida nas duas superfícies lixadas das amostras, portanto, percebe-se que as amostras A1 e C1 têm sua rugosidade média baixa, o que é algo desejado, porém, a amostra B2 teve uma rugosidade média bem alta. Já analisando a transmitância, figura 3, tem-se que a amostra B2 transmite muito pouco, com valores próximos à zero. Em parte, esse resultado pode ser devido a alta rugosidade superficial, que atrapalha as medidas ópticas. Já as outras amostras transmitem a partir do visível e tem seu pico de transmitância na faixa do infravermelho, no entanto, ainda transmitem pouco, sendo que a

amostra A1 transmite próximo de 2% e a amostra C1 próximo de 3%.

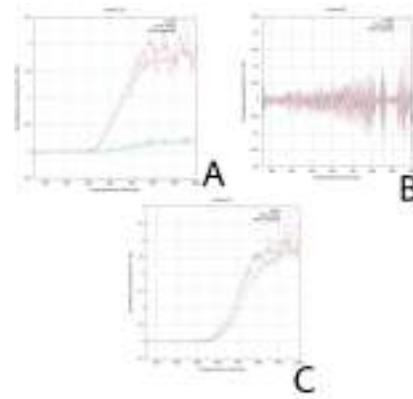


Figura 3: Transmitância nas componentes p e s das amostras: A) Amostra A1; B) Amostra B2; C) Amostra C1. Fonte: A autora.

CONCLUSÕES:

Foi possível sintetizar amostras com a presença de escória, com máximo de 20% em peso do rejeito na amostra C1. Porém, ainda não é possível afirmar que tais amostras são de fato vidros. É necessário realizar medidas de Difração de Raios-X e Calorimetria Exploratória Diferencial para determinar a amorficidade das amostras e obter a transição vítrea, respectivamente. As amostras tiveram uma rugosidade baixa, o que valida as medidas de transmitância, a não ser pela amostra B2 que se apresentou bem rugosa e que também se difere bastante das outras amostras. Percebeu-se também que a amostra B2 praticamente não transmite luz em nenhum comprimento de onda. Este fato pode ser devido a sua alta rugosidade. Se estivesse bem polida, poder-se-ia considerar que ou a amostra reflete bastante ou tem uma ótima absorção. Já as amostras A1 e C1 transmitem mais na faixa do infravermelho,



onde tem seu maior pico, e não transmitem nada na faixa do ultravioleta.

[3] Bo CHEN, Jian xin YANG, and Zhi yun OUYANG. Life cycle assessment of internal recycling options of steel slag in Chinese iron and steel industry. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 18(7):33–40, 2011.

AGRADECIMENTOS:

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] Carlos Thomas, Julia Rosales, Juan Antonio Polanco, and Francisco Agrela. Steel slags. In *New trends in eco-efficient and recycled concrete*, pages 169–190. Elsevier, 2019.

[2] World steel.
<https://worldsteel.org/wp-content/uploads/2021-World-Steel-in-Figures.pdf>. Acessado: 07 de jun. de 2022.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

SÍNTESE DE 1H-1,2,3-TRIAZÓIS E PROSPECÇÃO BIOLÓGICA INIBITÓRIA DA PROTEASE MPRO DO SARS-COV-2

MARIANA M. NUNES (IC), FERNANDA P. PAULI (PQ), DANIEL T. G. GONZAGA (PQ), VITOR F. FERREIRA (PQ)

E FERNANDO DE C. DA SILVA (PQ).

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

INTRODUÇÃO:

A doença por coronavírus 2019 (COVID-19), causada pela síndrome respiratória aguda grave do coronavírus 2 (SARS-CoV-2), começou na China e se espalhou rapidamente pelo mundo.¹ Dessa forma, a Organização Mundial da Saúde (OMS) caracterizou o COVID-19 como uma pandemia, devido a rápida disseminação da doença.² Nesse contexto, os coronavírus são grandes vírus de RNA de fita simples, positivos,

¹REFERÊNCIAS:

. Batalha, P. N.; Forezi, L. S. M.; Lima, C. G. S.; Pauli, F. P.; Boechat, F. C. S.; de Souza, M. C. V. B.; Cunha, A. C.; Ferreira, V. F.; da Silva, F. C. Drug repurposing for the treatment of COVID-19: Pharmacological aspects and synthetic approaches. *Bioorganic Chemistry* **2021**, 106, 104488.

². Cucinotta, D.; Vanelli, M. WHO Declares COVID-19 a Pandemic. *Acta Biomedica* **2020**, 91, 157-160.

que infectam humanos, mas também uma grande variedade de animais.³ Atualmente, mais de 200 países notificaram casos de COVID-19, e hoje em dia, 135 milhões de casos já foram confirmados, com 2,92 milhões de mortes.⁴ Ainda assim, de acordo com a OMS, a maioria dos pacientes com COVID-19 (cerca de 80%) pode ser assintomática, enquanto cerca de 20% requerem cuidados de saúde especializados devido a sintomas como dificuldade em respirar.¹

Em 2020 a pandemia COVID-19 devastou os sistemas de saúde e provocou uma recessão econômica mundial. Já no que diz respeito a

³. Velavan, T. P.; Meyer, C. G. The COVID-19 epidemic. *Tropical Medicine and International Health* **2020**, 25, 278-280.

⁴. COVID-19 Coronavirus pandemic. Disponível em <<https://www.worldometers.info/coronavirus>>. Acesso em 10 de abril de 2021, as 09:12 h.

2021, o cenário ainda foi considerado preocupante devido ao surgimento de múltiplas variantes da SARS-CoV-2.⁵ Os dados disponíveis até agora para as vacinas existentes mostraram proteção apenas contra as formas clínicas de infecção, porém novas variantes do SARS-CoV-2, com mutação no domínio de ligação ao receptor da proteína *spike* já são relatados.⁶ Desta forma, estratégias para o desenvolvimento de um fármaco antiviral que seja específico e eficaz no tratamento da COVID-19 são de extrema necessidade e urgência. Nesse contexto, novos alvos moleculares essenciais para o SARS-CoV-2 foram identificados e dentre eles destaca-se a Mpro (*Main* protease), presente na etapa crítica para a replicação viral.⁶ Nesse contexto, esforços científicos foram realizados a fim de elucidar a estrutura tridimensional da Mpro.⁷

⁵. Goddard, A. F.; Patel, M. SARS-CoV-2 variants and ending the COVID-19 pandemic. *The Lancet* **2021**, 397, 952-954.

⁶. Jin, Z.; Du, X.; Xu, Y.; Deng, Y.; Liu, M.; Zhao, Y.; Zhang, B.; Li, X.; Zhang, L.; Peng, C.; Duan, Y.; Yu, J.; Wang, L.; Yang, K.; Liu, F.; Jiang, R.; Yang, X.; You, T.; Liu, X.; Yang, X.; Bai, F.; Liu, H.; Liu, H.; Guddat, L. K.; Xu, W.; Xiao, G.; Qin, C.; Shi, Z.; Jiang, Z.; Rao, Z.; Yang, H. Structure of Mpro from SARS-CoV-2 and discovery of its inhibitors. *Nature* **2020**, 582, 289-293.

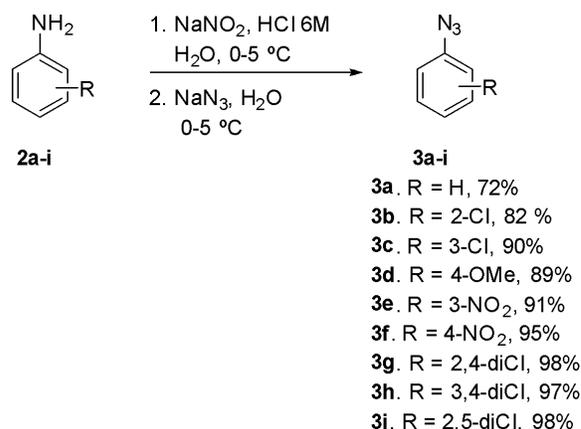
⁷. Senger, M. R.; Evangelista, T. C. S.; Dantas, R. F.; Santana, M. V. S.; Gonçalves,

Assim, a proteína foi cocristalizada e, atualmente, está disponível no banco de dados de proteínas *Protein Data Bank* (PDB).

O objetivo central deste projeto consiste na síntese e avaliação biológica de derivados 1H-1,2,3-triazólicos como candidatos a inibidores da proteína Mpro do SARS-CoV-2.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Esse projeto teve início com a obtenção dos derivados arilazidas do tipo **3a-i**, partindo-se de anilinas comerciais do tipo **2a-i** através de uma metodologia clássica previamente reportada pelo grupo (Esquema 1)⁸.

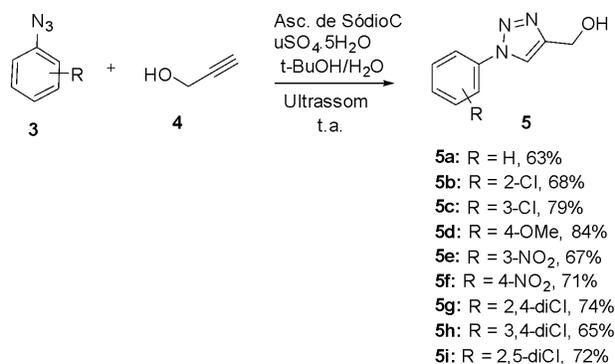


Esquema 1. Síntese das arilazidas do tipo **3**

Após a síntese das azidas aromáticas **3**, as mesmas foram submetidas a reação de cicloadição 1,3-dipolar com o álcool propargílico

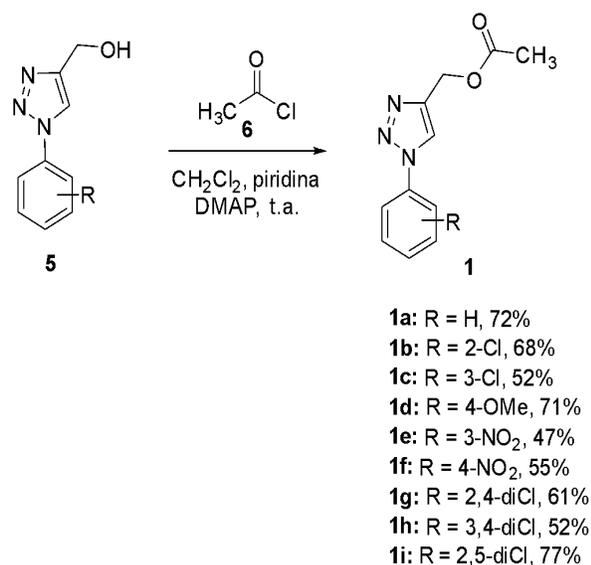
L. C. S.; Neto, L. R. S.; Ferreira, S. B.; Silva-Junior, F. P. COVID-19: molecular targets, drug repurposing and new avenues for drug discovery. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz* **2020**, 115, e200254.

4, catalisada por Cu(I) através do sistema sulfato de cobre (II) e ascorbato de sódio (Esquema 2).



Esquema 2. Síntese dos álcoois triazólicos do tipo 5

Em seguida, os álcoois triazólicos foram submetidos à reação de acetilação com cloreto de acetila em meio de piridina e diclorometano e empregando o reagente de acoplamento 4-Dimetilaminopiridina (Esquema 3).



Esquema 3. Síntese dos triazóis do tipo 1

Os produtos finais desejados foram obtidos na forma de sólidos de coloração branca ou

marrom claro, em rendimentos que variaram de 47-77%.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho foram sintetizados 18 intermediários reacionais e 9 produtos finais. As metodologias foram empregadas de maneira efetiva em todas as reações e se mostraram capazes de obter os produtos desejados de forma simples, com fácil purificação e em rendimentos satisfatórios.

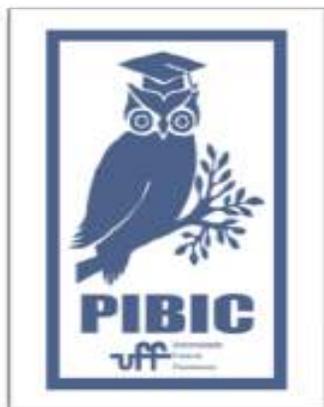
Todos as substâncias sintetizadas neste trabalho foram devidamente caracterizadas por métodos físicos de análise tais como RMN de ¹H, RMN de ¹³C/APT, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas.

As substâncias sintetizadas serão enviadas para testes biológicos a fim de se avaliar a potencial atividade inibitória frente a enzima Mpro do SARS-CoV-2. A avaliação biológica será desenvolvida em colaboração com os pesquisadores Glaucius Oliva da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e Thiago Moreno do Instituto Oswaldo Cruz (IOC/Fiocruz).

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.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

SÍNTESE E AVALIAÇÃO BIOLÓGICA DE NOVAS TIONAFTOQUINONAS OBTIDAS VIA REAÇÃO MULTICOMPONENTE

LEONARDO DE C. B. SOUZA, THAIS B. SANTOS, 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 quinonas são uma classe de substâncias naturais ou sintéticas, que estruturalmente possuem um anel insaturado de seis membros e dois grupamentos carbonílicos, estes podendo ser vizinhos (1,2) ou estar separados por uma olefina (1,4), originando os isômeros *orto* e *para*, respectivamente. A relevância das quinonas nos processos bioquímicos é evidenciada por sua ampla presença na literatura, principalmente no que tange as diferentes atividades biológicas a elas associada. Nesse sentido pode-se destacar o fármaco lapachol **1**, já comercializado no Brasil como antineoplásico e atavaquona **2** utilizada no tratamento da malária (Figura 1).

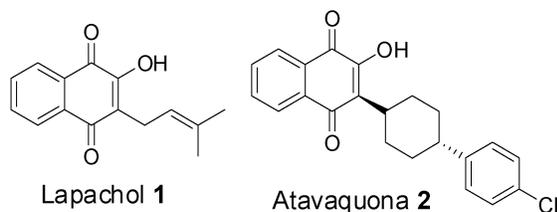


Figura 1. Naftoquinonas com atividade biológica

Essas atividades podem estar relacionadas à capacidade das quinonas em induzir o estresse oxidativo nas células, fato atribuído a geração de espécies reativas de oxigênio (EROs), que

podem acarretar apoptose celular.. Anteriormente, o nosso grupo de pesquisa sintetizou uma série de tionaftoquinonas ativas frente ao *Trypanosoma cruzi*, agente etiológico da Doença de Chagas, que faz parte de um grupo de enfermidades conhecidas como Doenças Negligenciadas Tropicais, assim denominadas por se tratarem de doenças que afetam predominantemente populações pobres marginalizadas, oriundas de países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento, atraindo pouco ou nenhum investimento em pesquisa e baixos avanços terapêuticos.

Neste trabalho, a tionaftoquinona **4** demonstrou um resultado bastante promissor frente a forma amastigota do *T. Cruzii*, com $IC_{50} = 9,36 \mu M$, que apesar de menos efetivo se comparado ao fármaco de referência, o Benznidazol **3** ($IC_{50} = 4,39 \mu M$), esta substância apresentou menor efeito cardiotoxíco (Figura 2).

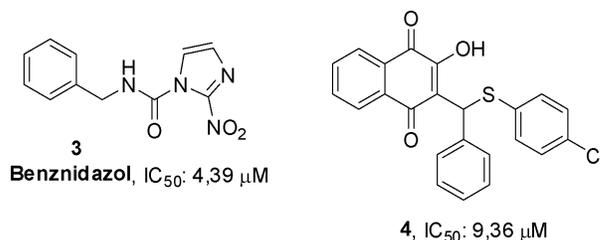


Figura 2. Atividade do fármaco de referência **3**

e tionaftoquinona promissora **4** frente a forma amastigota do *T. Cruzi*

Tendo em vista os resultados anteriores, o objetivo deste projeto consiste na síntese de moléculas que possuam mais uma porção de naftoquinona em suas estruturas, as bisnaftoquinonas **5** e **6** (Figura 3). Com essa modificação, busca-se aumentar a formação de espécies reativas de oxigênio, analisando a influência dessas alterações estruturais nos resultados biológicos.

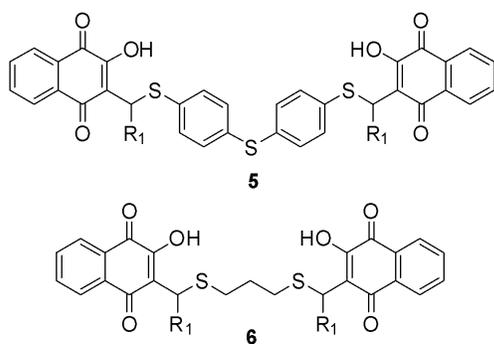
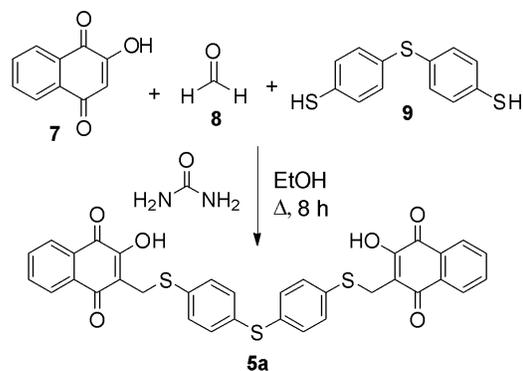


Figura 3. Estrutura geral das bisnaftoquinonas

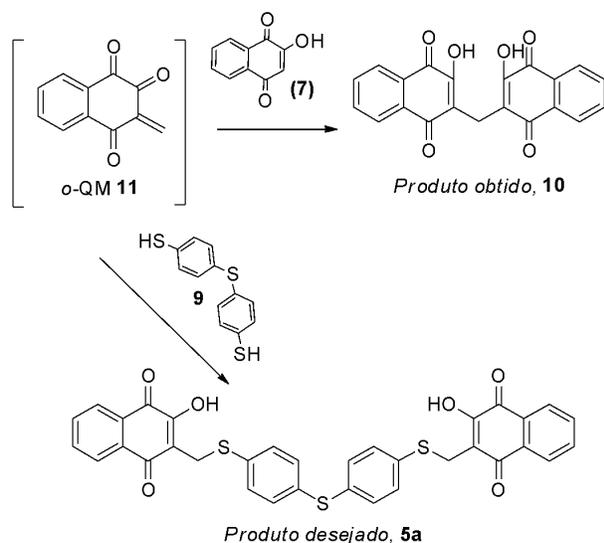
RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A partir da metodologia do nosso grupo, foi realizada uma reação multicomponente, que se iniciou pela condensação de Knoevenagel entre lausona **7** e formaldeído **8**, seguida de uma adição nucleofílica do 4,4-tiobisbenzenoditiol **9**, catalisada por ureia, conforme ilustrado no Esquema 1.



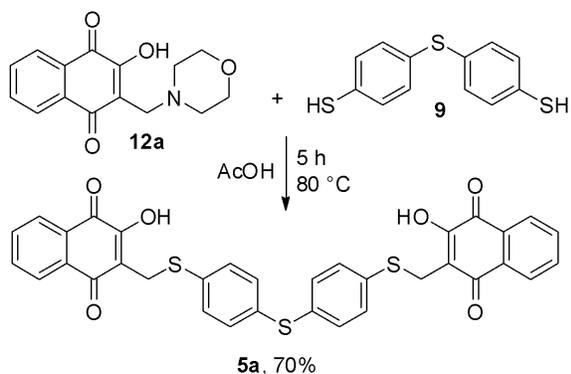
Esquema 1. Síntese em refluxo de etanol

Após oito horas, havia no meio reacional um precipitado, que foi vertido em gelo e posteriormente filtrado, não indicando ser o produto **5a**; por sua análise de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H) não apresentar sinais referentes à porção do ditiol **9**. Acredita-se que o precipitado **10** seja resultante da inserção de uma segunda molécula lausona **7** ao intermediário *o*-quinona metídeo **11** (*o*-QM), gerado *in situ*, ao invés da adição do ditiol **9**, como já observado em outras ocasiões pelo nosso grupo de pesquisa (Esquema 2). Mesmo com mudanças na metodologia, alterando a forma de transferir energia para o sistema, ao realizar a reação sob irradiação de micro-ondas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos, a adição nucleofílica de **7** à *o*-QM se mostrou mais favorável do que do ditiol.



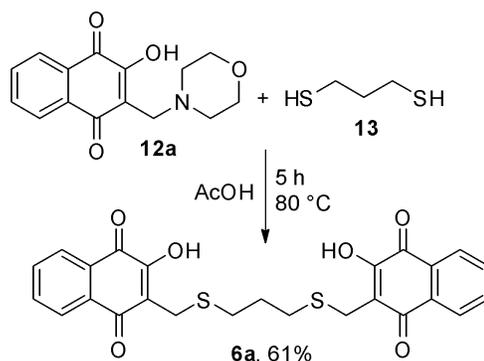
Esquema 2. Formação do produto indesejado **10**

Para evitar a formação do produto **10**, decidiu-se alterar a metodologia para formar *in situ* a *o*-QM sem a presença de **7** no meio reacional. A reação foi realizada em parceria com o Laboratório LabSOA, que nos cedeu os derivados de Mannich **12**. Sendo assim, foi possível realizar a reação entre o derivado de Mannich **12a** e o ditio **9** em meio de ácido acético glacial a 80 °C por 5 horas (Esquema 3). Em seguida, o meio reacional foi vertido em gelo e o precipitado foi filtrado, obtendo-se 70% de rendimento.



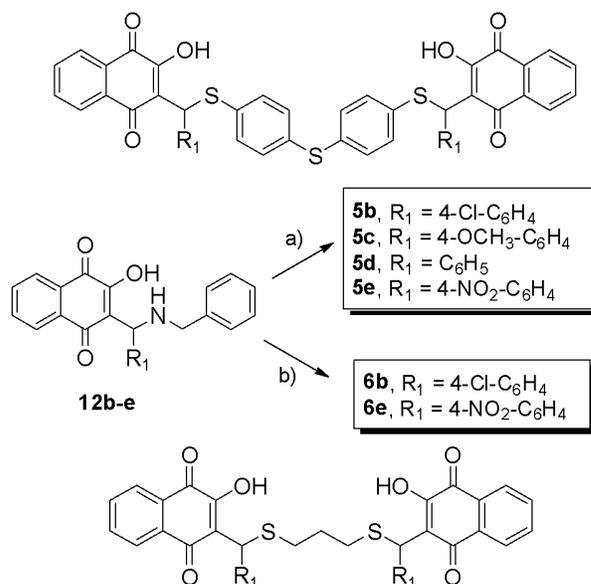
Esquema 3. Obtenção da bisnaftoquinona **5a**, a partir do derivado de Mannich **12a**

Após confirmar o produto por RMN ¹H e ¹³C, seguiu-se a metodologia para sintetizar **6a**, reagindo **12a** com o 1,3-propanoditio **13** em meio de ácido acético a 80 °C por 5 horas (Esquema 4). A bisnaftoquinona **6a** também foi obtida após precipitação em gelo em 61% de rendimento e caracterizada pelos métodos físicos clássicos de análise.



Esquema 4. Obtenção da bisnaftoquinona **6a**

Posteriormente, utilizaram-se diferentes derivados de Mannich **12b-e** em reações com ditiois **9** e **13** para produzir as bisnaftoquinonas **5b-e** e **6b, 6e** (Esquema 5).



a) **9**, AcOH, 80 °C, 5 h; b) **13**, AcOH, 80 °C, 5 h

Esquema 5. Síntese das bisnaftoquinonas **5** e **6**

As purificações destes derivados se mostraram bem mais complexas, sendo necessário realizar sucessivas cromatografias em coluna. Inicialmente, imaginou-se ser apenas impurezas no meio reacional. Contudo, análises de RMN ^1H e ^{13}C indicaram que poderia se tratar de misturas de diastereoisômeros, uma vez que estas moléculas possuem dois centros quirais, o que justifica os baixos rendimentos após processos de purificação (em torno de 20%).



CONCLUSÕES:

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para a obtenção de bisnaftoquinonas, que permitiu a síntese de duas bisnaftoquinonas inéditas, com bons rendimentos. Estes derivados encontram-se em avaliação biológica frente ao protozoário *Trypanosoma Cruzi*. Diante das dificuldades e devido à possibilidade de formação de diastereoisômeros, não foi possível sintetizar as bisnaftoquinonas **5b-e**, **6b** e **6e**.

AGRADECIMENTOS:

FAPERJ, CAPES, CNPQ, Fiocruz.



Ciências Exatas e da Terra

SÍNTESE DE FOTOSSENSIBILIZADORES MAGNÉTICOS E SEU USO NA INATIVAÇÃO FOTODINÂMICA

Lorrany dos S. Teixeira (IC), Iris C. R. de Araújo (IC),
Leandro F. Pedrosa (PQ).

Departamento de Química / ICEx - PUVR / Laboratório
ATHERTON

INTRODUÇÃO:

A família do borodifluor-dipirrometeno (BODIPY) desperta um interesse crescente como um dos mais versáteis esqueletos heterocíclicos fluoróforos orgânicos sendo utilizados em diversas aplicações, tais como lasers sintonizáveis, marcadores fluorescentes para biomoléculas, dispositivos emissores de luz, sensores químicos, células solares e principalmente, para uso como agentes fotossensibilizantes geradores de oxigênio singlete.^{1,2} A obtenção de BODIPYs halogenados são de grande valia, visto que gera precursores úteis para expansão do núcleo BODIPY através de reações de acoplamento cruzado e substituição nucleofílica além de possuírem uma vasta gama de aplicações como fotossensibilizadores para aplicações de Terapia Fotodinâmica.³⁻⁵ A magnetita é o óxido de ferro com mais aplicações nanotecnológicas existente. As nanopartículas imobilizadas com algum revestimento químico, além de manter sua funcionalidade, abrange diversas possibilidades de pesquisa científica.⁶ Já foi demonstrado que os fluoróforos BODIPYs imobilizados em nanopartículas magnéticas (NPMs) podem manter suas propriedades

fotoquímicas, incluindo sua capacidade para produzir EROs.^{7,8}

Diante desta problemática, o interesse destacado no projeto visa obter novos BODIPYs imobilizados em nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 (**Figura 1**) que possam ser estudadas como marcadores fluorescentes, agentes fotossensibilizadores, sensores químicos e biológicos.

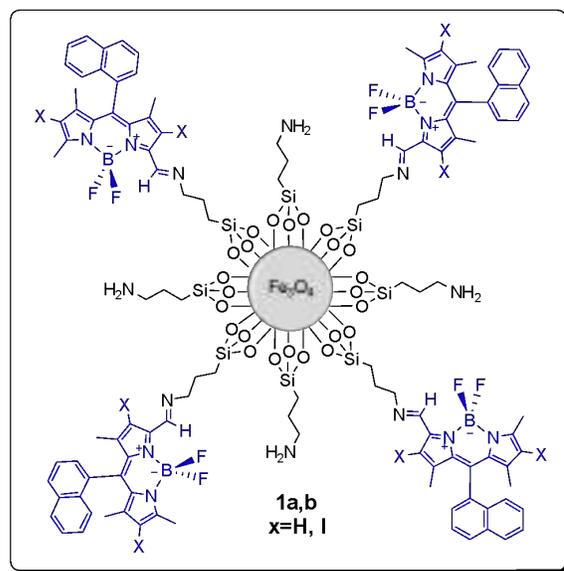


Figura 1. BODIPYs imobilizados em nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 revestido com APTES (**1a,b**).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para início do trabalho foi necessário à obtenção do intermediário BODIPY (2) que foi sintetizado através da condensação do 2,4-dimetil-pirrol (3) com 4-metóxi-benzaldeído (4) catalisada por ácido trifluoracético (TFA), seguindo da oxidação com *p*-cloranil e complexação com BF₃·OEt₂ (Figura 2), sendo obtidos rendimentos similares ou até superiores aos da literatura.⁹

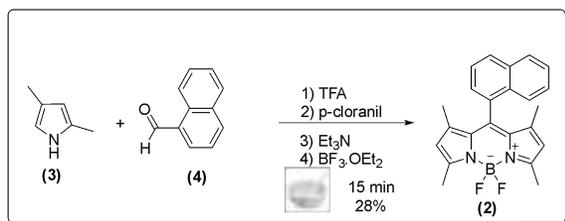


Figura 2. Síntese do BODIPYs (2).

O uso de uma metodologia para formulação de BODIPYs é altamente atrativo pois evita a funcionalização prévia em pirróis instáveis e nos permite trabalhar com uma variedade maior de derivados. Exploramos a possibilidade de obter o 3-formil-8-(1-naftil)-BODIPY (3) através da oxidação seletiva¹⁰ da metila na posição 3 do 8-(1-naftil)-BODIPY (2), conforme Figura 3.

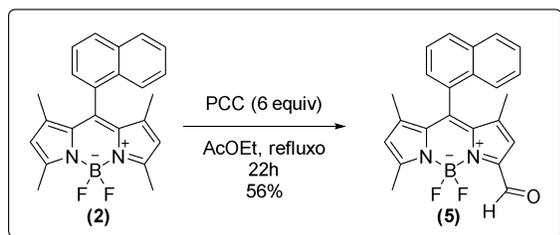


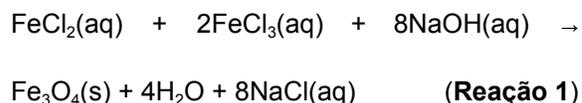
Figura 3. Oxidação seletiva de 3,5-dimetil-BODIPY.

A síntese do 3-formil-8-(1-naftil)-BODIPY (5) foi realizada através da reação de oxidação utilizando 6 equivalentes de clorocromato de piridínio (PCC) em acetato de etila e refluxo por 22 horas. Após a reação o produto foi purificado

por cromatografia em coluna utilizando acetato de etila como eluente, sendo obtido 56% de rendimento. Sua estrutura foi confirmada por espectrometria de RMN de ¹H e ¹⁹F.

No espectro de RMN de ¹H destaca-se um sinal na forma de um simpleto em 10,2 ppm, referente ao hidrogênio do grupo formil, a presença de dois hidrogênios β-pirrólicos não equivalentes em 6,6 e 6,1 ppm e os três hidrogênios metílicos das três metilas em 2,6, 1,1 e 1,0 ppm na forma de simpleto. Estes sinais confirmam a oxidação seletiva e obtenção do 3-formil-8-(1-naftil)-BODIPY (5).

A nanopartícula magnética de Fe₃O₄ foi preparada por co-precipitação alcalina de cloretos férrico e ferroso em solução aquosa e hidróxido de sódio a fim de se obter a magnetita (Reação 1).



Obteve-se como produto um sólido magnético de cor preta com rendimento de 80,4%. Observou-se qualitativamente que o sólido apresentava magnetização ao ser exposto a um campo magnético (ímã de neodímio) de acordo com a Figura 4.



Figura 4. Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) sintetizada apresentando magnetização ao ser exposta a um campo magnético.

Após a NPM ser sintetizada, revestiu-se com (3-aminopropil)-trietoxissilano APTES em banho ultrassônico à 40°C por 2 h. Decantou-se magneticamente as partículas resultantes e lavou-se o precipitado com etanol e água deionizada. Após secagem obteve-se 70,1% de rendimento. Até o momento não foi possível realizar a caracterização completa da magnetita revestida.

CONCLUSÕES:

O presente trabalho levou à obtenção de 3 derivados BODIPYs, sendo 2 inéditos na literatura. O uso da mecanoquímica proporcionou um acesso rápido ao fluoróforo BODIPY (1) com tempos reacionais reduzido a minutos, eliminando o uso de grandes volumes de solventes e preconizando condições condizentes com a química verde. O derivado BODIPY-iodado (2) foi obtido por substituição eletrofílica aromática na posição β -pirrólica através de uma metodologia branda em rendimento e pureza satisfatório. A oxidação seletiva com o uso de PCC levou apenas a obtenção do produto mono-formil-BODIPY (5) como desejado e bom rendimento.

Os procedimentos da síntese da magnetita e seu revestimento com APTES foram realizados fielmente em relação as referências.

Todas as substâncias obtidas serão enviadas a para estudos de fluorimetria e avaliação na formação de espécies reativas de oxigênio (EROs), interação com biomoléculas tais como DNA e albuminas e na aplicação fotobiológica.

Agradecimentos:

CAPES, CNPq, FAPERJ e UFF.

¹ (a) Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (3), 1130-1172. (b) Boens, N.; Verbelen, B.; Ortiz, M. J.; Jiao, L.; Dehaen W.; *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 399, 213024.

² (a) Clarke, R. G.; Hall, M. J.; *Adv. Heterocycl. Chem.* **2019**, 128, 181-261. (b) Bertrand, B.; Passador, K.; Goze, C.; Denat, F.; Bodio, E.; Salmain, M.; *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 358, 108-124. (c) Kolemen, S.; Akkaya, E. U.; *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 354, 21-134. (d) Qin, Y.; Liu, X.; Jia, P.; Xu, L.; Yang, H.; *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 5678-5703. (e) Kaur, P.; Singh, K.; *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 11361-11405.

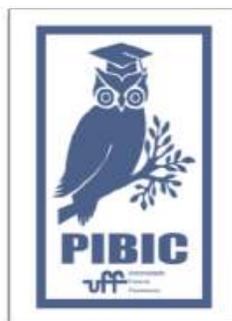
³ Finkel, T., Holbrook, N. J., *Nature* **2000**, 408, 239-247.

⁴ Sekiya, M., Umezawa, K., Sato, A., Citterio, D., Suzuki, K.; *Chem. Commun.* **2009**, 21, 3047-3049.

⁵ (a) Spagnul, C., Turner, L. C., Boyle, R. W., *J. Photochem. Photobiol. B* **2015**, 150, 11-30. (b) Turksoy, A.; Yildiz, D.; Akkaya, E. U.; *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 379, 47-64. (c) Kue, C. S.; Ng, S. Y.; Voon, S. H.; Kamkaew, A.; Chung, L. Y.; Kiewe, L. V.; Lee, H. B.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, 17, 1691-1708.

⁶ Carvalho, C. M.; Alves, E.; Costa, L.; Tomé, J. P.; Faustino, M. A.; Neves, M. G.; Tomé, A. C.; Cavaleiro, J. A.; Almeida, A.; Cunha, A.; *ACS Nano* **2010**, 4, 7133-7140.

⁷ (a) Topel, S. D., Topel, O., Bostancıoğlu, R. B., Koparal, A. T., *Colloids Surf. B* **2015**, 128, 245-253. (b) Kang, G., Son, H., Lim, J. M., Kweon, H-S., Lee, I. S., Kang, D., Jung, J. H., *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 5843-5847. (c) Agazzi, M. L., Ballatore, M. B., Durantini, A. M., Durantini, E. N., Tomé, A. C., *J. Photochem. Photobiol. C* **2019**, 40, 21-48. (d) Scanone, A. C., Santamarina, S. C., Heredia, D. A., Durantini, E. N., Durantini, A. M., *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, 3 (2), 1061-1070. (e) Son, H., Lee, J. H., Kim, Y-R., Lee, I. S., Han, S., Liu, X., Jaworski, J., Jung, J. H., *Analyst*, **2012**, 137, 3914-3916. (f) Lesiak, B., Rangam, N., Jiricek, P., Gordeev, I., Tóth, J., Kövér, L., Mohai, M., Borowicz, P., *Front. Chem.* **2019**, 7, 642-658.



⁸ Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., Muller, R. N., *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2064-2110.

⁹ Jameson, L. P., Dzyuba, S. V., Beilstein *J. Org. Chem.* **2013**, 9, 786-790.

¹⁰ Ramos-Torres, A., Avellanal-Zaballa, E., Prieto-Castaneda, A., García-Garrido, F., Banuelos, J., Agarrabeitia, A. R., Ortiz,

M. J., *Org. Lett.* **2019**, 21, 4563-4566.



Ciências Exatas e da Terra

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

Ana Beatriz Mestre Botelho (IC)*, Bruno da S. Marques (PG), Marcos C. de Souza (PQ).

Instituto de Química / Departamento de Química Orgânica / GPOP

INTRODUÇÃO:

Na última década os cromóforos fluorescentes BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno) receberam muita atenção por conta das suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas únicas, levando-os a estudos de interesse no ramo da medicina de imagem. A introdução de novos grupos em posições estratégicas pode aumentar o leque de aplicações, de forma que o novo composto possua características adequadas para aplicação como marcadores fluorescentes de biomoléculas, agentes fotossensibilizantes, dispositivos emissores de luz, células solares e sensores químicos.¹⁻⁷ Nesse sentido, um trabalho tem sido desenvolvido pretendendo-se obter uma combinação dos sistemas BODIPY + fosforamido + aminoetilpiridina como substituintes do núcleo 1,3,5-triazina, conforme mostra a figura 1.

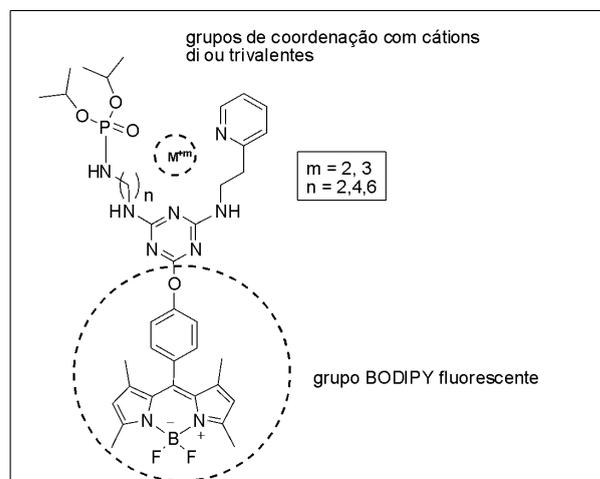


Figura 1: Composição estrutural proposta de tríades da 1,3,5-triazina contendo grupos de coordenação com cátions metálicos e unidades fluorescentes BODIPY.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para a obtenção do composto de interesse (4) planejou-se a realização de substituições sucessivas dos átomos e cloro do cloreto cianúrico com o p-hidroxibenzaldeído, 2-(piridin-2-il)etanamina e aminoalquilfosforamidatos como nucleófilos, conforme apresentado na figura 2.

A síntese do intermediário 1 ocorreu a partir da substituição nucleofílica do primeiro átomo de cloro do cloreto cianúrico pelo p-hidroxibenzaldeído. O solvente utilizado foi o diclorometano, a reação

ocorreu na presença de DIPEA, sob temperatura de 0°C. O produto obtido foi um sólido branco com 58 % de rendimento. A síntese do intermediário inédito 2 ocorreu a partir da segunda substituição nucleofílica no cloreto cianúrico, pelo grupo amino presente na 2-(piridin-2-il)etanamina. O diclorometano foi utilizado como solvente e a reação também ocorreu na presença de DIPEA, mas em temperatura ambiente. Após a purificação em coluna cromatográfica, o composto obtido foi um sólido branco com rendimento de 47 %.

A síntese do núcleo BODIPY do intermediário 3 ocorreu a partir da condensação dos anéis pirrólicos com o aldeído 2 em presença de TFA, seguido de oxidação com p-cloranil e posterior

complexação com $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ em trietilamina. Todas as etapas foram realizadas na temperatura ambiente. A mistura reacional foi lavada com água e tratada com Na_2SO_4 anidro. Após a evaporação do solvente o resíduo foi purificado em coluna cromatográfica, gerando o produto inédito como um sólido vermelho, com 17 % de rendimento.

Para finalizar a metodologia proposta, encontra-se em andamento os estudos das condições experimentais para a substituição do terceiro e último átomo de cloro do intermediário 3 por aminoalquilfosforamidatos como nucleófilos.

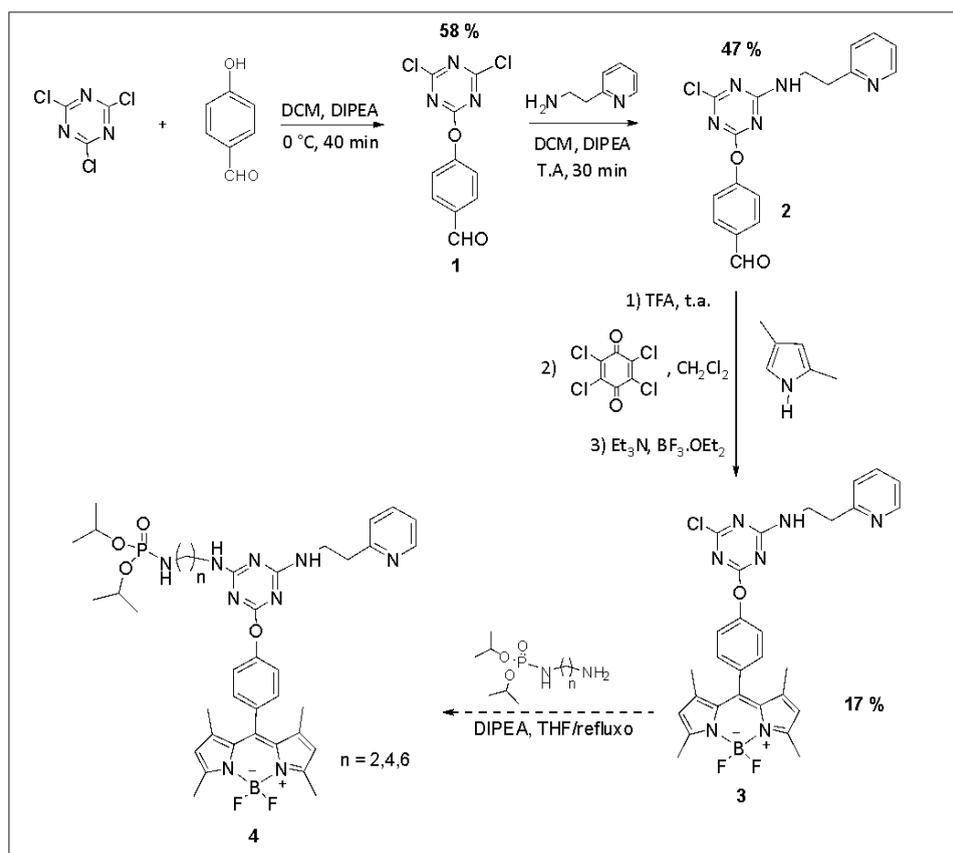


Figura 2: Metodologia para obtenção das triades do cloreto cianúrico (4)

CONCLUSÃO:

Os intermediários 1, 2 e 3 foram obtidos conforme o previsto. Os compostos inéditos 2 e 3 foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN). Para finalizar a metodologia proposta na figura 2, serão estudadas as condições experimentais para a substituição do terceiro e último átomo de cloro do intermediário 3 pelos aminoalquilfosforamidatos (n = 2,4,6) como nucleófilos. As tríades finais (4) serão então testadas como sensores fluorescentes de cátions metálicos por técnicas de titulação fluorimétrica.

AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq, pela bolsa PIBIC.

REFERÊNCIAS:

- 1- Chaudhuri, T., Shivran, N., Mula, S., Karmakar, A., Chattopadhyay S., Chattopadhyay S. and Bandyopadhyay, D., RSC Adv., 6, 59237, **2016**.
- 2- Cheng, J., Liu, M., Shao, B., Zhang, S., Li, J., Hu, Y., Li, X., and Zang, Y., RSC Adv., 6, 59882, **2016**.
- 3- Galateia, Z. E., Agapi, N., Vasilis, N., Sharma, G. D. and Athanassios, C. G., J. Mater. Chem. C., 3, 5652, **2015**.
- 4- Obondi, C. O., Lim, G. N., Karr, P. A., Nesterov, V. N. and D'Souza, F., Phys. Chem. Chem. Phys., On Line Advance Article, **2016**.
- 5- Pan, J., Xu, J., Zhang, Y., Wang, L., Qin, C., Zeng, L., Zhang, Y., Spectrochimica Acta Part A, 168, 132, **2016**.
- 6- Sharma, G. D., Angaridis, P. A., Pipou, S., Galateia, Z. E., Vasilis, N., Misra, R., Coutsolelos, A. G., Organic Electronics, 25, 295, **2015**.
- 7- Zhang, Q., Sun, J., Shang, K., Liu, J. C., Li, R. Z. and Jin, N. Z., J. Coord. Chem., 70 (5), 780, **2017**.



Ciências Exatas e da Terra

**ANÁLISE SEDIMENTAR DO LAGO BOECKELA, NORTE DA
PENÍNSULA ANTÁRTICA — PRIMEIRO CASO DE
DESAPARECIMENTO DE LAGO NA ANTÁRTICA**

Autor: Paulo Henrique Pires da Silva

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

LAGEF/LAPSA

INTRODUÇÃO:

Estudos das últimas décadas indicam que a temperatura média global no ano de 2100 ultrapassará a meta proposta pelo Acordo de Paris, uma vez que simulações projetam um aumento na temperatura cerca de 2,6 – 4,0 °C acima do período pré-industrial. Entre 1992-2017 já foram identificados os reflexos de uma mudança na temperatura uma vez que a perda de massa de gelo da Antártica foi estimada em $2,270 \pm 1,390$ bilhão de toneladas. O IPCC (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas) projeta que o derretimento do manto de gelo da Antártica Ocidental poderá produzir um aumento no nível do mar cerca de 1 m, até 2100, isto baseado na trajetória de concentração de CO₂, o que influencia o sistema climático global.

No decorrer das últimas seis décadas a Antártica Marítima (costas oeste e norte da Península Antártica e ilhas *offshore*) vem sofrendo aquecimento de $3,7 \pm 2,1$ °C, acompanhado pela aceleração da perda de massa glacial. O aquecimento tem sido particularmente intenso no verão e inverno,

apresentando temperaturas diárias acima de 0 °C e eventos de fusão com maior frequência.

Devido à elevação da temperatura associada às mudanças no padrão de precipitação, geleiras e permafrost estão sofrendo descongelamento, alterando a paisagem local. A estrutura física da Base Esperanza, a maior base da Argentina na Antártica, localizada no norte da península começou a ser impactada por estes processos.

Nesta localidade se observa um fenômeno que talvez seja o primeiro registrado na Antártica, o desaparecimento do lago Boeckella, localizado a 650 m da costa. Até 2007 o lago era o principal abastecedor de água potável da Base Esperanza. Em 2001, iniciou-se o processo de termokast e de infiltração da água no fundo do lago por meio de *agujeros* (sumidouros), causando uma forte descarga e perda de água para o mar. Ainda assim, o lago recuperou seu volume com a construção de uma barragem. A partir de 2005, no entanto, passaram a ocorrer eventos de transbordamento junto com a infiltração em um número maior de sumidouros, agora também nas áreas de entorno do lago. Como consequência, o lago não mais recuperou seu

volume. Com isto, seus antigos níveis e o fundo ficaram expostos.

O lago Boeckella era o maior lago da área livre de gelo de Baía Esperanza. O lago era represado em seu limite setentrional por cordões morânicos e ao sul por um grande arco morânico que o separava do lago Buenos Aires, esse alimentado pelo borde lateral da geleira Buenos Aires.

Nessa perspectiva, o desaparecimento do lago Boeckela pode indicar uma mudança no clima da região, pois os lagos são considerados “sentinelas” de mudanças climáticas, uma vez que respondem rapidamente às variações ambientais e podem integrar mudanças na paisagem de entorno e atmosfera.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Dados climáticos são importantes fatores controladores das atividades glaciais e podem auxiliar para o entendimento do desaparecimento do Lago Boeckela.

Portanto, foi considerado os dados de temperatura (Temperaturas médias, máximas e mínimas) da estação meteorológica Esperanza para análise do colapso do Lago Boeckela. Nesse contexto, os dados mostram uma ligeira tendência de aquecimento na área. O ano de 1980 é o que apresenta a temperatura média anual mais baixa: $-8,2$ °C. Após esse ano as temperaturas médias mais baixas estão sempre acima desse valor. Os últimos 7 anos se mostraram os mais quentes: em 2016, foi observado a média mínima mais alta, $-2,5$ °C. Esse mesmo ano foi o mais quente, seguido pelo ano de 2020.

Em relação às temperaturas máximas, foi possível observar valores acima de 0 °C, a maioria delas acima de 10 °C e valores extremos que alcançam os 18 °C. Assim, o ano de 1995 registrou a temperatura máxima mais baixa, $7,4$ °C. Em contrapartida, os anos de 2012 e 2015 registraram as temperaturas máximas mais elevadas, $17,6$ e $17,5$ °C, respectivamente. Nota-se temperaturas positivas ao longo dos meses de outono e inverno.

As temperaturas mínimas também mostraram elevação a partir de 1990. As temperaturas mínimas mais elevadas são observadas entre os meses de outubro e março.

Outro ponto levado em consideração é o número de dias com temperaturas ≥ 0 °C e ≥ 10 °C, esse dado evidencia a tendência de aquecimento. 1980 foi o ano com a menor quantidade de dias com temperaturas igual ou acima do ponto de fusão (111 dias/ano). Após essa década houve aumento de dias de temperatura positiva. Destarte, os anos 2000 foi a década que todos os anos apresentaram mais da metade de dias com temperaturas positivas. A tendência – mesmo possuindo dados até 2016 – tem se mantido durante a década de 2010.

CONCLUSÕES:

É notório a mudança do comportamento da temperatura, tanto máximas como mínimas, observadas a partir da década de 1990. Deste modo, os registros das temperaturas mais elevadas no verão e o deslocamento da elevação das temperaturas em direção aos

meses de outono e de inverno, mostram a tendência de aquecimento da área com consequente favorecimento da fusão tanto da geleira como do permafrost.

Logo, a partir da análise dos dados climáticos, pode-se inferir que o desaparecimento do lago Boeckella seja um dos produtos do aquecimento regional que está alterando a dinâmica da paisagem local, produzindo diferentes dinâmicas e topografias. Como exemplo, a formação de drenos (*agujeros*) no fundo do lago e a perda definitiva do seu volume, desprovendo, assim, o aporte de água à Base Antártica Argentina Esperanza, a maior do país na Antártica.

AGRADECIMENTOS:

À Pró-reitora de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPPi), às agências de fomento CNPq e CAPES pelo apoio ao projeto e à professora Rosemary Vieira por toda orientação.





Ciências Exatas E Da Terra

CATÁLISE ATÔMICA NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO E SEUS ÉSTERES; NOVOS CATALISADORES PARA VALORIZAÇÃO DE AÇÚCARES ORIUNDOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Autores: Eric Thomas Tai Shimabukuro (IC), Sancler da Costa Vasconcelos (PG), Ruan Stevan de Almeida Ribeiro (PG), Vinícius da Costa Madriaga (PG), Thiago de Melo

Lima (PQ)

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Grupo de Catálise e Valorização da biomassa

INTRODUÇÃO:

A partir da biomassa, é possível obter as trioses e hexoses, que são açúcares utilizados como matéria prima para a produção do ácido láctico. Esse, por sua vez é um importante bloco de construção com grande impacto na indústria, mas em especial na produção do seu polímero PLA. Atualmente, o ácido láctico é obtido a partir de rotas fermentativas, que não só apresenta baixos rendimentos, como também é sensível a condições reacionais.

Nesse sentido, tanto a catálise homogênea quanto a heterogênea são promissoras para atuar de forma a complementar a demanda por esse produto. Outra abordagem é através da catálise atômica, que tem como premissa criar sítios ativos em átomos isolados, de forma a unir ambas as vantagens das catálises homogênea e heterogênea e excluir os seus inconvenientes. Para isso, é utilizado um suporte catalítico, como o nitreto de carbono grafitico ($g-C_3N_4$) capaz de estabilizar a alta energia desse sistema, característico de

sistemas nanométricos, evitando que a fase ativa forme aglomerados. Em resumo, o objetivo do trabalho é obter catalisadores atômicos de Zircônio e Nióbio suportados em $g-C_3N_4$ (Imagem 1) para conversão de produtos da biomassa em ácido láctico (Imagem 2).

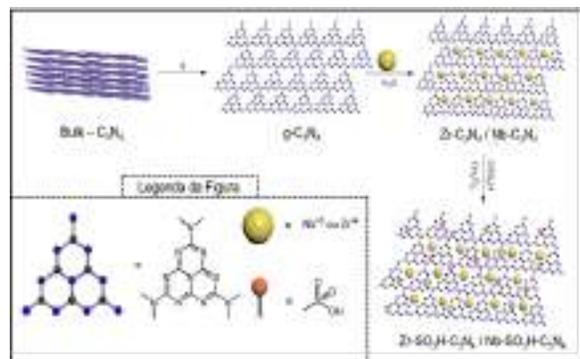


Imagem 1: Etapas para a obtenção do $g-C_3N_4$ com metais (Zr^{+4} e Nb^{+5}) imobilizados.

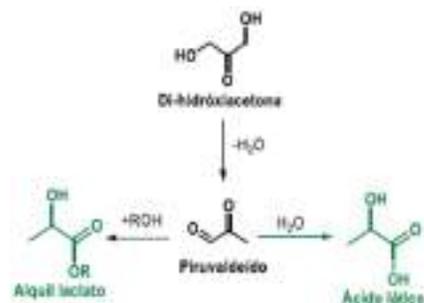


Imagem 2: Rota de conversão da di-hidroxiacetona (DHA) em ácido lático e alquil lactato.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Por rota de polimerização térmica da ureia, o suporte bulk foi obtido e tratado termicamente, obtendo também a sua forma esfoliada. Vale ressaltar a perda mássica, consequência da evolução de gases como H_2O e NH_3 . (Imagem 3)



Imagem 3: $g-C_3N_4$ Bulk e esfoliado, respectivamente.

A partir desse material, outros dois foram sintetizados através de tratamento com os precursores metálicos de nióbio e zircônio, em solução aquosa (Imagem 4).



Imagem 4: $g-C_3N_4-Zr$ e $g-C_3N_4-Nb$, respectivamente

O difratograma de raios-x (DRX) mostra parâmetros gerais acerca da cristalinidade desse material. São valores característicos do suporte, os picos situados em torno $2\theta = 13^\circ$ e 27° , que representam a distância entre as unidades de tri-s-triazina do polímero (100) e a distância interplanar entre as unidades aromáticas conjugadas (002) (Imagem 5).

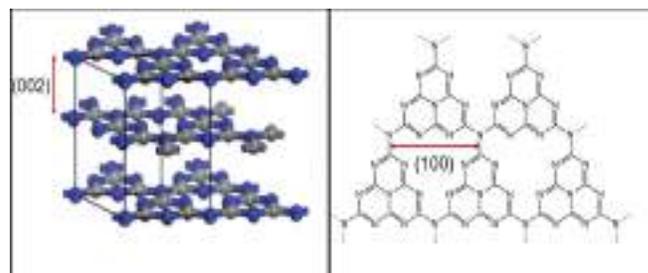


Imagem 5: Representação molecular do $g-C_3N_4$.

Nos resultados obtidos, o material tratado com nióbio não apresenta picos referentes a formação de óxido, levantando indícios para uma eficiência dispersão metálica. Para o metal tratado com zircônio, fica evidente um pico situado em $2\theta = 25^\circ$, característico para ZrO_2 , indicando a formação de sítios que também contribuem na reação de conversão do DHA em ácido lático. (Imagem 6)

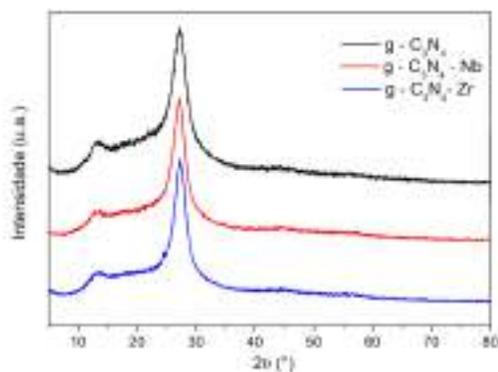
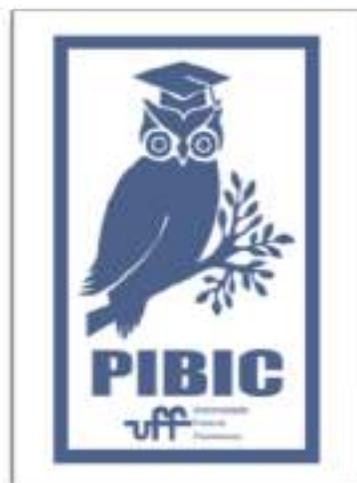


Imagem 6: Difratoformas de Raio-X do $g-C_3N_4$, $g-C_3N_4-Nb$ e $g-C_3N_4-Zr$.

Os produtos da reação com DHA ainda estão em análise, mas, primordialmente, a mudança de cor do líquido reacional nos tubos contendo os catalisadores já representam indícios da atividade catalítica do material sintetizado. Em seguida, serão analisados quanto a conversão para o produto desejado, assim como a parcela de DHA não convertido. (Imagem 7)



Imagem 8: Produto dos testes catalíticos com $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Zr}$. e $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Nb}$, respectivamente.



CONCLUSÕES:

Considerando as questões operacionais a respeito da variação energética nas dependências da universidade, que causou dificuldade no acesso a equipamentos de análise, como o GC-MS e HPLC, poucos são os resultados expressivos para qualificar o andamento do projeto. Ainda assim, boa parte dos critérios prometidos no início do trabalho foram alcançados no sentido de sintetizar os materiais propostos e produção técnico-científica, com a publicação de um review na revista Química Nova sobre o assunto catálise atômica, comum ao trabalho executado.

AGRADECIMENTOS:

FAPERJ, CNPq, RECAT-UFF, CAPES, PPGQ-UFF.



Grande área do conhecimento: Ciências Exatas

Título do Projeto: **DESENVOLVIMENTO DE TESTE COLORIMÉTRICO PARA IDENTIFICAÇÃO RÁPIDA DE DERIVADOS PIRROLIDÍNICOS DA CATINONA.**

Autores: Raíssa Ribeiro Domingues, Eliani Spinelli e Marco Antônio Martins de Oliveira

CMF – MAF – Laboratório Toxfree

INTRODUÇÃO:

A catinona é uma anfetamina natural encontrada na *Catha Edulis* (khat), uma planta nativa do sudeste da África. Modificações estruturais do núcleo básico (Fig. 1) deram origem à medicamentos e, mais recentemente, ao grupo de drogas sintéticas comercializadas sob o disfarce de “sais de banho” no mercado clandestino. Mais de 130 derivados já foram identificados até o momento, e podem ser divididos em três grupos químicos principais: os derivados metilenodioxí, os derivados pirrolidínicos e os derivados da metilcatinona.

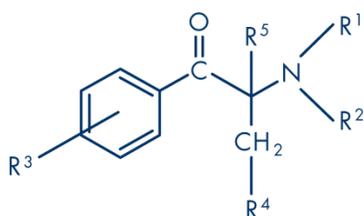


Figura 1. Núcleo estrutural básico das catinonas sintéticas.

Apesar das crescentes taxas de apreensões de drogas, muitas vezes os criminosos são postos em liberdade devido a incapacidade de identificação preliminar das substâncias nos locais de apreensão. Para isso são utilizados testes presuntivos, que são métodos rápidos de identificação de uma determinada classe de drogas, com intuito de direcionar o exame

definitivo, realizado por espectrometria de massas, e assegurar a detenção imediata do suspeito. Uma das técnicas mais empregadas na triagem é o ensaio colorimétrico, por ser de custo menor que outras técnicas, ter sensibilidade adequada e não exigir habilitação técnica para sua realização.

Apesar da semelhança estrutural, reagentes utilizados para teste rápido de anfetaminas, como os de Marquis, Simon e Chen, mostraram capacidade de detecção de poucas catinonas.

No presente estudo, o foco principal foi o desenvolvimento de um reagente para a detecção de derivados da catinona contendo um anel pirrolidínico, que pudesse ser utilizado após o teste geral com o reagente de batocuproína, desenvolvido em projeto anterior, de modo a direcionar a pesquisa para este subgrupo. Entre os ensaios realizados, o teste com o tiocianato de cobalto ($\text{Co}(\text{SCN})_2$) foi o mais promissor.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O estudo realizado é uma adaptação do teste de Scott, utilizado para determinação de cocaína, que tem anel pirrolidínico na estrutura. O produto da reação entre a cocaína e o $\text{Co}(\text{SCN})_2$ é um complexo que tem como característica a cor azul (Fig. 2). A presença da glicerina na solução de $\text{Co}(\text{SCN})_2$ garante um

aumento na especificidade do teste para detecção de cocaína, mas diminui o número de cationonas pirrolidínicas que podem dar reação semelhante, e por isso a glicerina foi removida da formulação.

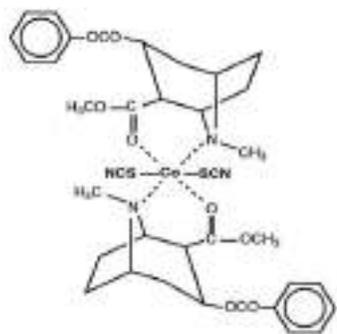


Figura 2. Estrutura do complexo cocaína-tiocianato de cobalto.

O tampão Clark-Lubs de pH 2 foi empregado com intuito de substituir o ácido clorídrico concentrado. O acetato de etila foi utilizado em substituição ao clorofórmio. Procedimento: em tubo de ensaio, 5 gotas de solução aquosa de tiocianato de cobalto a 2% são adicionadas sobre 1 –2 mg do sal suspeito de ser uma cationona (resultado positivo no teste preliminar com batocuproína). Observar a formação de cristais azuis. A seguir, é adicionada 1 gota de tampão Clark-Lubs (pH 2) e, logo após, 5 gotas do solvente acetato de etila. Observar a formação imediata de duas fases, sendo a fase aquosa (inferior) de coloração rosa e, a orgânica (superior), de coloração azul.

O ensaio foi positivo para todas as cationonas testadas, tanto padrões analíticos quanto drogas apreendidas (n=13). A figura 3 ilustra a reação obtida para dibutilona, metileno-dioxipirovalerona (MDPV) e 4-cloro-dimetilcatingona (4-CDC), representantes das três classes químicas das cationonas, todas contendo nitrogênio terciário na

estrutura. No entanto, cationonas contendo nitrogênio secundário como metilona, etilona, N-etilpentilona, entre outras, também produziram resultados positivos.

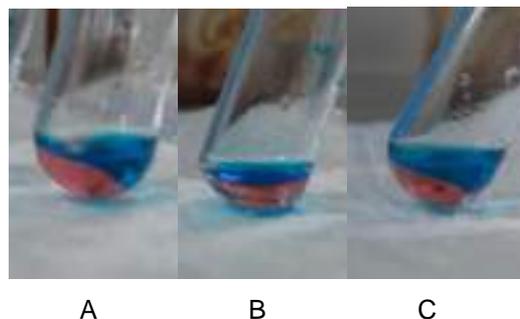


Figura 3. Teste positivo obtido para dibutilona (A), MDPV (B) e 4-CDC (C).

Então, 72 fármacos (não cationonas) foram a seguir testados e 31 forneceram resultado positivo, a maioria contendo uma amina terciária em sua estrutura, demonstrando a baixa especificidade, tanto para cationonas quanto para o grupo pirrolidínico.

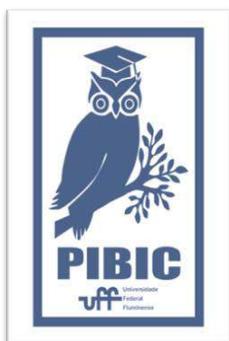
Em geral, a combinação de testes preliminares pode aumentar a especificidade. Como o teste de batocuproína detecta cationonas com base em sua propriedade antioxidante, observamos que entre os falsos positivos obtidos no teste haviam várias moléculas antioxidantes e que não tinham nitrogênio na estrutura. Todas as cationonas são aminas secundárias ou terciárias. Assim, todas as substâncias que testaram positivo no teste com o reagente de batocuproína, foram submetidas também ao reagente de $\text{Co}(\text{SCN})_2$. A metade dos falsos positivos produziram resultados negativos no segundo teste.

CONCLUSÕES:

Apesar do reagente desenvolvido não ser específico para catinonas com anel pirrolidínico, seu uso combinado ao teste com batocuproína aumentou a especificidade da detecção de catinonas para 94%.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos à Superintendência da Polícia Federal e ao laboratório de química da Polícia Civil do Rio de Janeiro por terem cedido suas instalações para realização dos testes com as catinonas e outras drogas apreendidas. Agradecemos também à FAPERJ pelo financiamento do projeto, através do Edital Ciências Forenses (projeto nº 290.041/2021).





Ciências Exatas e da Terra

OBTENÇÃO DE NOVOS HÍBRIDOS 1,2,4-TRIAZOL-ISATINA COMO POTENCIAL ATIVIDADE ANTIBACTERIANA FRENTE A CEPAS MULTIRRESISTENTES

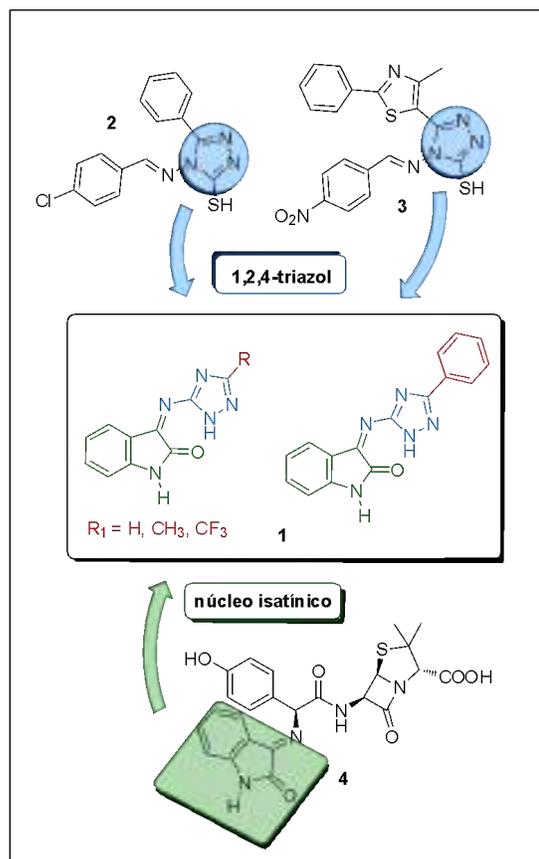
Alexandra Silva Santoro (IC); Vinícius Rangel Campos (PQ)

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-alkil/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.



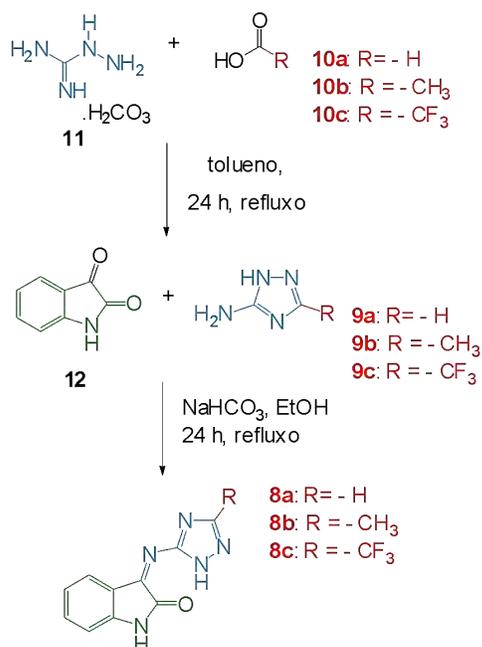
Esquema 1: Planejamento sintético da nova família de 5-alkil/aryl-1*H*-1,2,4-triazol-isatina do tipo 1.

O objetivo deste projeto incluiu o planejamento, a síntese e a devida caracterização espectroscópica de novos híbridos 1*H*-1,2,4-triazol-isatina com potencial atividade antibacteriana frente a cepas selecionadas de bactérias resistentes a antimicrobianos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A síntese proposta foi realizada em duas etapas, mediante as condições reacionais descritas no **Esquema 2**.

Esquema 2: Rota sintética para síntese das substâncias **8 a-c**.



Inicialmente, reagiu-se o bicarbonato de aminoguanidina **11** com o ácido carboxílico

apropriado **10 a-c**, em tolueno (refluxo) por 24 horas. Ao final da reação, houve a formação de um precipitado branco com rendimento de 82 a 92%. Os intermediários amino-triazólicos **9 a-c** apresentaram pontos de fusão próximos aos descritos pela literatura e foram confirmados por espectroscopia da região do IV e de RMN ¹H.⁶

Em seguida, as substâncias **9 a-c** obtidas foram reagidas com isatina em etanol (refluxo) em meio básico (NaHCO₃). A reação foi acompanhada por CCD sendo observado o surgimento de uma mancha com R_f distinto dos reagentes (**Figura 1 - A**). O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna, a fim de separar o produto do material de partida não reagido, sendo utilizado como eluente uma mistura de acetato de etila/metanol (8:2 / v:v) (**Figura 1 - B**).

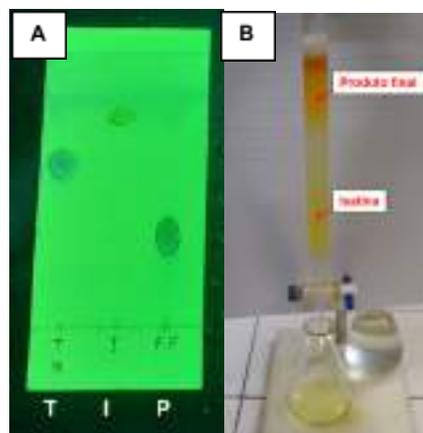


Figura 1: A – CCD após purificação por coluna cromatográfica. T = triazol **9a**; I = isatina; P = produto final **8a**. B - Coluna cromatográfica da substância **8a**.

Os produtos **8 a-c** foram isolados na forma de sólido de cor laranja ou amarelo, com rendimento da faixa de 24-30% e ponto de degradação superior a 260°C. Os baixos rendimentos podem ser explicados pelo uso de

uma base fraca (NaHCO_3) na desprotonação do intermediário amino-triazólico, não favorecendo o deslocamento completo do equilíbrio no sentido de formação do sal, sendo necessária o uso de uma base mais forte.

No espectro de IV da substância **8a** (**Figura 2**) destaca-se o estiramento da ligação C=N de iminas é visto em torno de $1690\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ sendo o principal indício da formação das substâncias de interesse.

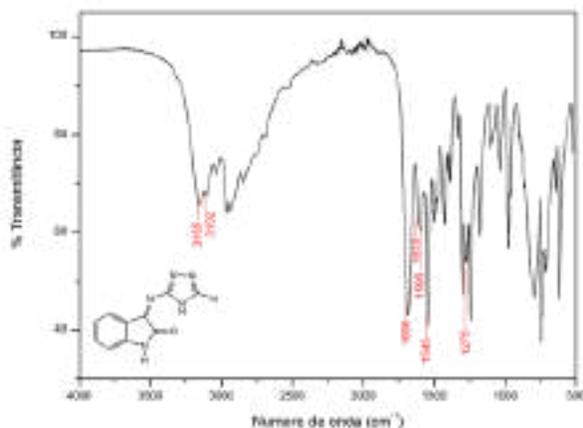


Figura 2: Espectro na região do infravermelho da substância **8a**.

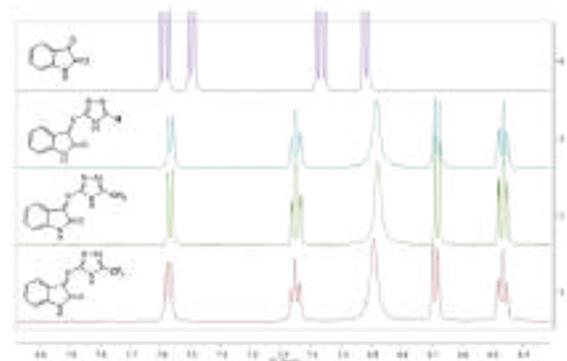
No espectro de RMN de ^1H da substância **8a** (**Figura 3**) destaca-se o singlete em 8,51 ppm atribuído ao hidrogênio do substituinte -R do triazol, sendo coerente com o espectro da substância precursora **9a** [7,43 ppm (s; 1H; H)] no entanto necessitam de mais estudos para averiguar as divergências na integração deste sinal.

No espectro ampliado (**Figura 4**) compara-se os sinais referentes aos hidrogênios do anel aromático da isatina e das substâncias **9 a-c**. Foi observado, qualitativamente, uma alteração no perfil dos deslocamentos químicos, com a preservação das multiplicidades e integrações conforme o esperado.⁷



Figura 3: Espectro de RMN ^1H (500,00MHz, DMSO-d_6) da substância **8 a**.

Figura 4: Espectro de RMN ^1H ampliado para análise



qualitativa entre os sinais da isatina e as substâncias **8 a-c**.

CONCLUSÕES

A síntese do híbrido 1,2,4-triazol-isatina **8 a-c** envolveu duas etapas reacionais, com rendimentos de 82-92 % e 24-30 % na primeira e na segunda etapa, respectivamente. Os **8b** ($-\text{CH}_3$) e **8c** ($-\text{CF}_3$) são inéditos. Todos os produtos tiveram suas estruturas confirmadas por IV e por RMN ^1H .

As substâncias inéditas e os precursores sintéticos estão sendo avaliadas quanto a atividade biológica em bactérias de diferentes espécies, no Laboratório de Cocos

Gram Positivos do Departamento de Microbiologia do Instituto Biomédico da UFF, coordenado pelo Prof. Dr. Felipe P. G. Neves.

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

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.
6. Jabor VAP, Aguiar ACC, Nonato MC, Albuquerque MG, Guido RVC, Boechat N, et al. Comparative study between the anti-P. falciparum activity of triazolopyrimidine, pyrazolopyrimidine and quinoline derivatives and the identification of new PfDHODH inhibitors. *Eur J Med Chem* [Internet]. **2020**; 112941.
7. Silverstein R. Spectrometric Identification of Organic Compounds. *Wiley J& S*, organizador. 7a ed. **2005**;153–5.
8. RAJENDRAN G, ABHILASHA A. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Dioxouranium(VI) Complexes with Schiff Base Ligand Containing Indole Ring. *Asian J Chem* [Internet]. **2008**;20(2):889–94.

AGRADECIMENTOS



Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: NOVOS MODELOS PARA A TRIAGEM DE INIBIDORES DA ENZIMA NUCLEOSÍDEO HIDROLASE DE *LEISHMANIA DONOVANI*.

Autores: Millena S. Ceroulo (IC); Pamella C. O. de Oliveira (PG); Pedro Rodrigues Coelho Medeiros (IC); Rodrigo C. da Silva (PG); Maria Cecília B. V. de Souza

(PQ); Fernanda C. S. Boechat (PQ); Luzineide W. Tinoco (PQ); Marcela C. Moraes (PG)
Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Química Orgânica, Niterói, Laboratório BioCrom

INTRODUÇÃO:

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), as leishmanioses são um grupo de doenças causadas por parasitas protozoários de mais de 20 espécies de *Leishmania*. Esses parasitas são transmitidos aos humanos pela picada de um flebotomíneo fêmea infectado, podendo se manifestar em diferentes formas, como: leishmaniose visceral, também conhecida como calazar, cutânea e mucocutânea. Um dos causadores da Leishmaniose visceral, que apresenta evolução crônica com acometimento sistêmico, é o protozoário da espécie *Leishmania donovani*.¹

O *Leishmania donovani* depende da via de salvaguarda de purinas para obtenção de nucleosídeos e posteriormente a biossíntese de RNA e DNA. A Nucleosídeo Hidrolase é uma enzima chave desta via, tornando-a o principal alvo para impedir a sobrevivência do protozoário.²

Sendo assim, o objetivo do trabalho é o desenvolvimento de um novo método em fluxo

para o monitoramento da atividade da enzima Nucleosídeo Hidrolase de *Leishmania donovani* para identificação e caracterização de novos inibidores enzimáticos como potenciais agentes antileishmaniose através da quantificação direta do produto formado utilizando a cromatografia líquida.³

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O desenvolvimento do método cromatográfico em fluxo para o monitoramento da atividade da enzima LdNH iniciou-se pela modulação das condições cromatográficas que permitissem a separação de inosina (substrato da reação catalisada pela LdNH) e hipoxantina (produto) utilizando-se o sistema representado na figura 1.

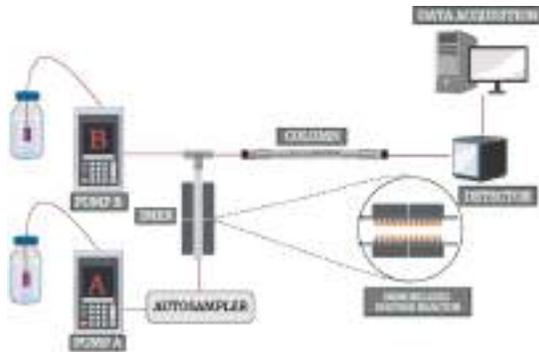


Figura 1. Representação do sistema cromatográfico em fluxo.

A enzima *LdNH* foi imobilizada em partículas magnéticas e aprisionadas em um microrreator (tubo de PEEK, 0,3 mm i.d. x 1,58 mm o.d.; 10 cm) através do uso de um quadrupolo de ímãs de Neodímio. O microrreator foi acoplado, em linha, através de um conector em “T”, a uma coluna analítica Eclipse XBD C18 Agilent (150 x 4,6 mm). Utilizou-se como fase móvel na bomba A, conectada ao microrreator, uma solução contendo fosfato monobásico a 20mM com NaCl 300 mM, pH 7,4. A fase móvel utilizada na bomba B, que forneceu a separação cromatográfica de inosina e hipoxantina foi uma solução aquosa de trietilamina (1% v/v, pH 6,0 acidificado com AcOH)/Metanol (95:5), 0,8 mL.min⁻¹ e $\lambda = 249$ nm.

O modelo analítico proposto denominado como modelo *inline* foi validado e empregado para monitorar a atividade da *LdNH* pela quantificação direta de hipoxantina. Através dos ensaios cinéticos, o modelo obteve o valor de $K_M = 2079,25 \pm 87,11 \mu\text{mol.L}^{-1}$ para o substrato inosina.

O ensaio de atividade desenvolvido foi empregado na triagem de inibidores em uma biblioteca contendo 19 ribonucleosídeos de oxoquinolina sintéticos. Primeiramente, foi

avaliada a porcentagem de inibição em 200 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Nessa etapa foram selecionados 11 compostos para o estudo de determinação da IC_{50} . Os valores obtidos para a potência inibitória (IC_{50}) para seis inibidores, a partir das curvas dose resposta, estão na faixa de $72,8 \pm 8,5$ a $311,7 \pm 34 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

O estudo de determinação da IC_{50} será finalizado e as próximas etapas do trabalho envolvem a determinação do mecanismo de inibição e da constante de inibição (K_I). Portanto, este trabalho descreve a identificação de 11 novos ribonucleosídeos de oxoquinolina como potenciais inibidores de *LdNH* através do uso de um modelo de triagem eficiente e automatizado.

CONCLUSÕES:

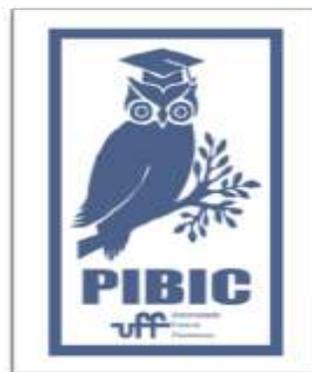
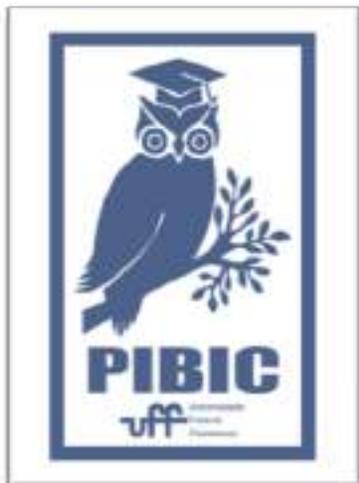
Mediante aos resultados obtidos evidencia-se que é possível desenvolver ensaios por cromatografia de bioafinidade para o monitoramento da atividade da enzima Nucleosídeo Hidrolase de *Leishmania donovani* em fluxo e aplicá-lo em estudos cinéticos e na triagem de inibidores enzimáticos para identificação de potenciais agentes antileishmaniose.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1]OMS. Leishmaniose. Disponível em: <https://www.who.int/health-topics/leishmaniasis#tab=tab_1>. Acesso em 08/22.
- [2]Cui, L.; Rajasekariah, G. R.; Martin, S. K. An I. J. on genes and genomes. Gene 280. 2001, 153 - 162.
- [3] Ximenes, IAT; Albino, M., Sangregorio, C., Cass, QB, & de Moraes, MC. J. of C. A 2022, 1663, 462740.

AGRADECIMENTOS:

FAPERJ, CNPq e CAPES.





Grande área do conhecimento: Ciências exatas e da Terra

Título do Projeto: SÍNTESE E ESTUDO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO APLICADOS A PROBLEMAS AMBIENTAIS

Autores: ANNA LUIZA CRAVINHO VARELLA E FILIPE BARRA DE ALMEIDA

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Química Inorgânica / Laboratório 201

INTRODUÇÃO

Polímeros de coordenação são definidos como compostos de coordenação que apresentam entidades de coordenação repetitivas estendendo sua estrutura em uma, duas ou três dimensões, sendo estes constituídos em geral por um ligante orgânico ligado a um íon metálico, formando uma macro-estrutura.

Atualmente, muitos estudos têm sido realizados no intuito de conhecer melhor os arranjos dos polímeros de coordenação os quais possibilitam que suas estruturas cristalinas apresentem diversas propriedades e aplicações. Este projeto manterá o foco nas aplicações relativas a problemas ambientais que serão detalhados posteriormente.

A presença de poros nas estruturas se torna determinante por possibilitarem que moléculas e/ou íons possam ser adsorvidos e interajam com a estrutura do polímero de coordenação, promovendo estabilização da mesma e/ou um reação necessária.

Em adsorção de gases, a busca de novos polímeros de coordenação provém da necessidade de se estocar, separar ou capturar

certos tipos de gases, como o CO_2 . Este gás é produzido diretamente pela queima de combustíveis fósseis. Nesse sentido, os polímeros de coordenação porosos que possuem capacidade de adsorção seletiva, poderiam ser utilizados como filtros onde o gás ficaria adsorvido a estrutura do mesmo através do acesso pelos poros, evitando assim, a emissão de gases tóxicos na atmosfera.

Atualmente, também há uma grande dependência da sociedade dos produtos provindos do petróleo que é uma fonte de energia não renovável. Dessa forma, é de grande interesse a substituição do mesmo por uma fonte de energia e matéria prima renovável. Nesse contexto os polímeros de coordenação podem ser aplicados como catalisadores para conversão de materiais, tal como a biomassa ou de moléculas como o glicerol em moléculas de grande importância industrial e que apresentam baixo impacto ambiental.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Utilizando-se da técnica de síntese por difusão obteve-se dois polímeros de coordenação. Um dos polímeros é um composto

inédito e será chamado como “**Composto 1**”. O outro polímero de coordenação obtido não é um composto inédito e dessa forma, não será detalhado neste resumo.

Para obter o polímero de coordenação, chamado de **Composto 1**, solubilizou-se 0,05435 mmol dos ligantes, ácido 5-sulfoisoftálico e 1,3-bis(4piridil)propano em etanol. Adicionalmente, solubilizou-se 0,05435 mmol de nitrato de gadolínio hexahidratado em dimetilformamida. Em seguida, misturou-se tudo em um béquer e aguardou a cristalização. Após alguns dias houve a formação de cristais incolores, os quais foram separados e analisados através da difração de raio x por monocristal.

Os dados do refinamento da estrutura cristalina do composto mostraram que o composto com fórmula $C_{14}H_{27}GdN_2O_{16}S$, cristalizou-se no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$; tendo $a=13,4746(4)\text{\AA}$, $b=10,7231(3)\text{\AA}$ e $c=17,9126(6)\text{\AA}$ com $\alpha = \gamma=90^\circ$ e $\beta=111,523^\circ$. Os dados estatísticos do refinamento da estrutura foram; $R=0,0457$, $wR=0,0974$ e $S=1,076$.

Na Figura 1 podemos ver um fragmento da estrutura cristalina do polímero de coordenação. Analisando o compostos podemos notar que o mesmo apresentou o metal Gd(III) ao qual está coordenado a 9 átomos de oxigênio, sendo 4 moléculas de água de coordenação, uma de dimetilformamida e dois carboxilatos do ligante ácido 5-sulfoisoftálico. A estrutura cristalina do **Composto 1**, pela coordenação do ácido 5-sulfoisoftálico a dois íon Gd(III) diferentes, forma um polímero de coordenação unidimensional (1D).

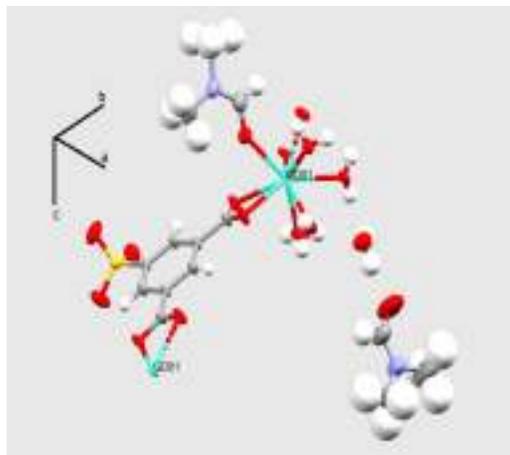


Figura 1 – Fragmento da estrutura cristalina do **Composto 1**.

Analisando-se dados de infravermelho pode-se perceber que existe uma banda em aproximadamente 1715 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação $C = O$, confirmando a presença do ácido 5-sulfoisoftálico na estrutura do composto. Tal como já esperado pela análise da estrutura cristalina, não pôde-se encontrar nenhuma banda que indique a presença do ligante 1,3-bis(4piridil)propano no **Composto 1**, o que confirma que o ligante se manteve solúvel na solução. Adicionalmente, a larga banda larga em torno de 3400 cm^{-1} indica a presença de água na estrutura do composto, pelo estiramento O-H, formando diferentes ligações de hidrogênio. Como este composto foi recém obtido, outras análises químicas estão sendo feitas para complementar o entendimento da estrutura.

CONCLUSÕES:

A síntese de dois polímeros de coordenação sendo um deles, nomeado como **Composto 1**, uma molécula completamente nova, mostra um grande avanço do projeto proposto visto que o objetivo é realmente a

sintetize de novos compostos. Porém, como a aluna responsável pelo resultado começou seu trabalho somente depois da substituição de outro aluno, não foi possível fazer a tempo os testes de sua aplicação catalítica antes do encerramento do período de bolsa. Deve-se destacar, que o **Composto 1** apresenta propriedades importantes para atuar como catalisador na conversão do glicerol em combustíveis de baixo impacto ambiental.

AGRADECIMENTOS:

Agradece-se a Universidade Federal Fluminense e ao PIBIC pela bolsa e o apoio para execução do projeto, o qual não seria possível sem o devido apoio.





Ciências Exatas e da Terra

INÉRCIA DA MATRIZ DISTÂNCIA DE ALGUMAS FAMÍLIAS DE GRAFOS

Ana Carolina Botelho e Renata Del-Vecchio (orientadora)

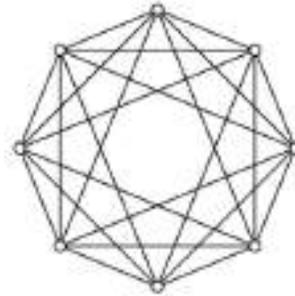
Instituto de Matemática e Estatística

INTRODUÇÃO:

Seja G um grafo conexo e $D(G)$, a sua matriz distância. Então, o terno de inteiros não negativos (i, j, k) é considerado a inércia de $D(G)$ onde i é o número de autovalores positivos de G , j o de autovalores negativos e k , a multiplicidade do autovalor 0. Uma importante questão relacionada ao conceito de inércia vem sendo abordada na área de Teoria de Grafos: para quais grafos conexos G , $D(G)$ contém exatamente um D -autovalor positivo? Neste trabalho, foram analisadas três famílias de grafos: Cocktail party, Johnson graph e Hamming graph. No caso da família Cocktail party, foi possível determinar a inércia a partir de sua matriz distância. Em relação às famílias Johnson graph e Hamming graph, apenas conseguimos estabelecer conjecturas sobre suas respectivas inércias.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A família Cocktail party é composta por grafos que consistem em duas linhas de nós pareados, onde todos os nós, exceto os pareados, estão conectados por uma aresta do grafo.



Conseguimos mostrar que os autovalores de qualquer grafo dessa família são sempre $2p, -2, 0$ (onde $2p$ é o número de vértices do grafo), com suas respectivas multiplicidades algébricas. Provamos também que a inércia, isto é, a multiplicidade de cada um dos autovalores encontrados, é sempre dada por: $(1, p, p-1)$. A partir disso, concluímos que um grafo da família Cocktail party sempre possui um único D -autovalor positivo.

A família Hamming graph $H(d, q)$ é formada por grafos obtidos a partir do produto cartesiano de d grafos completos K_q . Cada grafo dessa família possui exatamente q^d vértices. De cada vértice, partem um total de $d(q-1)$ arestas.

Ao analisar alguns grafos dessa família, foi possível estabelecer uma conjectura sobre a inércia.

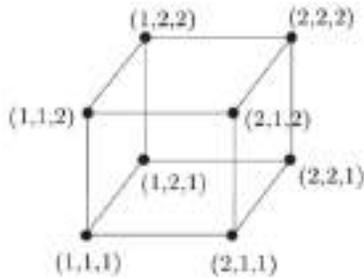


Figura 2: Hamming graph $H(3, 2)$

Conjectura 1: Seja n o número de vértices de um Hamming graph e g , o grau desses vértices. Então, a inércia da matriz distância de um Hamming graph é sempre dada por: $[1, g, n-g-1]$. Caso a conjectura seja verdadeira, segue-se imediatamente que todo grafo desta família possui um único D-autovalor positivo.

A família Johnson graph $J(p, k)$ é composta por grafos nos quais cada vértice corresponde a um subconjunto de k elementos de um conjunto de p elementos. Dois vértices são considerados adjacentes quando a interseção dos subconjuntos ao qual cada um deles corresponde contém $(k-1)$ elementos. Por ser uma família de grafos regulares, o número de arestas que partem de cada vértice é sempre $k(n-k)$. Por meio do estudo de alguns grafos dessa família, criamos a seguinte conjectura:

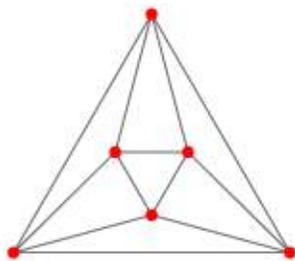


Figura 3: Johnson graph $J(4, 2)$

Conjectura 2: Seja n o número de vértices de um Johnson graph e p , o número total de elementos do conjunto, conforme a definição. Então, a inércia da matriz distância de um grafo dessa família é sempre dada por: $[1, p-1, n-p]$.

Dessa forma, a conjectura indica que qualquer Johnson graph contém um único D-autovalor positivo

CONCLUSÕES:

No caso da família Cocktail party, provamos que a sua inércia é sempre dada por: $[1, p, p-1]$, onde p denota o número de pares do grafo. Em relação às famílias Hamming graph e Johnson graph evidências levaram a conjecturar que grafos dessas duas famílias possuem apenas um D-autovalor positivo.

AGRADECIMENTO:

Agradecemos ao CNPq pelo financiamento desta pesquisa.





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

**TÍTULO DO PROJETO: INVESTIGAÇÃO DA EVOLUÇÃO
DO ESTADO DE SPIN DO COBALTO (Co³⁺) NAS
LUDWIGITAS HETEROMETÁLICAS DE COBALTO
DOPADAS COM ALUMÍNIO**

**AUTORES: DANIELE CRISTINA SILVA DE FREITAS E
MATHEUS MORAES DE ALMEIDA**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: DEPARTAMENTO DE FÍSICA / INSTITUTO
DE FÍSICA UFF / LABORATÓRIO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (LDRX)**

INTRODUÇÃO:

As ludwigitas são compostos químicos que possuem a fórmula geral $M_2M'O_2BO_3$, onde M e M' são íons metálicos distintos. São diferenciadas entre homometálicas (M = M') e heterometálicas (M ≠ M'). Elas se cristalizam no grupo espacial *Pbam* e sua estrutura é composta por íons metálicos localizados no centro de octaedros formados por íons de oxigênio. Estes octaedros se agrupam formando subestruturas de baixa dimensionalidade que conferem ao material diversas propriedades interessantes. Dentre essas, podemos destacar a coexistência de *high spin* (HS) e *low spin* (LS) na ludwigita homometálica de cobalto (Co₃O₂BO₃) [1] e a ordem de cargas nas ludwigitas homometálicas de ferro (Fe₃O₂BO₃) [2] e de cobalto (Co₃O₂BO₃) [3]. Além disso, podem possuir possíveis aplicações práticas, como osciladores de baixa frequência [4] e como catalisadoras em reação de evolução do oxigênio para geração de energia limpa [5].

A ludwigita homometálica de ferro pode ser visualizada através de duas subestruturas, cada uma constituída por três filas paralelas coplanares de íons metálicos ao longo de um eixo, conhecida como escada de três pernas (3LL), com caráter unidimensional. Porém a ludwigita homometálica de cobalto pode ser melhor visualizada sob a forma de planos, uma vez que o Co³⁺ que vincula esses planos está no estado LS, que não possui momento magnético. Esse caráter bidimensional foi confirmado por medidas de difração de nêutrons e ajustes da curva de calor específico em função da temperatura. É interessante notar que ambos os compostos possuem a mesma estrutura cristalina, porém com estruturas magnéticas completamente diferentes.

A introdução do íon não magnético Al na estrutura deve alterar a concentração dos íons de Co³⁺ no LS neste composto, conseqüentemente esperamos modificar gradativamente o caráter bidimensional do material. Para isso realizamos a síntese de ludwigitas com fórmula química Co_(3-x)M_xO₂BO₃

sendo $0 < x < 1$, seguido do estudo de sua estrutura cristalina por difração de raios X e do comportamento magnético do material.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Realizamos diversas tentativas de síntese das ludwigitas $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ utilizando o método de reação sólida e fornos de altas temperaturas, e após a parametrização do processo de síntese, foram produzidas as seguintes concentrações nominais de Al (x): 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8. As amostras policristalinas foram analisadas por difração de raios X no LDRX com auxílio dos programas EVA e FullProf [6]. As fases presentes nas amostras foram analisadas no programa EVA, em seguida um estudo estrutural foi realizado utilizando o método de Rietveld com auxílio do programa Fullprof para todas as concentrações sintetizadas. Para $x \geq 0,4$, as amostras continham cerca de 96% de ludwigita $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ e 4 % de Co_3O_4 . Enquanto para baixas concentrações ($x = 0,2$), houve o surgimento de uma nova impureza, a kotoita ($\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$) e a porcentagem de ludwigita na amostra foi cerca de 92%. Todas as tentativas de eliminar completamente tais impurezas foram infrutíferas. Os parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld mostraram uma dependência linear com a concentração nominal de alumínio na amostra, x. Este comportamento indica que o Al de fato está entrando na estrutura da ludwigita substituindo os íons de cobalto, uma vez que o raio atômico do alumínio é menor do que o do cobalto.

CONCLUSÕES:

Este trabalho teve como objetivo o estudo das propriedades estruturais e magnéticas das ludwigitas $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ com $0 < x < 1$. As sínteses foram realizadas utilizando o método de reação sólida a 950 °C. Os parâmetros de rede das ludwigitas obtidas foram analisados pelo método de Rietveld usando difração de raios X e apresentaram uma modificação significativa, indicando que apesar da existência de uma fase secundária, a proporção de alumínio na ludwigita está sendo alterada. Neste sentido, o estudo magnético e estrutural desses compostos pode ser usado para sondar a evolução do estado de LS do Co^{3+} e sua influência no magnetismo do material. Infelizmente, por causa de problemas técnicos com os equipamentos, as medidas magnéticas não puderam ser realizadas para toda a série. Nossos próximos passos serão a obtenção de novas concentrações de Al na amostra e a realização das medidas magnéticas em todas as amostras dopadas.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço pela excelente orientação da professora Dra. Daniele Cristina Silva de Freitas. Agradeço à PROPI/PIBIC pelo apoio ao projeto e à UFF por proporcionar os meios para que a pesquisa fosse realizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] FREITAS, Daniele *et.al.* Magnetism and charge order in the ladder compound $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. *Physical Review B* **94**, 174409 (2016).

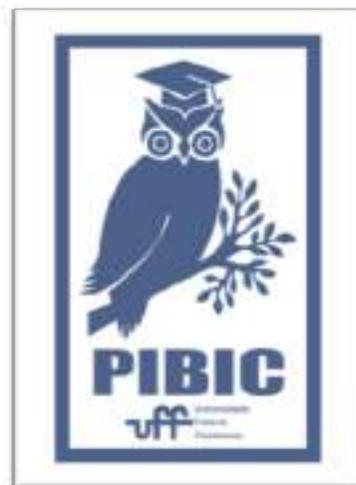
[2] MEDRANO, C, *et.al.* Nonmagnetic ions enhance magnetic order in the ludwigite $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. *Physical Review B* **91**, 054402 (2015).

[3] GALDINO, C.W., *et.al.* Structural and spectroscopic investigation of the charge-ordered, short-range ordered, and disordered phases of the $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ludwigite *Physical Review B* **104** 195151 (2021).

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

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

[6] DIFFRAC.EVA V5.1, BRUKER AXS. ToolBar FullProf Suite, version January – 2021.





Exatas e da Terra

SISTEMAS CIBER-FÍSICOS E REO: MODELAGEM E VERIFICAÇÃO AUTOMÁTICA

Thiago Prado de Azevedo Andrade

Bruno Lopes

IC/UFF/Frame lab

INTRODUÇÃO:

Podemos entender uma Smart City como um conjunto de dispositivos como sensores, câmeras e semáforos, que se comunicam entre si e são coordenados para alcançar funcionalidades que melhorem a vida das pessoas que nela vivem, criando um caminho para que essa coordenação funcione é um verdadeiro desafio e um dos principais obstáculos à concretização do conceito de Smart City. Reo, uma linguagem gráfica de coordenação exógena baseada em canais pode ser usada para modelar essa comunicação e coordenação de dispositivos isolados em uma cidade.

O Reo foi criado para modelar a integração de componentes de software independentes sem precisar conhecer os detalhes de cada componente, focando na estrutura e no comportamento dos conectores que os componentes utilizam para interagir.

Outro desafio para atingir o objetivo de uma cidade inteligente é a criticidade de seus sistemas, significando que o custo de falha desses sistemas é muito alto, portanto,

softwares com alta confiabilidade são necessários. Essa confiabilidade pode ser alcançada com a verificação formal do software que pode ser feito em um assistente de prova como Coq caracterizado como um ambiente que possibilita a prova de propriedades dos objetos nele formalizados. O objetivo do trabalho é implementar em Coq uma formalização de conectores Reo que seja apropriada em um contexto com sistemas ciber físicos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Como Reo é uma notação gráfica é necessário utilizarmos uma semântica formal para realizar a implementação em um provador de teoremas. Uma das semânticas formais utilizadas para formalização de Reo é a Constraint Automata, é um modelo de autômatos onde você tem um autômato definido para cada conector Reo. Cada estado de um autômato representa o possível configurações de um canal e transições descrevem como os dados no conector fluem.

O problema com o uso de Constraint Automata em um contexto de Smart City é a incapacidade de representação de situações contínuas, algo

necessário, pois dispositivos em uma Smart City são exemplos de sistemas ciberfísicos, exigir. Um sistema ciber-físico é a integração de sistemas e sensores computacionais e atuadores que interferem no ambiente físico. Foi escolhida Hybrid Constraint Automata como semântica formal já que possui as características do Constraint Automata com sistemas dinâmicos associados a cada estado do automato possibilitando a modelagem de situações contínuas. Esses sistemas dinâmicos podem ser considerados como um ponto no espaço R^n que tem sua trajetória governada por uma função e uma restrição de espaço, uma condição que o ponto pode satisfazer para que uma transição possa ser disparada

CONCLUSÕES:

Para a formalização do Hybrid Constraint Automata no Coq, utilizou-se como base a implementação de Constraint Automata feito em outros projetos com as adaptações necessárias para simular uma execução de Hybrid Constraint Automata. Primeiramente para a adaptação, foi necessário formalizar o sistema dinâmico, que é definido como uma tupla (I, F, V, SC) com I como o valor inicial do ponto, F como a função de fluxo, V como o valor atual do ponto e SC como a restrição de espaço. Outra adaptação necessária para simular um HCA estava na função que decide quais estados são acessíveis a cada momento da execução, para que uma transição esteja disponível para uso no HCA precisa satisfazer as condições impostas para transições em CA com a adição

da condição imposta pelo sistema dinâmico, significando que não apenas o fluxo de dados pode desencadear uma transição, mas também a configuração dinâmica do sistema, essa mudança é representada por este trecho de código (figura 1).

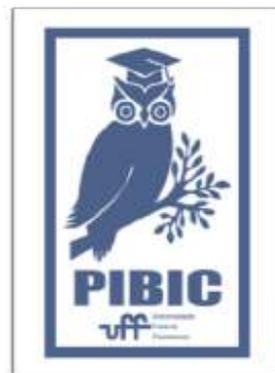
```
Fixpoint step' (theta : set id) (portNames: set name)
  (transitions: set(set name × DC name data × state))
  (statesList: list state) (DSLList: list (nat × (nat → nat) × nat × nat)) : set state :=
  match transitions with
  | [] => []
  | a::l => if
    (set.eq (portNames) (fst(fst(a)))) &&&
    (endCompositeDc (theta) (snd(fst(a)))) &&&
    (endSC (snd(fst(DSBind (end(a) statesList DSLList))) (end(DSBind (end(a) statesList DSLList))))
  then end(a)::step' theta portNames l statesList DSLList
  else step' theta portNames l statesList DSLList
end.
```

1: Função de execução

As transições que são acessíveis em um dado estado são definidas satisfazendo essas 3 condições separadas por "&&" acima, a última verifica se o valor atual do sistema dinâmico é igual ao valor de restrição do sistema dinâmico para este estado. A outra adição foi a criação das funções que tratam da manipulação dos sistemas dinâmicos durante a execução da run.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço ao CNPQ por tornar essa pesquisa possível.





Ciências Exatas e da terra

AVALIAÇÃO DO USO DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL BCR CONVENCIONAL OU ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS, PARA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PRESENTES EM SEDIMENTOS.

João Victor Soares de Araújo, Christiane Duyck

Departamento de Química Analítica/Instituto de Química/Laboratório de Análise Elementar e

Gerenciamento Ambiental (LAEGA)

INTRODUÇÃO:

A preservação dos ambientes marinhos tem sido uma preocupação nas últimas décadas. A contaminação antropogênica desses ambientes com metais pode, além de acarretar diversos danos à saúde humana, prejudicar a vida animal e vegetal. A extração sequencial em sedimentos marinhos idealizada por Tessier (1979) foi padronizada pelo Escritório de Referência da Comunidade Europeia (BCR) em 1993 a fim de avaliar o comportamento de contaminantes metálicos presentes em águas marinhas [1]. O procedimento BCR é composto por 3 etapas.

A primeira etapa (F1) é composta de íons trocáveis e carbonatos extraídos com ácido acético 0,11 mol L⁻¹ durante 16 h. Na segunda etapa, a fração redutível (F2) é obtida por extração de 16 h com cloridrato de hidroxilamina, e contém oxihidróxidos de Fe e Mn. A terceira etapa do BCR emprega peróxido de hidrogênio e acetato de amônio para extrair a fração (F3) constituída por sulfetos e matéria orgânica. Por fim, o protocolo BCR recomenda a digestão do resíduo obtido da terceira etapa em água régia [2].

Embora a extração sequencial BCR apresente um ótimo desempenho para a avaliação de contaminantes metálicos, alguns desafios ainda permanecem para o método proposto pelo Escritório

de Referência da Comunidade Europeia. Uma das dificuldades encontradas se dá no uso do cloridrato de hidroxilamina para solubilização na “fração redutível” (F2), que apresenta o grau máximo de toxicidade (Categoria 4) e necessita de um cuidado rigoroso para o descarte adequado. Tendo em vista os doze princípios da química verde [3], é possível encontrar na literatura metodologias alternativas de extração sequencial BCR visando aumentar a segurança, mantendo a eficiência na realização da extração.

O projeto de pesquisa teve como objetivo investigar a distribuição de metais em sedimentos marinhos da Baía de Guanabara – RJ por meio da extração BCR convencional modificada e assistida por radiação micro-ondas para obter as frações F1, F2 e F3, após extração com, respectivamente, ácido acético 0,11 mol L⁻¹, ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ e peridrol 15% (m/m). Os resultados obtidos em cada procedimento foram avaliados utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-onda (MIP OES). Como complementação a esse estudo, visa-se realizar uma avaliação do desempenho da matriz de ácido acético e da matriz aquosa para a análise de elementos metálicos majoritários e minoritários no MIP OES.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Após a determinação dos elementos por MIP OES nos extratos, a análise de variância (ANOVA) foi aplicada ao conjunto de dados e os fatores tempo e temperatura de extração foram avaliados. As condições de 30 min de extração a 80°C foram escolhidas com base na proximidade dos resultados com aqueles obtidos pelo método padrão.

A determinação dos elementos por MIP OES na fração F1 em ácido acético apresentou uma melhoria na sensibilidade. A Figura 1 mostra resultados semelhantes para elementos extraídos na F1 pelo procedimento com extração assistida por radiação micro-ondas (BCR modificado) e por agitação durante 16h (BCR padrão).

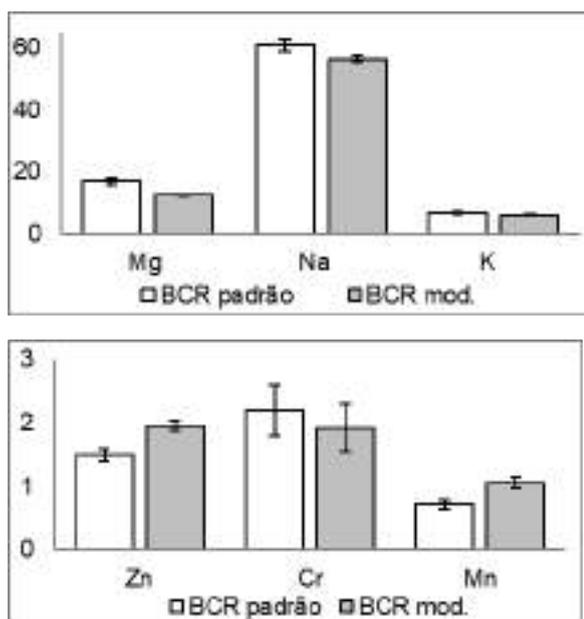


Figura 1. Concentrações (mg L⁻¹) obtidas por BCR padrão e modificado para a fração F1.

Também foi realizado um estudo comparativo no MIP OES para as matrizes de ácido acético 0,11 M e aquosa. A maioria dos elementos apresentou um aumento de sensibilidade na matriz de ácido acético, como exemplificado nas Figuras 2 a 3 para, respectivamente, Mn e Cr.

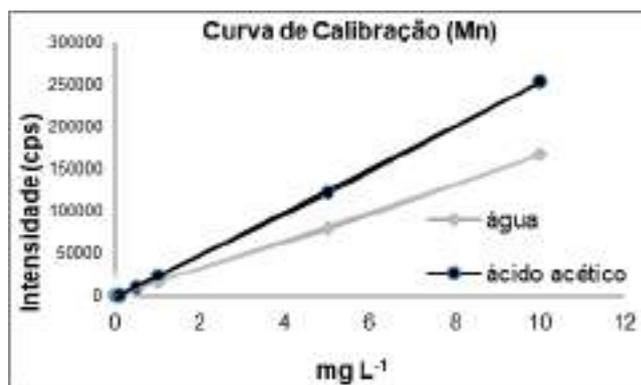


Figura 2: Curvas de calibração do Mn em água e em ácido acético 0,11 mol L⁻¹.

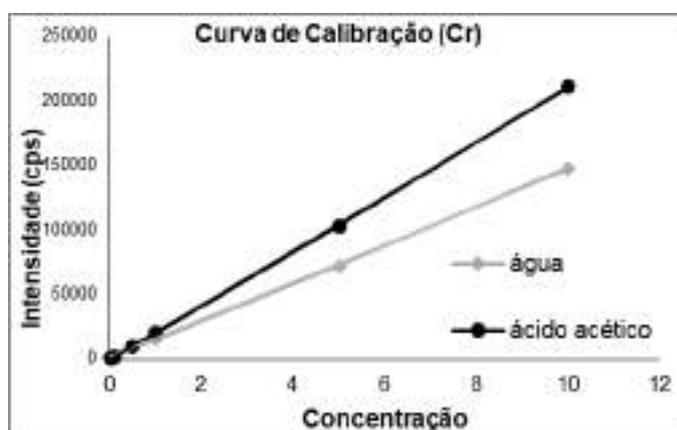


Figura 3: Curvas de calibração do Cr em água e em ácido acético 0,11 mol L⁻¹.

Por fim, a Tabela 1 apresenta os resultados para o sedimento na região portuária da Baía. A fração F1 é caracterizada por uma concentração mais elevada de Na, enquanto a fração F2 contém uma maior proporção de Fe e Al, como é esperado para as frações solúvel (F1) e de oxihidróxi de Fe e Al (F2).

RtO 3	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na
F1	20,2	2,5	51	7,7	0,8	18
F2	55	LOD	156	20	0,1	2,24
F3	6,5	LOD	1,9	1,9	LOD	2,96

Tabela 1. Concentrações (mg Kg⁻¹) no sedimento.

CONCLUSÕES:

O procedimento de extração sequencial assistido por radiação micro-ondas apresentou uma eficiência comparável ao procedimento padronizado pelo Escritório de Referência da Comunidade Europeia (BCR). A metodologia modificada do BCR se demonstrou ser uma alternativa mais verde para extração sequencial, pois, além do menor tempo de extração, há utilização de reagentes menos tóxicos ou em concentrações e volumes mais baixos. A determinação de elementos traço por MIP OES foi possível na fração F1, devido ao aumento da sensibilidade instrumental em matriz de ácido acético.



AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem o CNPq e a UFF pelo auxílio financeiro fornecido.

[1] Sutherland, R.A. BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta* 680 (2010) 10–20.

[2] European Commission, BCR Information: 2001. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, P and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure, BCR 701. EUR 19775 EN. Rue de la Loi 200, b-1049 Brussels.

[3] NASTAS, Paul; WARNER, John C.. *Green Chemistry: theory and practice*. Usa: Oxford University Press, 2000. 152 p. (Revised ed.)



Ciências da Terra e da Natureza

INVESTIGAÇÃO DE EVENTOS NEUROQUÍMICOS ATRAVÉS DO MONITORAMENTO DE AMINOÁCIDOS EM RETINA DE EMBRIÃO DE GALINHA POR ELETROFORESE CAPILAR

Marcos M. Gouvêa (PG), Gabriel Reis Duque Estrada (IC), Marcelo Cossenza (PQ), Annibal D. Pereira Netto (PQ), Flávia F. de C. Marques (PQ)

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

INTRODUÇÃO:

Diversos processos neuroquímicos envolvem a participação de aminoácidos, os quais podem atuar, por exemplo, como mediadores de sinapses excitatórias associadas ao desenvolvimento neuronal, memória, aprendizagem e sensação de dor. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e validar um método analítico a fim de determinar aminoácidos, principalmente a arginina, citrulina, aspartato e glutamato, em amostra de retina de embrião de galinha utilizando a técnica da eletroforese capilar de zona com detecção espectrofotométrica (CZE-UV/DAD). Essa foi a amostra selecionada devido ao fato de ser um tecido do sistema nervoso central (SNC) que contém diversos tipos de neurônios e células gliais com sinapses organizadas, com a expressão de todos os neurotransmissores clássicos. Assim, foi avaliado o uso dos reagentes orto-ftalaldeído (OPA) e terc-butiltiol (t-BuSH) para a derivação química dos aminoácidos a fim de produzir derivados com maior absorvidade molar. Além disso, o método de Lowry foi utilizado para normalizar a concentração de aminoácidos das amostras em função do teor de proteínas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para o desenvolvimento do método foi utilizado um sistema de Eletroforese Capilar da Agilent, modelo 7100. A Figura 1 mostra o resultado satisfatório da

avaliação dos derivatizantes OPA e t-BuSH para a citrulina.

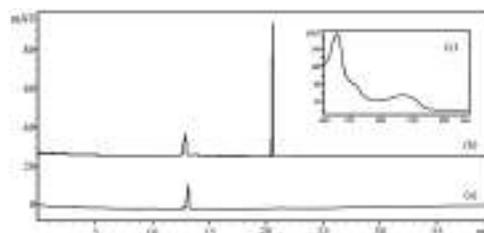


Figura 1: Eletroferogramas de: (a) branco da mistura reagente OPA 4 mmol /L e t-BuSH 5 mmol /L e (b) solução aquosa de citrulina 50 µg/mL derivada com estes reagentes com as condições: BGE composto por solução tampão borato 30 mmol /L, pH 10; T = 25°C; ddp de 30 k; capilar: 73 cm x 50 µm; tempo de injeção: 10 s; pressão hidrodinâmica: 50 mbar; $\lambda = 230$ nm. Em (c), espectro de absorção da citrulina obtido *online*.

Para prosseguir o estudo com 22 aminoácidos, estudos univariados foram feitos para otimizar a separação eletroforética dos mesmos. Os aminoácidos estudados foram: alanina, arginina, asparagina, aspartato, cisteína, citrulina, fenilalanina, glicina, glutamato, glutamina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, ornitina, prolina, serina, tirosina, treonina, triptofano e valina. Para tal, foi utilizada uma solução aquosa dos 22 aminoácidos a 10 µg/mL derivatizados com OPA 4 mmol/L e t-BuSH 5 mmol/L. As condições otimizadas para arginina, citrulina e outros 7 aminoácidos estão descritas na Tabela 1. Para a

determinação de glutamato, aspartato e tirosina, o uso do metanol na composição do BGE não foi necessário e o valor de pH otimizado foi de 12.

Tabela 1: Condições otimizadas para a determinação de arginina, citrulina, lisina, ornitina, triptofano, valina, serina, alanina e glicina, após derivação química com OPA/t-BuSH, por CZE-UV/DAD.

Parâmetro	Condição
Composição da solução amostra	Metanol : água (45:55 v/v)
Distribuição de fundo	Solução tampão fosfato 70 mmol L ⁻¹ , pH 12,6 e 30% v/v de metanol
Diferença de potencial	30 kV
Temperatura	30 °C
Pressão hidroestática	80 mbars
Tempo de injeção	30 s
Capilar	75 cm x 50 µm
Comprimento de onda	230 nm

Após a otimização do método, o mesmo foi validado considerando linearidade, LD e LQ com a relação LD = LQ/3,33 e os resultados encontram-se na Tabela 2:

Tabela 2: Resumo dos parâmetros obtidos para as curvas analíticas dos aminoácidos Arg, Lis, Orn, Cit, Trp, Val, Ser, Ala, Gli, Tir, Glu e Asp.

Aminoácido	Faixa linear (µg mL ⁻¹)	Coefficiente angular	Coefficiente linear	R ²	LD (µg mL ⁻¹)
Arginina	0,20 - 30	12,181	1,0050	0,9980	0,11
Lisina	0,20 - 30	20,090	-5,1330	0,9977	0,001
Ornitina	0,20 - 30	18,182	-1,5011	0,9981	0,001
Citrulina	0,20 - 5,0	22,582	0,5777	0,9984	0,001
Triptofano	0,20 - 5,0	24,086	1,4461	0,9982	0,001
Valina	0,20 - 2,0	32,404	1,2569	0,9981	0,001
Serina	0,20 - 2,0	36,999	-0,3272	0,9982	0,001
Alanina	0,20 - 2,0	39,931	2,4464	0,9931	0,004
Glicina	0,20 - 2,0	43,071	-1,2365	0,9971	0,001
Tirosina	0,20 - 5,0	13,016	0,1923	0,9989	0,001
Glutamato	0,20 - 5,0	6,5661	0,8388	0,9976	0,001
Aspartato	0,20 - 5,0	4,8239	1,6901	0,9921	0,004

A partir do preparo de amostras, representado na Figura 2, e do método eletroforético otimizado, foi possível aplicá-lo ao sobrenadante obtido das amostras de retina (Figura 3). Além disso, o método de Lowry foi aplicado, com diluições de soluções de albumina de soro bovino (BSA) a 500 µg/mL, para a determinação de proteínas a partir da soma dos teores de duas fontes: (1) precipitado obtido a partir da centrifugação da mistura de retina em água após os 3 ciclos de congelamento e descongelamento; e (2) precipitado

obtido a partir de uma alíquota do extrato aquoso tratada com TCA 10% m/v. Vale ressaltar que foi feita a ressolubilização dos precipitados com solução de NaOH 0,1 mol/L.



Figura 2: Esquema representativo das etapas envolvidas no preparo das amostras de retinas de embrião de galinha para a determinação de aminoácidos por eletroforese capilar e proteínas pelo método espectrofotométrico de Lowry.

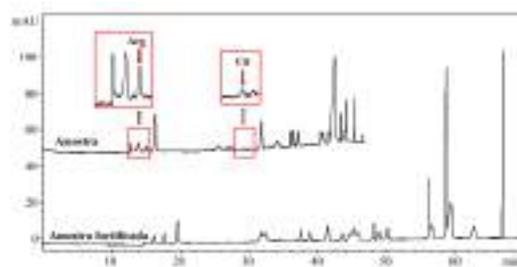


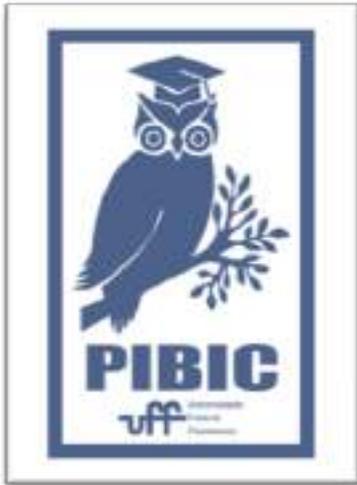
Figura 3: Eletroferogramas obtidos a partir de (a) amostra de retina e (b) amostra de retina acrescida de solução de 22 aminoácidos a 5 µg/mL.

CONCLUSÕES:

A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que foi desenvolvido um método eletroforético capaz de determinar citrulina, arginina, aspartato, glutamato e outros 8 aminoácidos (Lis, Orn, Trp, Val, Ser, Ala, Gli e Tir) em soluções contendo 22 aminoácidos. A avaliação dos reagentes OPA e t-BuSH para a derivação química foi importante para a determinação dos níveis de concentrações dos aminoácidos nas amostras de retina de embrião de galinha, gerando resultados satisfatórios e importantes.

AGRADECIMENTOS:

PIBIC-CNPq-UFF
FAPERJ (E-26/202.707/2018)





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

INTERAÇÕES INTERMOLECULARES EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO LIGANTES POLIDENTADOS: UM MAPEAMENTO POR SUPERFÍCIES DE HIRSHFELD.

Brunno P. Freitas, Esther S. Areas e Guilherme P. Guedes
Departamento de Química Inorgânica/Instituto de Química/Laboratório L3M

INTRODUÇÃO:

A combinação de ligantes orgânicos funcionalizados, como derivados de piridinas, bases de Schiff e oxazolidinas, com cátions de metais de transição pode levar à obtenção de materiais multifuncionais visto que os cátions metálicos podem inserir propriedades ao sistema que em conjunto com àquelas dos ligantes, conferem aos compostos de coordenação aplicabilidade em diversas áreas como a fotoquímica, farmacológica e o como novos materiais.¹⁻⁴ A arquitetura molecular desempenha um importante papel sobre as propriedades do composto de coordenação.⁵ A presença de grupos como hidroxilas, aminas, halogênios e anéis aromáticos levam à interações do tipo $\pi \cdots \pi$, $O \cdots C$, $O \cdots Cl$, $N \cdots F$ e etc, que são capazes de controlar a arquitetura dos sistemas, através do direcionamento de interações intra- e intermoleculares.² Dessa forma, a compreensão de como se dá a organização das moléculas em uma estrutura cristalina, assim como estas interagem entre si estabelecendo o empacotamento cristalino é essencial para a química de materiais e engenharia de cristais.⁶ O entendimento de quais interações prevalecem entre duas moléculas e quais átomos são responsáveis por essas pode orientar a síntese de compostos

derivados que mantenham a mesma atividade, mas se apresentem de maneira mais organizada em fase sólida, sendo capazes de modelar propriedades diretamente dependentes da disposição de seus átomos.¹⁰ Para este fim, a chamada Superfície de Hirshfeld é uma ferramenta capaz, a partir de informações estruturais obtidas experimentalmente, de definir o espaço ocupado por uma molécula em um cristal, com o propósito de decompor sua densidade eletrônica do cristal em fragmentos moleculares e associar estes às interações intermoleculares estabelecidas no sólido.⁷ Dessa forma este trabalho se propõe a investigar, através da Superfícies de Hirshfeld, o padrão das interações intermoleculares dos compostos de coordenação previamente sintetizados pelo grupo, contendo os íons Cu^{2+} e Co^{2+} com os ligantes 2-[(piridin-2-il)oxazolidina-4,4-diil]dimetanol (**L1**), 2-(hidroximetil)-2-[(piridin-2-ilmetileno)amino]propano-1,3-diol (**L2**), 2-metil-2-[(piridin-2-ilmetileno)amino]propano-1-ol (**L3**) e etil-2-piridina-carboxilato (**L4**).

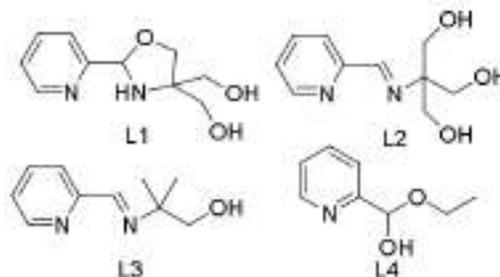


Figura 1: Representação das estruturas moleculares dos ligantes **L1-L4**.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A partir da resolução das estruturas cristalinas dos complexos por difração de raios X, observou-se que o ligante nos complexos **1-3** se trata de um derivado de oxazolidina (**L1**). Para os complexos **4 e 5** os ligantes são bases de Schiff ligadas a um anel piridínico na posição 2: o complexo **4** apresenta o ligante **L2**, enquanto o complexo **5** apresenta o ligante **L3**. Já no complexo **6** o ligante trata-se de um anel piridínico funcionalizado com a função hemiacetal (**L4**).

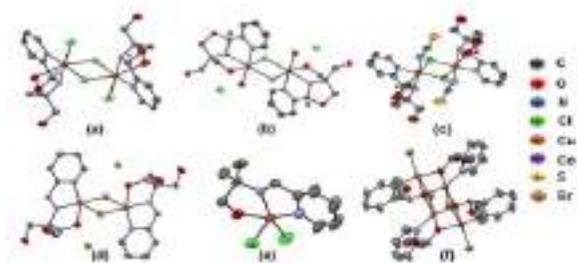


Figura 2: Representação das estruturas moleculares de **1 (a)**, **2 (b)**, **3 (c)**, **4 (d)**, **5 (e)**, **6 (f)**.

As contribuições individuais de cada contato para a superfície de Hirshfeld quando analisadas de maneira comparativa entre todos os compostos de interesse, podem ser utilizadas para inferir alguns padrões interativos. Interações estabelecidas entre átomos de hidrogênio são expressivas em todos os compostos, sendo as principais responsáveis pela estabilização do retículo cristalino nos seis complexos. Interações aromáticas, associadas ao empilhamento de sistemas π , estão presentes apenas nos complexos **1, 5 e 6**. O complexo **3** em comparação aos demais apresenta uma maior expressão dos contatos

do tipo $C\cdots H$ na estabilização de seu retículo cristalino, associado a interações de Van der Waals. Além disso, no complexo **3**, o ânion que se coordena aos centros metálicos nas posições axiais é o NCS^- , enquanto para **1, 5 e 6** são os íons Cl^- e Br^- . Dessa forma, nos complexos **1, 5 e 6** os contatos $C\cdots H$ são mais expressivos, pois os íons Cl^- e Br^- nas posições axiais do centro metálico interagem com os átomos de hidrogênios da molécula vizinho, enquanto no complexo **3**, o átomo de enxofre do íon NCS^- faz este papel. Logo, observa-se para ambos os complexos, que o ânion que se encontra nas posições axiais possui grande relevância na estabilização do retículo cristalino dos seis sistemas estudados. As interações do tipo ligação de hidrogênio, principalmente os contatos do tipo $O\cdots H$ e $N\cdots H$, são relevantes, estando presentes em todos os complexos, e contribuem tanto para a estabilização do sistema quanto para a ordenação deles na rede cristalina. No entanto, para os seis complexos, nota-se que as interações estabelecidas com átomos de nitrogênio e oxigênio são menos expressivas que aquelas estabelecidas com átomos mais volumosos, como cloro, bromo ou enxofre.

CONCLUSÕES:

A partir da análise das superfícies de Hirshfeld geradas para os seis complexos, foi possível notar a relevância dos contatos $H\cdots H$, $Cl\cdots H$, $Br\cdots H$, $O\cdots H$ e $C\cdots H$ como as interações que mais contribuem para estabilização da molécula no cristal. A partir desta análise, cria-se uma compreensão de quais contatos são mais relevantes e podem ser explorados para

obtenção e estabilização de novos sistemas. Portanto, entende-se que existindo a necessidade de estabilizar a estrutura sólida de determinado composto de interesse, pode-se sintetizar um derivado com propriedades similares, porém contendo, em sua estrutura, substituintes capazes de promover interações estabilizadoras, como aquelas de empilhamento ou ligações de hidrogênio, que sejam estabelecidas entre as moléculas na fase sólida.

AGRADECIMENTOS:

Às agências FAPERJ, CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro, aos Laboratório Multiusuário de Espectroscopia da UFF (LAME – UFF) e de Difração de Raios X da UFF (LDRX – UFF) pela utilização de suas instalações.

¹ Areas, E. S., *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 529, **2022**, 120664

² Guedes, G. P., *et al.*, *Quím. Nova*, 33, **2010**, 1756.

³ Bikas, R., *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 478, **2018**, 77.

⁴ Escobar, L. B. L., *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 326.

⁵ Zhao, X., *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 4, 2328.

⁶ Desiraju, G. R., Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press, Oxford, **1999**.

⁷ Spackman, M. A., Jayatilaka, D. *CrystEngComm*, 11, **2009**, 19.





Grande área do conhecimento: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

**TÍTULO DO PROJETO: CAVIDADE BOW-TIE NÃO PLANAR
PARA PRODUÇÃO DE FEIXES COM MOMENTO ANGULAR
ORBITAL**

Autores: PROF. CARLOS EDUARDO RODRIGUES DE SOUZA

**Departamento/Unidade/Laboratório: FÍSICA/INST. DE
FÍSICA/LABORATÓRIO DE ÓPTICA QUÂNTICA**

INTRODUÇÃO:

Uma das principais dificuldades em se produzir feixes lasers gêmeos com momento angular orbital (MAO) se deve ao efeito do astigmatismo pertinente à birrefringência de cristais não lineares nos Osciladores Paramétricos Ópticos (OPOs). Com o propósito de produzirmos uma fonte feixes gêmeos, com vistas em aplicações quânticas de criptografia, metrologia e computação, este projeto de Iniciação Científica se propõe modelar e descrever as condições de ressonância de uma *cavidade óptica tipo bow-tie não planar*, a qual possui uma geometria propensa para propagação de feixes lasers astigmáticos. A ideia central deste estudo é a utilização do astigmatismo da cavidade óptica para compensação do astigmatismo inerente dos cristais não lineares e a produção versátil de feixes gêmeos com MAO em OPOs. Especificamente neste projeto propomos a modelagem analítica e computacional do astigmatismo de um feixe laser em uma cavidade óptica bow-tie que encontra-se em desenvolvimento no Laboratório de Óptica Quântica da UFF. A estudante que desenvolveu o projeto assumiu o trabalho no meio do processo, tendo em vista que o estudante original assumiu outro projeto. Isso implicou

num redirecionamento das atividades de forma retomarmos uma etapa anterior e mais básica, voltada no aprofundamento de cavidades lineares, todavia de grande importância para a montagem da cavidade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foi desenvolvido o levantamento bibliográfico para a obtenção da equação clássica dos lasers, mais precisamente a equação do campo elétrico:

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ -i[kz - \eta(z)] - r^2 \left(\frac{1}{\omega^2(z)} + \frac{ik}{2R(z)} \right) \right\}$$

com ω_0 sendo a frequência da luz laser, k o número de onda, $\omega(z)$ a largura do feixe, $\eta(z)$ a fase de Gouy e $R(z)$ o raio de curvatura [1].

Com isso, obteve-se a expressão da respectiva intensidade no plano transversal à direção de propagação

$$I(r, z) = I_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right\}.$$

Tudo isso foi feito a partir do formalismo das equações de Maxwell.

Na sequência, estudou-se e obteve-se o formalismo matricial (Matriz ABCD) para a descrição da evolução das propriedades do feixe laser através de elementos ópticos como lentes e espelhos,

$$q_{i+1} = \frac{Aq_i + B}{Cq_i + D},$$

Onde A, B C e D são os elementos de matrizes que descrevem a evolução da luz entre dois planos transversos comumente intitulados i e i+1. q é o chamado parâmetro complexo do laser. Esse resultado foi aplicado computacionalmente no software Mathematica para uma cavidade linear composta de dois espelhos conforme a Figura 1.

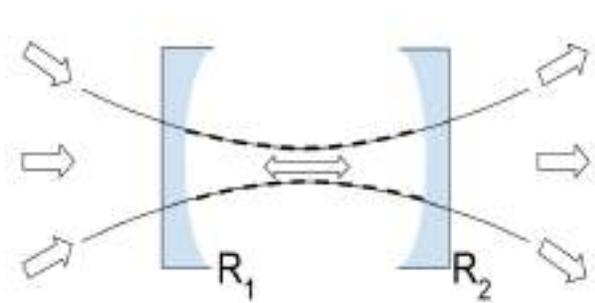


Figura 1 -Esquema experimental de uma cavidade linear

Isso permitiu a obtenção da previsão teórica da região de funcionamento da cavidade e da cintura do feixe dentro da mesma.

De posse destes resultados, a estudante acompanhou a montagem de uma cavidade óptica obtendo resultados do perfil de intensidade do laser com uma câmera CCD, conforme a Figura 2.



Figura 2 - Perfil de intensidade de um laser transmitido por uma cavidade óptica.

Esse resultado foi previamente processado no programa ImageJ, de forma se tentar obter os parâmetros básicos do laser tais como largura e divergência. A Figura 3 abaixo mostra uma prévia desta análise, isto é gráfico de intensidade da luz em função da posição horizontal, ao longo de uma reta (amarela) que corta a Figura 2.

Figura 3 -Distribuição de intensidade do laser transmitido por uma cavidade óptica. À esquerda, um gráfico que mostra a intensidade da luz ao longo da reta amarela, na direção horizontal, conforme a figura da direita.



CONCLUSÕES:

Neste projeto, foi desenvolvido um estudo teórico e experimental sobre cavidades

ópticas. Obteve-se um levantamento bibliográfico e dados de uma cavidade experimental. Os resultados experimentais aqui apresentados estão de acordo com as previsões teóricas, mas carecem de uma análise mais detalhada que já se encontra em andamento. Vale destacar que foi um projeto desenvolvido no meio da pandemia do Coronavírus, tendo sido portanto afetado com a dificuldade de encontros presenciais para as discussões teóricas e para a utilização do Laboratório.

BIBLIOGRAFIA BÁSICA

1. YARIV, Amnom. **Quantum Electronics**. 3 ed. John Wiley & Sons, 1989

AGRADECIMENTOS:

Os autores deste trabalho agradecem a UFF pela infraestrutura e pelo apoio financeiro da bolsa Pibic além do CNPq e da Faperj que disponibilizaram recursos para a montagem do Laboratório de Óptica Quântica.





Geociências

GERAÇÃO DE PSEUDO-POÇOS USANDO ESTATÍSTICA E CONHECIMENTOS GEOLÓGICOS

Yuri Francisco de Vasconcellos Ferreira Alves

Departamento de Geologia e Geofísica (GGO)/UFF

INTRODUÇÃO:

A Bacia de Campos é uma bacia de margem divergente que está relacionada a um contexto geotectônico extensional, estabelecido em razão da separação entre as placas tectônicas da América do Sul e da África. A partir do Eoceno, ocorreu um significativo aumento no aporte sedimentar, responsável por recorrentes rebaixamentos do nível do mar, causando progradação dos ambientes deposicionais proximais para o interior da bacia.

O objetivo deste trabalho é simular diferentes cenários geológicos para o reservatório analisado, utilizando os dados de dois poços perfurados nesta região: o poço 6-BRSA-497-ESS, localizado no Novo Campo de Jubarte e o poço 1-BRSA-171-ESS, localizado no Campo de Argonauta. Em ambos houve o registro das formações Ubatuba e Carapebus. Uma maneira de realizar esta tarefa é usando simulações estatísticas como a Simulação de Monte Carlo, alterando os valores para as propriedades de volume de argila e porosidade. Assim, é possível compreender diferentes cenários, considerando que as propriedades das rochas devem ser correlacionadas no espaço e entre outras propriedades.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A metodologia proposta para alcançar o objetivo estabelecido foi dividida em seis etapas: 1) Leitura e controle de qualidade dos dados; 2) Cálculo do volume de argila; 3) Cálculo da porosidade efetiva; 4) Simulações de Monte Carlo; 5) Ajuste do modelo de física de rochas; 6) Geração de traços sísmicos sintéticos.

A leitura dos dados de poço, contidos em dois arquivos LAS, foi feita no python, apenas para a faixa de profundidade referente ao alvo do estudo, e foram carregados os perfis de Profundidade, Cáliper, Raios Gama (GR), Densidade (RHOB) e Porosidade Neutrônica (NPHI). O controle de qualidade dos dados foi feito a partir da análise do perfil cáliper e da verificação da presença de dados espúrios, que não foram encontrados.

As simulações com variáveis correlacionadas podem ser realizadas separadamente dentro de cada fácies para unir as ideias de não misturar camadas muito diferentes e simular ao mesmo tempo duas propriedades que possuem alguma relação.

Os resultados das simulações realizadas considerando a porosidade efetiva e o volume de argila correlacionáveis são ilustrados nas imagens 1 e 2. Nos perfis

gerados, conforme os valores de porosidade aumentam os valores de volume de argila diminuem, e vice-versa, o que é coerente do ponto de vista geológico.

Imagem 1: MCS com variáveis correlacionadas por fácies para a porosidade efetiva e volume de argila para o poço 1-BRSA-171-ESS.

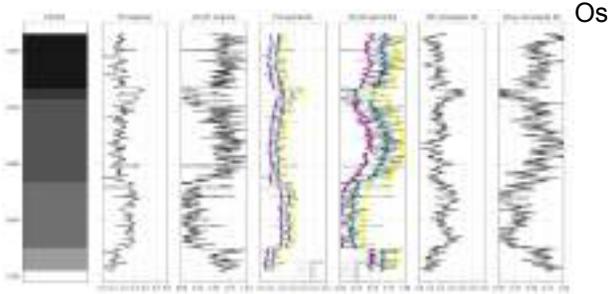
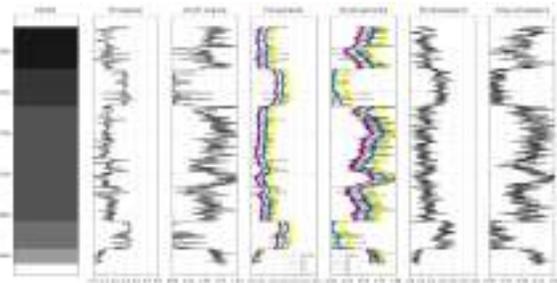
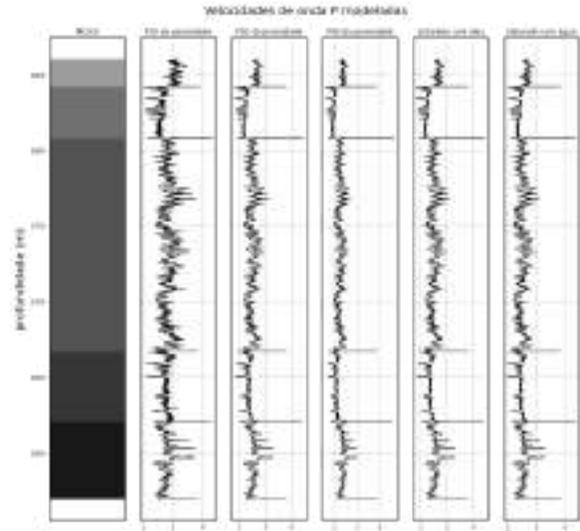


Imagem 2: MCS com variáveis correlacionadas por fácies para a porosidade efetiva e volume de argila para o poço 6-BRSA-497-ESS.



Os perfis de velocidade de onda P (imagem 3) foram calculados a partir do modelo soft-sand, utilizando os percentis dos perfis de porosidade obtidos através das simulações de Monte Carlo com variáveis correlacionadas por fácies, e alterando o fluido presente nos reservatórios. Os perfis com diferentes fluidos não apresentam grandes diferenças. Já entre os perfis que variam o percentil da porosidade utilizado, o nível de ruído parece ser mais expressivo no P10 e diminui gradativamente conforme a porosidade aumenta (no P90).

Imagem 3: Perfis de calculados utilizando o modelo soft-sand



Na escala sísmica, as variações observadas nos perfis não são tão perceptíveis (imagem 4). A diferença mais marcante ocorre onde o perfil considera os reservatórios saturados com água, gerando menores amplitudes ao entrar nos reservatórios do que no saturado com óleo.

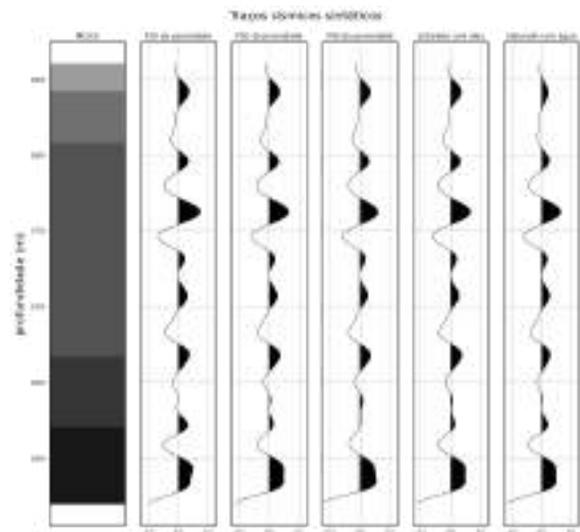


Imagem 4: Traços sísmicos sintéticos gerados simulando diferentes cenários geológicos para os reservatórios analisados

CONCLUSÕES:

A partir das simulações é possível observar que quanto mais informações à priori são adicionadas sobre os dados analisados, melhor é o resultado das simulações. A correlação entre as propriedades de porosidade efetiva e volume de argila pôde ser bem representada nos pseudo-perfis gerados.

Os contrastes entre as camadas são mais nítidos quando a informação sobre as fácies é adicionada previamente. Além disso, detalhando ainda mais e dividindo os perfis por litologias, as simulações representam bem os contrastes e pequenas heterogeneidades causadas por camadas finas. Também foi possível observar que as metodologias propostas se mostraram consistentes nos poços 1-BRSA-171-ESS e 6-BRSA-497-ESS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVSETH, Per; MUKERJI, Tapan; MAVKO, Gary. **Quantitative Seismic Interpretation: Applying Rock Physics Tools to Reduce Interpretation Risk**. New York: Cambridge, 2005. 408p.

DVORKIN, Jack; GUTIERREZ, A. Mario; GRANA, Dario. **Seismic reflections of rock properties**. New York: Cambridge University Press, c2014. 352p

ELLIS, Darwin V.; SINGER, Julian M. **Well Logging for Earth Scientists**. 2. ed. Holanda: Springer, 2008.

FERNANDES, Fábio Júnior Damasceno; JESUS, Igor Lima de; LUPINACCI, Wagner Moreira. Influence of clay volume estimation on net-pay in well 6-BRSA-497-ESS, New Jubarte

Field, Campos Basin. In: International Congress of the Brazilian Geophysical Society, 17. , 2021, Rio de Janeiro. Artigo, Rio de Janeiro: SBGf, 2021. p. 1-5.



CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

O PAPEL DO OCEANO ATLÂNTICO SUL AO LONGO DE ERAS GEOLÓGICAS

**AUTORES: LUCIANA FONSECA MARINHO VIDAL (IC), FRANCISCO LEO PARDO DE MORAES (IC)
ORIENTADOR: ANDRÉ LUIZ BELEM**

OBSERVATÓRIO OCEANOGRÁFICO/ DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA E DO MEIO AMBIENTE - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

INTRODUÇÃO:

Nos tempos atuais, o desequilíbrio no ciclo do carbono entre os oceanos e a atmosfera é consequência da incapacidade do oceano de absorver os gases do efeito estufa com rapidez. Os oceanos atuam como regulador do clima terrestre devido sua inércia térmica, e apesar de sua variabilidade natural climática, sua maior capacidade de estocar CO₂ tem potencial para equilibrar as concentrações de CO₂ com a atmosfera em escalas geológicas. E através desse importante papel climático, o oceano se torna um repositório não apenas de energia, mas também um regulador do ciclo biogeoquímico.

A investigação realizada por esse projeto tem como foco central a circulação oceânica e seus processos físicos e biogeoquímicos na margem oeste do Oceano Atlântico Sul. O projeto foi baseado na análise de diferentes simulações do estado climático nos cenários geológicos atuais e passado, observando mudanças nos padrões de temperatura, salinidade, concentração de gases do efeito estufa na atmosfera, topografia e batimetria de acordo com cada faixa de tempo geológico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As simulações do sistema terrestre para o Cretáceo Superior de LADANT et al (2020) foram obtidas e analisadas principalmente na transição do Cenomaniano-Turoniano (~90 milhões de anos atrás). Foram apresentados modelos climáticos na transição do Cenomaniano-Turoniano (~90 milhões de anos atrás) nos estágios Cenomaniano (100,5-93,9 Ma) e Maastrichtiano (72,1-66,1 Ma) do Cretáceo no modelo do sistema terrestre CCSM4.

No projeto, foram concentrados esforços na interpretação da circulação oceânica intermediária (500-1500m) e profunda (>1500m). Embora exista uma produção contínua de águas profundas no sudoeste do Pacífico, grandes mudanças na circulação ocorreram entre o Cenomaniano e o Maastrichtiano, especialmente com a abertura do Oceano Atlântico e do Oceano Antártico. A análise de dados de temperatura potencial, (~500m de profundidade) na camada superficial (Figura 1) mostra que neste período, mesmo com um oceano Atlântico restrito, é possível diferenciar um gradiente

meridional de temperatura da ordem de $\sim 4.8^{\circ}\text{C}$.

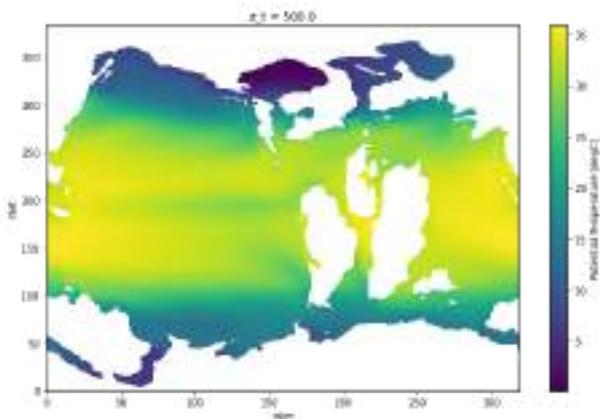


Figura 1. Modelo de LADANT et al (2020)

Foram gerados mapas, a partir dos dados de LADANT et al (2020), de temperatura potencial superficial e nível de salinidade da água (até 5m de profundidade) durante o Cenomaniano (Figura 2) e o Maastrichtiano (Figura 3).

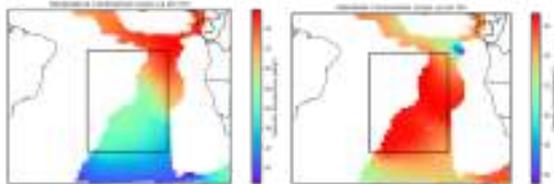


Figura 2. Modelo de temperatura e salinidade superficial no Cenomaniano.

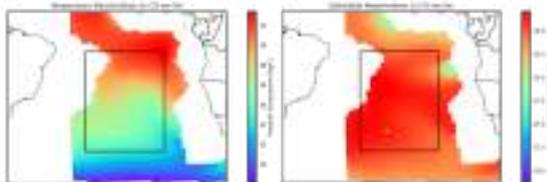


Figura 3

. Modelo de temperatura e salinidade superficial no Maastrichtiano.

Um modelo foi reproduzido em seção vertical apresentando dados de temperatura potencial superficial onde a área da seção está situada entre Brasil e África centralizado em 21°S

(Figura 4). A temperatura é mais alta na superfície e conforme o aumento da profundidade, ela diminui. De acordo com os autores, a comparação entre simulações em diferentes níveis de CO_2 durante o Cretáceo e as reconstruções de proxies de temperaturas da superfície do mar fornecem dados sobre a tendência de resfriamento do Cretáceo Superior impulsionado pela diminuição dos níveis de CO_2 .

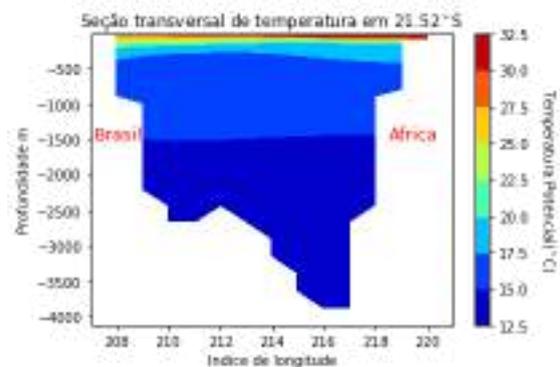
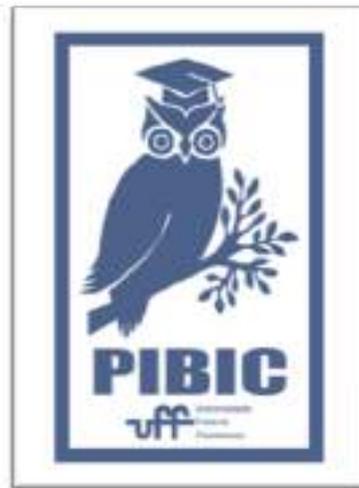


Figura 4. Plot seção transversal

CONCLUSÃO:

Através da análise dos resultados das simulações numéricas de LADANT et al (2020) demonstraram o potencial para validar o papel do oceano na variabilidade climática no período de transição entre o Cenomaniano-Turoniano, no Cretáceo Superior. Conforme os dados obtidos de temperatura e salinidade durante esse período, foi possível compreender que por conta do movimento da placa sul-americana em relação à placa africana, dividia o oceano Atlântico Equatorial em bacias estreitas que não permitiam a troca de água entre os oceanos Atlântico Central e Sul, isso gerava condições perfeitas para surgimento de depósitos de folhelhos negros, além do

aumento do acúmulo superficial de sal nestas bacias. A paleogeografia Cenomaniana mostra que o portal oceânico do Atlântico Equatorial era restrito a um canal estreito de profundidade até ~2000 m, enquanto que a paleogeografia Maastrichtiana apresentou o Atlântico totalmente aberto para trocas com águas profundas entre os oceanos Atlântico Central e Sul. A evolução do Cenomaniano-Turoniano ao Maastrichtiano resultou em uma reorganização da circulação oceânica. Essa reorganização levou às mudanças de temperatura do oceano Maastrichtiano em relação ao Cenomaniano-Turoniano. E essas mudanças refletem na temperatura oceânica global que temos atualmente. Por isso, compreender essas mudanças é fundamental para prever cenários futuros de variações do clima.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

Ladant, J. B., Poulsen, C. J., Fluteau, F., Tabor, C. R., MacLeod, K. G., Martin, E. E., ... & Rostami, M. A. (2020). Paleogeographic controls on the evolution of Late Cretaceous ocean circulation. *Climate of the Past*, 16(3), 973-1006

Adkins, J. F. (2013). The role of deep ocean circulation in setting glacial climates. *Paleoceanography*, 28(3):539–561. <https://doi.org/10.1002/palo.20046>

AGRADECIMENTOS:

Agradeço a Deus, a minha família, a PIBIC/UFF, aos que me apoiaram e ao orientador André por todo ensinamento.



Grande área do conhecimento: Ciências exatas e da terra.

Título do Projeto: SÍNTESE E PROSPECÇÃO DA ATIVIDADE ANTITUMORAL DE UMA NOVA SÉRIE DE DERIVADOS DE 1H-INDOL-4,7-DIONAS

Autores: Kaio Reinaldo Lucio, Maria Tereza Miranda Martins, Talita Odriane Custodio Leite e Anna Claudia Cunha.

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Química Orgânica/ Instituto de Química – UFF/ Laboratório

de Compostos Bioativos (LaCBio).

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA:

A diversidade estrutural de inúmeras quinonas de origem sintética ou isoladas de fontes naturais, associada a sua importância biológica¹, tem despertado interesse do nosso grupo de pesquisa a propor modificações estruturais com vistas à formação de análogos de quinonas potentes e menos efeitos tóxicos relacionados. Para esta finalidade, temos o conhecimento de que a fusão de um anel nitrogenado ao núcleo quinonoídico diminui a formação de semiquinonas e espécies reativas de oxigênio, as quais determinam os efeitos citotóxicos e cardiotoxicos de derivados de quinonas^{2,3}.

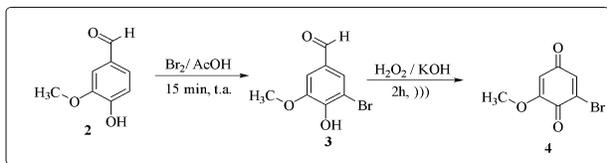
OBJETIVO:

Síntese e caracterização de uma série de 1H-indol-4,7-dionas **1a-g** (Esquema 3), contendo diferentes grupamentos aromáticos e não aromáticos

ligados na posição N-1 do anel pirrólico, e prospecção de avaliar seus efeitos citotóxicos contra diferentes linhagens de células tumorais humana.

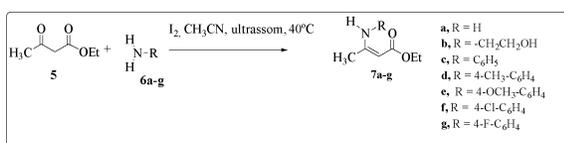
RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A reação de bromação da vanilina (**2**)⁵ com bromo molecular à temperatura ambiente levou à formação do 3-bromo-4-hidroxi-5-metoxibenzaldeído (**3**). Esta substância apresentou-se como um sólido de cor branca de ponto de fusão na faixa entre 212 – 214 °C (lit.⁶ = 210 – 212 °C). O rendimento da reação foi 95 %. A reação de Dakin da bromovanilina **3** com peróxido de hidrogênio em meio básico forneceu a 2-bromo-6-metoxi-1,4-benzoquinona (**4**), um sólido de coloração alaranjada de ponto de fusão na faixa entre 165 – 168 °C (lit.⁶ = 160 – 162 °C). O rendimento da reação foi de 65 %.



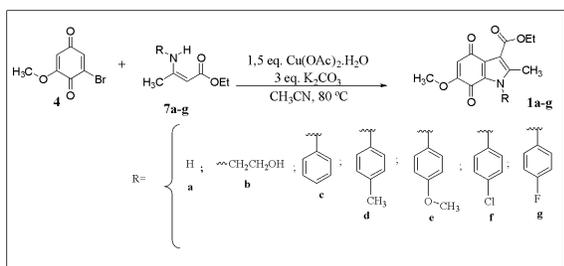
Esquema 1: Preparação da 2-bromo-6-metoxi-1,4-benzoquinona (4).

A adição nucleofílica ao composto β-dicarbonílico **5** com amônia **6a**, 2-aminoetanol (**6b**) e aminas aromáticas **6c-g** (Esquema 2)⁷ produziu as substâncias correspondentes **7a-g** com rendimentos entre 48 e 80%.



Esquema 2: Síntese das enaminonas **6a-g**.

A reação de adição de Michael da bromoquinona (**4**) com diferentes β-enaminonas catalisada por sal de cobre levou à obtenção das 1*H*-indol-4,7-dionas com rendimentos que variaram entre 31 a 75% (Esquema 3).



Esquema 3: Preparação das 1*H*-indol-4,7-dionas **1a-g**.

CONCLUSÃO:

A reação de bromação da vanilina (**2**) com bromo molecular foi eficiente, obtendo-se a bromovanilina (**3**) com bom rendimento³. A

reação de oxidação de Dakin de **3** com peróxido de hidrogênio em meio básico permitiu que a 2-bromo-6-metoxi-1,4-benzoquinona (**4**) fosse sintetizada com rendimento de 65%⁵. A reação de adição nucleofílica de aminas à carbonila de composto dicarbonilado contendo metileno ativo **5** forneceu os derivados de β-enaminonas **7a-g** com rendimentos de moderado a bons. Por fim, as 1*H*-indol-4,7-dionas **1a-g** foram preparadas com rendimentos que variaram entre 31 a 83%, a partir da reação das β-enaminonas correspondentes **7a-g** com bromoquinona **4** catalisada por sal de cobre. Os compostos alvo **1a-g** tiveram suas estruturas elucidadas pelos métodos espectroscópicos na Região do Infravermelho (IV) e de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H).

AGRADECIMENTOS:

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

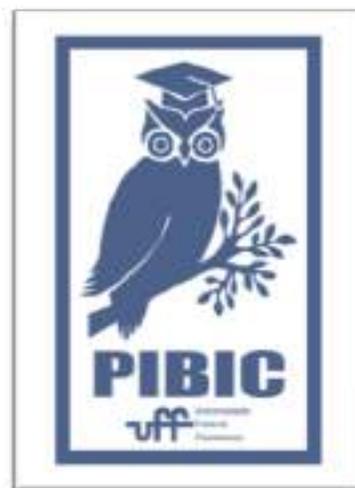
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- Martins, M. T.; Dias, F. R. F.; Moraes, R. S. M.; Silva, M. F. V.; Lucio, K.; D'Oliveira, K. G.; Nascimento, P. A.; Silva, André S. S.; Ferreira, V. F.; Cunha, A. C. *Chem. Rec.* 2022, 22(3), e202100251;
- da Silva, W. A.; da Silva, L.C.R. P.; Campos, V. R.; de Souza, M.C.B.V.; Ferreira, V.F.; dos Santos, A. C. P.B.; Sathler, P. C.; de Almeida, G. S.; Dias, F. R. F.; Cabral, L.M.; Azeredo, R. B. V.; Cunha, A.C. *Future Med. Chem.* 2018,10(5),527;
- Dias, F. R. F.; Guerra, F.S.; Lima, F. A.; de Castro, Y. K. C.; Ferreira, V. F.; Campos, V. R.;

Fernandes, P. D.; Cunha, A. C. *J. Braz. Chem. Soc.* 2021, 32, 476;

4. Caldwell, S.; McPhail, D.B., Duthie, G.G; Hartley, R.C. *Can. J. Chem.* 2012, 90, 23;

5. Yaremenko, I.A.; Vil', V.A.; Demchuk, D.V.; Terent'ev, A.V. *J. Org. Chem.* 2016, 12, 1647.





CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA
MODELAGEM DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS
HUGO CARDELLE ANTUNES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA / INSTITUTO DE FÍSICA UFF

INTRODUÇÃO:

Neste projeto é apresentado sobre dois modelos de crescimentos de superfícies: Deposição Aleatória (DA) e Deposição Balística (DB). Onde o objetivo principal é obter o desvio padrão das alturas das colunas do substrato, chamado de rugosidade, e para cada tipo de deposição teremos comportamentos diferentes no crescimento de superfícies, e através da rugosidade é que veremos isso.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram realizados programas em linguagem c de programação para simular os modelos de crescimentos, e utilizando fórmulas, principalmente a altura média dos sítios da superfície, sendo definida por,

$$\bar{h}(t) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i, t),$$

e o desvio padrão das alturas, também chamado de rugosidade,

$$W(L, t) = \left\langle \left[\frac{1}{L} \sum (h_i - \bar{h})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\rangle$$

Os resultados não foram bem como o esperado no modelo de deposição balística, pois o programa não foi feito corretamente,

fazendo com que houvesse um crescimento contínuo na rugosidade ao longo do tempo ao em vez de diminuir após um ponto, porém durante o projeto foi explicado como era para ser os dados corretos. Apesar disso o programa do modelo de deposição aleatória apresentou bons resultados, sendo esperando um coeficiente angular da reta algo próximo de 0,5, e o obtido no projeto foi de 0,49.

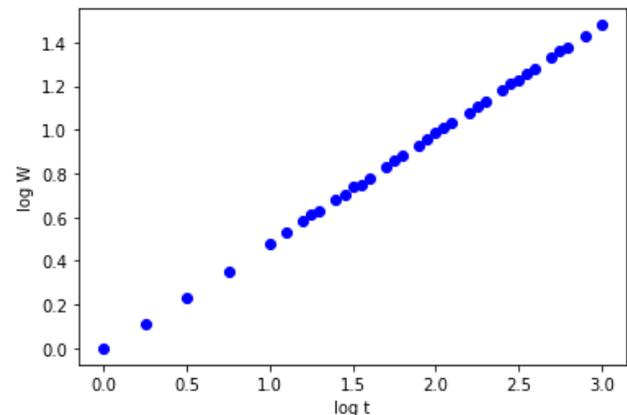


Gráfico 1: Representação gráfica da simulação de deposição aleatória, no estilo log W vs log t com substrato $L = 16$, de tempos t de 0 até 1000.

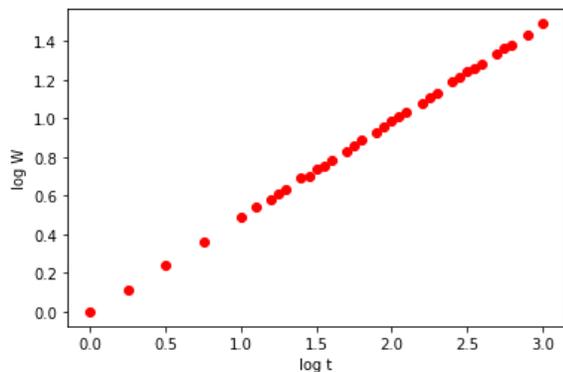


Gráfico 2: Representação gráfica da simulação de deposição aleatória, no estilo $\log W$ vs $\log t$ com substrato $L = 32$ e com tempos t de 0 até 1000.

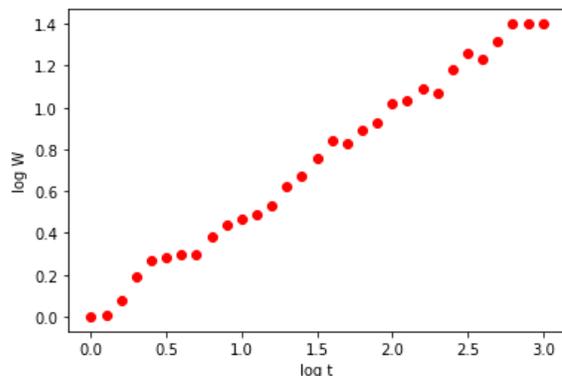


Gráfico 4: Representação gráfica dos dados experimentais obtidos da simulação de deposição balística, no estilo $\log W$ vs $\log t$ e com substrato de tamanho $L = 32$, e tempos t de 0 até 1000.

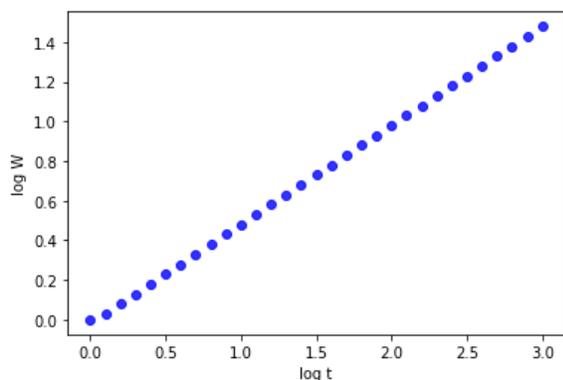


Gráfico 3: Representação gráfica dos pontos experimentais obtidos pelo programa do modelo de deposição balística, no estilo $\log W$ vs $\log t$ e com substrato tamanho $L = 16$, e tempos t de 0 até 1000.

CONCLUSÕES:

Apesar de o programa do modelo de deposição balística não ter funcionado corretamente, o modelo de deposição aleatória constatou bons dados.





Ciências Exatas e da Terra

RECONHECIMENTO DE ATIVIDADE E DE INTENSIDADE DE MOVIMENTOS USANDO DADOS DE ACCELERÔMETRO

Bruno de Oliveira Macedo¹, Luciano Bertini², Alessandro Copetti¹

¹ Departamento de Computação/UFF Rio das Ostras

² Instituto de Engenharia de Sistemas e Tecnologia da Informação/Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

INTRODUÇÃO:

Os avanços tecnológicos recentes tornaram dispositivos sensores mais acessíveis, avançando conceitos de computação pervasiva e computação vestível. Com isso, agora é possível projetar novos mecanismos para monitoramento remoto do paciente, e para aperfeiçoar a análise dos dados e a acurácia dos sistemas. No monitoramento de saúde, um requisito essencial é o reconhecimento de atividades, que pode ser feito com uso de sensores acelerômetros.

Um aspecto que pouco tem sido endereçado nos trabalhos que envolvem o reconhecimento de atividades é o reconhecimento do nível de intensidade da atividade, relacionado ao esforço que a atividade demanda. No presente trabalho, é enfatizado a necessidade de considerar a intensidade dos movimentos que são executados durante uma atividade. O acoplamento da atividade com a intensidade, o qual seguimos a nomenclatura Atividade-Intensidade, conforme proposta em Gomes et al. (2021), traz a possibilidade de melhor representar o conhecimento dos profissionais de saúde na forma de sistemas de decisão compostos por regras de especialistas.

O problema de considerar diferentes intensidades é agravado pelo mesmo comportamento ser executado de forma distinta por pessoas diferentes. Um bom modelo consegue generalizar para que novos usuários que não fizeram parte do treinamento obtenham também alta acurácia de reconhecimento de atividades. Por isso, é fundamental avaliar como o modelo reage com a variabilidade inter-sujeitos e mesmo com a diversidade com que um sujeito realiza a mesma ação (denominada variabilidade intra-sujeito) (Ferrari et al., 2022).

O trabalho de Gomes et al. (2021) investigou o impacto da discriminação da intensidade no reconhecimento de atividades distintas e fez um experimento com 8 participantes com um celular posicionado em uma pochete. Já neste trabalho participaram 11 pessoas, usando um celular no bolso, e foi avaliado o impacto do problema da variabilidade inter-sujeitos na acurácia do modelo de classificação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O experimento desenvolvido foi composto de três atividades humanas: deitar, sentar e andar. Enquanto as duas primeiras atividades são posturas, andar é um atividade que pressupõe

movimento contínuo. O objetivo foi analisar a habilidade de generalização do modelo de classificação. Sabendo que aplicativos geralmente vêm com modelos treinados a partir de dados de participantes que certamente não contemplam a diversidade da população. Isso leva a uma acurácia baixa em indivíduos não contemplados no treinamento. Esse problema é agravado quando é considerada a intensidade (leve, moderada e vigorosa).

A Imagem 1 mostra a acurácia média de 3 modelos diferentes com intervalo de confiança de 95%. Para cada um dos 11 participantes, 3 modelos foram treinados e avaliados de formas diferentes. Para facilitar a explicação chamaremos o participante em foco de pivot para cada experimento.

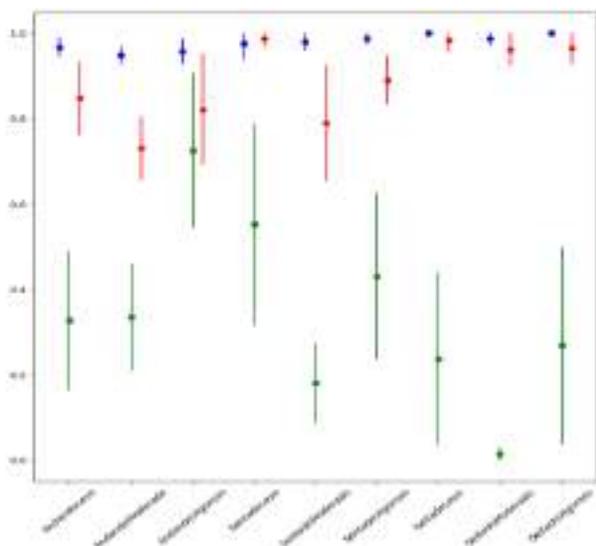


Imagem 1: Média de acurácia para 3 modelos distintos em cada Atividade-Intensidade. a) Modelo treinado e testado com dados do mesmo participante; b) Modelo treinado com dados de todos os participantes exceto pivot; c) Modelo treinado com dados de todos os participantes acrescidos de 20% de dados do pivot.

O primeiro modelo (azul) foi treinado com 75% dos dados do pivot e testado nos 25% restantes. A acurácia foi alta, acima de 95%, pois não houve desafio de generalização.

O segundo modelo (verde), foi treinado com dados de todos os participantes exceto o pivot, e testado em todos os dados do pivot. Esse teste é chamado de *Leave One Subject Out* (LOSO). Verificou-se que a acurácia foi muito inferior, isso se dá pela variabilidade inter-sujeitos, conforme também observado no trabalho de (Ferrari et al. 2020).

O terceiro modelo (vermelho), buscou uma abordagem intermediária às duas anteriores. Foi treinado com todos os dados dos participantes que não são o pivot acrescidos de 20% dos dados do pivot, e testado nos 80% restantes de dados do pivot. Com este pequeno acréscimo as acurácias melhoraram significativamente em relação ao segundo modelo.

De todas as intensidades, nota-se que a 'moderado' é a que sofre maior dificuldade de generalizar. Isso representa a dificuldade em separar as intensidades em 3 conjuntos diferentes, principalmente porque cada participante impõe (pratica) graus diferentes de intensidade em cada atividade.

CONCLUSÕES:

Este trabalho desenvolveu uma solução de reconhecimento de atividades e de postura usando dados de acelerometria de um celular. Além disso, foi avaliado o impacto do problema da variabilidade inter-sujeitos na acurácia do modelo de classificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

Ferrari, Anna, et al. Deep learning and model personalization in sensor-based human activity recognition. *Journal of Reliable Intelligent Environments*, 2022, 1-13.

Gomes, E.; Bertini, L.; Campos, W.R.; Sobral, A.P.; Mocaiber, I.; Copetti, A. Machine Learning Algorithms for Activity-Intensity Recognition Using Accelerometer Data. *Sensors* 2021, 21, 1214.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao PIBIC da PROPPI/UFF, à Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas Computacionais/UFF, à FAPERJ e à CAPES.

Ciências Exatas e da Terra



SÍNTESE DE NOVOS HETEROCICLOS CONTENDO OS SISTEMAS QUINOLÍNICO E 1,3,4-OXADIAZOL-2-TIONA COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTITUMORAL

Daniel Muniz Macedo (IC), Thatyana Rocha Alves Vasconcelos (PQ)

Departamento de Química Orgânica/Instituto de Química/
Laboratório de Desenvolvimento de Heterociclos Bioativos (HETBIO)

INTRODUÇÃO:

O câncer continua representando uma ameaça à saúde humana, sendo uma das principais causas de morte em todo o mundo.^{1,2}

Diante do quadro que envolve toda a problemática relacionada a esta enfermidade, salienta-se uma real necessidade de investimentos no campo da pesquisa que visem o desenvolvimento de novos compostos. Assim, a busca por novas substâncias capazes de apresentar maior eficácia, menores efeitos indesejados, menor tempo de tratamento e custo reduzido se constitui no principal objetivo almejado no campo da interface que envolve o planejamento de uma nova substância e a avaliação de sua atividade biológica, visando à obtenção de um candidato a fármaco.

Uma das abordagens para a obtenção de novos candidatos a fármacos é a síntese de substâncias contendo heterociclos de reconhecida atividade farmacológica.

Os heterociclos compõem uma importante classe de substâncias que desperta grande interesse sintético devido à sua ocorrência em produtos naturais e na composição de moléculas farmacologicamente ativas, sendo em sua maioria utilizadas como medicamentos.

Derivados quinolínicos e 1,3,4-oxadiazólicos vem atraindo atenção especial no campo da pesquisa por novos agentes antitumorais.³⁻¹⁰

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^{7,9} (**Figura 1**) e em resultados obtidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisas.⁶

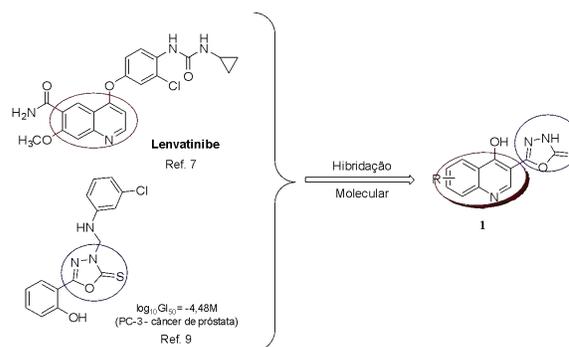
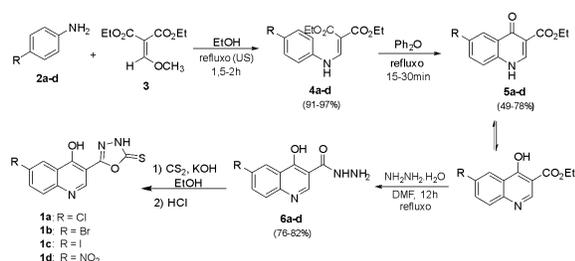


Figura 1. Planejamento estrutural dos novos heterociclos do tipo 1.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A primeira etapa consistiu na formação dos intermediários malonatos **4a-d** através de reações entre anilinas devidamente substituídas **2a-d** e o etoximetilnomalonato de dietila **3**. Os malonatos **4a-c** foram obtidos utilizando-se

aquecimento convencional em etanol sob refluxo; já para a obtenção do intermediário **4d**, contendo o grupo nitro, utilizou-se o ultrassom como fonte de energia. Em uma etapa subsequente, estes intermediários foram submetidos à reação de ciclização em meio a difenil éter, resultando na formação das 4-oxo-quinolinas **5a-d**.⁶ Posteriormente, as 4-oxo-quinolinas foram submetidas à reação com hidrazina hidratada em DMF para a formação das respectivas hidrazidas **6a-d**. As reações das hidrazidas **6a-d** com dissulfeto de carbono em meio básico, visando a formação dos heterociclos inéditos **1a-g** contendo os núcleos quinolinico e 1,3,4-oxadiazólico-2-tiona estão em andamento (**Esquema 1**).



Esquema 1: Rota sintética para obtenção dos novos heterociclos do tipo **1**.

Os intermediários **4a-d**, **5a-d** e **6a-d** foram obtidos com rendimentos satisfatórios, após purificação. As substâncias sintetizadas foram analisadas por ponto de fusão e por espectroscopia na região do infravermelho (IV), e tiveram suas estruturas confirmadas por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H).

CONCLUSÕES:

Através de uma metodologia sintética viável e reproduzível, os intermediários dos tipos **4**, **5** e **6** foram sintetizados com bons rendimentos. As

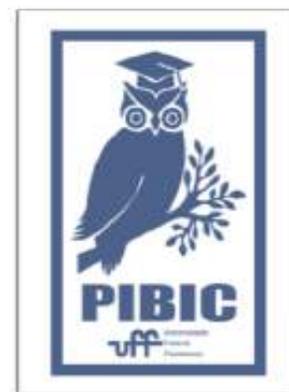
reações para a obtenção dos heterociclos **1a-d** estão em andamento.

AGRADECIMENTOS:

UFF-PROPI, CNPQ, FAPERJ, CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- World Health Organization - Cancer. Disponível em: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/> (acessado em setembro de **2022**).
- World Health Organization - Cancer Today - Cancer fact sheets. Disponível em: <https://gco.iarc.fr/today> (acessado em setembro de **2022**).
- Fachinetti, V.; Gomes, C. R. B.; Souza, M. V. N.; Vasconcelos, T. R. A. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2012**, *12*, 866-874.
- Musiol, R. *Expert Opin. Drug Discov.* **2017**, *12*, 583-597.
- Solomon, V. R.; Lee, H. *Curr. Med. Chem.* **2011**, *18*, 1488-1508.
- Reis, R. R.; Azevedo, E. C.; Souza, M. C. B. V.; Ferreira, V. F. *et al. Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 1448-1452.
- <https://www.fda.gov/drugs/informationondrugs/approveddrugs/ucm617185.htm>, acessado em setembro de **2019**.
- Boström, J.; Hogner, A.; Llinàs, A.; Wellner, E. *et al. J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 1817-1830.
- Aboraia, A. S.; Abdel-Rahman, H.



M.; Mahfouz, N. M.; El-Gendy, M. A. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1236-1246.

10- Abdel-Aziz1, M.; Metwally, K. A.; Gamal-Eldeen, A. M.; Aly, O. M.; *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* **2016**, *16*, 269-277.



Ciências Exatas e da Terra

TENDÊNCIAS DE EXTREMOS DE PRECIPITAÇÃO NA BACIA DO RIO PARAÍBA DO SUL UTILIZANDO O PRODUTO CHIRPS.

Rafaela Ferreira Ribeiro e Mônica Carneiro Alves Senna.

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 brasileira. Com isso, essa bacia se encontra em uma área de grande industrialização e população, sendo responsável ainda pelo abastecimento de alguns importantes reservatórios de água. A partir disso, avaliar sobre a tendência de precipitação na BRPS é de grande importância visto que sua principal característica é a existência de um período seco nas estações do inverno e outro chuvoso no verão. Nesse sentido, a utilização do sensoriamento remoto tem se apresentado como uma importante ferramenta para obtenção de dados e elaboração de tendências de precipitação, a exemplo do Produto CHIRPS (Climate Hazards Group InfraRed Precipitation with Stations) sendo um conjunto de dados diários de precipitação de 1981 até os dias atuais.

O objetivo do presente estudo é utilizar os dados de precipitação do CHIRPS para elaboração dos índices de extremos de precipitação para a Bacia do Rio Paraíba do Sul e caracterizar a tendência dos mesmos em um período superior a 30 anos.

Dentre os resultados obtidos foram a elaboração de mapas temáticos sobre a precipitação na BRPS a partir da sua média anual, estações do ano (verão, outono, inverno e primavera) e para cada índice de extremo 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), RX1day (Quantidade Máxima de Precipitação em 1 dia), RX5day (Quantidade Máxima de Precipitação em 5 dias Consecutivos) e SDII (Índice Simples de Intensidade diária) obtidos através da utilização do Software RCLimindex, para cada uma das 87 áreas em que a bacia foi dividida.

A partir dos dados pluviométricos obtidos entre os anos de 1981 até 2020 foram elaborados mapas de precipitação média anual da BRPS (Figura 1) que varia de 1250 mm a próximo de 2000 mm. Em seguida, o verão se apresentou como a estação mais chuvosa alcançando cerca de 9 mm/dia enquanto o inverno como a mais seca com máxima em torno de apenas 2 mm/dia. Já o outono e a primavera apresentaram valores de precipitação em torno de 4 mm/dia (Figura 2).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Por último, um mapa para cada índice de extremos de precipitação sobre a BRPS foi elaborado (Figura 3). Nesse sentido, para o CDD a bacia apresentou tendência de aumento dos dias secos consecutivos; para o CWD houve núcleos de redução dos dias úmidos consecutivos mais no centro e norte da BRPS; para o PRCPTOT houve regiões com aumento e outras com redução da precipitação total na bacia; para o R10 houve redução do número de dias com precipitação acima de 10 mm no centro e aumento no sul; no R25 a bacia não apresentou variadas tendências, no entanto, o sul teve maior 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, principalmente ao sul; para o R99p houve regiões da bacia com aumento e outras com redução dos dias extremamente úmidos, principalmente ao sul; para o RX1day na extensão geral da bacia houve aumento da precipitação em 1 dia com exceção do sul que apresentou redução; para o RX5day houve regiões da bacia com aumento e outras com redução da precipitação ao longo de 5 dias consecutivos e para o SDII não houve aumento nem redução no índice de precipitação diária na bacia.

CONCLUSÕES:

Foi possível verificar que a BRPS apresenta uma variação pluviométrica expressiva, com uma estação seca e uma chuvosa, bem definidas. Além disso, as ferramentas de sensoriamento remoto como o Produto CHIRPS apresentaram resultados satisfatórios quanto aos dados de precipitação.

Além disso, as regiões leste e norte da bacia apresentam tendências de redução da

precipitação total anual, mas aumento no número de dias muito úmidos e na ocorrência de eventos extremos, num espaço de tempo de até cinco dias. Já a região sul da bacia apresenta tendências em parte de redução e de aumento da precipitação total anual, mas redução dos dias muito e extremamente úmidos, precipitação em 1 e 5 dias consecutivos. O setor central apresenta características de uma faixa de transição ora mais úmido ora menos úmido. Esses resultados confirmam que há uma concentração da precipitação em menor tempo e com maior intensidade seguidos de períodos de secas, o que indica que a distribuição pluviométrica na região está se alterando.

Portanto, é importante que novos estudos sobre o assunto sejam propostos uma vez que a BRPS é de grande importância para a população brasileira e órgãos ambientais.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa, aprofundar meus conhecimentos e entender mais sobre a dinâmica pluviométrica da BRPS e como funcionam os softwares utilizados de uma maneira mais detalhada. A experiência foi enriquecedora para o meu desenvolvimento e crescimento profissional.

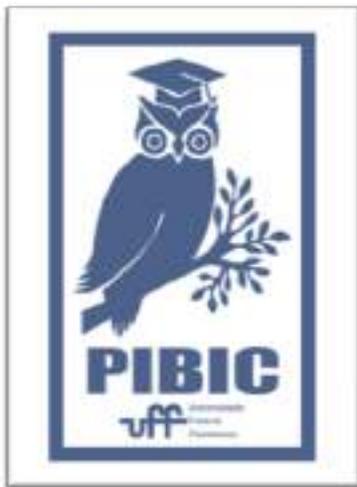
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

BRASILIENSE, C. 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.

COSTA, J. et al. Validação dos dados de precipitação estimados pelo CHIRPS para o Brasil. **Revista Brasileira de Climatologia**, v.24, 2019.

GOMES, F. et al. Estudo da variabilidade espaço-temporal e tendências de precipitação na bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. **Revista Brasileira de Climatologia**,

v.28, 2021.



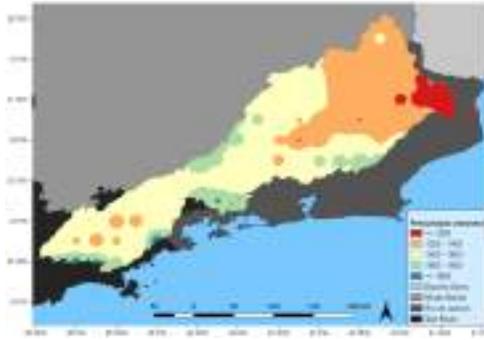
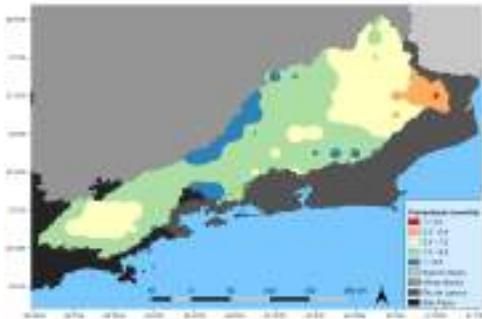


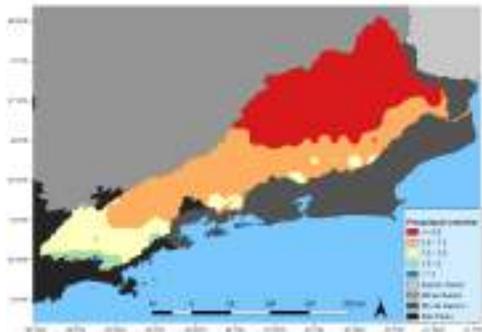
Figura 1: Mapa de precipitação média anual (mm/ano) da BRPS entre 1981 a 2020.



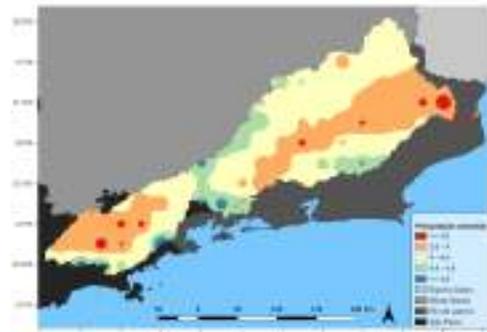
(a) verão



(b) outono



(c) inverno

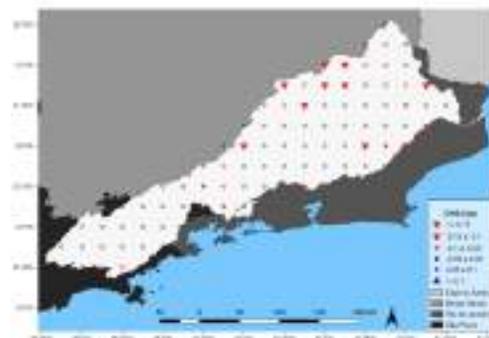


(d) primavera

Figura 2: Mapa de precipitação média (mm/dia) da BRPS no (a) verão, (b) outono, (c) inverno, e (d) primavera.



(a) CDD



(b) CWD



Ciências Exatas e da Terra

SÍNTESE DE CONJUGADOS CUMARINA-QUINOLONAS COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTITUMORAL

Jordana de Paula Alves, Thiago M. Do Vale, 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.

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, seguido da reação de *N*-alquilação para obtenção das quinolonocarboxamidas **2a-e**.

EMBED ChemDraw.Document.6.0
EMBED ChemDraw.Document.6.0

Esquema 1. Esquema sintético parcial para obtenção dos conjugados cumarino-quinolonas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

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

CONCLUSÃO:

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.





Grande área do conhecimento: Ciências exatas e da Terra

Título do Projeto: DATAÇÃO DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO DUNA GRANDE ATRAVÉS DA ANÁLISE DE FRAGMENTOS DE CARVÕES

Autores: Fabiana Monteiro de Oliveira, Kita Chaves Damasio Macario, Eduardo Queiroz Alves, Rita

Scheel-Ybert, Orangel Aguilera, Ximena Villagran, Rosa Souza

Departamento/Unidade/Laboratório: Universidade Federal Fluminense/ Instituto de Física/ Departamento de Físico-Química/ Laboratório de Radiocarbono da UFF.

INTRODUÇÃO:

Sítios arqueológicos, conhecidos como Sambaquis, cobrem quase toda a extensão da costa brasileira (~7000 km). Esses sítios foram construídos por grupos de pescadores, caçadores e coletores de moluscos que habitaram o litoral brasileiro entre aproximadamente 5 e 2 mil anos antes do presente (AP) (Gaspar 1996; Wagner et al. 2011; Wagner 2014). Desde a descoberta dos primeiros sambaquis na década de 20, a visão tradicional de que sambaquis foram construídos a partir do descarte de restos alimentares foi substituída pela atual interpretação de que esse tipo de sítio é o resultado de um acúmulo intencional de vestígios com o objetivo de alterar a paisagem local. Atualmente, existe um consenso sobre a função desses Sambaquis terem funcionado como cemitérios (Gaspar et al. 2013), e de fato existem registros de urnas

funerárias encontradas em alguma camada estratigráfica de sítios arqueológicos como esses.

Sambaquis registram a fauna e flora locais através de vestígios de carvão, ossos e conchas, por exemplo, e, apesar de culturalmente selecionados, esses materiais oferecem oportunidades de estudo em diversas áreas. Esses tipos de sítios arqueológicos são objetos de estudo extremamente multidisciplinares e possuem uma série de características que permitem seu uso em análises ambientais e arqueológicas, como estudos de variação do nível do mar e do impacto da ação humana no meio ambiente, por exemplo (e.g., Aguilera et al. 2016; Macario et al. 2014; Scheel-Ybert et al. 2009). Variações temporais e outros fenômenos relacionados com o sítio podem ser estudados através da datação por carbono 14. De modo geral, a aplicabilidade de técnicas isotópicas em áreas

multidisciplinares, combinada com a enorme disponibilidade de materiais de interesse em sambaquis, tem o potencial de responder diversas questões sobre a evolução do ambiente costeiro e a ocupação humana do litoral brasileiro durante a pré-história (Scheel-Ybert 2000; Scheel-Ybert et al. 2009).

O presente trabalho de pesquisa propõe o estudo de fragmentos de carvão encontrados no sambaqui Duna Grande, situado em Itaipu, na cidade de Niterói no estado do Rio de Janeiro. Considerando a quantidade de sítios presentes em toda costa do Brasil (da ordem de mil), o número de sambaquis estudados é muito pequeno (Gaspar et al. 2008). Assim, o estudo da cronologia do sítio Duna Grande contribui com estudos ambientais e espacial já realizados em outros sítios da costa para estudar e entender como se deu a ocupação humana ao longo da costa do Brasil e preencher lacunas da pesquisa arqueológica nessa faixa do litoral.

Fragmentos de carvão possuem grande interesse científico, e, juntamente com a cronologia, a partir da análise de radiocarbono, permite relacionar o ano às espécies de árvores, a partir de uma análise antracológica, e, assim entender possíveis mudanças ambientais.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os materiais que foram analisados neste trabalho fazem parte das coleções do Museu Nacional da UFRJ (MN/UFRJ) e do Museu de Arqueologia de Itaipu (MAI). Os carvões passaram pelo tratamento químico ABA (ácido-base-ácido), para remoção de

contaminantes e posteriormente foram convertidos em CO₂ através da combustão e por fim conversão em grafite através do método de redução por zinco. Os grafites foram medidos no acelerador de partículas SSAMS.

Os resultados para as análises de ¹⁴C para dois carvões de dois sepultamentos diferentes foram: (4716 ± 39) AP para sepultamento Sep 2A/2B e (4811 ± 40) AP para sepultamento Sep 2B. Os resultados estão em idades convencionais de radiocarbono em anos antes do presente (AP).

As idades foram calibradas com a curva atmosférica do Hemisfério Sul e apresentadas na tabela com 95.4% de confiabilidade e os resultados foram: (3625 - 3364) calBC Sep 2A/2B e (3644 - 3380) calBC para Sep 2B. As idades foram calibradas, a fim de divulgar os resultados em anos do calendário.

Apesar das amostras de carvão serem de sepultamentos diferentes encontrados no sítio Duna Grande, elas mostram valores próximos, em idades de radiocarbono.

CONCLUSÕES:

Foi realizado o tratamento químico ABA em duas amostras de carvão do Sítio Arqueológico Duna Grande, as amostras foram convertidas em grafite e foram analisadas no acelerador de partículas da UFF.

Foram datadas apenas duas amostras para ter uma ideia das datas do sítio Duna Grande. Os resultados podem ser vistos em idades de radiocarbono, e, em idades calibradas, convertendo os valores em anos do calendário. Para melhor estatística é necessária a datação de mais amostras de carvão e outros vestígios arqueológicos encontrados no sítio, e assim, estabelecer a cronologia com maior acurácia e entender padrões de ocupação e movimentação humana no litoral do Rio de Janeiro.

AGRADECIMENTOS:

Os autores gostaria de agradecer às agencias de fomento CNPQ, FAPERJ.



Imagem 1: Imagem PIBIC



CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

INTRODUÇÃO À TEORIA DE ESPALHAMENTO E O PROBLEMA DE STORMER

AUTORES: CUNHA, P. H. S.; SCHMIDT, A. G. M.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DO POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA DA UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE.

INTRODUÇÃO:

O sucesso da grande maioria das investigações a respeito da física de partículas e também da estrutura da matéria em seus mais diversos níveis, desde áreas em que as interações são bem conhecidas, como é o caso da física atômica, até campos como a física nuclear, se deve ao avanço da teoria de espalhamento e suas técnicas.

Podemos normalmente conceber um problema de espalhamento com um ou mais objetos ou partículas afastando-se devido à colisão com outro objeto ou um campo de força, onde definimos como seção de choque diferencial, a grandeza que relaciona a quantidade de partículas que foram espalhadas em uma determinada direção e o fluxo incidente de partículas:

$$\sigma(\Omega)d\Omega = \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

Existem técnicas analíticas e experimentais para a obtenção dessa grandeza em particular.

No ramo da física teórica, as técnicas se dividem entre os processos de espalhamento quânticos e clássicos. Na mecânica clássica, utilizamos a formulação Hamiltoniana e Lagrangiana e, através das equações de movimento, descrevemos o sistema dinâmico. Na mecânica quântica, abordamos o problema através formulação integral da equação de Schrödinger, também conhecida como equação de Lippmann-Schwinger[1]:

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

Com sua solução, caracterizamos a função de onda correspondente e também a amplitude de espalhamento.

Ademais, diversos fenômenos naturais podem ser descritos a partir de observações feitas utilizando os conceitos da teoria de espalhamento, como é o caso do Problema de Stormer[2], um tipo especial de espalhamento de partículas carregadas em contato com o campo magnético terrestre. O sistema dinâmico do Problema de Stormer se trata de um sistema não-integrável e não pode ser resolvido

analiticamente[3], entretanto, a solução pôde ser encontrada com o auxílio de métodos de integração simpléticos como o método de Stormer Verlet de ordem 2.

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{n+1/2} = p_n - \Delta T \left[\frac{\partial H}{\partial q}(q_n) \right] \\ q_{n+1} = q_n + \Delta T \left[\frac{\partial H}{\partial p}(p_{n+1/2}) \right] \\ p_{n+1} = p_{n+1/2} - \Delta T \left[\frac{\partial H}{\partial q}(q_{n+1}) \right] \end{array} \right.$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Um dos problemas abordados na teoria clássica de espalhamento se trata do espalhamento de Rutherford, que consiste em um espalhamento por um centro de força esfericamente simétrico dado pelo potencial Coulombiano. Sua seção de choque diferencial pôde ser encontrada utilizando a grandeza conhecida como parâmetro de impacto s , definido como a distância entre o eixo paralelo à direção de incidência e a direção de incidência.

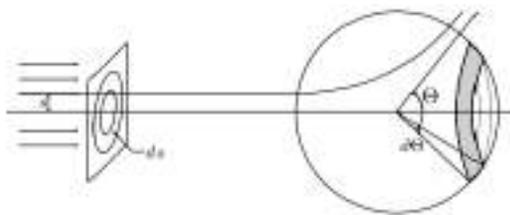


Imagem 2: Ilustração do processo de espalhamento por uma centro de força esfericamente simétrico.

Fonte: [4]

A equação de movimento do problema é dada por:

$$\frac{1}{r} = \frac{mZZ'e^2}{l^2} (\epsilon \cos \theta - 1)$$

Onde a trajetória é caracterizada por uma hipérbole, devido ao caráter repulsivo do potencial Coulombiano. A seção de choque encontrada nesse caso pode ser escrita como:

$$\sigma(\Theta) = \frac{1}{4} \left(\frac{ZZ'e^2}{2E} \right)^2 \csc^4 \frac{\Theta}{2}$$

O mesmo problema pode ser abordado no contexto da mecânica quântica, em que a equação de Lippmann-Schwinger pôde ser analiticamente resolvida através de um método aproximativo conhecido como aproximação de Born[4], a função de onda encontrada é:

$$\psi(\mathbf{r}) \approx Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{mC}{4\pi\hbar^2 k^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \frac{e^{ikr}}{r}$$

E a seção de choque encontrada, em acordo com a seção de choque encontrada na mecânica clássica, é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m^2 C^2}{16\pi^2 \hbar^4 k^4} \right) \csc^4 \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

O problema de Stormer, devido ao seu caráter não-integrável, pôde ser resolvido apenas numericamente, onde foram feitas simulações envolvendo prótons com diferentes valores de energia cinética sob a ação do campo magnético terrestre, que foi modelado através de uma aproximação ideal usando um dipolo magnético alinhado à seu eixo de rotação.

Os resultados obtidos na simulação sugerem a existência partículas presas quando estas

possuem um valor de energia dentro de um intervalo bem determinado.

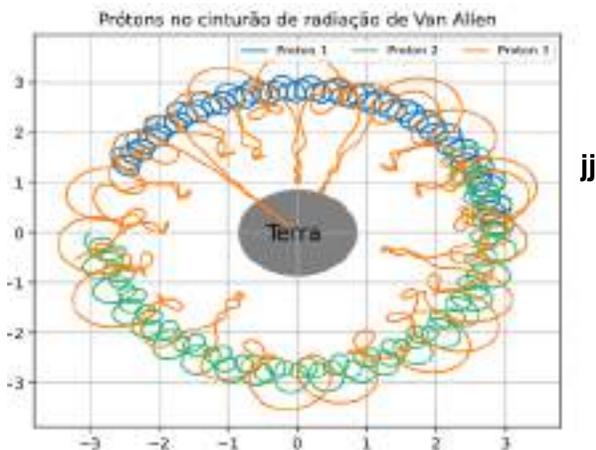
CONCLUSÕES:

A teoria de espalhamento demonstra-se uma teoria capaz de descrever e/ou caracterizar, com boa concordância entre os resultados experimentais e teóricos, fenômenos naturais e sistemas dinâmicos que consistem na interação entre dois ou mais corpos ou quando estes interagem com um centro espalhador.

O problema do espalhamento de Rutherford pôde ser descrito tanto na mecânica clássica quanto na mecânica quântica, onde obtivemos um ótimo grau de concordância entre as duas abordagens realizadas.

Embora do ponto de vista físico o modelo do campo magnético terrestre se trate de um modelo simplificado, a solução numérica foi capaz de confirmar a existência da região toroidal composta por partículas carregadas ao redor da terra, conhecida popularmente como cinturão de radiação de Van Allen. além de ser capaz de caracterizar as órbitas periódicas e caóticas das partículas dentro dessa região, órbitas essas que compõem uma das causas do fenômeno conhecido como Aurora Boreal.

Imagem 3: Visualização da simulação das trajetórias de três prótons com diferentes valores de



AGRADECIMENTOS:

À PROPPI-UFF e ao CNPq por toda a infraestrutura e financiamento concedido.

À meu orientador, professor Dr. Alexandre Grezzi de Miranda Schmidt, por todo o apoio, atenção e ajuda.

À minha mãe Denise, à todos meus amigos e também à minha querida Victoria, por todo o apoio, companhia e suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] – B. A. Lippmann e J. Schwinger, *Phys. Rev.* **79**, 469 (1950).

[2] – C. Stormer. *The polar aurora*. Clarendon Press, (1955).

[3] – R. Dilao e R. Alves-Pires. “Chaos in the Stormer Problem”. Em: *Differential equations, chaos and variational problems*. Springer, 2007, pp. 175-194.

[4] – J. J. Sakurai e J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. 2ed. Cambridge University Press, 2017



Ciências exatas e da Terra

**IDENTIFICAÇÃO DE ROCHAS EVAPORÍTICAS PERMIANAS
ATRAVÉS DA CORRELAÇÃO ROCHA-PERFIL NA ÁREA DO
PARQUE DOS GAVIÕES, BACIA DO PARNAÍBA**

**Laura Felipa Nogueira Rodriguez; Leonardo Ventura de
Andrade Souza; Francisco Romério Abrantes Júnior; Antônio
Fernando Menezes Freire**

Universidade Federal Fluminense / GGO / GIECAR

INTRODUÇÃO:

O Permiano, com duração de 298 a 251 milhões de anos, foi marcado por um dos maiores agrupamentos de blocos continentais do planeta, formando a partir de eventos colisionais, o supercontinente Pangeia, uma única massa de terra que se estendeu praticamente de polo a polo. A intensa continentalização da Pangeia somada às mudanças na distribuição das zonas climáticas, propiciou o desenvolvimento de amplas regiões aridizadas nas zonas tropicais e o registro de *red beds* produzidos durante a implantação de extensos desertos e complexos de *sabkha* e lagos salinos.

No Brasil, a sedimentação Permiana do Pangeia Ocidental é registrada nas bacias intracratônicas, particularmente nas bacias do Paraná, Amazonas e Parnaíba. Na Bacia do Parnaíba, os depósitos deste período registram o domínio de planícies de *sabkha* costeiras que gradam verticalmente para sistemas lacustres efêmeros margeados por planícies arenosas com dunas eólicas (Formação Pedra de Fogo) e extensos sistemas lacustres salinos do tipo *playa lake* (Formação Motuca). Estas sucessões

de lagos salinos são responsáveis pelos mais expressivos depósitos de evaporitos da bacia e são considerados como um importante guia estratigráfico e paleogeográfico para os estratos permianos do Pangeia Ocidental.

Foi realizada neste projeto a descrição de amostras de calha do poço 4-OGX-49-MA e a identificação/interpretação dos principais ciclos sedimentares dos depósitos evaporíticos da sucessão permiana (formações Pedra de Fogo e Motuca) da Bacia do Parnaíba, na área do Parque dos Gaviões. A correlação rocha-perfil em poços combinados às interpretações paleoclimáticas e paleogeográficas presentes na literatura permitiram uma melhor definição desta ciclicidade, contribuindo significativamente com os modelos genéticos relacionados à sedimentação siliciclástica-evaporítica em bacias sedimentares.

O projeto possuiu como principais objetivos: (i) definição das litofácies e reconhecimento dos principais intervalos evaporíticos da sucessão permiana da Bacia do Parnaíba; (ii) delimitação de superfícies estratigráficas-chave; (iii) caracterização dos ciclos sedimentares de raseamento e salinização tomando por base os

estudos faciológicos; e (iv) discussão dos ciclos deposicionais e suas variações verticais.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A sucessão permiana no poço 4-OGX-49-MA, que corresponde às formações Pedra de Fogo e Motuca, ocorre entre as profundidades de -470m até -985m. A litologia desse intervalo é representada por arenitos, folhelhos, siltitos, carbonatos, anidritas e silexitos (Figuras 1 e 2). Os evaporitos, representados aqui pelos níveis de anidrita, ocorrem em dois intervalos principais, nas profundidades de -700m até -745m e -954m até -985m.

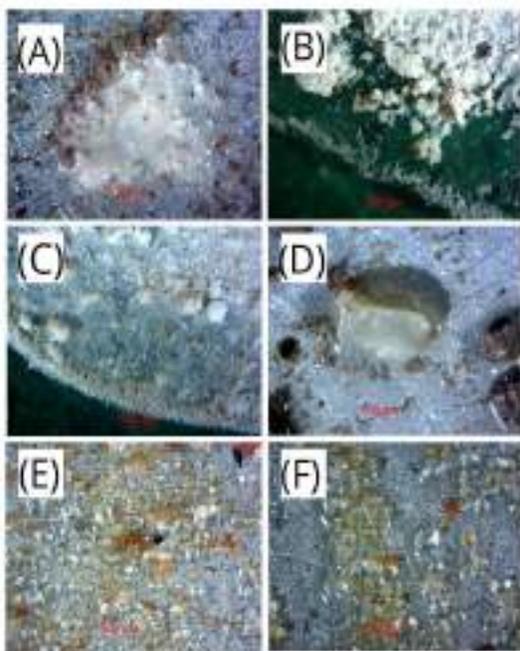


Figura 1: (A-C) Fragmentos de anidrita; (D) Silexito; (E-F) Arenitos quartzosos.

As rochas da sucessão permiana estudada foram descritas a partir de amostras de calhas, sendo caracterizadas segundo a litologia, granulometria, arredondamento, seleção, composição principal/acessória, matriz, cimento, estrutura, porosidade e coesão. Para um melhor

entendimento destes depósitos, as descrições das amostras foram integradas com os diferentes padrões do perfil de *Gamma Ray* e divididos em quatro formas ou grupos principais: (i) forma de funil (*funnel shape*); (ii) forma cilíndrica (*cylinder shape*); (iii) forma de sino (*bell shape*); e (iv) forma serrilhada (*serratellinear shape*).

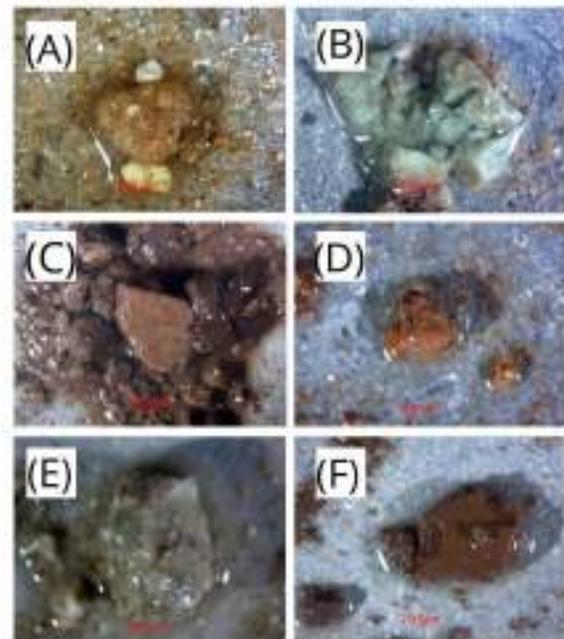


Figura 2: (A) Arenito carbonático; (B-C) Folhelhos; e (D-F) Siltitos.

A identificação dos diferentes padrões pode ajudar na interpretação dos paleoambientes deposicionais, principalmente quando estas informações estão amarradas a dados de poços. É possível notar que em ambientes deltáicos as feições do *Gamma Ray* tendem a ser granocrescentes ascendentes ou progradacionais (padrão em funil), os ambientes eólicos, carbonáticos e evaporíticos são agradacionais com litologia constante (padrão cilíndrico), os ambientes fluviais são granodecrescentes ascendentes (padrão de

sino) e os sistemas lacustres marcados pela alternância de diferentes litologias, geralmente dominados por sedimentos argilosos (padrão serrilhado). Com as feições interpretadas ao longo da sucessão permiana, foi possível demarcar superfícies de mudança litológica e de fácies sedimentares, complementando a identificação dos ambientes para cada intervalo e suas respectivas respostas nos perfis geofísicos (Figuras 3 e 4).

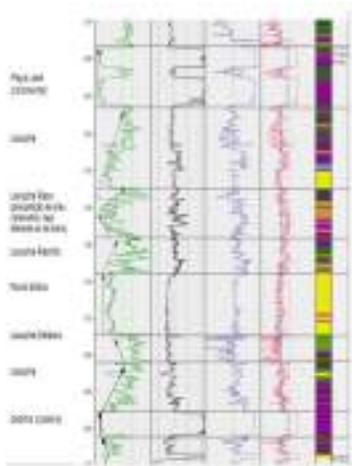


Figura 3: Interpretações na Formação Pedra de Fogo.

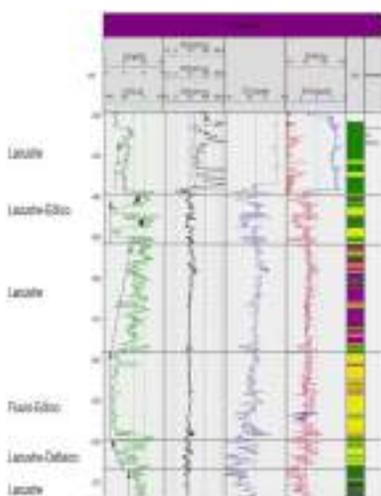


Figura 4: Interpretações na Formação Motuca.

CONCLUSÕES:

A partir das descrições de amostras de calha e suas respectivas respostas aos perfis de: *Gamma Ray*, Resistividade, Sônico, Densidade e Neutrônico, foi possível concluir que as interpretações foram condizentes com as bibliografias utilizadas como referências. A descrição de amostras de calha permitiu uma melhor avaliação dos sedimentos e conseqüentemente dos ambientes em que foram depositados, comparados com os perfis geofísicos. As principais litologias identificadas foram: arenitos, folhelhos, siltitos, anidritas, silexitos e carbonatos. Nos intervalos de três em três metros, as descrições foram mais precisas quando transferidas para o software utilizado, já em intervalos de nove em nove metros, as descrições foram menos precisas, uma vez que a quantidade de amostra era utilizada para descrever um intervalo grande de rochas. Esse problema era resolvido quando os dados foram comparados com os perfis de poços (correlação rocha-perfil). Os intervalos evaporíticos identificados incluem principalmente os depósitos de anidrita, com intervalos menos espessos de carbonatos e silexitos. A identificação destas rochas evaporíticas na sucessão através da correlação rocha-perfil obteve bons resultados em ambos os intervalos da Formação Pedra de Fogo, uma vez que foi viável identificar a presença de anidrita na calha através da sua separação e reação com o ácido aquecido, onde se observava o hábito acicular da anidrita, nos ambientes interpretados como *sabkha* e *playa lake*.



Ciências Exatas e da Terra

AVALIAÇÃO DO APORTE ATMOSFÉRICO DE ELEMENTOS TRAÇO EM FLORESTAS DE MATA ATLÂNTICA: O PAPEL DA INFLUÊNCIA ANTRÓPICA

Emmanuel Corrêa Lanes de Almeida Dias

Instituto de Química – Departamento de Geoquímica,
Laboratório de Bioquímica de Ambientes Tropicais

INTRODUÇÃO:

O uso de técnicas de biomonitoramento indicam que a proximidade de centros urbanos, áreas de grande tráfego e refinarias, aumentam o aporte de metais traços. Essa observação fomenta o interesse na compreensão desse aporte atmosférico em áreas de conservação e das metodologias empregadas. Dentro do contexto do projeto *Balanço hidrogeoquímico e geoquímica de solos em microbacias montanhosas de Mata Atlântica: base para avaliação da influência de grandes empreendimentos*” (CNPq/ICMBio) neste trabalho foram analisados metais traço originários de fontes naturais e antropogênicas como Zn, Mn, Cu, Sr, Rb, V, Ba, Ni, Li, Al e Fe em amostras de chuva. Todos foram analisados por ICP-MS, com exceção de Al e Fe (ICP-OES).

Como objetivos específicos destaca-se:

- 1) Avaliação da influência do conservante/herbicida timol (2-isopropil-5-metil-fenol) nos coletores pluviais.

- 2) Realizar uma análise descritiva e comparativa das concentrações de metais traços e das deposições atmosféricas no período de 1 ano (2018/2019) no Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO) e Parque Nacional do Caparaó (PARNACaparaó).
- 3) Cálculo do fator de enriquecimento destes metais traço em relação aos solos do PARNASO e PARNACaparaó.
- 4) Discussão da origem destes elementos com base nas massas de ar.

Foram escolhidos 3 pontos de coleta no PARNASO, Soberbo (SB, na sede Guapimirim) de maior proximidade com a RMRJ (Região Metropolitana do Rio de Janeiro) e Baía de Guanabara (altitude de 400 m), Pedra do Sino (PS), divisor da Serra do Mar (2100 m) e Bonfim (BM, na sede Petrópolis), vertente continental do parque (1000 m). No PARNACaparaó foi escolhido 1 ponto na vertente oceânica em Santa Marta (SM) (1000 m). As amostras de

água de chuva foram coletadas mensalmente em duplicata (PP2 e PP1, indicando a presença ou não, respectivamente, do herbicida timol), em coletores de deposição total (bulk deposition). acoplados a funis.

Após um mês de coleta era realizado o recolhimento dos frascos e sua substituição por novos frascos previamente descontaminados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As concentrações de PP1 e PP2 demonstraram ser uma distribuição não paramétrica dos dados. Os testes (Mann-Whitney) rejeitaram qualquer diferença estatisticamente significativa entre as amostras, com exceção da coleta de Mn no SB.

As análises descritivas das soluções coletadas indicam que SB apresenta as maiores concentrações médias do PARNASO, seguido de PS e BM. Já os dados de coleta de SM indicam que suas concentrações se equiparam com as encontradas no SB.

Al e Fe, elementos associados com fontes naturais de particulados (Rivera-Rivera *et al*, 2020; Z. Cong *et al*, 2010) são os metais com maior taxa de deposição acumulada (1,28-7,58 e 0,27-18,87 mol/ha.ano respectivamente), e maiores valores em PS. Segundo a representação das retrotrajetórias para o período e local de estudo, observamos que as massas de ar mais influentes no SB passam pela RMRJ e Baía de Guanabara. A PS e BM também apresentam influência da RMRJ, porém em menor grau, com seus ventos sendo muitas vezes originários da direção da Paraíba do Sul.

Apesar dos baixos valores de deposição atmosférica, os elementos Zn, Cu, Mn, Rb, Ni e V apresentaram um fator de enriquecimento extremamente elevado no SB, BM e SM ($EF > 40$) e Ba e Sr um enriquecimento significativo ($5 < EF < 20$) no SB (Nowrouzi e Pourkhabbaz, 2014). Isso indica a possibilidade de origem antrópica (Zn, Cu, Ni e V) e natural (Mn, Rb, Ba e Sr) (Nriagu, 1989; Z. Cong *et al*, 2010). Para a maioria dos metais analisados a deposição atmosférica decresce entre os pontos SB > SM > PS > BM.

A comparação da concentração com outros estudos, demonstrou que alguns metais traços como Mn, Ba e Cu apresentam concentrações próximas aquelas encontradas em locais com influência de ventos marinhos. Já os elementos Ni, V e Zn, apresentaram concentrações próximas aquelas encontradas em locais remotos e com deposição associada ao transporte de particulados de longas distâncias. Fe e Al tiveram suas concentrações compatíveis com estudos que apontam para deposição de partículas de solo.

CONCLUSÕES:

Os resultados mostraram não haver influência do timol para as concentrações dos elementos traço analisados.

No PARNASO a deposição atmosférica de Zn, Mn, Cu, Sr, Rb, V, Ba, Ni, Li, Al e Fe decresce do litoral, para a vertente continental com a menor influência da região metropolitana do Rio de Janeiro. No ParnaCaparaó a deposição é similar a encontrada no SB, mesmo sem a influência da RMRJ.

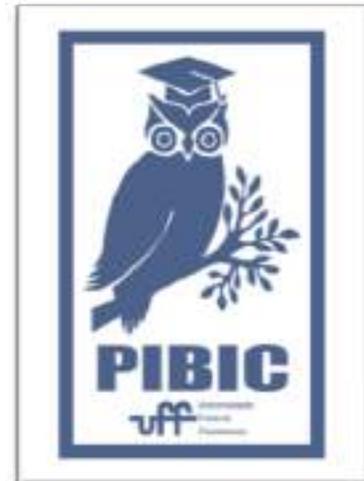
Os pontos de SB, BM e SM apresentaram elevados valores de enriquecimento de seus solos por elementos de fontes antrópicas e naturais, mas as concentrações encontradas são compatíveis com transporte de sprays marinhos e particulados de longas distâncias.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço ao Programa PIBIC/CNPq pela concessão de bolsa de iniciação científica, minha orientadora, meus colegas e o ICMBIO pelo apoio que recebi no desenvolvimento deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA:

- Cong, Z. 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.06.011>
- 1.
- Nowrouzi, M. 2014. DOI:
10.3184/095422914X13951584546986
- Rivera-Rivera, D. M. 2020. DOI:
10.3390/w12010192
- Nriagu, J. O. 1989. DOI:
10.1007/978-94-009-2315-7_1





Exatas e da Terra

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA AVALIAÇÃO DOS AZOCORANTES TARTRAZINA E PONCEAU 4R EM MEDICAMENTOS ANTIBIÓTICOS COMERCIAIS

Sarah Melo da Costa (IC), Marcos M. Gouvêa (PG).

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química / Laboratório de Química Analítica Fundamental e Aplicada (LaQAFA)

INTRODUÇÃO:

Os corantes artificiais, principalmente os azocorantes, são utilizados frequentemente pela Indústria Farmacêutica [1]. Contudo, a preocupação diante dos efeitos tóxicos por esses compostos, torna-se necessária a regulamentação do uso desses corantes. Para isso, a determinação de misturas desses aditivos em medicamentos, por exemplo em AAS infantil®, apresenta uma limitação. O método de Espectrofotometria Derivativa pode ser aplicado para contornar o problema de sobreposição espectral [2]. Assim, este estudo propõe a determinação simultânea dos corantes Tartrazina e Crepúsculo em AAS infantil® por Espectrofotometria Derivativa, já que o antibiótico Bactrim® deixou de ser comercializado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Uma vez que o método espectrofotométrico vem sendo construído e definido, os resultados preliminares foram obtidos. As soluções padrão foram diluídas por volume de água destilada e obtidas a partir de soluções estoque na concentração de 10 ppm, contudo outras concentrações também serão testadas. As soluções aquosas continham os corantes Tartrazina (T) e Crepúsculo (C) em um volume final de 10 mL. Como esperado, os espectros dos corantes se sobrepuseram e não permitiram a determinação dos corantes (Figura 1). Os valores de comprimento de

onda e absorvância foram obtidos e registradas em um planilha Excel. A primeira derivada foi obtida através da aplicação de $\Delta A/\Delta \lambda$. A concentração de 10 ppm possibilitou um gráfico de ótima resolução e sensibilidade para a determinação de T e C (Figura 2) com a primeira derivada. Nos comprimentos de onda 350 nm e 288 nm, o corante T foi determinado porque foram os pontos em que o corante C zerou, possibilitando a determinação de T pela técnica zero crossing. Já no comprimento de onda 530 nm, o corante C foi determinado porque foi o ponto em que o T zerou no gráfico. As curvas analíticas ainda serão obtidas.

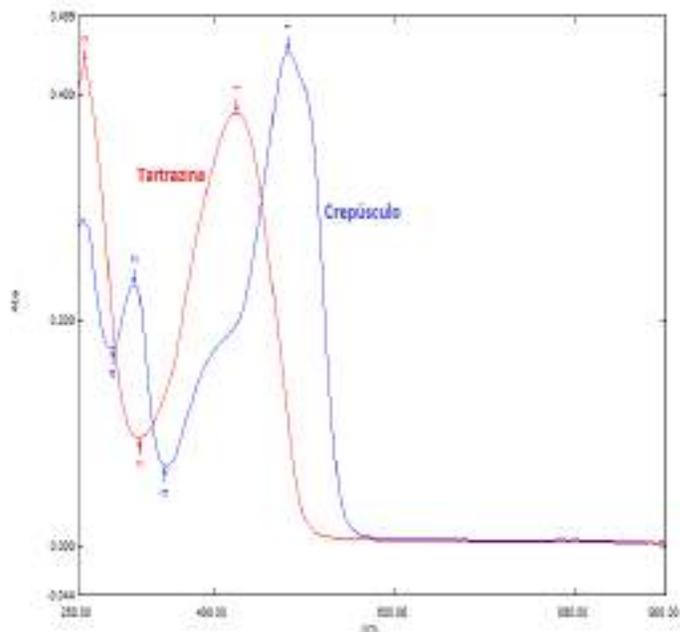


Figura 1: Espectros de T e C indicando seus pontos máximos e mínimos e a sobreposição espectral dos corantes; ambos na concentração de 10 ppm.

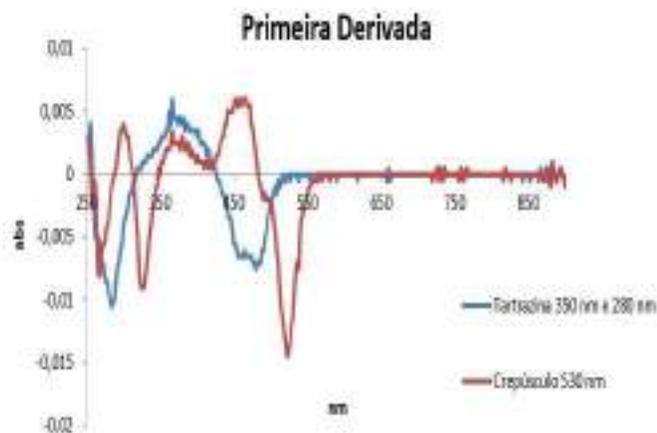


Figura 2: Gráfico de primeira derivada com os comprimentos de onda em que T e C puderam ser determinados simultaneamente.

Observou-se que com os valores de comprimento de onda para amostras de 1 ppm, que foram primeiramente testadas, a sensibilidade e resolução do gráfico de primeira derivada não foram boas e não possibilitaram a determinação dos corantes. Já com a concentração de 10 ppm e com os valores de comprimento de onda alternando de 2,0 nm em 2,0 nm durante a varredura (que ocorreu entre 250 - 900 nm) para a obtenção dos espectros dos corantes, proporcionou um gráfico de primeira derivada com ótima sensibilidade como mostra a Figura 2. Dessa forma, notou-se que tanto a concentração quanto a variação dos valores de comprimento de onda em que ocorre a varredura para obtenção dos espectros, podem influenciar na sensibilidade e resolução dos gráficos das derivadas, e conseqüentemente na determinação dos corantes. A extração dos corantes utilizando etanol foi realizada [3]. As soluções padrão foram preparadas a partir de 100 mg de amostra

devidamente pesadas em balança analítica de alta precisão e avolumadas com etanol em balões volumétricos de 10 mL. Os três métodos também foram testados, porém o aquecimento em placa aquecedora ocorreu a 50 °C por exatamente 10 min. Percebeu-se certa coloração amarelo claro no filtrado obtido da solução que foi aquecida. Em seguida, as soluções foram lidas no espectrofotômetro. O espectro da solução aquecida apresentou uma banda em aproximadamente 420-430 nm (Figura 3), possivelmente do corante T, já que seu ponto máximo foi em 425 nm representado pelo número 1 na Figura 1. No entanto, o C não pôde ser identificado. Assim, serão testados novos métodos de extração dos corantes dos comprimidos para então obter os gráficos das derivadas e as curvas analíticas.

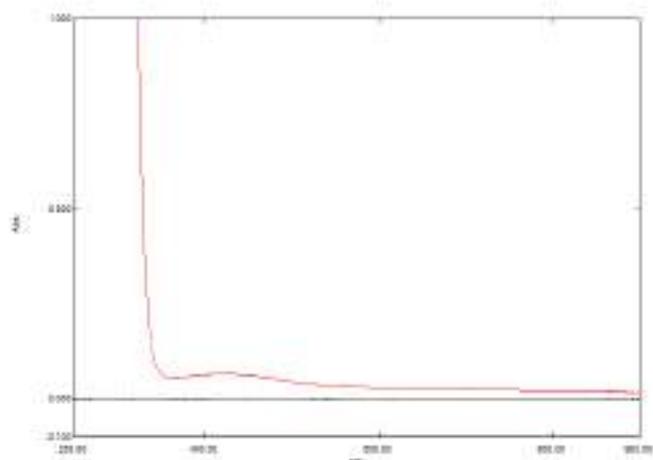


Figura 3: Espectro da solução submetida ao aquecimento por 10 min a 50 °C. É possível visualizar uma pequena banda entre 420-430 nm.

CONCLUSÕES:

O método desenvolvido neste trabalho por Espectrofotometria Derivativa permitiu a determinação simultânea dos corantes T e C por primeira derivada, resolvendo o problema de sobreposição espectral de uma mistura de corantes. Inicialmente, concluiu-se que a concentração quanto os valores de comprimento de

onda em que ocorre a varredura na obtenção dos espectros, podem influenciar na sensibilidade e resolução dos gráficos das derivadas. O corante Tartrazina foi determinado nos comprimentos de onda 350 nm e 288 nm e o Crepúsculo em 530 nm no gráfico de primeira derivada de maneira simultânea.

AGRADECIMENTOS:

PIBIC-CNPq-UFF, Laboratório de Química Analítica Fundamental e Aplicada (LaQAFA) e Marcos M. Gouvêa.

[1] Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Resolução da Diretoria Colegiada – RDC 239 de 26 de julho de 2018. Dispõe sobre aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia autorizados para uso em suplementos alimentares. Disponível em <http://antigo.anvisa.gov.br/legislacao/>. Acesso em 17 de agosto de 2022

[2] YAMJALA, K.; NAINAR, M. S.; RAMISETTI, N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review. **Food chemistry**, Índia, v. 192, p. 813-824, 2016.

[3] GILHOOLEY et al. Separation and identification of food colours. **IV Journal of Chromatography**, Estados Unidos, v. 72, p. 325-33, 1972





Ciências Exatas e da Terra

GRAFOS BIPARTIDOS INTEGRAIS

Ana Caroliny Magalhaes da Rocha 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 a 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 $i = 0, 1, 2, \dots, d$ 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 $i = 0, 1, 2, \dots, d$. 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 $\{b_0, b_1, \dots, b_{d-1}; c_1, c_2, \dots, c_d\}$.

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

Proposição: Seja Γ um grafo distância regular com diâmetro d . Então Γ tem precisamente $d + 1$ autovalores distintos.

Proposição: Seja Γ um grafo distância regular com diâmetro d . Então temos que a matriz de adjacência de Γ tem exatamente

$d + 1$ autovalores distintos que são precisamente os autovalores de L .

Para o espectro da matriz distância dos grafos distância-regular [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-irregular e seu espectro da matriz distância. Um grafo bipartido $G = (A \cup B, E)$ é dito ser distância-irregular 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?

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

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

$\mathcal{H}_{(p,q)}$ 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:

$\text{Spec}(D)$ Conjectura: Os grafos são D -integrals, ou seja, .

$\mathcal{H}_{(p,q)}$ Para entender melhor o problema que estávamos trabalhando, focamos numa subfamília dos grafos , 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:

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

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

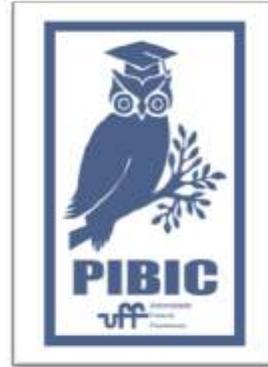
CONCLUSÕES:

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

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÁGUA DE COCO USANDO A METODOLOGIA DE DILUIÇÃO DE AEROSSOL NA TÉCNICA DE MIPOES (ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS)

NICOLLY MONTEIRO BRAZ E ANDERSON ARAÚJO ROCHA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA GQA-IQ / NÚCLEO

DE ESTUDOS DE BIOMASSA E GERENCIAMENTO DE ÁGUA (NAB-UFF)

INTRODUÇÃO:

A água de coco auxilia na prevenção da desidratação e possui elevada relevância nutricional.¹ Em 2020, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) atualizou a instrução normativa que rege a comercialização desta, estabelecendo padrões de classificação e de qualidade e determinando parâmetros analíticos para a bebida, dentre os quais os teores de sódio (Na) e potássio (K).²

A Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIPOES) é uma técnica multielementar e opera com um plasma de N_2 , reduzindo tempo e custo de análise das amostras. A diluição de aerossol (AD) é uma alternativa para introdução de amostras que possam apresentar matriz relativamente complexas.³ Aplicada a diferentes matrizes, esta metodologia foi adaptada à técnica de Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICPMS).^{4,5} Recentemente, foi adaptada à técnica de MIPOES⁶ e consiste em uma adaptação no instrumento para que seja injetado um gás adicional que promoverá a AD após a câmara de nebulização.

Devido ao aumento de consumo e demanda, se torna interessante dispor de técnicas analíticas visando identificar de maneira rápida e eficiente a composição amostra. A proposta deste trabalho é avaliar a aplicação de AD na técnica de MIPOES para determinação simultânea de constituintes macro e micro da água de coco.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

ASPECTO DO PLASMA SOB EFEITO DA AD: Técnicas que usam plasma como fonte de calor pode ter o potencial deste alterado em função da presença de grande quantidade de íons, como pode ser o caso de uma matriz complexa, podendo influenciar no potencial de ionização do mesmo. A AD poderá atenuar tal evento. Imagens do plasma foram registradas na ausência e presença de AD, em diferentes proporções, sendo observada a alteração do feixe destacado no centro do plasma. Na nebulização convencional isso é bem evidenciado e, na medida em que é aplicada AD, pode ser observado este feixe sendo atenuado, indicando que a carga da amostra que chega ao plasma foi reduzida. Logo, o uso

de AD possibilita a minimização de efeitos de matriz.

AVALIAÇÃO DAS LINHAS ANALÍTICAS PARA LEITURA DE NA E K: Os íons Na e K não dispõem de muitas linhas analíticas e a tabela 1 apresenta as principais opções de comprimentos de onda (λ).

Tabela 1. Principais linhas analíticas para o estudo de Na e K segundo o software MPExpert (MP AES 4200)

Íon	λ (nm)	Intensidade sinal	% relativa
Na	588,995	108731	100
	589,592	81616	75
	330,237	597	0,5
K	766,491	110084	100
	769,897	56824	51
	344,739	164	0,1

A definição de prioridade de linha de estudo se dá pela intensidade de sinal, que representa a relativa probabilidade da atomização/ionização ocorrer no λ . Ao realizar os testes preliminares, identificou-se que a terceira opção de λ , tanto para Na como para K, não foram aprovados, pois a intensidade de sinal, nas soluções mais concentradas, resultou em sinais analíticos baixos. Além disso, a correlação entre sinal e concentração na curva pretendida não apresentou linearidade.

EFEITO DA AD NOS SINAIS ANALÍTICOS:

A influência da AD nos sinais analíticos foi avaliada para Na (588,995 e 589,592 nm) e K (766,491 e 769,891 nm) nas faixas de concentrações pré-estabelecidas. Como esperado, além de eventual efeito de matriz, a saturação do detector, principalmente nas linhas mais sensíveis, é outra limitação na determinação de um analito em elevada concentração. Em termos de espécies,

constatou-se maior restrição no Na em relação com o K. A AD permitiu que o íon fosse determinado em teores mais elevados sem a saturação do detector.

PARÂMETROS ANALÍTICOS: Curvas analíticas, nas diferentes proporções de gás de nebulização: gás de diluição (GN: GD) foram obtidas, permitindo identificar algumas figuras de mérito (sensibilidade, coeficiente de determinação e limite de linearidade). Nas figuras 1 e 2 têm-se os resultados para Na (589,592 nm) e K (769,891 nm), respectivamente. Para Na, relações lineares entre concentração e sinal foram obtidas em algumas opções de AD. Contudo, somente a maior proporção de GD (0,3: 0,7) permitiu a obtenção de sinal em toda a faixa de concentração estudada. A sensibilidade desta curva analítica foi de 506968 e o coeficiente de correlação resultante foi de 0,998.

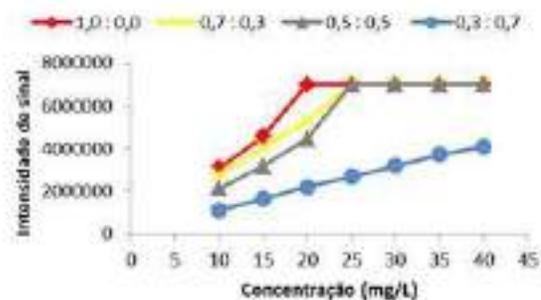


Figura 1. Curvas analíticas para Na ($\lambda = 589,592$ nm), na ausência e presença de AD, em diferentes proporções.

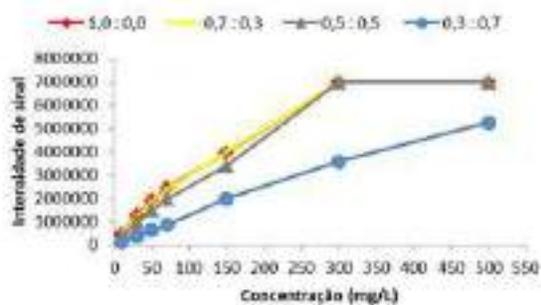


Figura 2. Curvas analíticas para K ($\lambda = 769,891 \text{ nm}$), na ausência e presença de AD, em diferentes proporções.

Já no K, identificou-se uma faixa mais ampla de sinal mensurável, porém, como esperado, com tendência de perda de linearidade na medida em que o teor do elemento aumenta. Apesar da AD atenuar o sinal analítico, a não saturação do detector, associado à melhora da linearidade de sinal são fatores positivos. O ajuste de AD para o máximo GD permitiu a aquisição de sinal na ampla faixa de estudo (10 a 500 mg/L), com sensibilidade igual a 10596 e coeficiente de correlação de 0,991.

CONCLUSÕES:

A presença de espécies químicas em concentrações relativamente elevadas pode resultar numa matriz complexa, o que implicará em desafio adicional na determinação do analito.

A AD permite atenuar os efeitos de matriz e, assim tem grande potencial para ser utilizada numa leitura multielementar onde os íons se apresentam em teores macro e micro.

O presente trabalho iniciou-se em junho do corrente ano e pretende-se ter continuidade no Programa 2022/2023, tempo necessário para

que as demais otimizações sejam alcançadas e as aplicações em amostras de água de coco industrializadas sejam realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Sucupira N. R. et al.; Food Chem. **2017**, *216*, 217.
2. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). IN nº9, de janeiro de **2020**, Disponível em <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-n-9-de-30-de-janeiro-de-2020-240823537>.
3. Duyck, C., et al. J. Anal. At. Spectrom., **2022**, *37*, 474-496.
4. Barros, Ariane I et al.; Talanta **178** (2018) 805–810
5. Lorençatto, R. et al.; J. Anal. At. Spectrom., **2020**, *35*, 2179-2190.
6. Rocha, A.A. et al.; Analytica Chimica Acta, **1140** 41-49, **2020**.

AGRADECIMENTOS:

Ao NAB, pelo apoio logístico e ao CNPQ pela bolsa.



Ciências Exatas e da Terra

INVESTIGAÇÃO DA DISSIPACÃO NÃO-LINEAR EM MICRO E NANORESSONADORES

André Gusso (Orientador) e Leandro Estevão de Mello

Departamento de Ciências Exatas (VCE) / Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR)

INTRODUÇÃO:

A interdisciplinaridade entre as engenharias, a matemática e a física possibilitou o desenvolvimento de uma variedade de micro e nanodispositivos eletromecânicos (MEMS/NEMS) para diversas aplicações.

No entanto, com a miniaturização dos dispositivos, observa-se a ocorrência de efeitos não-lineares. Mesmo tendo um papel importante, o fenômeno da dissipação não-linear começou a ser estudado experimentalmente apenas nos últimos 10 anos no contexto dos MEMS e NEMS, mas ainda não se sabe sobre a origem da dissipação observada em alguns experimentos e nem como controlá-la. Alguns mecanismos de dissipação não-linear já foram propostos pelo orientador do presente projeto [Gusso16a, Gusso16b e Gusso20].

O projeto se concentrou na investigação de um possível novo mecanismo de dissipação não-linear e, para esta finalidade, escolheu-se um microressonador composto por uma microviga duplamente engastada, equidistante a dois eletrodos fixos, conforme mostrado esquematicamente na Figura 1. Os eletrodos e a microviga são submetidos a uma tensão

elétrica AC e uma tensão elétrica DC, com a tensão elétrica resultante representada por $V1$ e $V2$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Uma EDP muito importante no projeto é aquela que descreve o deslocamento transversal da viga e ela é obtida a partir das leis de Newton e da lei da elasticidade. Esta equação é conhecida como a equação de Bernoulli-Euler acrescida com o efeito do alongamento longitudinal e é apresentada pela equação a seguir

$$EIw'''' - \left(N_0 + \frac{EA}{2l} \int_0^l w'^2 dx \right) w'' + \rho A \ddot{w} + c\dot{w} = F(x, t)$$

$$EIw'''' - \left(N_0 + \frac{EA}{2l} \int_0^l w'^2 dx \right) w'' + \rho A \ddot{w} + c\dot{w} = F(x, t)$$

(1)

onde $w(x,t)$ representa o deslocamento transversal da barra, os pontos e tremas representam as derivadas temporais e espaciais de w , o termo $w'^2 dx$ no interior da integral corresponde a uma tensão longitudinal que se

soma a tensão aplicada $N_0 N_0$ que surge em função do alongamento da barra e resulta em uma força restauradora não-linear. Ademais, E representa o módulo de Young, I é o momento de inércia da seção transversal, A é a área da seção transversal, ρ é a densidade da barra e $F(x,t)$ é a força transversal que atua na barra.

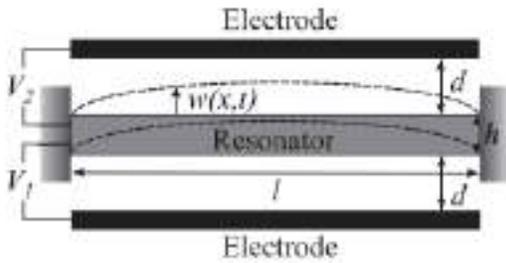


Figura 1: Representação esquemática do microressonador a ser estudado durante o projeto. (Fornecida pelo orientador)

Por fim, o bolsista aplicou o método de Galerkin, sendo este um método para reduzir uma EDP em um conjunto de EDO equivalentes, encontrando soluções aproximadas da EDP. Basicamente, o método de Galerkin assume a solução de uma dada EDP na forma mostrada na Equação (2)

$$w(x,t) = \phi_0(x) + \sum_{i=1}^n u_i(t) \phi_i(x)$$

$$w(x,t) = \phi_0(x) + \sum_{i=1}^n u_i(t) \phi_i(x) \quad (2)$$

onde $u_i(t)$ são as amplitudes da expansão em termos dos modos normais $\phi_i(x)$, os quais são autofunções da equação

linear e formam a base adequada para a expansão que garante rápida convergência da série. Os modos normais podem ser obtidos por meio da solução da Equação (3)

$$\phi''''_i - N_{non} \phi''_i + \omega_{non,i}^2 \phi_i = 0$$

$$\phi''''_i - N_{non} \phi''_i + \omega_{non,i}^2 \phi_i = 0 \quad (3)$$

a qual é uma equação independente do tempo e $\omega_{non,i}$ representa as autofrequências. Para um ressonador duplamente engastado, a solução da Equação (3) assume a forma da Equação (4)

$$\phi(x) = \cosh\left(\frac{\kappa_n x}{l}\right) - \cos\left(\frac{\kappa_n x}{l}\right) + \chi_n \left[\sinh\left(\frac{\kappa_n x}{l}\right) - \sin\left(\frac{\kappa_n x}{l}\right) \right]$$

$$\chi_n \left[\sinh\left(\frac{\kappa_n x}{l}\right) - \sin\left(\frac{\kappa_n x}{l}\right) \right] \quad (4)$$

em que os parâmetros κ_n e χ_n são funções da tensão axial $N_0 N_0$ e são obtidos numericamente. Como a estrutura analisada é duplamente engastada, então, tem-se a seguinte condição de contorno. Como as condições de contorno são nulas, então, $\phi_0(x) = 0$ na Equação (2).

$$w(0,t) = w(l,t) = w'(0,t) = w'(l,t) = 0$$

$$w(0,t) = w(l,t) = w'(0,t) = w'(l,t) = 0 \quad (5)$$

Seguindo a metodologia de desenvolvimento em [Younis11], chegou-se na EDO não-linear.

$$\ddot{u}_j + \omega_{non,j}^2 u_j + \alpha_{jikl} \sum_{jikl=1}^n u_i u_k u_l + c_{non} \dot{u}_j = f_j$$

$$\ddot{u}_j + \omega_{non,j}^2 u_j + \alpha_{jikl} \sum_{jikl=1}^n u_i u_k u_l + c_{non} \dot{u}_j = f_j$$

(6)

Somando-se as diversas contribuições dos modos de vibração, obtém-se uma descrição da vibração dependente da amplitude. Neste relatório, porém, somente será analisado o efeito do 1º modo de vibração do ressonador, ou seja, a Equação (6) assumirá a forma particular a seguir.

$$\ddot{u}_1 + \omega_{non,1}^2 u_1 + \alpha_{1111} u_1^3 + c_{non} \dot{u}_1 = f_1$$

$$\ddot{u}_1 + \omega_{non,1}^2 u_1 + \alpha_{1111} u_1^3 + c_{non} \dot{u}_1 = f_1$$

(7)

Com o intuito de facilitar a análise da solução numérica da Equação (7), usou-se a aproximação analítica da solução desta equação desenvolvida em [Gusso20].

$$u_1 = \frac{F}{\omega_0^4 \left[\left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 - 1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha_{1111} u_1^2}{\omega_0^2} \right]^2 + c_{non}^2 \omega_0^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$$

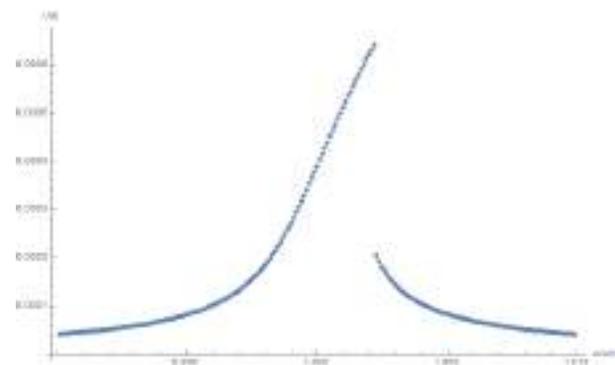
(8)

Com base na Equação (7), construiu-se o gráfico da Figura 2. No entanto, percebeu-se

que o gráfico estava incompleto devido à região de solução instável (parte superior do gráfico). Isto pode ser visto comparando-se a solução numérica com a solução da aproximação analítica. Assim, construiu-se um algoritmo no *software Mathematica* para encontrar estes pontos da parte superior da curva não-linear. Estes pontos serão cruciais na análise dos mecanismos de dissipação não-linear.

CONCLUSÕES:

Com base no que foi exposto, viu-se que o presente projeto envolve certo grau de complexidade, trabalhando com conceitos de Engenharia Mecânica, Física Matemática e Computação. Conseguiu-se cumprir a maioria dos tópicos propostos, mas o projeto não foi totalmente finalizado, devido as dificuldade da obtenção dos pontos da solução instável da EDO não-linear. O projeto prosseguirá com a determinação dos pontos da solução instável no 1º modo de vibração da viga e, posteriormente, determinando os pontos dos gráficos da solução da EDO. contendo mais termos da série de Galerkin.



$$u(t) \text{ vs } \frac{\omega}{\omega_0} \quad u(t) \text{ vs } \frac{\omega}{\omega_0}$$

Figura 2: Gráfico não-linear obtido numericamente.

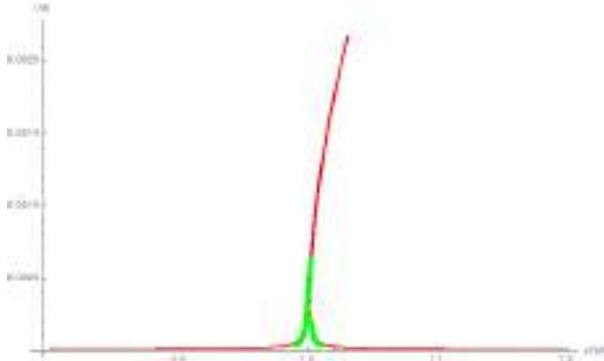


Figura 3: Gráfico da solução numérica (verde) e da aproximação analítica (vermelho).

Por fim, será possível verificar a validade dos mecanismos de dissipação não-linear com mais modos da série de Galerkin e se eles são afetados significativamente pelas grandes amplitudes. Ademais, será possível concluir se um novo mecanismo de dissipação pode ser implementado para auxiliar no entendimento das grandes dissipações vistas experimentalmente.

REFERENCIAS:

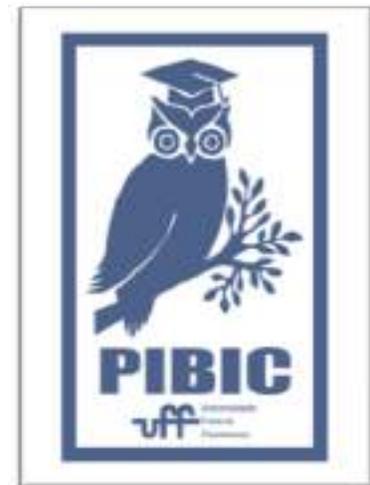
[Younis11] M. I. Younis, *MEMS Linear and Nonlinear Statics and Dynamics* (Springer, New York, 2011).

[Gusso16a] A. Gusso, *Nonlinear damping in doubly clamped beam resonators due to the attachment loss induced by the geometric nonlinearity*, J. Sound Vib. 372, 255 (2016).

[Gusso16b] A. Gusso, J.D. Pimentel, *Nonlinear damping in MEMS/NEMS beam resonators*

resulting from clamping loss, in: Proceedings of the Sixth International Conference on Nonlinear Science and Complexity, São José dos Campos, Brazil, 2016.

[Gusso20] A. Gusso, *Nonlinear damping in suspended beam micro- and nanoresonators due to surface loss*, J. Sound Vib. 467, 115067 (2020).





Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

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

Autores: Victória Toledo Diniz de Camargo; Alcione Silva de Carvalho; Ruan Carlos Busquet Ribeiro; Fernando de Carvalho da Silva e Vitor Francisco Ferreira

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Química Orgânica/ Instituto de Química / Laboratório de Síntese Orgânica Aplicada (LabSOA)

INTRODUÇÃO:

A doença de Chagas (DC), uma doença parasitária, sistêmica e crônica causada pelo protozoário *Trypanosoma cruzi*, descoberta em 1909 por pesquisador Carlos Chagas, até hoje não tem cura na fase crônica. Existem 8 milhões de portadores da DC, que é a doença parasitária que mais mata nas regiões endêmicas, cerca de 14.000 mortes ao ano. Entretanto, a DC não recebe o investimento adequado para pesquisa e desenvolvimento de novas substâncias por não despertar o interesse da indústria farmacêutica devido ao perfil das populações mais afetadas. Para o tratamento dos pacientes de DC, temos apenas dois medicamentos descobertos na década de 70, com eficácia apenas na fase aguda, com altas doses diárias e toxicidade elevada. Assim, fica evidente a urgência da busca de novos compostos com ação anti-chagásicos. Este projeto tem como objetivo o planejamento, a síntese e avaliação biológica de novos derivados 1,2,4-triazóis-naftoquinonas com potencial atividade *in vitro* e *in vivo* contra *T.*

cruzi. Os novos derivados foram planejados racionalmente utilizando como ferramenta a hibridação molecular unindo a subunidade farmacofórica naftoquinona e o núcleo 1,2,4-triazólico.



Figura 1: Estrutura química dos novos compostos 1,2,4-triazóis-naftoquinonas (1-3).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A metodologia sintética escolhida foi composta de três etapas. A primeira etapa foi a reação de condensação e ciclização da aminoguanidina com os respectivos ácidos carboxílicos para obtenção dos 5-aminos-3-substituídos-1,2,4-triazóis desejados

com rendimentos moderados. A segunda etapa, envolveu a síntese do derivado clorometil da naftoquinona através da reação do formaldeído com ácido acético glacial e ácido clorídrico gasoso gerado *in situ* o intermediário clorado com 96% de rendimento. E a terceira e última etapa foi a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem entre os respectivos 5-aminos-3-R-1,2,4-triazóis preparados com a clorometil-naftoquinona em presença de carbonato de potássio e dimetilsulfóxido com ultrassom.

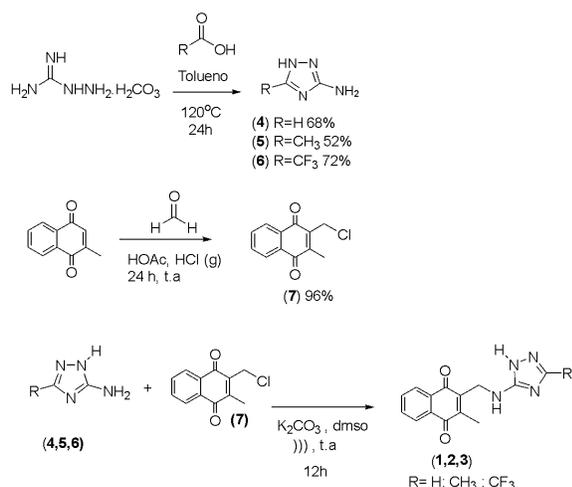


Figura 2. Síntese dos novos derivados inéditos 1,2,4-triazóis-naftoquinonas (1-3).

Tanto os intermediários como os produtos finais foram analisados e caracterizados por espectro de massas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

CONCLUSÕES:

Foi realizada uma busca bibliográfica minuciosa sobre o tema do projeto.

A rota de síntese mostrou-se viável e os produtos foram obtidos em bons rendimentos.

Os produtos finais foram purificados por coluna cromatográfica.

Com a obtenção dos produtos finais com grau de pureza de um insumo farmacêutico, estes serão enviados para avaliação contra o *Trypanosoma cruzi* e ensaio toxicológico na Fundação Oswaldo Cruz.

Espera-se que com o monitoramento dos resultados biológicos e citotóxicos consigamos obter uma molécula protótipo contra a DC.

AGRADECIMENTOS:

PROPPI; CNPq; CAPES; FAPERJ; LabSOA





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

SÍNTESE DE POLÍMEROS SUPER ADSORVENTES A BASE DE POLIACRILATO PARA SORÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS E QUANTIFICAÇÃO PELA TÉCNICA DE ANÁLISE DE IMAGEM DIGITAL

AMANDA DE SOUZA NICOTTE SILVA (IC), IGOR COREIXAS DE SÁ (PG), WAGNER FELIPPE PACHECO (PQ)

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

INTRODUÇÃO:

Os polímeros superadsorventes (PSAs) - ou hidrogéis - representam um grupo de materiais poliméricos na qual a principal propriedade é a capacidade de absorver uma expressiva quantidade de líquido e de retê-lo dentro de sua estrutura¹, devido à presença de ligações cruzadas somada à estrutura hidrofílica. Tais propriedades intrínsecas a um hidrogel implicam em uma vasta aplicação na sociedade, que vão desde à engenharia tecidual até o tratamento de águas residuais, dado que apresentam uma grande biocompatibilidade² e atuam como excelentes adsorventes.

Tem-se que inúmeras substâncias podem contaminar um ambiente aquático. Dentre elas, há os íons metálicos e os corantes, os quais possuem potencial para se tornar citotóxicos e carcinogênicos pelo acúmulo nos tecidos, pois o organismo humano não é capaz de metabolizar metais³.

Mediante à problemática, distintos procedimentos analíticos têm sido desenvolvidos

para quantificação de metais e corantes sintéticos, como a espectrofotometria, em razão da robustez e simplicidade.⁴ Conquanto, limitações relacionadas a esse processo, tal qual a baixa sensibilidade, exigem maneiras para aprimorar o alto limite de detecção inerente à técnica.

Com o fito de minimizar essas limitações, o uso de técnicas de análise digital de imagens é alternativa viável para melhorar a quantificação desses elementos, pois se trata de um método amplamente utilizado em pesquisas analíticas, singularmente pelas rápidas respostas com aparatos de baixo custo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Hidrogéis em distintas composições de monômeros de ácido metacrílico (AMC) e cloreto de 2-trimetilamônioetil metacrilato (METAC) foram elaborados para este trabalho. A avaliação da capacidade sortiva desses polímeros deu-se pela sorção do corante sintético Azul brilhante (AB). O sinal utilizado para monitorar a

concentração do corante na solução foi a reflectância do hidrogel, que corresponde à relação entre a radiação que incide em uma superfície e o fluxo de radiação que é refletido. Assim, o valor de reflectância foi calculado após a sorção do corante sob o polímero. A aquisição da imagem digital foi verificada pelo microscópio. Ao se calcular o logaritmo da razão entre o branco do hidrogel (P_0), que corresponde ao gel AMC/METAC, e a amostra (P), que representa o sinal analítico do hidrogel com o analito, obteve-se o sinal de reflectância. A equação 1 expressa esta relação e o cálculo da reflectância.

$$\text{Reflectância} = -\log P / P_0 \quad (\text{equação 1})$$

Com isso, foi estabelecida uma relação entre a concentração do corante e a quantidade de cor refletida, conforme o gráfico 1.

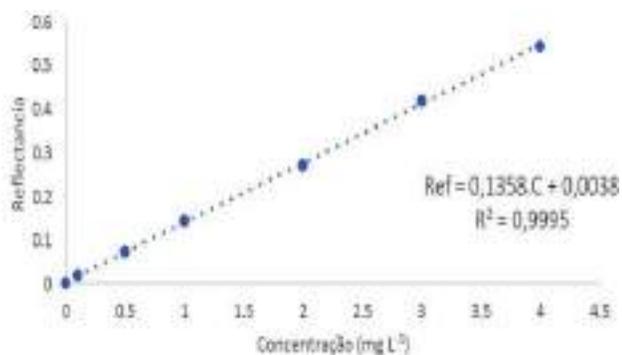


Gráfico 1: Curva de calibração do corante AB em diferentes concentrações obtidas pela imagem do microscópio (pH = 7,0, 24h de adsorção, [AB] = 0,10 – 4,00 mg L⁻¹).

A isoterma de adsorção é um processo que descreve a relação entre a quantidade do soluto adsorvido no adsorvente como função das concentrações do soluto presente na fase líquida. Inúmeros modelos de adsorção foram avaliados (Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich-Peterson, Sips e Jovanovic). Dentre

eles, o modelo que melhor representou o conjunto de dados experimentais foi o modelo de Jovanovic (gráfico 2), já que a melhor previsão da capacidade de retenção foi obtida ao aplicar esse modelo isotérmico.

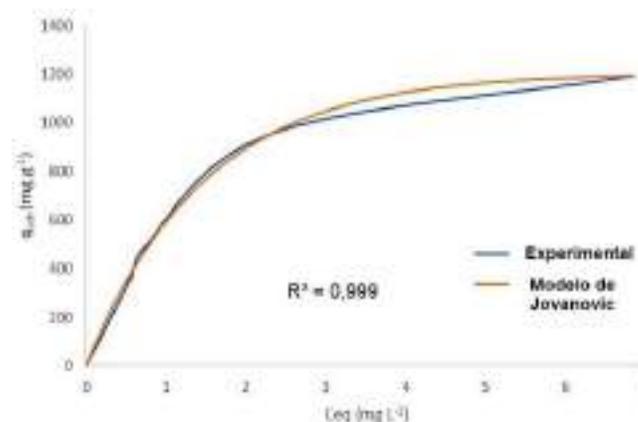


Gráfico 2: Isoterma de Jovanovic para o corante AB sob o hidrogel 75% AMC. (T 293 K, 24h de agitação, [AB] 0,10 – 4,00 mg L⁻¹).

CONCLUSÕES:

No presente projeto, deu-se destaque à desenvoltura e caracterização de diferentes composições de polímeros super adsorventes, a partir de reticulações químicas e físicas com distintas combinações, o que resultou em propriedades personalizadas desejáveis, tais como a estabilidade estrutural e o comportamento de um hidrogel responsivo à estímulos, bem como foi estudada a natureza da adsorção no hidrogel sintetizado por meio de modelos termodinâmicos de isothermas. A partir dos experimentos realizados, observou-se que os hidrogéis produzidos foram capazes de adsorver de maneira eficaz o corante sintético Azul brilhante. Assim, tornar-se-á viável prosseguir com os estudos a respeito desses polímeros em corantes e em espécies metálicas, vide serem promissores para remoção dessas

espécies como poluentes, sobretudo em corpos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

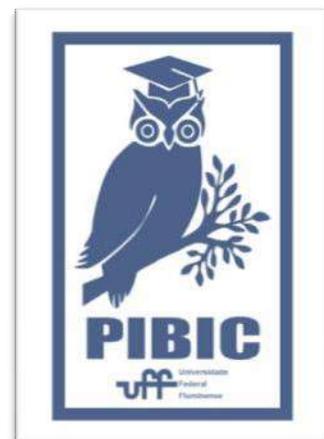
[1] Jensen, O.M., Hansen, P.F. Waste-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background. In: Cement and Concrete Research, v. 31, n. 6, pp. 647-654, 2001.

[2] Singh, Shailesh et al. Hydrogel: preparation, characterization and applications. The Pharma Innovation Journal, p. 25-32, 2017.

[3] Módenes, A. N. et al. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de bioissorção utilizando a macrófita *Eicchornia crassipes*. Revista Escola de Minas. Ouro Preto, v. 93, n. 3, p. 355-362, 2013.

[4] Gavrilenko, N.A., Saranchina, N. V., Kambarova, E.A., Urazov, E. V., Gavrilenko, M.A., 2019. Colorimetric and fluorescent sensing of rhodamine using polymethacrylate matrix. Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 220, 117106.

AGRADECIMENTOS:





Ciências exatas e da Terra

ESTUDO PALEOAMBIENTAL DAS FORMAÇÕES CODÓ E POTI, NA ÁREA DO PARQUE DOS GAVIÕES, BACIA DO PARNAÍBA

Bruno de Sá Nobre da Rocha; Luanne Bandeira Erbe de Souza; Cleverson Guizan Silva; Francisco Romério Abrantes Júnior; Antônio Fernando Menezes Freire

Universidade Federal Fluminense / Departamento de Geologia e Geofísica / GIECAR

INTRODUÇÃO:

O principal objetivo deste trabalho é compreender as características e condições paleoambientais dos sedimentos que compõem as Formações Poti e Codó, na área do Parque dos Gaviões, Bacia do Parnaíba, onde através da descrição detalhada de amostras de calha, realizar uma reinterpretação litológica junto aos perfis geofísicos coletados em poços de petróleo e avaliar qualitativamente descrevendo suas eletrofácies.

A Formação Poti compreende o principal reservatório com maior atividade econômica da Bacia do Parnaíba, relacionada à depósitos deltaico e de planícies de maré influenciadas ocasionalmente por tempestades de idade Mesodevoniana-Eocarbonífera (Góes e Feijó, 1994). A Formação Codó tem interesse pela relação dos seus depósitos com a separação dos continentes Sul-Americano, durante o Cretáceo.

As amostras de calha foram a principal ferramenta usada para interpretação das condições paleoambientais, pois nelas estão contidas informações diretas das rochas em subsuperfícies. Assim permitindo o reconhecimento de diferentes tipos litológicos,

do conteúdo fossilífero, do potencial gerador e de indícios de hidrocarbonetos. Contudo, os perfis geofísicos auxiliaram na delimitação e caracterização de eletrofácies de cada formação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A Formação Codó possui uma litologia bem diversificada, composta por folhelhos, siltitos, arenitos, calcários e anidritas. Onde as camadas pelíticas revelaram uma hidrodinâmica mais calma, enquanto as camadas arenosas, demonstram um aumento no fluxo mais energético. A presença de camadas evaporíticas foram fortes indicadores de períodos de pouca umidade, estando relacionados com mais climas secos.

Períodos de raseamento também puderam ser relacionados com o surgimento de fácies carbonáticas, depositados longe do fluxo de sedimentos terrígenos e em ambientes de baixa energia (Rossetti et al., 2004). Outro fator importante na caracterização paleoambiental desta formação foi a coloração dos folhelhos, onde as fácies de folhelhos mais escuros indicavam condições que favoreciam a

preservação de matéria orgânica, isto é, condições mais anóxicas.

Há uma tendência de maior concentração de fácies de folhelhos negros relacionados com camadas evaporíticas e carbonáticas, como pode ser visto na Figura 1, devido à alta salinidade e baixa energia do sistema não permitirem a oxigenação do sistema lacustre.

Em alguns poços foi possível identificar a presença de gastrópodes e ostracodes, os quais poderiam revelar condições que favoreciam a proliferação destes organismos, como o aumento da oxigenação do sistema lacustre.

Todos os poços indicam a passagem de um clima mais seco para mais úmido ao final do intervalo. No período seco prevalecem condições mais anóxicas e mais salinas. Já para o topo da formação é possível observar a redução dos folhelhos de coloração mais escura e a presença dos microfósseis, indicando uma elevação da taxa de oxigenação.

Os poços 3-PGN-5-MA e 1-OGX-110-MA, parecem indicar porções mais marginais do sistema lacustre, enquanto os poços 4-OGX-49-MA e 1-OGX-101-MA, situam-se em porções lacustres mais centrais.

Na Formação Poti, há uma predominância de fácies arenosas com matriz caulínica, onde a presença de caulinita indica climas mais úmidos e quentes. O início da sedimentação da Formação Poti parece ter ocorrido, em grande parte dos poços, em condições mais úmidas, variando para períodos secos e retornando para climas mais úmidos, conforme ascendia para o topo.

Os eventos progradacionais e retrogradacionais puderam ser bem delimitados mediante o uso

dos perfis geofísicos de poço. Os poços 1-OGX-101-MA e 4-OGX-49-MA demonstram uma passagem de fácies mais proximais (arenosas) para fácies distais (lamosas). No poço 1-OGX-110-MA ocorre uma predominância de fácies proximais, com camadas arenosas bem espessas e o poço 3-PGN-5-MA, temos uma ocorrência maior de fácies argilosas, provavelmente relacionadas a porções mais distais.

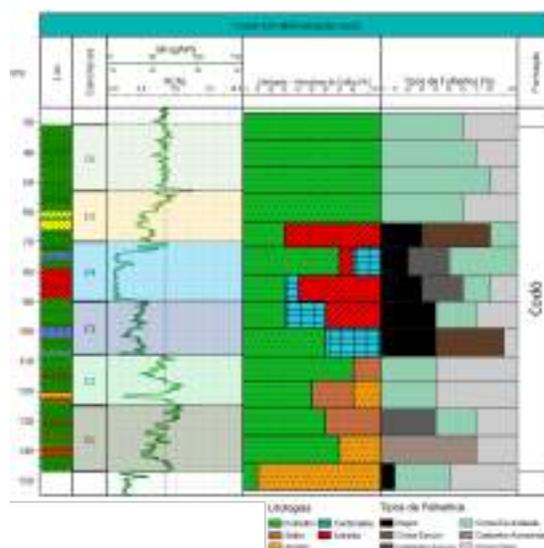


Figura 1: Eletrofácies e descrições da Formação Codó do poço 1-OGX-101-MA (31 a 147m).

CONCLUSÕES:

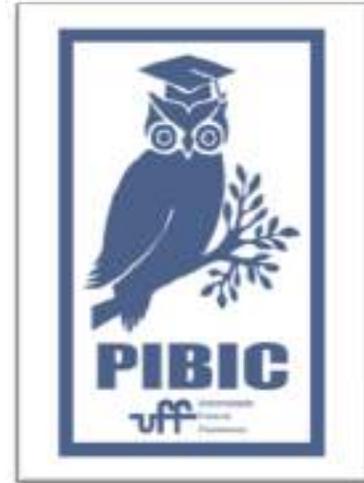
Através da descrição de amostras de calha e dos perfis geofísicos foi possível interpretar as condições paleoambientais das Formações Codó e Poti, caracterizando-se, através das litologias identificadas, as variações de aporte sedimentar, hidrodinâmica, oxigenação, paleoclima e salinidade.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à UFF, ao PIBIC/UFF, ao CNPq, à ENEVA, à PETROBRAS e ao GIECAR.

REFERÊNCIAS:

1. GÓES, A. M. O.; FEIJÓ, F. J. Bacia do Parnaíba. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 57-68, jan/mar. 1994.
2. ROSSETTI, D. F.; GÓES, A. M.; ARAI, M. A passagem aptiano-albiano na Bacia do Grajaú, MA. In: ROSSETTI, D. F.; GÓES, A. M.; TRUCKENBRODT, W. (Ed.). O cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú. Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi, 2001. p.101-117.
3. ROSSETTI, D. F.; PAZ, D.S.; GÓES, A. M. Facies analysis of the Codó Formation (Late Aptian) in the Grajaú Area, Southern São Luís-Grajaú Basin. Anais da Academia Brasileira de Ciências. 2004.





Grande área do conhecimento: Sensoriamento remoto, modelo digital de superfície, elevação do nível do mar, sistema praial, erosão costeira

Título do Projeto: SIMULAÇÃO DO AUMENTO DO NÍVEL DO MAR A PARTIR DE IMAGENS AÉREAS DE VANT NA PRAIA DE PIRATININGA, MUNICÍPIO DE NITERÓI, RJ

Autores: Fábíola Alves da Silva; Fábio Ferreira Dias; Ruan Vargas

Departamento/Unidade/Laboratório: UFF - Campus da Praia Vermelha / Instituto de Geociências/ Departamento de Análise Ambiental / Núcleo de Estudo em Ambientes Costeiros.

INTRODUÇÃO:

Devido à uma grande ocupação populacional na ZC no mundo, e onde as grandes metrópoles estão localizadas, as projeções de diversos cenários pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) (CHURCH et al., 2013) do aumento do nível do mar global para as próximas décadas como consequência direta do aquecimento global se tornou algo relevante e preocupante para aqueles países que possuem ZC em seus territórios. No Brasil, 26,58% da população vivem na ZC (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, 2011), possuindo mais 8.500 km de extensão de linha de costa (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA, 2021). As evidências e consequências da subida do nível do mar já podem ser observadas pela perda territorial e retrogradação da linha costa. Com o surgimento e desenvolvimento de novas tecnologias ao longo dos séculos XX e XXI como GPS, Drones e *software* SIG junto ao sensoriamento remoto trabalhos como simulações do aumento do nível

do mar podem ser amplamente investigados com maior detalhamento servindo como base para um planejamento e gestão territorial e também para programas de monitoramento ambiental para todos aqueles municípios da ZC, incluindo a praia de Piratininga no município de Niterói, RJ. Assim, este projeto visou gerar simulações por meio de mapas de inundação costeira a partir de aerofotografias obtidas por VANT que possam servir como subsídio para orientar gestores públicos, tomadores de decisões, elaboração de políticas públicas e sociedade civil como um todo para que medidas mais propícias de gestão territorial, tanto para prevenção quanto para mitigação, possam ser tomadas no município de Niterói, RJ.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foi realizada uma simulação do aumento do nível do mar na praia de Piratininga no município de Niterói a partir de aerofotografias obtidas por VANT a fim de mapear as áreas inundadas e os impactos ocasionados

decorrentes da inundação. Para simular o aumento do nível do mar da praia de Piratininga, devido às projeções do aumento do nível do mar, foi realizado um mapeamento aéreo por meio de VANT modelo Phantom 4 Pro em voos programados no DroneDeploy. Foram levantados pontos de apoio em campo com dois receptores GNSS (base e rover) e pós processados para aumentar a precisão posicional e altimétrica dos modelos. Modelos Digitais de Superfícies foram gerados no Agisoft Metashape e um modelo em 2D processado no software Qgis 3.18. Foram realizadas 3 simulações representando o aumento do nível do mar na Praia de Piratininga. A primeira é equivalente a 1.6m, a segunda 1.88m e a terceira 4.82m, baseado nas projeções de casos extremos de acordo com o relatório do IPCC (2021). Cada simulação teve um acréscimo de 1.5m referente ao nível de maré alta do Porto do Rio de Janeiro - Ilha Fiscal de acordo com DHN (2022). Sendo assim, foram realizadas simulações de elevação de 3.1m, 3.38m e 6.32m respectivamente. Desse modo, o mapeamento mostrou que quase toda a faixa da areia ao oeste será encoberta e o mar passará a invadir algumas ruas do bairro nas simulações de elevação de 3.1m e 3.38m. Na simulação de 6.32m temos o fim de toda a faixa de areia, incluindo o fim de toda a extensão do calçadão, com o avanço intenso do mar sobre o bairro, principalmente as ruas localizadas ao oeste de Piratininga. Através do mapa da simulação de elevação do nível do mar também foi possível classificar a área total inundada por classe de uso do solo.

CONCLUSÃO:

Este trabalho visou o desenvolvimento de recursos tecnológicos como GNSS, Vant e softwares que vem mostrando ser útil nos estudos de simulações do aumento do nível do mar em regiões costeiras. A simulação realizada na praia de Piratininga, Município de Niterói, RJ mostra a necessidade de estudos de fenômenos relacionados à elevação dos oceanos e os impactos causados nessas áreas. Além disso, os objetivos do estudo foram atingidos através do modelo digital de MDE gerado, que possibilita a visualização de constantes mudanças de cenários futuros na linha de costa. Este trabalho poderá ser utilizado para orientar nos processos de tomadores de decisão, da gestão pública, da sociedade civil e elaboração de políticas públicas para implantar estratégias e metas para uma melhor gestão territorial.

AGRADECIMENTOS:



À Universidade Federal Fluminense - UFF e ao CNPQ pela bolsa PIBIC de iniciação científica.

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, e na borda, é permitir que usuários aluguem recursos computacionais para utilizá-los remotamente de acordo com suas necessidades. 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, uma vez que a falta de precisão nessas previsões pode causar erros na execução da aplicação do usuário caso a estimativa seja menor que o necessário, ou, fazer com que recursos computacionais fiquem ociosos caso a estimativa seja maior do que o necessário. Tendo como objetivo a melhoria da utilização de recursos computacionais na nuvem, ferramentas de orquestração, como o VEMoC (*Vertical Elasticity Management of Containers*), têm sido projetadas para explorar a elasticidade vertical da memória e permitir que os provedores aumentem a utilização do servidor sem deterioração no desempenho do contêiner individual.

A recente crise de saúde que envolveu o mundo motivou muitos pesquisadores da área de bioinformática a focar na análise de sequências genéticas das variantes do 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 utilizou uma ferramenta de alinhamento de sequências genéticas, o MASA (Multi-Platform Architecture for Sequence Aligners) em conjunto com o VEMoC para monitorar executar os alinhamentos de forma mais eficiente do que seria possível com as estratégias em uso atualmente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Uma das estratégias principais utilizadas pelo VEMoC para otimizar a utilização dos recursos das instâncias envolve a preempção de contêineres quando os recursos ficam insuficientes para atender a demanda. Um estudo da preempção de contêineres em

instâncias da nuvem pública AWS foi feito para analisar a viabilidade de seu uso. Os experimentos realizados mostraram que o tempo necessário para completar a restauração de um contêiner é influenciado pela utilização da cache de disco, podendo ser até 10 vezes maiores quando não existe memória disponível para a utilização dessa técnica. O objetivo deste projeto é obter uma alta utilização de memória, não deixando espaço para cache de disco. Por conta disso, procuramos uma nova estratégia de escalonamento com o objetivo de otimizar a utilização de memória e evitar a necessidade de usar preempção.

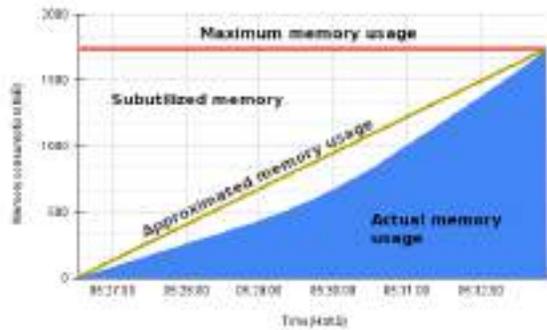


Figura 1. Consumo de memória (em azul) do MASA para comparar duas sequências de DNA com comprimento de aproximadamente 480 mil nucleotídeos.

A figura 1 ilustra que quantidade de memória utilizada pelo MASA cresce monotonicamente até atingir o consumo máximo de memória ao final da execução. Uma abordagem natural para executar um experimento é encapsular o alinhamento em um ambiente que possua memória suficiente para o consumo máximo. A linha diagonal marrom representa uma aproximação do uso real de memória. Tomando como base esta linha, observa-se que, na média, um pouco mais que metade da memória

que seria reservada para o alinhamento não é utilizada durante a sua execução. O nosso objetivo é gerar um escalonamento que permita fazer um uso mais eficiente dessa memória.

Cada *experimento* é composto de um conjunto de W alinhamentos de pares de genomas (tarefas). Podemos subdividir este em subgrupos menores ou *workflows* onde cada tarefa é executada sequencialmente, consome no máximo k memória e executa em T unidades de tempo. Enquanto, $N \times k$ memória é suficiente para executar N *workflows* simultaneamente, com o menor tempo de

execução de $ET_s(N) = T + \left(\lceil \frac{|W|}{N} \rceil - 1\right) \times C$

Queremos encontrar o escalonamento que use a quantidade mínima de memória,

$$M_{min} = \frac{k}{2} \left(\frac{N \times T}{C} + 1 \right)$$

necessária. Utilizando um escalonamento de pipeline, o tempo de execução que atinge o requerimento mínimo de memória é

$$ET_p(N) = (|W| - 1) \times \frac{C}{N} + T$$

A medida que o valor de $|W|$ aumenta,

$$ET_p(N) \rightarrow ET_p(N)$$

tende assintoticamente à $\frac{|w| \times c}{N}$, o que é

$$ET_{LB} = \frac{|W| \times C}{N + \epsilon}$$

$$ET_{LB} = \frac{|W| \times C}{N + \epsilon}, \quad \text{além de} \quad \frac{ET_p(N)}{ET_s(N)} = \frac{|W| - 1 + N}{|W|}$$

$$\frac{ET_p(N)}{ET_s(N)} = \frac{|W| - 1 + N}{|W|}, \quad \text{que também se aproxima de}$$

1. Em outras palavras, para experimentos grandes, o escalonamento utilizando pipeline

pode ser tão rápido quanto os escalonamentos adotados atualmente enquanto requer apenas

$$\frac{N+1}{2 \times N} \frac{N+1}{2 \times N}$$

da memória. Os resultados experimentais confirmam que essa estratégia não só diminui a quantidade de memória como também aumenta a vazão ao fazer um melhor uso dela.

CONCLUSÕES:

O gerenciamento cuidadoso do uso de recursos em um ambiente virtual pode levar a um melhor custo-benefício na utilização de nuvens, 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 consumo de memória para fazer uma utilização mais eficiente dos recursos. As avaliações realizadas, permitem determinar uma nova abordagem de escalar alinhamentos de DNA com o melhor aproveitamento de instâncias da AWS. O escalonamento não preemptivo, que é praticamente ótimo, pode dobrar o rendimento dos fluxos de trabalho de alinhamento de sequências baseados em MASA em relação a outros trabalhos na literatura. O objetivo almejado é desenvolver um serviço de nuvem mais barato que permite que cientistas executem alinhamentos para comparar sequências de DNA fornecendo apenas as sequências a serem alinhadas, sem a necessidade de configurar e escolher as instâncias que executarão os experimentos.





ESTRUTURA ELETRÔNICA E DE FÔNONS DE REDES 2D E REDES DE GEOMETRIA FRACTAL

Aluna: Yngrid Simen Pereira e Lucas Lage

Orientadora: Andrea Latgé

DEPARTAMENTO DE FÍSICA – INSTITUTO DE FÍSICA - UFF

INTRODUÇÃO:

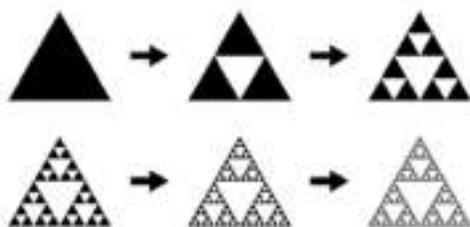
A história da Física da Matéria Condensada, se baseou em estudos relacionados aos cristais e nas propriedades dos elétrons no interior destes, onde até então, esta linha de pesquisa era puramente conhecida como Física do Estado Sólido. Com o avanço da tecnologia, técnicas de pesquisa e caracterização, outros ramos e áreas de estudos foram abertos, como coesão cristalina, supercondutividade, superfluidez, bósons, férmions, estrutura cristalina, rede recíproca, vibrações cristalinas, elétrons em sólidos, dinâmica de elétrons em sólidos, semicondutores, magnetismo, nanotecnologia, entre outros.

Neste trabalho estudamos propriedades

e neste trabalho estudamos propriedades de fônons. Definimos um padrão fractal como sendo a representação de um objeto geométrico, por exemplo, que possui uma estrutura básica, fragmentada ou irregular, que se repete em diferentes escalas e formas. Estudamos ainda redes fractais nas quais os

elétrons estão confinados em superfície de materiais cujas geometrias são arranjos auto similares de geometrias dos triângulos de Sierpinski. (TS).

Para estudarmos esses padrões de simetria, vamos utilizar a rede triangular decorada como parâmetro de comparação com a construção do Triângulo de Sierpinski. conectando os sítios C-D-B, de forma a construirmos uma rede muito similar às redes de Sierpinski, como ilustrado na Figura 3. Notamos que neste desenho, triângulos maiores são preenchidos com triângulos menores, mas alguns ficam vazios, como ocorre na rede TS.



este trabalho estudamos propriedades de fônons. Definimos um padrão fractal como sendo a representação de um objeto geométrico, por exemplo, que possui uma estrutura básica, fragmentada ou irregular, que se repete em diferentes escalas e formas. Estudamos ainda redes fractais nas quais os

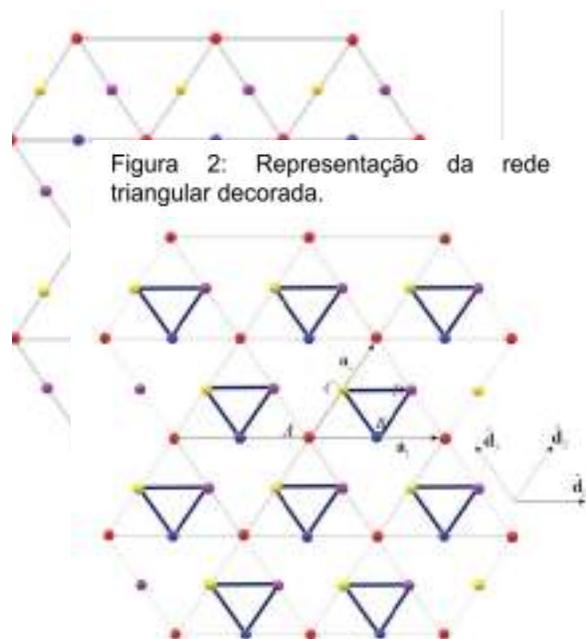


Figura 2: Representação da rede triangular decorada.

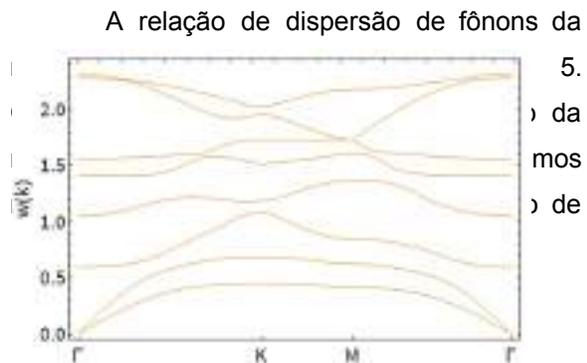
(a)

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram obtidas as equações de movimento com as quais foi possível determinar a matriz dinâmica correspondente a esta nova proposta geométrica de rede. Os correspondentes autovalores, que são as frequências de vibração do sistema, foram plotados em função das componentes de vetor

de onda na figura 4(a) formando uma imagem semelhante a cartas topográficas, como se fossem curvas de nível utilizadas em cartografia. Na Matéria Condensada essas curvas nos fornecem informações sobre a distribuição dos modos de vibração no espaço de Fourier q_x e q_y .

A título de comparação entre as duas redes apresentamos também os resultados para o espectro da rede triangular decorada original na figura 4(b). Podemos notar que na rede triangular decorada (fig. 4b), ao redor dos centros de maior valor da frequência (conforme a escala de cores), os modos de vibração são simétricos em relação a este centro, se assemelhando a uma estrela de seis pontas, que nos fornecem as informações sobre a distribuição dos modos de vibração no espaço de Fourier.



modos de vibração, e em particular, não observamos o modo de vibração não dispersivo, do tipo banda plana, que antes era constante no valor de $w=1.41$ (C/m). Observamos uma quebra de simetria ao redor deste centro em particular, consequente das interações atômicas adicionais internas na célula primitiva, introduzidas na rede proposta. Esses dados demonstram uma quebra de degenerescência da banda plana devido a esta quebra de

Figura 4: Comparação entre o espectro da rede proposta (a) e a rede triangular decorada (b).

simetria.

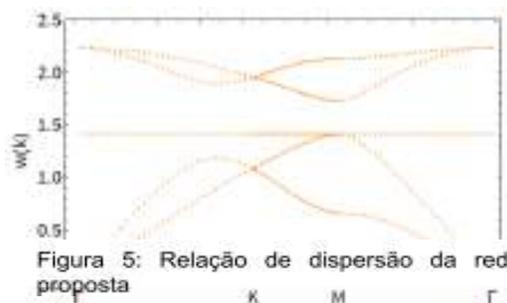


Figura 6: Relação de dispersão para fônons em uma rede triangular decorada.

CONCLUSÕES

Nossos resultados evidenciam claramente os efeitos da topologia da rede espacial sobre as respostas físicas do sistema que neste caso vem a ser o espectro de energia no espaço dos momenta. Outras redes estão sendo investigadas. Em particular é nosso interesse estudar o provável efeito de

atosiumilaridade, a medida que introduzimos outros triângulos internos e nos aproximamos de fato da estrutura original dos triângulos de Sierpinski.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço ao CNPQ por todo apoio e incentivo para a realização deste trabalho. assim como, a minha professora e orientadora Dr. Andrea Latgé, por toda atenção, colaboração e dedicação ao longo de toda a realização deste projeto. Agradeço ao grupo de estudos em geral e agradeço aos alunos que estiveram ao meu lado durante todo este estudo.





Ciências Exatas e da Terra

USO DE PARALELISMO PARA 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/Laboratório de Engenharia de Sistemas e Informação

INTRODUÇÃO:

É cada vez mais comum que experimentos científicos sejam realizados por meio de simulações computacionais. Essas podem ser implementadas através de um workflow ou de *scripts* escritos em uma linguagem de programação.

Uma característica marcante do processo científico é a constante repetição de um mesmo experimento, com ligeiras modificações entre as execuções, até que a hipótese proposta possa ser comprovada ou refutada. Em ambientes computacionais, as partes repetitivas do experimento que são determinísticas (ou seja, que para uma mesma entrada sempre se gera uma mesma saída) podem ser aceleradas por um mecanismo de cache.

Dentre diversas ferramentas com essa finalidade, destaca-se o IntPy, um mecanismo de cache escrito em Python que visa acelerar a execução de *scripts* de experimentos científicos desenvolvidos nessa mesma linguagem.

Uma recente avaliação de desempenho realizada nesta ferramenta apontou diversos

gargalos em sua execução. O objetivo deste trabalho é resolver estes problemas de maneira satisfatória.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para alcançarmos os objetivos propostos realizamos as seguintes atividades:

- A1. Estudo e implementação de técnicas de paralelismo e programação concorrente para aprimorar o desempenho e a escalabilidade do IntPy; e
- A2. Redesenho da maneira como o IntPy recupera os dados da cache, armazena-os em memória principal e os persiste.

A atividade A1 consistiu em um estudo sobre as formas de concorrência e paralelismo disponibilizadas nativamente pela linguagem Python. Após uma pesquisa, descobrimos três técnicas possíveis de serem empregadas: ***asyncIO***, ***multithread*** e ***multiprocessamento***. O passo seguinte foi desenvolver três novas versões do IntPy, uma para cada técnica encontrada.

Ao tentar implementar a solução via ***asyncIO***, notou-se que essa técnica não poderia ser utilizada com o IntPy. A solução ***multithread***, por outro lado, conseguiu ser desenvolvida,

mas, após rápidas avaliações, constatou-se ser mais lenta que a versão sequencial original do IntPy. Por fim, implementou-se com sucesso uma solução utilizando **multiprocessamento**, a qual ainda não teve seu desempenho avaliado.

A atividade A2 iniciou-se com um profiling na versão sequencial do IntPy. A partir dele, detectou-se que a ferramenta gastava boa parte de seu tempo incluindo novos dados no cache e realizando conexões ao banco de dados.

Para melhorar o desempenho do IntPy, partindo da versão original da ferramenta, reestruturou-se o modo de acesso ao banco de dados e como o IntPy interagia com este. Foram também desenvolvidas 7 novas versões da ferramenta, cada uma com estratégias diferentes para fazer a manipulação e recuperação dos dados durante a execução do experimento científico. Por fim, implementamos novas versões do IntPy que variam o modo de persistência dos dados. Todas essas versões atualmente estão sendo analisadas quanto a seus desempenhos.

Assim, nosso próximo passo foi selecionar os experimentos científicos reais que utilizaríamos na análise. Um ponto importante a ser observado é que estamos interessados em descobrir quais tipos de *scripts* podem se beneficiar com o uso do IntPy. Isso porque nossa pesquisa tem como principal objetivo mostrar a capacidade de nossa ferramenta em auxiliar pesquisadores a acelerarem seus experimentos computacionais.

Iniciamos nossa busca analisando um conjunto de 30 experimentos que já haviam sido previamente obtidos por nosso grupo de pesquisa. Continuamos a seleção depois através de duas plataformas: o DataOne e o Github. Até o momento avaliamos ao todo 602 repositórios do Github e 50 projetos do DataOne, sendo que 24 repositórios do Github foram selecionados para integrar nossa avaliação e 6 projetos do DataOne estão em análise.

CONCLUSÕES:

O presente projeto de pesquisa permitiu o desenvolvimento de diversas otimizações para o IntPy. Com a criação de diferentes versões do mecanismo de cache e a posterior análise de seus desempenhos, cremos que será possível tornar o IntPy uma solução mais atrativa para pesquisadores que utilizam *scripts* Python de longa duração compatíveis com nossa ferramenta.

Atualmente, estamos selecionando *scripts* de experimentos científicos que possam utilizar o IntPy e se beneficiar de suas funcionalidades. Nesse sentido, temos realizado buscas no DataOne e no Github. Assim que essa fase for concluída, pretendemos realizar as avaliações de desempenho do IntPy e determinar qual versão obtém a melhor performance.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à UFF e ao CNPq pelo financiamento desta pesquisa.





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

A Doença de Chagas (DC) faz parte do conjunto das doenças tropicais negligenciadas. Possui elevada prevalência no Brasil, com, aproximadamente, 10.000 mortes por ano. Apesar disto, possui apenas 2 opções de tratamento (Figura 1). Ambos são utilizados há mais de 40 anos, sendo o Nirfurtimox proibido pela legislação brasileira devido seus efeitos adversos. Já o Benznidazol, única escolha para tratamento no Brasil, pode causar dermatopatia alérgica, depressão da medula óssea e polineuropatia periférica¹.

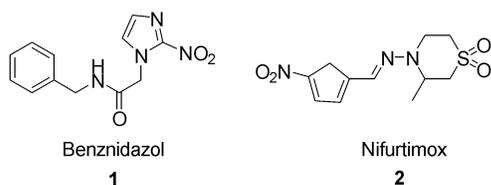


Figura 1

Em contrapartida, o selênio (Se) recebeu destaque a partir de 1970 quando foi encontrado no sítio ativo da enzima glutathiona peroxidase. Esta faz parte do sistema de defesa antioxidante dos mamíferos².

A partir desta descoberta, as pesquisas com Se obtiveram grandes avanços no âmbito da química sintética e farmacológica. O exemplo mais estudado é o ebselen **3** (Figura 2) que, inclusive, recentemente, se sobressaiu por apresentar atividade contra a COVID-19³.

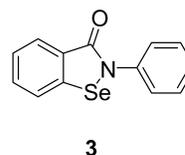


Figura 2

Atualmente, compostos organo-Se são descritos na literatura como possíveis opções em tratamentos de diversas doenças⁴. Neste sentido, destaca-se o composto **4** (Figura 2), que apresentou dentre uma série estudada, atividade promissora contra o *Trypanossoma cruzi* (*T. cruzi*), protozoário causador da DC⁵.

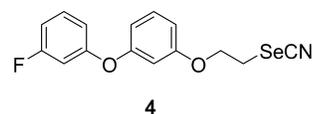


Figura 3

Outra classe que merece destaque, pela variedade em suas aplicações⁶, são os

compostos triazólicos. No contexto anti-Chagas, tem-se o composto **5** (Figura 4) que apresentou excelente atividade frente ao *T. cruzi*⁹.

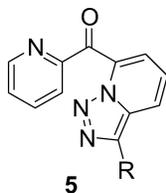


Figura 4

Tendo em vista a necessidade de novos fármacos que sejam mais ativos e seletivos para o tratamento desta doença, a combinação de organo-Se com núcleos triazólicos, pode ser considerada uma alternativa promissora para o desenvolvimento de moléculas para este fim. Isso porque ambos já se mostraram ativos contra a DC. Assim, o presente trabalho tem por objetivo a síntese de novos selenetos-1,2,3-triazólicos (Figura 5) e avaliação do seu potencial farmacológico contra o *T. cruzi*.

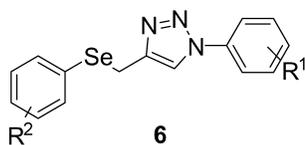


Figura 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A síntese iniciou-se com a obtenção das azidas aromáticas (Figura 6) partindo-se de anilinas comerciais.

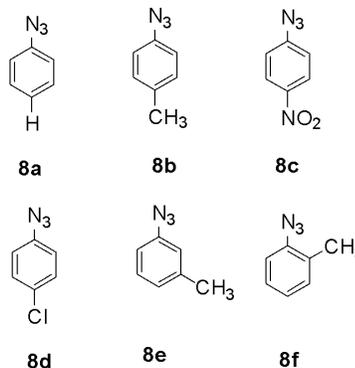
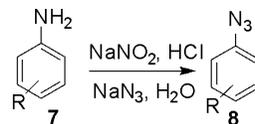


Figura 6

Em paralelo, foi realizada a síntese dos alcinos contendo Se (Figura 7). Nesta etapa obteve-se rendimentos entre 45-85%.

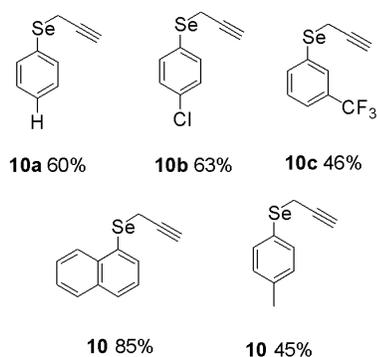
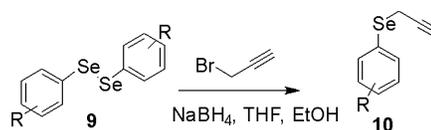


Figura 7

Por fim, a síntese dos selenetos-1,2,3-triazólicos foi realizada através de uma reação de cicloadição 1,3 dipolar combinando as azidas e os alcinos, previamente sintetizados (Figura 8).

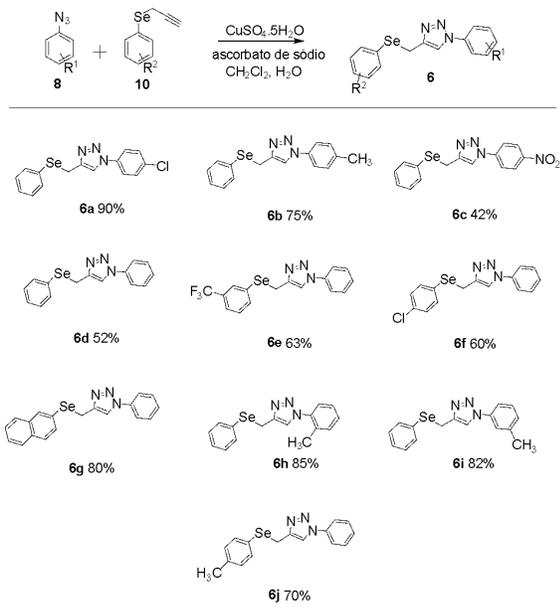


Figura 8

Foram obtidos 10 selenetos-1,2,3-triazólicos inéditos, com rendimentos que variam de 42 a 90%, sendo o melhor resultado para o exemplo **6a** ($\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, 90%). Todos foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C .

De posse das moléculas-alvo, as mesmas foram testadas quanto ao seu potencial contra a DC pelo laboratório LQMC-USP, coordenado pelo Prof. Adriano Andricopulo.

Ensaio *in vitro* contra o *T. cruzi* bem como testes de citotoxicidade foram realizados (Tabela 1).

Tabela 1 – Atividade anti-Chagas e seletividade dos compostos

Triazol	R ¹	R ²	IC ₅₀ μM	SI (%)
6a	4-Cl	Ph	11,5	>6,6
6b	4-CH ₃	Ph	9,3	>6,9
6c	4-NO ₂	Ph	>64	-
6d	H	Ph	8,2	5,9
6e	H	3-CF ₃	5,4	11,9
6f	H	4-Cl	18,8	3,3
6g	H	NHPh	3,1	>20,4
6h	H	4-CH ₃	7,4	5,4
6i	2-CH ₃	Ph	9,8	>6,5
6j	3-CH ₃	Ph	9,2	>7,0
Benznidazol - BZ			2,1	>30,5

De acordo com os dados apresentados é possível observar que o melhor resultado anti-tripanosossômico foi obtido com o composto **6g** (IC₅₀ 3,1 μM). Além disto, todas as moléculas sintetizadas foram mais seletivas que o fármaco de referência, sendo o composto **6f** o mais seletivo de toda classe.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho, portanto, foram sintetizados uma série de 10 novos híbridos triazólicos-selenetos por meio de uma metodologia eficiente de três etapas, com rendimentos de moderados a excelentes. Os ensaios biológicos anti-Chagas demonstraram que o composto mais promissor foi o **6e**, apresentando uma boa inibição ao *T. cruzi* e uma excelente seletividade.

É importante ressaltar que as doenças negligenciadas não recebem a dedicação necessária para a descoberta de novos tratamentos, apesar de, como já anteriormente citado, a DC possuir elevada prevalência e risco no Brasil. Portanto, o presente projeto foi de extrema importância para a busca de novas

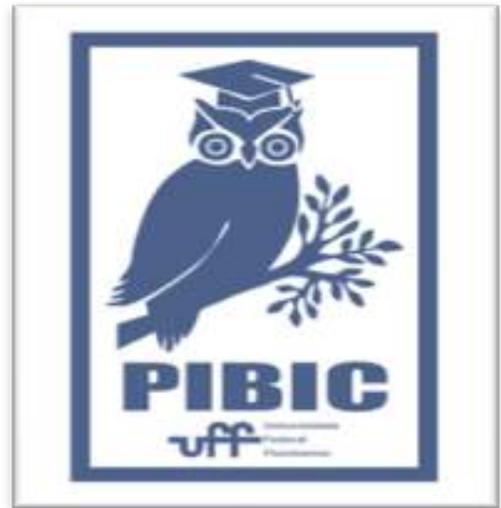
alternativas mais eficientes e seletivas para o tratamento desta doença.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:

- [1] FERREIRA, Ariela Mota; Cadernos Saúde Coletiva, 2019. FapUNIFESP (SciELO)
- [2] HASANI, Motahareh; Hormones, 2019.
- [3] SIES, Helmut; Free Radical Biology And Medicine, 2020.
- [4] RASHIDI, Sajad; Parasitology Research, 2022.
- [5] CHAO, M. N. Bioorg. Med. Chem, 2017
- [6] JADHAV, P.M; Journal Of Emerging Technologies And Innovative Research, 2022.
- [9] LAPIER, M; Current Topics In Medicinal Chemistry, 2017.

AGRADECIMENTOS:

CNPq, CAPES, FAPERJ, UFF





Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

**Título do Projeto: PREPARO DE QUINOLINODIONAS
HALOGENADAS COM POTENCIAL ATIVIDADE
ANTI-INFLAMATÓRIA**

**Autores: Julia Araújo Vidal Dias (IC)/Rayssa Medrado
Araújo (IC)/Nayane Abreu do Amaral e Silva (PQ)/Daniela
de Luna Martins (PQ)**

**Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Química Orgânica/Instituto de
Química/Laboratório de Catálise e Síntese (LabCSI)**

INTRODUÇÃO:

A inflamação é um mecanismo de defesa do corpo após sofrer uma perturbação. Apesar do objetivo de combater o agente causador da infecção ou da lesão, há processos inflamatórios danosos ao corpo, podendo culminar em câncer, artrite reumatoide etc.^{1,2}

As terapias anti-inflamatórias existentes podem gerar problemas quando consumidas continuamente ao longo prazo. Isso ocorre, por exemplo, no tratamento de doenças inflamatórias crônicas. Por esse motivo, faz-se necessário o estudo e o desenvolvimento de novos fármacos que sejam eficientes no tratamento de doenças inflamatórias.

Uma das estratégias para desenvolver novas terapias anti-inflamatórias está em encontrar novos alvos moleculares. O receptor purinérgico P2X7, que é um canal iônico ativado por trifosfato de adenosina (ATP), em altas concentrações de ATP, permite a passagem de citocinas inflamatórias. A inibição da função deste receptor está associada a uma resposta anti-inflamatória.³

Desta forma, no presente trabalho, planejou-se a síntese de quinolinodionas

halogenadas como potenciais inibidores do P2X7. Fez-se um estudo inicial de modelagem molecular das moléculas planejadas. Neste trabalho, são apresentados os resultados obtidos para as rotas de síntese planejadas para obtenção da 7-bromoquinolino-5,8-diona e da 7-iodoquinolinodiona.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Planejou-se a síntese de duas quinolinodionas halogenadas. Fez-se o estudo preliminar de modelagem molecular. Os estudos de *docking* indicam que as moléculas devem se ligar ao receptor P2X7 no sítio alostérico e que o nitrogênio quinolínicico participa desta interação (Figura 1). A energia de interação torna-se ainda mais favorável quando o bromo é trocado pelo iodo, ainda que, basicamente, os mesmos aminoácidos estejam envolvidos nestas interações. Encorajados por esses resultados, planejaram-se rotas de obtenção das quinolinodionas.

A 7-bromoquinolino-5,8-diona foi preparada em duas etapas (Esquema 1): a dibromação da 8-hidroxiquinolina com bromo molecular e a oxidação da 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina empregando

ácido sulfúrico/ácido nítrico como mistura oxidante.

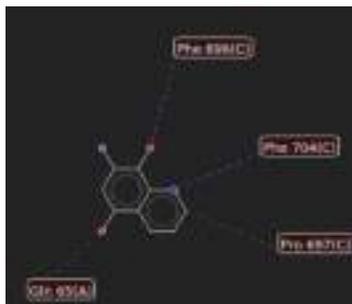
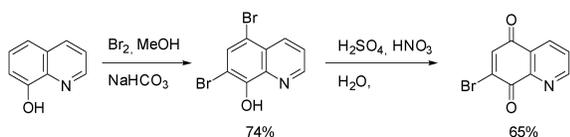
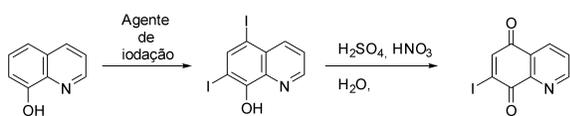


Figura 1 – Interações de aminoácidos do receptor P2X7 com a 7-bromoquinolino-5,8-diona



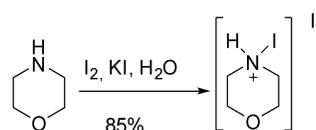
Esquema 1 - Síntese da 7-bromoquinolina-5,8-diona
No melhor do nosso conhecimento, não há relatos da síntese da 7-iodoquinolino-5,8-diona. Desta forma, decidiu-se seguir um raciocínio semelhante, planejando diiodar e em seguida, oxidar com a mesma mistura oxidante de ácido sulfúrico/ácido nítrico (Esquema 2).



Esquema 2 - Síntese do complexo morfolino-iodo

Foram preparados dois agentes de iodação: o complexo morfolino-iodo e uma solução de $KICl_2$ (2,0 M). O complexo morfolino-iodo foi preparado a partir da reação da morfolina com iodo molecular, em meio aquoso e na presença de iodeto de potássio (Esquema 3). Não há relatos de que esse reagente de iodação tenha sido aplicado na obtenção de quinolinas iodadas, sendo esse

estudo, assim como a quinolinodiona diiodada resultante inéditos.



Esquema 2 - Síntese do complexo morfolino-iodo

A solução de $KICl_2$ 2M foi preparada empregando-se iodeto de potássio e iodo de potássio em meio ácido.

Foram testadas diversas condições de iodação empregando-se os agentes de halogenação preparados, sendo verificado que a monohalogenação é desfavorecida em relação à dihalogenação, não tendo sido encontradas condições de obtenção de um produto monoiodado.

Todos os produtos foram caracterizados por espectroscopia na região do IV e 1H -RMN.

CONCLUSÕES:

Foram obtidas em rendimentos moderados quinolinodionas halogenadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] N. J. Hiller, Síntese e avaliação biológica de borono-tirfostinas, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2020.

[2] P. R. Freitas *et al.* *Rev. Interfaces* **2019**, *7*, 318.

[3] R. H. Du, *et al.* *Exp. Mol. Med.* **2019**, *51*, 1.



AGRADECIMENTOS: APQ1-FAPERJ, CNPq pela bolsa de IC, PIBIC, à PROPPI-UFF.



Grande área do conhecimento: Matemática

**Título do Projeto: UMA FAMÍLIA INFINITA DE COGRAFOS
COM MESMA ENERGIA COM RESPEITO À MATRIZ
LAPLACIANA NORMALIZADA**

**Autores: João Pedro Teixeira de Sá e Cybele T. M. Vinagre
(orientadora)**

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Análise – Instituto de Matemática e Estatística

INTRODUÇÃO: O complementar G^c de um grafo G é o grafo com mesmo conjunto de vértices tal que dois vértices em G^c são adjacentes se, e só se, não são adjacentes em G . Sejam G_1 e G_2 grafos dois a dois disjuntos. O grafo *união* $G_1 \oplus G_2$ de G_1 e G_2 é aquele que contém todos os vértices e arestas de cada um dos grafos. A *junção* $G_1 \otimes G_2$ de G_1 e G_2 é o grafo complementar da união dos complementares dos grafos, e, portanto, além de todas as arestas de G_1 e G_2 , contém todas as arestas entre os dois grafos.

Um *cografo* é um grafo que não possui um caminho P_4 como subgrafo induzido. Existem várias outras caracterizações para cografos, ver [CLB]. Entre elas, uma recursiva que afirma que: (i) Um grafo com um vértice é um cografo; (ii) Se G_1 e G_2 são cografos então $G_1 \oplus G_2$ é um cografo. (iii) Se G é um cografo então G^c é cografo.

Representa-se um cografo G por uma árvore com raiz, chamada *co-árvore*, cujas folhas são os vértices de G , e cujos vértices internos indicam as operações \oplus e \otimes entre os vértices de

G . Na co-árvore, vértices que são filhos de vértices do tipo \oplus possuem os mesmos vizinhos e filhos de vértices do tipo \otimes possuem os mesmos vizinhos e são adjacentes. Assim, as operações \oplus e \otimes determinam a co-árvore. Esta é representada em níveis, cada um formado por vértices internos, exceto o nível das folhas. Se G é conexo, a raiz da co-árvore é \otimes , e se G é desconexo, a raiz é \oplus . Dizemos que uma co-árvore está na *forma normalizada* se cada nó interno tiver pelo menos dois filhos e um rótulo diferente do rótulo de seu progenitor. Em outras palavras, os filhos de nós rotulados \oplus são folhas ou nós rotulados \otimes , enquanto os filhos de nós rotulados \otimes são folhas ou nós rotulados \oplus . Nesta nota, consideramos que a co-árvore de um cografo esteja sempre na forma normalizada.

Considere G um grafo conexo com vértices $\{v_1, \dots, v_n\}$. A *matriz laplaciana normalizada* $L_n(G) = [l_{ij}]$ de G tem as entradas da diagonal principal iguais a 1 e $l_{ij} = -1/(\deg(v_i)\deg(v_j))^{1/2}$ ou $l_{ij} = 0$, conforme os vértices v_i e v_j sejam ou não adjacentes, $1 \leq i, j \leq n$, sendo que $\deg(v)$ indica o grau do vértice v . Denotaremos os autovalores da matriz (simétrica) $L_n(G)$ por

$q_1 \geq q_2 \geq \dots \geq q_n$. A *energia* de um grafo conexo G de ordem n com respeito à *matriz laplaciana normalizada* é, por definição, o número $ELn(G)$ obtido como a soma dos valores absolutos $|q_i - 1|$, para $1 \leq i \leq n$, já que 1 é o traço da matriz. Dois grafos conexos G_1 e G_2 de mesma ordem são ditos *Ln-equienergéticos* quando $ELn(G_1) = ELn(G_2)$. Na busca por pares de grafos Ln-equienergéticos, o que interessa é que os grafos tenham espectros diferentes em relação à matriz Ln.

Em nosso trabalho, identificamos uma família infinita de pares de cografos não coespectrais e com mesma energia com respeito à matriz laplaciana normalizada

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A partir de tabelas construídas com cografos de 7 a 10 vértices, geradas pelo professor Átila Aroeira Jones do Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais com base em seu trabalho [JPD], buscamos identificar pares de grafos com mesma energia com respeito à matriz laplaciana normalizada. Os pares encontrados e suas Ln-energias foram agrupados em uma nova planilha. Nos restringimos aos pares onde a Ln-energia encontrada era um racional e procuramos identificar pares que não fossem coespectrais. Na sequência, identificamos o seguinte padrão, não presente na literatura: para cada inteiro $p > 2$, conjecturamos que os grafos $G_1(p) = (K_3 \oplus K_3) \otimes K_p$ e $G_2(p) = (K_3 \oplus K_3) \otimes (K_p)^c$ possuíam a mesma Ln-energia e diferentes Ln-espectros. Aprendemos então a trabalhar com o algoritmo construído em [JTV], específico para o trabalho com cografos e que opera

diretamente na co-árvore. Nós o aplicamos para calcular as Ln-energias de um par arbitrário da família encontrada, provando eram realmente iguais. Verificamos que a família construída com k cópias de K_2 em lugar de 2 cópias de K_3 foi estudada em [T]. Por outro lado, a nossa é um caso particular de uma família apresentada em [JTV].

CONCLUSÕES: Neste trabalho, identificamos uma família infinita de pares de cografos não coespectrais e com mesma energia com respeito à matriz laplaciana normalizada. Aplicamos o algoritmo publicado em [JTV] para calcular os Ln-espectros e confirmar os achados experimentais.

REFERÊNCIAS:

- [CLB] D. G. Corneil, H. Lerchs, and L. S. Burlingham, "Complement reducible graphs," *Discrete Applied Math.*, vol. 3, no. 3, pp. 163-174, 1981.
- [JPD] Jones, A. A., Protti, F., Del-Vecchio, R. R. *Cograph generation with linear delay. Theoretical Computer Science* 713 (2018), 1–10.
- [JTV] A. Jones, V. Trevisan, C. T. M. Vinagre. *Exploring Symmetries In Cographs: Obtaining Spectra And Energies*, preprint, submetido.
- [F] Tura, F. *L-Borderenergetic graphs. MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* 77 (2017) 37-44.

AGRADECIMENTOS: João Pedro T. de Sá agradece ao PIBIC-UFF/ CNPq. João Pedro T. de Sá e C. Vinagre agradecem ao professor Átila Jones, do Instituto Federal do Sudeste, Minas Gerais, por gerar e ceder as planilhas com cografos para este trabalho.





Ciências Exatas e da Terra

CONTINUANDO A BUSCA POR NOVOS CORANTES 3-(1,2,3-OXADIAZOL-2-IL)QUINOLÍNICOS PARA CLIVAGEM FOTOCATALÍTICA DA ÁGUA.

Guilherme C. Valles (IC), Júlia D. A. Monteiro (IC), Fabrício P. Martins (IC), Mariana de Paula Batista (IC), Alan I. Ribeiro (IC), Amanda R. P. Costa (PG), Pedro N. Batalha (PQ)

Departamento de Química Orgânica; Instituto de Química; Grupo de Pesquisas em Síntese Orgânica e Materiais Moleculares.

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 da 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 H₂ e O₂, respectivamente) ocorrem através de processos multieletrônicos. A proposta deste trabalho envolveu a síntese de uma série de corantes do tipo D-π-A (**9a-l**), contendo o núcleo quinolínico

comoceptor eletrônico no qual o doador eletrônico pode ser um grupamento dimetilamina, difenilamina ou carbazol. (Figura 1)

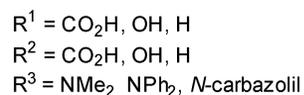
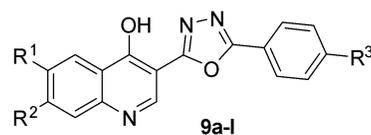
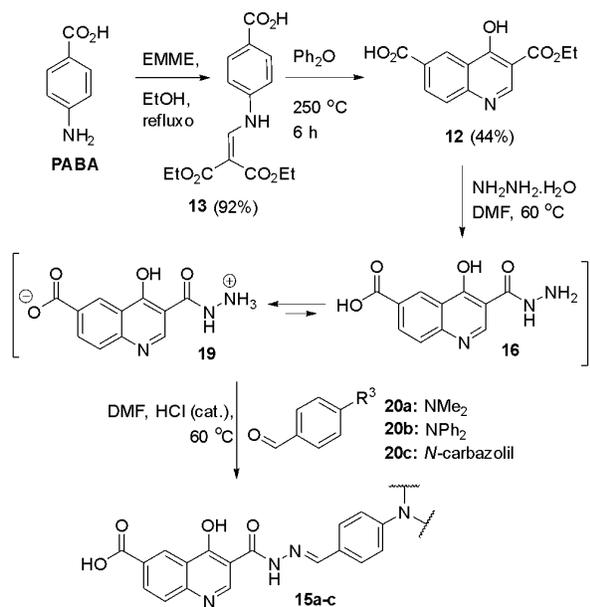


Figura 1. Estruturas **9a-l** propostas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O ácido p-aminobenzóico (PABA) foi reagido com EMME, na presença de etanol sob refluxo e o anilinoacrilato intermediário (**13**) formado foi convertido à 6-carboxi-4-hidroxiquinolina **12** após ciclização térmica ao longo de 6 horas a 250 °C. A 4-hidroxiquinolina **12** foi reagida com monodrato de hidrazina na presença de *N,N*-dimetilformamida (DMF) sob aquecimento. O intermediário, formado *in situ* (**16/19**), foi, na sequência, reagido com os aldeídos **20a-c**, na

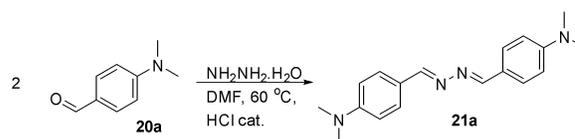
presença de ácido clorídrico como catalisador (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese dos intermediários acilidrazônicos **15a-c**.

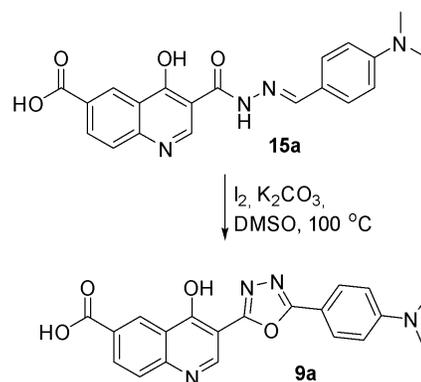
Na etapa sintética de obtenção das acilidrazonas **15a**, após isolamento e obtenção de um sólido de coloração alaranjada, embora tenha sido possível constatar por acompanhamento em cromatografia em camada fina ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:1 como eluente) que todo material de partida **12** e intermediário **16/19** foram consumidos, foi possível observar a presença de uma segunda substância com fluorescência laranja, quando irradiada a 365 nm, de maior R_f que o produto principal. A partir das análises do espectro de RMN de ^1H do sólido bruto desta reação; em conjunto com a análise do espectro de massas (EM) de baixa resolução, no qual identificou-se o íon molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ em 295,42 m/z, sugere-se que este contaminante seja o derivado **21a**, proveniente de uma reação tricomponente via duas condensações entre uma molécula de hidrazina,

presente em excesso no meio reacional e duas moléculas de aldeído adicionadas (Esquema 2).



Esquema 2. Formação do produto lateral **21a**.

Nas etapas de síntese das substâncias **15b,c**, produtos laterais análogos aos **21a** foram detectados. Os intermediários **15b,c** encontram-se em fase de purificação e caracterização estrutural. A substância **15a** pôde ser devidamente purificada através de coluna cromatográfica utilizando-se CH_2Cl_2 e MeOH em gradiente e foi aplicada à uma etapa de ciclização oxidativa pelo tratamento com iodo molecular na presença de carbonato de potássio em DMSO como solvente (Esquema 3).



Esquema 3. Síntese do oxadiazol **9a**.

O oxadiazol **9a** foi isolado em baixo rendimento, com uma quantidade insuficiente para sua devida caracterização. Desta forma, a etapa de ciclização oxidativa será ainda otimizada para que tais condições sejam devidamente aplicadas à síntese dos corantes

9a-c. Os demais corantes inicialmente planejados (**9d-l**) serão sintetizados através desta mesma estratégia sintética, partindo-se de anilinas correspondentes.

CONCLUSÕES:

Foi possível realizar a conversão da 4-hidroxiquinolina (**12**) 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 **12** na conversão *one pot* para obtenção das acilidrazona **15a-c**, sem o isolamento do intermediário **16/19**, formado no meio reacional. A substância **15a** foi ainda submetida às condições de ciclização oxidativa para síntese do oxadiazol correspondente **9a**. O sólido obtido após o isolamento encontrou-se em quantidade insuficiente para sua devida caracterização estrutural. Uma vez que os corantes quinolínicos (**9a-l**) sejam sintetizados, os mesmos serão enviados à grupos de pesquisas colaboradores para sua caracterização fotofísica e estudos de aplicação de sistemas de fotoconversão energética.

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:

¹Ahmad, H. et al. "Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review" Renewable

and Sustainable Energy reviews, 2015, 43, 599-610.

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

³Cook, 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 I₂/KI-Mediated Oxidative C-C Bond

Formation J. Org Chem., 2016, 81, 9924-9930.



Grande área do conhecimento: Física

Título do Projeto: DINÂMICA DE PROPAGAÇÃO DE EPIDEMIAS

Aluno: Ian Sá Pacheco

Departamento/Unidade/Laboratório Departamento de Física/Instituto de Física

MODELAGEM DA PROPAGAÇÃO DA ONDA DA ÔMICRON DA COVID-19

INTRODUÇÃO:

Atualmente é muito difícil encontrar alguém que não tenha sido afetado de alguma forma com a pandemia de COVID-19 que se alastrou por diversos continentes em questão de meses, alterando radicalmente a vida de muitas pessoas.

A forma como ela se propagou é objeto de estudos. Uma maneira simples de representar esse processo seria: um indivíduo infectado ao entrar em contato com outro suscetível (que pode adquirir a doença), possui uma chance de infectar este e propagar a doença. Quando isto acontece, há mais um infectado na população e o processo pode ir se repetindo ao longo do tempo.

Todo este processo descrito acima, pode ser reescrito com modelos de propagação de epidemias, em especial modelos compartimentais.

Um modelo compartimental básico, o SIR, seria representado por indivíduos suscetíveis, infectados e recuperados. Toda a dinâmica é regida pelas três equações abaixo:

$$dS/dt = -\beta SI \quad (1)$$

$$dS/dt = \beta SI + \gamma I$$

(2)

$$dR/dt = \gamma I \quad (3)$$

Cada um dos 3 termos acima representa como cada compartimento varia temporalmente.

A equação (1) significa que quando um indivíduo infectado se encontra com um suscetível e este pode se contaminar por uma taxa β , saindo deste compartimento caso isto aconteça.

A equação (2) possui o primeiro que absorve o indivíduo que foi infectado e o segundo representa o decaimento deles para se tornarem recuperados por uma taxa γ ao longo do tempo.

A equação (3) absorve o indivíduo infectado que se tornou recuperado.

Desta forma, com auxílio de alguns códigos de programação, conseguimos simular o modelo e analisar parâmetros que controlam toda a dinâmica. Um deles é o R_0 que é responsável

pela propagação ou não da doença, entre outros.

Com o domínio do modelo, a ideia do projeto é analisar a curva referente a densidade de casos confirmados da variante Ômicron da COVID-19 (em outras palavras, a curva de infectados da Ômicron) e propor modelos de propagação de epidemias, relativamente simples, que possam acompanhar tais dados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Analisamos bancos de dados relativos aos casos de COVID-19 de várias regiões. Observamos que em algumas delas, o surgimento dos casos da Ômicron é precedido por uma escassez no número de casos confirmados e sua curva aparentava ser bem definida, podendo ser considerada uma epidemia isolada.

Assim, partimos para a análise do modelo SIR no intuito de modelar a evolução no tempo do número de infectados durante a onda Ômicron.

Concluimos que o modelo SIR não consegue acompanhar os dados reais de forma satisfatória. Então, decidimos propor algumas modificações simples no modelo de forma a atingir esse objetivo.

No decorrer do processo, decidimos assumir alguns critérios de seleção para filtrar estes modelos, escolhendo aqueles que eram os mais simples (para que fosse reprodutível facilmente em outras situações) e que houvesse alguma interpretação biológica ou física.

No relatório final estão descritos 3 destes modelos e como eles funcionam, além de suas limitações e problemas.

Ao se tratar de limitações, é importante também ressaltar que existem alguns problemas inerentes ao tema.

Um deles é a incerteza nos dados, pois é aceitável supor que podem haver ocorridos problemas de coleta ou inserção dos mesmos no banco de dados. Seja por feriados, finais de semana ou outros motivos.

Outro fator relevante a se considerar é que o modelo que sirva numa região dos dados pode não ser adequado para outra, isto porque qualquer mudança na sociedade (isolamento social, problemas econômicos, problemas sociais etc.) pode alterar a tendência do dados e produzir resultados imprevisíveis.

CONCLUSÕES:

Conseguimos demonstrar que é possível elaborar alguns modelos simples, a partir de pequenas modificações do modelo SIR, que descrevem satisfatoriamente o comportamento da curva de infectados com o tempo da onda Ômicron, assim como dar uma interpretação biológica aos termos nas equações que descrevem os modelos.

Um dos resultados que obtivemos foi o gráfico no fim deste resumo, onde utilizamos a estrutura do modelo SIR e adicionamos um novo fator que aumentava o número de suscetíveis proporcionalmente ao número de infectados ao longo do tempo. Podemos descrevê-lo assim.

$$dS_A/dt = -n \cdot i$$

(4)

$$dS_0/dt = -\beta I S_0 + n I \quad (5)$$

$$dI/dt = \beta S_0 I - \gamma I \quad (6)$$

$$dR/dt = \gamma I \quad (7)$$

A equação (4) é responsável pela adição de novos suscetíveis na equação (5). Este processo é similar à queimada de uma floresta. Quando uma árvore está em chamas, suas vizinhas são suscetíveis e podem pegar fogo. Quando isto acontece, as vizinhas desta nova árvore em chamas entram na dinâmica e ficam em risco.

O modelo seria análogo a este processo: a árvore em chamas sendo o indivíduo infectado e suas vizinhas sendo os suscetíveis, com o aumento destes proporcional ao número daquele.

Este foi um dos modelos que propomos. No relatório descrevemos como conseguimos elaborá-lo e aplicá-lo aos dados de casos confirmados da Ômicron da COVID-19, além de também outros dois modelos.

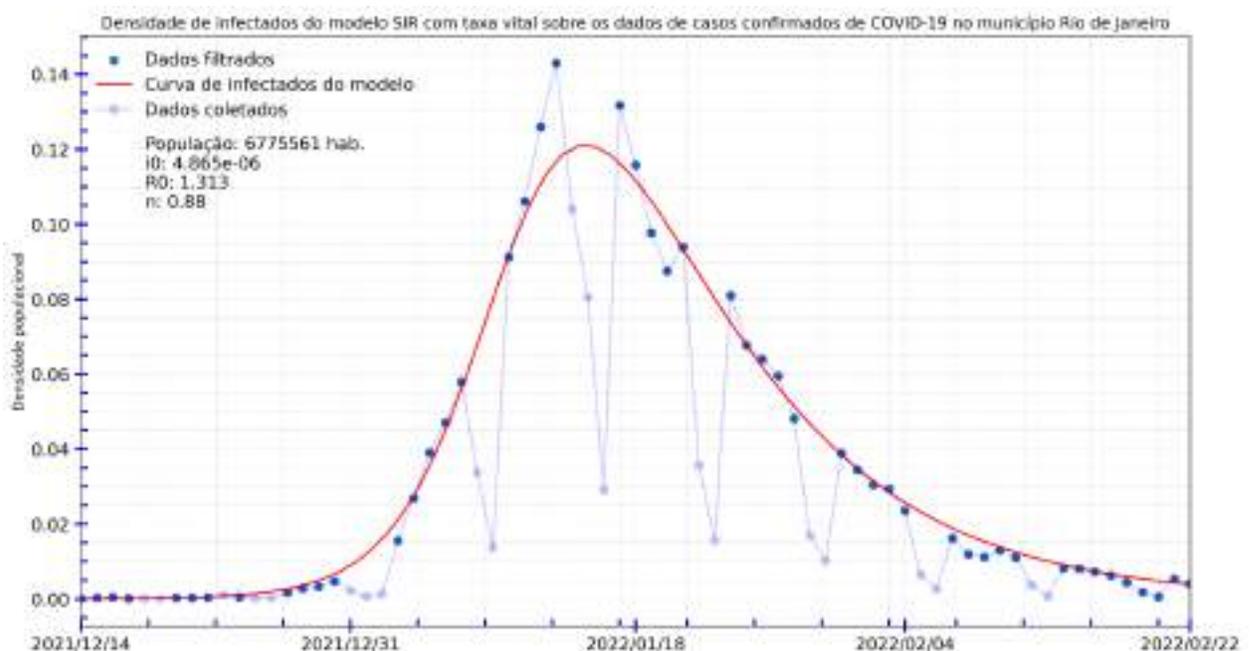
AGRADECIMENTOS:

Agradeço a minha família, ao meu orientador e ao meu parceiro neste projeto por me auxiliarem durante todo este ano.

Agradeço ao CNPq, a Uff e a todos os envolvidos que permitiram a existência da bolsa.

Dedico este trabalho ao meu tio Élio, um grande homem e a todos aqueles que partiram em decorrência da COVID-19.

Obrigado a todos.





Ciências Exatas e da Terra

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO POROSO DOPADO COM ÁTOMOS DE NITROGÊNIO PARA A CAPTURA DE CO₂

Danilo R. H. de Miranda, Camila S. Cid, Isabela A. A. Bessa, Célia M. Ronconi.

Universidade Federal Fluminense/ Instituto de Química/

Departamento de Química Inorgânica / Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia

INTRODUÇÃO:

Materiais porosos a base de carbono têm sido alvo de estudos no âmbito da química dos materiais devido ao seu baixo custo, alta porosidade e capacidade de adsorção de gases causadores do efeito estufa, temática impulsionada pela grande emissão de carbono de origem industrial na atmosfera desde a Revolução Industrial. A introdução de átomos de nitrogênio na superfície destes materiais, dando origem aos N-carbonos, introduz sítios polares que potencializam a interação do material com o CO₂¹. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização e estudo da capacidade de adsorção de CO₂ em N-carbonos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Inicialmente, a proposta do projeto era a síntese de grafenos porosos dopados para aplicação na captura de CO₂, porém foi

notado pelo nosso grupo que a ativação química nestes materiais não é capaz de criar poros suficientes para esta aplicação. Os valores de área superficial reportados ao longo das caracterizações realizadas em laboratório mostram que há uma dificuldade em obter grafenos porosos com área superior a 1000 m²/g (Tabela 1).

Tabela 1: Valores de área superficial obtidos por meio das isotermas de N₂ para os grafenos porosos sintetizados pelo grupo.

Material	Área superficial (m ² /g)
NrGO(1-1)700	491,8
NrGO(1-2)700	419,2
NrGO(1-4)700	907,5

Sendo assim, optou-se como alternativa para o projeto a síntese de N-carbonos provenientes de outra fonte de carbono. Estes N-carbonos foram sintetizados a partir da pirólise da palha de milho seguida por dopagem e ativação química simultânea em diferentes temperaturas utilizando ureia

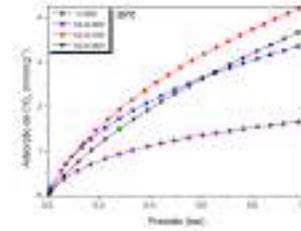
e K_2CO_3 , respectivamente, como agente dopante e ativante. As isotermas de adsorção de N_2 revelam um perfil de isoterma do tipo I, característica de materiais microporosos, e uma elevada área superficial calculada pela equação de Brunauer, Emmett, Teller dos materiais ativados (AC-N-600, AC-N-700 e AC-N-800) quando comparados ao carbono não ativado (C-500) obtido através da pirólise direta da palha de milho (Figura 1a). Este aumento se dá por conta da reação entre os átomos de carbono do material e o K_2CO_3 , criando defeitos em suas estruturas¹. As porcentagens atômicas de carbono, oxigênio e nitrogênio na superfície dos materiais foram avaliadas por meio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e estão apresentadas na Tabela 2. O aumento da porcentagem de nitrogênio do C-500 para o AC-N-600 é um indício da eficiência do processo de dopagem dos materiais. Essa porcentagem diminui conforme o aumento da temperatura de ativação por conta da decomposição térmica dos grupos nitrogenados¹.

Tabela 2: Valores percentuais da composição atômica dos carbonos obtidos através de XPS.

Material	%C	%O	%N
C-500	83,8	14,2	2,0
AC-N-600	75,4	19,6	5,0
AC-N-700	80,9	16,5	2,6
AC-N-800	78,6	20,9	0,5

Os estudos de adsorção de CO_2 à 25°C evidenciam a eficiência da dopagem e da

ativação química que se respeito aumento da



capacidade de adsorção do gás (Figura 1b). O material AC-N-700 demonstrou a maior captura (4,23 mmol/g, 1 bar); tal performance mostra que a temperatura de 700°C garante uma alta afinidade com CO_2 , uma vez que o N-carbono adquire elevada porosidade sem que os grupos nitrogenados sejam totalmente decompostos.

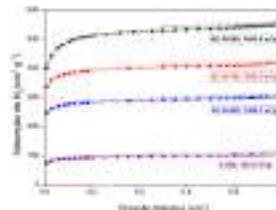


Imagem 1:(a) Isotermas de adsorção de N_2 (-196°C), (b) Isotermas de adsorção de CO_2 (25°C).

CONCLUSÕES:

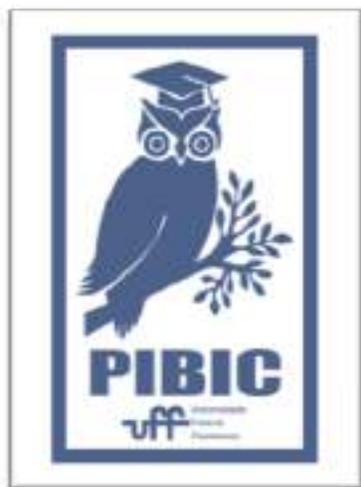
Os N-carbonos provenientes da biomassa foram sintetizados e suas características de superfície avaliadas. Os materiais apresentaram uma maior área superficial em relação àqueles inicialmente propostos. Os estudos de adsorção de CO_2 mostram que os materiais são promissores para a aplicação nas tecnologias de captura e armazenamento de carbono.

AGRADECIMENTOS:

UFF, PIBIC, LQSN, LAMATE, RECAT.

REFERÊNCIAS:

1. Ribeiro, M. G. et al. Rev. Virtual Química, 2022, 14, 3, 517 – 528.





Grande área: Ciências Exatas e da Terra

Título do projeto: DESENVOLVIMENTO EM MACHINE LEARNING APLICADO NO DESENHO RACIONAL DE MOLÉCULAS E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES

Autores: Matheus C. de Mattos

Luciano T. Costa - Coordenador

**Departamento de Físico-Química, Instituto de Química,
Molecular Modeling and Computer Simulation Group
(MolMod-CS)**

INTRODUÇÃO:

A Triagem Virtual (VS, do inglês *virtual screening*) é uma das ferramentas computacionais aplicadas à triagem de candidatos para alvos biológicos [1], conferindo redução de custos e tempo no processo de descoberta de novas drogas, pois tem a habilidade de filtrar uma grande quantidade de moléculas (> milhares) utilizando técnicas *in silico*. Uma das etapas do processo de Triagem Virtual é a Docagem Molecular (no inglês *Molecular Docking*) [2], um método que visa filtrar novamente um menor conjunto de moléculas com aplicação de um potencial de mecânica molecular. Um dos grandes desafios dessa área é saber se os programas utilizados conseguem separar corretamente entre genuinamente ativos e falsos alarmes, pois um falso positivo que passa dessa etapa acaba gerando custos monetários desnecessários e perda de tempo. Tendo essa motivação, foi desenvolvido um *software* em *Python* para dar suporte à técnica de Docagem Molecular, utilizando de recursos estatísticos e de aprendizado de máquina como regressão logística, distribuição de probabilidade cumulativa, taxas de falsos positivos e falsos negativos, curva ROC (*Receiver Operating Characteristic*) e a Curva Preditiva (*Predictiveness Curve*) [3]. O *PyDockStats* ajuda a mensurar a performance de programas de *Docking*, descrevendo sua habilidade de separar os compostos corretamente

em verdadeiros positivos e falsos positivos ou, como chamados pela literatura, ligantes e *decoys*.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O programa utiliza os fundamentos do artigo mencionado anteriormente [3] para receber como entrada um conjunto de dados (em vários formatos) que possui essencialmente as colunas do *score* com as energias da molécula e sua atividade, para cada programa de Docking, gerando então um modelo de regressão logística que torna possível analisar o quão preditivo o *score* da molécula é para sua classificação (ativa ou não) por meio de um gráfico produzido pela biblioteca Matplotlib [4] e por métricas específicas apresentadas pelo artigo. O programa foi aplicado no conjunto de ligantes testados como possíveis inibidores da proteína M^{Pro} do vírus SARS-CoV-2, cálculos realizados em 3 diferentes programas de *Docking* (GOLD, VINA e DOCKTHOR).

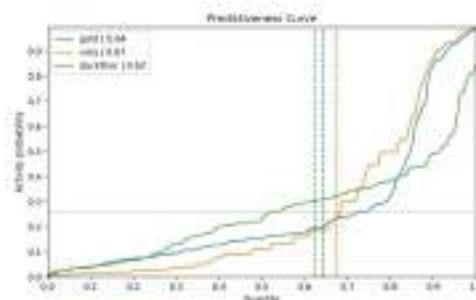


Figura 1. Gráfico que apresenta a curva PC, que representa a distribuição de probabilidade cumulativa do conjunto de

dados. Cada cor representa um programa de *Docking Molecular* e as retas pontilhadas representam os limites de corte.

Conforme visto na Figura 1, observa-se uma resposta ligeiramente melhor para as predições no programa VINA, com uma curva preditiva mais íngreme aparecendo mais cedo, o que de acordo com o artigo demonstra uma habilidade maior de separação dos compostos.

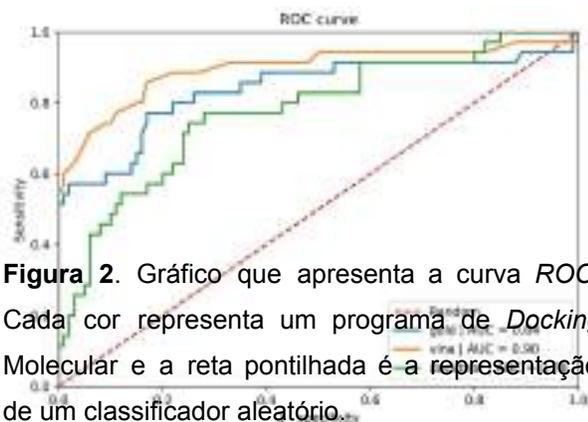


Figura 2. Gráfico que apresenta a curva ROC. Cada cor representa um programa de *Docking Molecular* e a reta pontilhada é a representação de um classificador aleatório.

Além disso, a curva ROC ilustrada na Figura 2 mensura a performance do classificador utilizando a abordagem AUC (*Area Under the Curve*), que apontou o melhor programa novamente como o VINA, com $AUC = 0.90$, o que demonstra um equilíbrio entre sensibilidade e especificidade. Contudo, a performance dos outros dois programas também mostra-se aceitável.

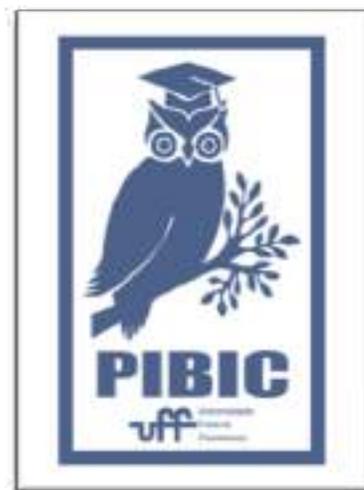
CONCLUSÕES:

O descobrimento de uma nova droga é um processo convencionalmente longo, mas que foi acelerado com os métodos computacionais descobertos nas últimas décadas [2], contudo é necessário ter confiança nas técnicas utilizadas para evitar custos e economizar tempo. O programa apresentado neste resumo dá suporte na construção dessa confiança, de modo que avalia se os programas utilizados estão se comportando corretamente e ranqueia o quão preditivos estão sendo de acordo com a relação

de *score* e atividade do fármaco candidato. O programa é de fácil instalação e uso, com dependência de bibliotecas em Python de uso comum, com instruções de ajuda e em fase de desenvolvimento de um portal para uso na Web.

REFERÊNCIAS:

- [1] MENG, Xuan-Yu; MEZEI, Mihaly; CUI, Meng; ZHANG, Hong-Xing. Molecular Docking: A powerful approach for structure-based drug discovery. National Institute of Health, [S. l.], p. 146-157, 1 jun. 2011. DOI 10.2174/157340911795677602. Disponível em: [ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3151162/](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3151162/). Acesso em: 1 set. 2022.
- [2] WALTERS, W. Patrick; STAHL, Matthew T.; MURCKO, Mark A. Virtual screening – an overview. Drug Discovery Today, [S. l.], p. 160-178, 1 ago. 1998. DOI 10.1016/S1359-6446(97)01163-X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964469701163X>. Acesso em: 4 set. 2022.
- [3] EMPEREUR-MOT, C. et al. Predictiveness curves in virtual screening. Journal of Cheminformatics, [S. l.], n. 52, p. 1-17, 4 nov. 2015. Disponível em: <https://matplotlib.org/>. Acesso em: 11 mar. 2022.
- [4] HUNTER, John D. Matplotlib. [S. l.], 2003. Disponível em: <https://matplotlib.org/>. Acesso em: 11 mar. 2022.





Grande área do conhecimento: 1.00.00.00-3 - CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

Título do Projeto: UM ESTUDO SOBRE A ADOÇÃO DE TESTES AUTOMATIZADOS EM SOFTWARES DE CÓDIGO ABERTO

Autores: ISADORA PACHECO RIBEIRO, RÔMULO MARTINS DA SILVA, VÂNIA DE OLIVEIRA NEVES

Departamento/Unidade/Laboratório: DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DA COMPUTAÇÃO/INSTITUTO DE COMPUTAÇÃO/SOFTWARE ENGINEERING LABORATORY

INTRODUÇÃO:

A atividade de teste é cara e consome muito tempo se realizada manualmente. Para contornar esse problema, tanto a indústria quanto a academia vêm oferecendo uma grande disponibilidade de ferramentas que oferecem apoio automatizado aos diversos tipos de teste de software. No entanto, embora exista vários estudos sobre teste de software, a maioria dos produtos de software não são suficientemente testados, apresentando qualidade insatisfatória[2]. Nesse sentido, é importante investigar ao grau de popularidade dessa atividade em projetos de desenvolvimento a fim de descobrir o real impacto e a importância dessa atividade na qualidade do código-fonte. Identificar quais tipos de teste vêm sendo realizados com maior/menor frequência, quais tipos de projetos são mais propensos a realizar testes criteriosos, qual o conjunto de ferramentas são utilizadas em um ecossistema de software poderá aumentar o entendimento de

áreas não exploradas em teste de software, identificando também lacunas de pesquisa.

Em um estudo preliminar do nosso grupo de pesquisa, foi analisado o nível da adoção de ferramentas de testes automatizados em diversos ecossistemas de software de código aberto [1]. Como parte da continuação deste estudo, foi necessário analisar a adoção de teste de software em uma base de projetos maior e de maneira mais detalhada. Nesse sentido, este projeto tem como principal foco **automatizar a coleta de dados e configurar o ambiente dos projetos para execução da suíte de testes a fim de auxiliar a compreensão entre a relação de métricas de teste com as métricas de código**. Especificamente, pretendemos auxiliar a responder às questões de pesquisa: (i) qual a correlação entre as métricas de complexidade ciclomática e quantidade de testes por projetos; e (ii) qual a correlação entre as métricas de testes para a quantidade reportada de falhas em casos de testes já existentes pelo projeto. Conforme citado anteriormente, a bolsista encarregou-se também de coletar os dados e configurar os ambientes de testes, analisar os

dados que foram disponibilizados por essa estatisticamente, existe uma correlação moderada entre as métricas coletadas nessa configuração e coleta.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A fim de obter os resultados, o projeto foi dividido em três fases. Inicialmente foi feito um aprofundamento dos conceitos teóricos e das ferramentas necessárias para o desenvolvimento do projeto. Na segunda fase, foi realizada a coleta e a instalação manual dos projetos e seus softwares de teste. Na terceira fase, foi realizada a análise das métricas coletadas, com a utilização da linguagem Python e suas bibliotecas, a fim de responder as questões de pesquisa.

A primeira questão de pesquisa analisa a relação entre a complexidade ciclomática e a quantidade de testes por projetos; a segunda correlaciona o tempo de execução, as falhas reportadas pelas suítes de testes e a cobertura de comandos. Com o ambiente de análise configurado, foi utilizado o Jupyter Notebook para a geração visual da análise. Foi utilizado os métodos de correlação de Pearson e de Spearman[3]. A Figura 1 apresenta a matriz de correlação e a Figura 2 apresenta o gráfico de correlação gerado, ambos foram utilizados para responder às perguntas (i) e (ii).

Considerando os coeficiente de correlação de Spearman[3] e a Figura 2, verificamos que para a **questão de pesquisa (i)**, em que verificamos os dados das métricas de complexidade ciclomática e a quantidade de testes, sua **correlação é de 0.51**. Podemos observar que

moderada entre as métricas coletadas nessa linguagem.

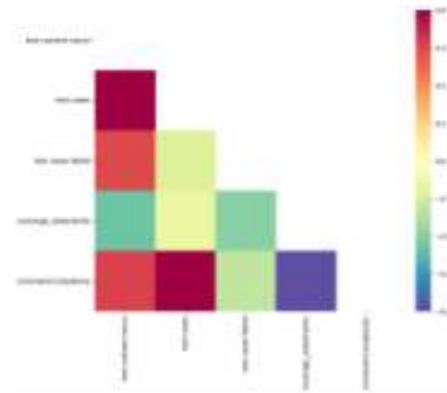


Figura 1: Gráfico feito com o método Spearman sobre as correlações entre as métricas de teste.

Considerando a questão de pesquisa (ii), também podemos observar que há correlação baixa entre as métricas da quantidade reportada de falhas nos casos de testes já existentes e o tempo de execução, com o **valor de 0.3**. E por fim, a correlação da cobertura total dos testes e a quantidade reportada de falhas no casos de testes já existente **é de -0.2**, indicando uma correlação insignificante entre essas métricas.

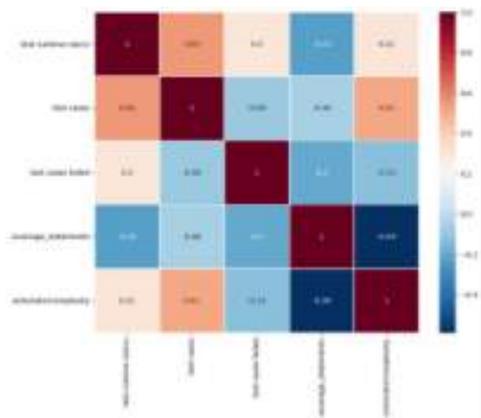


Figura 2: Matriz de correlação utilizando o método Spearman para correlacionar as métricas

CONCLUSÕES:

Neste documento é relatado a jornada para compreender a utilização de testes de software em projetos open-source desenvolvidos em JavaScript. Foram desenvolvidas estratégias para resolver a limitação de utilização de diferentes bases para realização das análises por meio da coleta de dados automática. Além disso, foi feita a configuração de ambiente para rodarmos a suítes de teste em larga escala. Para a condução deste projeto, também foi feita a revisão da literatura de estudos preliminares relacionados, aprendizado de tópicos como teste de software, linguagens de programação e ferramentas para teste. Após isso, foram realizadas a coleta e configuração do ambiente onde ocorreu a mineração de repositórios open-source e a análise com as ferramentas aprendidas anteriormente e outras que foram necessárias para a condução do trabalho. O trabalho futuro é continuar com uma pesquisa

ligada à mineração de repositórios para responder se há uma correlação entre os projetos que testam mais e suas falhas reportadas pelos seus usuários.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço ao CNPQ e ao programa PIBIC pelo apoio financeiro na produção científica desse projeto. Agradeço também ao Heleno de S. Campos, Leonardo Murta, Rafael Vinha, João Felipe Pimentel pelo auxílio no projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Silva, R.M., Cruz, C., de S Campos Jr, H., Murta, L.G., Neves, V.O., 2019. What is the adoption level of automated support for testing in open-source ecosystems?, in: Proceedings of the IV Brazilian Symposium on Systematic and Automated Software Testing. ACM, pp. 80–89.
2. Kochhar, P.S., Thung, F., Nagappan, N., Zimmermann, T., Lo, D., 2015. Understanding the test automation culture of app developers, in: 2015 IEEE 8th International Conference on Software Testing, Verification and Validation (ICST). IEEE, pp. 1–10.
3. Hinkle, E.D, Wiersma, W., e Jurs, S. G. 2003. Applied statistics for the behavioral sciences. Vol. 663. Houghton Mifflin College Division.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA EXTENSÃO DOS LAGOS AMAZÔNICOS DE PLANÍCIE DE INUNDAÇÃO DE ÁGUAS CLARAS E IMPLICAÇÕES À PRODUÇÃO DE METANO SEDIMENTAR

AUTORES: JOÃO MAURÍCIO JULIÃO DE SOUZA LAPA (ALUNO DE IC), VITOR BARREIROS DA SILVA ALVES DE LIMA, JULIANA MUNHOZ, THAIRINY FONSECA PEREIRA, ALLANA FERREIRA FAUSTINO DE SOUZA, LEONARDO AMORA-NOGUEIRA (CO-ORIENTADOR) HUMBERTO MAROTTA (ORIENTADOR)

DEPARTAMENTO DE GEOGRAFIA / INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, LABORATÓRIO DE ECOSISTEMAS E MUDANÇAS GLOBAIS (LEMG-UFF)

INTRODUÇÃO:

Os lagos ocupam uma pequena porção da superfície terrestre, porém desempenham um importante papel na ciclagem global do carbono (Amora-Nogueira et al., 2022). Estes ecossistemas são preferenciais a deposição de sedimentos, armazenando significativas quantidades de matéria orgânica de origem alóctone ou autóctone. Ao chegar no fundo dos lagos esses compostos orgânicos são parcialmente remineralizados de forma aeróbica ou anaeróbica. A degradação anaeróbica ocorre em ambientes que não apresentam oxigênio (anóxicos), produzindo metano (CH_4).

Na Amazônia, os ambientes de água doce são responsáveis por cerca de 22-28% das emissões de metano (Sawakuchi et al., 2014). Estas taxas refletem a grande quantidade de sedimentos advindos da porção terrestres que, somadas às altas temperaturas, são responsáveis por elevar as taxas metabólicas de produção primária e degradação de matéria orgânica nos ecossistemas lacustres (Marotta et al., 2014). As águas que compõem os rios da bacia Amazônica se diferem tanto em cor, quanto em composição (Sioli, 1984). Especialmente os rios de água clara, são responsáveis por drenar rochas vindas dos

escudos cristalinos, apresentando em sua composição uma baixa taxa de nutrientes, matéria orgânica e de sedimentos em suspensão (Junk et al., 2011).

Estudos prévios conduzidos nos rios de água clara indicaram que as características hidrodinâmicas favorecem o processo de deposição, a partir da diferença entre o pulso de inundação do rio principal e do afluente, acarretando uma maior concentração de sedimentos nos trechos à jusante (Bertassoli et al., 2017).

Esta maior disponibilidade de matéria orgânica no sedimento de fundo acarreta em taxas de remineralização biológica mais elevadas nos lagos de planície de inundação de água clara (Ji et al., 2016).

Nesse sentido, ainda há uma grande carência de dados sobre os fatores controladores da capacidade do sedimento de fundo dessas áreas alagadas naturais para produzir gases de efeito estufa. Somado a isso, no contexto de expansão de represamentos na bacia de drenagem amazônica que incluem os rios de água clara (Faria, 2017), estudos que avaliem a extensão e a variedade morfológica em associação às taxas de produção de gases de efeito estufa podem fornecer importantes

subsídios à elaboração de estratégias de conservação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O arquivo com os vetores dos lagos foi obtido no Google Earth Engine, onde o software gerou o arquivo a partir das imagens de satélite SAR Sentinel-1. A data escolhida para cada quadrante foi baseada nos dados fluviométricos de estações monitoradas pela Agência Nacional de Águas (ANA), escolhendo imagens em período de vazantes dos rios. Os lagos de água clara foram selecionados e classificados entre Rhia e Igapó (Figura 1).



Figura 1- Figura de localização

Os lagos de Rhia são formados por riachos (Igarapés) afogados represados ao desaguiarem no rio principal. Os de Igapó estão são cercados por vegetação, e durante o período de elevação da água do rio principal, o Igapó fornece grandes quantidades de matéria orgânica ao lago. Os resultados identificaram 2371 lagos de água clara (Figura 2), sendo 269 Rhias (11,4%) e 2102 lagos de Igapó de água clara (88,6%).

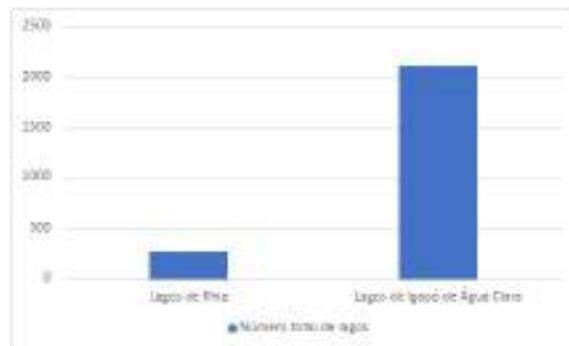


Figura 2 - Número de lagos em cada tipologia

A área total foi de ~939,1 km² (Figura 2). As Rhias correspondem a ~537 km² (57,2%), e os de Igapó uma área de ~402,1 km² (42,8%).

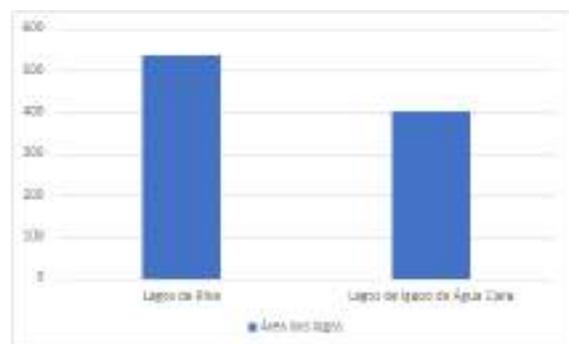


Figura 3 - Área dos lagos em cada tipologia

Em relação às taxas de produção de metano no sedimento, os valores estão compilados na Tabela 1.

REFERÊNCIA	LAGOS	TAXA (mg C-CH ₄ m ⁻² dia ⁻¹)
Marotta et al 2014	Amaz 1	4.2
Marotta et al 2014	Amaz 5	2.9
Marotta et al 2014	Amaz 6	15.8
Marotta et al 2014	Amaz 8	1.8
Marotta et al 2014	Amaz 9	32.6
Dados prévios do LEMG	Jacunda C	35.6
Dados prévios do LEMG	Jacunda M	64.6

Tabela 1: Produção de CH₄ no sedimento

Com base no mapeamento e na produção de metano, verificamos que os lagos em rios de água clara na Amazônia ocupam uma área de 931.2 Km², e que o fluxo de metano nestes ecossistemas tem uma média (\pm erro padrão) de 22.5 \pm 8.8 mg C-CH₄ m⁻² dia⁻¹.

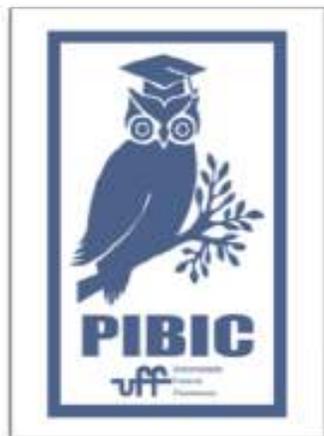
Este resultado indica, de forma inédita, que os lagos de água clara representam uma produção de $7.7 \pm 3 \text{ Gg C-CH}_4 \text{ ano}^{-1}$, tendo implicações importantes ao aumento artificial de lagos com a construção de hidrelétricas nestas regiões.

CONCLUSÕES:

O estudo foi fundamental ao avanço do conhecimento científico acerca da área ocupada e da produção de metano em lagos de água clara. Os resultados suportam futuros estudos sobre processos de ciclagem de elementos em lagos de águas claras, tornando possível considerar os lagos com menor área. Além disso, é fundamental a estudos e projetos de impactos acerca da construção de hidrelétricas nestes ambientes, considerando a emissão potencial dos ambientes inundados. Finalmente, é importante salientar a importância de futuros estudos para melhorar as estimativas apresentadas, considerando também o aumento da temperatura, o uso e ocupação do solo no entorno, profundidade do lago.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos à equipe do LEMG pela infraestrutura e suporte durante a realização do trabalho, e ao CNPq por prover a bolsa de iniciação científica.





Ciências Exatas da Terra

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

Gustavo Erthal de Paula

Instituto de Biologia, Departamento de

Biologia Marinha, Laboratório de Bioincrustação Marinha (LaBioMar – UFF)

INTRODUÇÃO:

Estima-se que 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, como transporte de cargas, pesca, entre outros (Jambeck et al., 2015). A maior parte do lixo encontrado nos oceanos não é biodegradável, como, por exemplo, o plástico. Quando descartado no ambiente, pode persistir por períodos muito longos, causando imensos danos ao ecossistema associado (Hammer et al., 2012).

Atualmente, 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). Dentre os polímeros mais comuns na produção dos plásticos, destacam-se o polipropileno (PP), polietileno (PE), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS) e polietileno tereftalato

(PET), que correspondem a 90% da demanda de plástico no mundo (Andrady & Neal, 2009).

Já o termo 'microplásticos' foi estabelecido em uso internacional (Leslie, 2014). Contudo, no contexto de pesquisas ambientais voltadas para a proteção marinha, esses termos designam 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 e secundários, possuindo como critério sua fonte de origem (Barnes et al., 2009; Avio et al., 2016). Esférulas de produção de plástico, os "pellets" e partículas de plástico usadas em produtos de higiene pessoal (Cole et al., 2011; Waller et al., 2017), são definidos como MP primários e chegam ao ambiente marinho por derramamentos acidentais durante o seu transporte e através de descargas de águas (Ziajahromi et al., 2017; Andrady, 2017). Microplásticos secundários ocorrem da fragmentação de macroplásticos, por processos de biodegradação, fotodegradação e degradação térmica (Cole et al., 2011), que

desestabilizam a molécula, levando ao rompimento em pedaços cada vez menores (Ivar doSul, 2014).

O aumento da urbanização no entorno das praias da Região Oceânica de Niterói e da Baía de Guanabara após a década de 1970 gerou um crescimento expressivo na quantidade de detritos, incluindo os microplásticos, nas praias dessas regiões. O presente projeto a ser desenvolvido nas praias de Itaipu e Icaraí tem por objetivo compreender como os microplásticos corroboram para o aumento da poluição destes locais, classificando e qualificando esses polímeros, assim como realizando uma análise comparativa entre as praias. Portanto, a proposta é gerar um maior conhecimento a respeito da ocorrência do microplástico no ecossistema marinho e dar continuidade à discussão científica sobre os meios para diminuir a disponibilidade desse material no ambiente, principalmente através da educação ambiental.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Somente 20 das 60 amostras totais coletadas foram processadas até a etapa de filtração e estão prontas para os estágios finais de identificação. Esse pequeno número se deve a grande dificuldade encontrada durante o processo tanto de flotação e filtração, que requereu um grande número de repetições e correções no método para que se fosse possível visualizar os microplásticos no filtro de celulose sem que houvesse uma grande quantidade de sedimento junto. Este fator, aliado ao grande tempo necessário para que cada amostra

individualmente passasse pelo processo de filtração, que envolve 24 h na estufa somados a 5 h flotando, também tornou difícil a progressão e atrasou o cronograma. Por fim, a estufa que até então estava sendo utilizada apresentou mal funcionamento no final do mês de julho, atrasando ainda mais o processamento das amostras.

CONCLUSÃO:

Até o presente momento o objetivo proposto não foi alcançado e não foram produzidos resultados satisfatórios. As análises perduram durante o segundo semestre de 2022 e espera-se que as 60 amostras já tenham sido processadas até o final do mês de outubro.

AGRADECIMENTOS:

Gostaria de agradecer às colegas de graduação Beatriz Monteiro e Gabrielle Pereira, que participaram do laboratório ao longo do projeto, assim como meus orientadores Abílio Soares-Gomes e Bernardo A. P. da Gama.





Ciências Exatas e da Terra

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NOVOS COMPOSTOS MAGNÉTICOS MOLECULARES FORMADOS POR RADICAIS TEMPO E NITRONIL NITRÓXIDO (NN) E ÍONS COBRE

Rayana de Almeida Rocha, Julio C. da Rocha, Camila A. Wegermann, Thomaz de Andrade Costa e Maria G. F. Vaz

Departamento de Química Inorgânica/Instituto de Química/Laboratório MagMol.

INTRODUÇÃO:

Uma grande demanda por tecnologias que permitam dispositivos cada vez menores e com alta capacidade de armazenamento de informação ou de processamento de dados leva a busca pelo desenvolvimento de novos materiais magnéticos. Assim, a área do magnetismo molecular vem chamando cada vez mais a atenção de pesquisadores. Esta área é considerada a evolução da magnetoquímica, e possui alto grau de interdisciplinaridade, já que envolve físicos e químicos no projeto, síntese e caracterização estrutural e magnética de moléculas que possam interagir magneticamente com outras moléculas. Fatores fundamentais para a evolução das pesquisas é a síntese e o entendimento dos mecanismos que regem as interações entre os íons metálicos coordenados por radicais orgânicos, por exemplo. Neste contexto, neste trabalho empregou-se radicais nitróxido e nitronil-nitróxido na síntese e caracterização de complexos de cobre(II), visando investigar a relação das estruturas com as propriedades magnéticas.

somente conhecendo a estrutura cristalina podemos compreender como ocorrem as interações magnéticas nestes sistemas e assim entender as propriedades dos mesmos. Diversas condições (concentração, tempo de formação dos cristais, evaporação do solvente, etc) foram testadas e obtivemos sucesso na obtenção de cristais adequados para a difração por raios X em monocristal. Foram obtidas diferentes estruturas cristalinas discretas com os radicais 3-pyNN, 4-QNN (Figura 1) e uma estrutura em cadeia com o radical PNOt que foram também caracterizadas por DRX (Figura 2). A síntese do complexo com o radical PNO-tempo, produziu uma estrutura em cadeia coordenada pelos átomos de oxigênio do radical N-O• e pelo P=O definido pela fórmula $[Cu_2(PNOt)_2(hfac)_4]$ cuja célula unitária é dada por $P21/n$. Os demais complexos possuem a fórmula genérica $[Cu(hfac)_2(NN)_2]$ e cristalizam no grupos espaciais $P21/c$ e, em ambos os casos, coordenam-se pelos átomos de N do anel aromático.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os compostos derivados do radical TEMPO, PNOt- e Ph₂-PS-NHt foram previamente sintetizados e caracterizados em nosso grupo. Estes foram empregados na síntese de complexos de Cu(II) a partir da reação equimolar de $Cu(hfac)_2$ e do ligante em n-heptano a quente. Uma etapa fundamental para o nosso trabalho é a formação de monocristais, que possibilitem a resolução das estruturas cristalinas. A justificativa é que

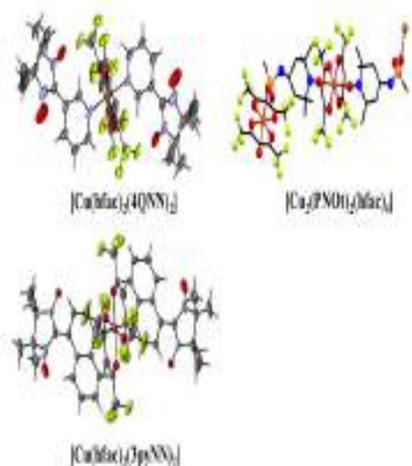


Figura 1. Estrutura cristalina dos complexos $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{NN})_2]$ com os ligantes 3-pyNN e 4-QNN.

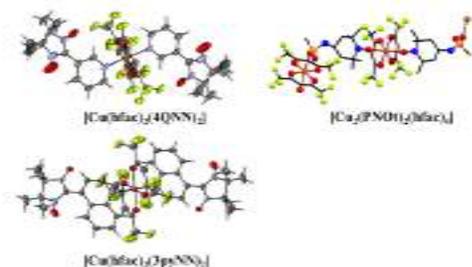


Figura 2. Estrutura cristalina da cadeia $[\text{Cu}_2(\text{PNOt})_2(\text{hfac})_4]$.

CONCLUSÕES:

Foram sintetizados complexos de Cu(II) com radicais NN e TEMPO e caracterizados por FTIR e DRX. A Investigação das propriedades magnéticas desses compostos estão em andamento.

Agradecimentos:

À FAPERJ, CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro, ao laboratório multiusuário de difração de raios X da UFF (LDRX – UFF) pela utilização de suas instalações, ao laboratório de baixas temperaturas da UFRJ .

¹ Gatteschi, D. et. Al. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 339, p. 17–103, 2017.

² *Angewandte Chemie, International Edition*, v. 40, n. 9, p. 1760–1763, 2001.

³ *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 29, p. 8694–8695, 2003.

⁴ *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 48, p. 19286–19289, 2011.





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 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 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. Serão apresentadas neste trabalho as questões envolvidas na preparação química do solo e seu impacto no resultado final.

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, Amsterdam, 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 (^{13}C , ^{14}C) 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 archaeological 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 (Ciência da Computação)

Título do Projeto: INVESTIGANDO CHATBOTS GOVERNAMENTAIS: UM PANORAMA SOBRE A USABILIDADE DENTRO E FORA DO BRASIL

Autores: Gabriely Oliveira da Silva Batista, Mateus de Souza Monteiro e Luciana Cardoso de Castro Salgado

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Ciência da Computação/DCC

INTRODUÇÃO:

Com o avanço, em ritmo acelerado, das tecnologias digitais e o uso crescente em nossas vidas pessoais e profissionais, muitas relações entre governo e povo agora são mediadas por tecnologias conhecidas como governo eletrônico (e-gov). No Brasil, os agentes inteligentes, assistentes digitais, agentes conversacionais ou simplesmente chatbots são usados como um canal para centralizar informações ou como papel de ouvidoria. Como é o caso do Mauá, chatbots do Ministério da infraestrutura do Governo brasileiro, que foi criado com o intuito de ajudar as pessoas usuárias a registrarem denúncias, sugestões, reclamações, elogios ou pedidos de simplificação junto ao FalaBr. Entretanto é necessário pontuar alguns desafios de atuação dessas tecnologias. A literatura aponta, por exemplo, a complexidade dos chatbots em atenderem às expectativas dos usuários finais. Tais desafios podem impactar a qualidade do serviço oferecido por meio do chatbot. O objetivo deste trabalho é investigar a qualidade das soluções de chatbots brasileiros e

estrangeiros no domínio governamental com foco na usabilidade, perspectiva pouco explorada nos trabalhos encontrados na literatura. Tendo como pergunta norteadora “Quais são os potenciais impactos dos padrões de usabilidade violados em chatbots governamentais brasileiros e estrangeiros?” Para responder a esta questão utilizamos uma versão adaptada das heurísticas de Nielsen proposta por Langevin [1].

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Com relação aos chatbots brasileiros, ao todo foram encontrados 16, mas apenas 5 atenderam aos critérios de elegibilidade: Mauá, Sissa, Rose, SP Transp e Tomás. No caso dos chatbots de fora do país, ao todo, foram encontrados em torno de 12 (doze), porém apenas 5 foram selecionados, totalizando um de cada país: Emma (EUA), DGAE (Portugal), Boti (Argentina), Info Bot (Singapura) e Travel (Reino Unido). Durante a avaliação dos dados coletados, chatbots estrangeiros e brasileiros

apresentaram em média 2 a 3 violações durante as interações. Controle e Liberdade de Usuário apresentou um percentual de 21,4%, violação presente em 6 dos 10 chatbots estudados. A heurística Visibilidade do Status do Sistema teve 5 aparições e um percentual de 17,9%, seguido de Prevenção de Erros com 4 aparições, totalizando 14,3%. Em nenhuma das inspeções foram encontradas violações das heurísticas Correspondência entre o Sistema e o Mundo Real e Flexibilidade e Eficiência de uso. Em interações de sistemas em funcionamento a aparição do 4º Grau não deveria ser comum.

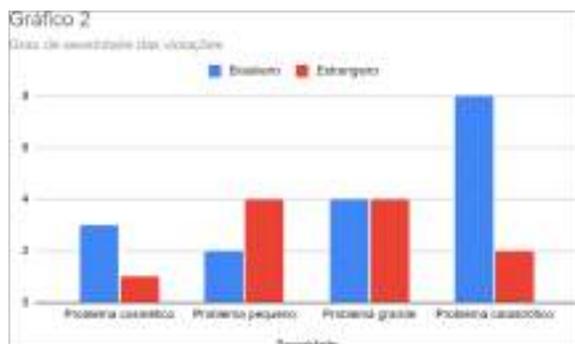


Imagem 1: Grau de severidade das violações

Porém, observando a Imagem 1 notamos que, temos um índice alto de problemas catastróficos presentes na interação com assistentes virtuais brasileiros, o que causa um grande problema de usabilidade. Já os assistentes virtuais de outros países têm uma baixa concentração dessa problemática, ficando mais evidentes erros de grau 2º e 3º. Dos chatbots brasileiros, apenas um não apresentou a violação de Controle e Liberdade do usuário e os que apresentaram tiveram sua severidade de grau catastrófico. Na Imagem 2-a, é apresentada uma demonstração de como essa violação atrapalha o funcionamento do chatbot brasileiro RioCard.

No qual, o usuário não consegue retornar para o menu anterior. O mesmo erro é encontrado no DGAE em Portugal (Imagem 2-b).



Imagem 2-a: Grau de severidade das violações



Imagem 2-b: Interação DGAE

A diferença entre os dois chatbots (RioCard e DGAE) está na forma como o sistema resolve essa problemática. No caso do DGAE (Imagem

2-b) o sistema permite que o usuário retorne utilizando a opção das FAQs, dessa forma o usuário consegue reverter o erro, fazendo com que a violação apresentasse um grau menor, o de Problema Pequeno. Já na interação do RioCard Mais (Figura 2-a), o sistema não entende o comando e impede que o usuário retorne e/ou saia da interação, forçando a pessoa usuária a iniciar uma nova conversa com o chatbot. Tornando esta violação com um grau maior, o de Problema Catastrófico.

CONCLUSÕES:

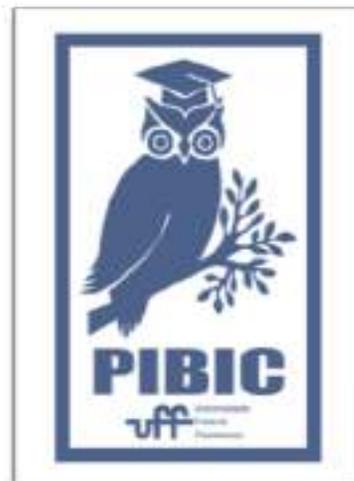
Questões como controle e liberdade do usuário, visibilidade do status do sistema e prevenção de erros aparecem como os principais agravantes na relação entre o cidadão e a plataforma. Outro ponto importante a ser mencionado é a alta ocorrência de problemas catastróficos nos chatbots governamentais brasileiros. Neste sentido, é necessária uma atenção especial por parte dos projetistas dos chatbots voltados para prestação de serviços públicos. Em relação à severidade, não existe um padrão fixo para os graus, cada caso deve ser avaliado separadamente para entender qual é o problema e como ele afetará a adaptação dos usuários aos chatbots. A prestação com qualidade dos serviços públicos não deve ser a exceção, mas a regra. Ainda mais considerando que cada vez mais estes serviços podem ser oferecidos como uma alternativa a alta demanda populacional em meios eletrônicos.

AGRADECIMENTOS:

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e financiado pelo CNPq (Processo No 139338/2021-7).

REFERÊNCIAS

[1] LANGEVIN, Raina et al. Heuristic evaluation of conversational agents. In: Proceedings of the 2021 CHI Conference on Human Factors in Computing Systems. 2021. p. 1-15





Ciências Exatas e da Terra

SOBREVIVÊNCIA RELATIVA BAYESIANA COM EFEITOS ESPACIAIS

Victor Hugo Soares Ney e Jony Arrais Pinto Júnior

**Departamento de Estatística/Instituto de Matemática e
Estatística**

INTRODUÇÃO

O câncer já é o principal problema de saúde pública no mundo e está entre as quatro principais causas de morte prematura na maioria dos países (BRAY et al., 2018).

A sobrevivência relativa é a principal metodologia para estimar a sobrevivência líquida, a observada caso a doença fosse a única possível causa de morte. Tal metodologia parte da comparação da sobrevivência de um grupo de pacientes com a da população que foram retirados. Assume-se que todos indivíduos possuem um risco base de mortalidade e que os pacientes possuem um excesso de risco devido ao diagnóstico.

Usualmente, se utiliza nestes casos uma abordagem Bayesiana partindo do modelo linear generalizado proposto em Dickman et al. (2004), considerando que o número de mortes segue uma distribuição de Poisson. Se realiza a inclusão de efeitos espaciais para poder incluir uma estrutura de dependência espacial, a qual possui sua importância destacada em Fairley et al. (2008). O modelo é dado por

$$d_{jtk} \sim \text{Poi}(\mu_{jtk}),$$

$$\ln(\mu_{jtk} - d_{jtk}^*) = \ln(v_{jtk}) + \alpha_t + X_{jtk}\beta_k + \phi_j,$$

$$\beta_k \sim N(0, 100),$$

em que j é o identificador da área, t são os intervalos de *follow-up* e k são os estratos da análise – sexo e faixa etária.

A estrutura de dependência espacial pode ser incluída utilizando diversas distribuições *a priori* para os efeitos espaciais, normalmente conhecidas como modelos CAR – condicionais autorregressivos. Nesse trabalho, são utilizados os modelos Intrínseco, BYM, *Cressie* e *Leroux*, diferentes modelos CAR para representar a estrutura.

Os efeitos são incluídos para representar excessos de variações de cada área causadas por variáveis não modeladas. A estrutura de dependência é responsável por correlacionar o efeito de uma dada área com os das áreas vizinhas – que compartilham fronteira –, seguindo a intuição de que as observações geograficamente mais próximas tendem a ser mais parecidas entre si.

O objetivo do estudo é comparar entre si os diferentes modelos CAR e também com um que não considera uma estrutura de dependência espacial. O cenário avaliado inclui casos de câncer de pulmão diagnosticados entre 2010 e 2019 de indivíduos com residência permanente no Estado do Rio de Janeiro e reportados ao INCA – Instituto Nacional de Câncer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerou-se um tempo de *follow-up* de 3 anos para cada indivíduo e foram utilizadas como covariáveis o sexo e faixa etária, sendo essa última

categorizada como 25 a 54, 55 a 59, 60 a 64, 65 a 69 e 70 anos ou mais.

Realizando uma breve análise exploratória da sobrevivência relativa para o município do Rio de Janeiro, se obtém os resultados evidenciados na Figura 1.

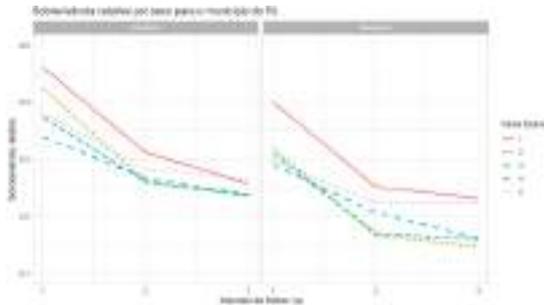


Figura 1: Estimativa da sobrevivência relativa para cada grupo no município do Rio de Janeiro.

Verifica-se que o sexo feminino, independente da faixa etária, possui uma maior sobrevivência relativa que o sexo masculino no município do Rio de Janeiro. Espera-se obter resultados coerentes ao ser realizado o processo de inferência.

Utilizou-se a métrica WAIC – *Watanabe-Akaike information criterion* – para comparar modelos Bayesianos, sendo o melhor aquele que possui menor WAIC. Assume-se que uma diferença de 7 pontos já é o suficiente para apontar diferenças significativas entre os modelos. Para os modelos avaliados no estudo, obtém-se os resultados descritos na tabela abaixo.

Modelo	WAIC
Intrínsec	3648,31
Leroux	3648,63
Cressie	3649,36
BYM	3652,46
GLM	3662,76

Tabela 1: Comparação dos ajustes modelos CAR para os efeitos espaciais.

Se nomeia por GLM o modelo que conta com efeitos espaciais não estruturados – possui os efeitos, mas assume áreas independentes. Percebe-se que considerar qualquer estrutura de dependência espacial apresentou melhora significativa na qualidade de ajuste. Apesar de o modelo Intrínseco ter sido o que possui melhor qualidade de ajuste segundo a métrica, optou-se por discutir os resultados do modelo *Leroux*, visto que este que possui mais possibilidades de discussão.

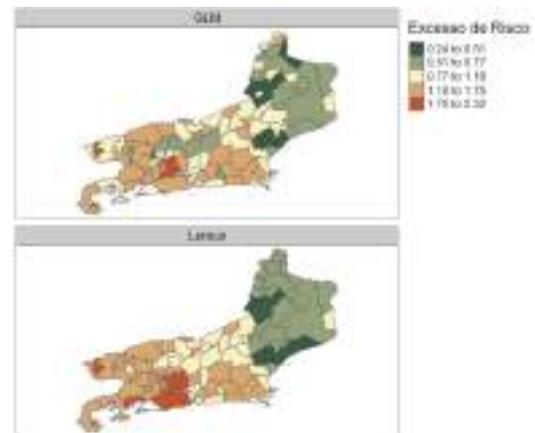


Figura 2: Comparação dos excessos de risco para cada área entre modelo GLM (sem estrutura de dependência espacial) e modelo *Leroux*.

É possível perceber que o modelo *Leroux* possui áreas muito mais semelhante com as regiões vizinhas, enquanto o modelo GLM apresenta um mapa altamente heterogêneo.

Baseando-se no trabalho de Saez et al. (2012) pode-se calcular a métrica estimativa do excesso de risco associado com as covariáveis – indicador de pertencer à faixa etária i , $\exp(B_i)$ e o indicador de pertencer ao sexo

feminino, $\exp(B_{fem})$ $\exp(B_{fem})$. Os resultados encontrados para essas estimativas estão descritos na tabela 2.

Estimativas de excesso de risco	Média e I.C. 95%
55 até 59 anos	1,06 (0,96; 1,17)
60 até 64 anos	1,11 (1; 1,22)
65 até 69 anos	1,13 (1,02; 1,25)
70 anos ou mais	1,07 (0,97; 1,17)
Sexo Feminino	0,86 (0,81; 0,91)

Tabela 2: Estimativas da métrica proposta.

Em relação à faixa etária de base todas as faixas etárias apresentaram um excesso de risco de morte, sendo a faixa etária de 65 a 69 anos o maior excesso. Percebe-se que ser do sexo feminino foi associado com um menor risco de morte quando comparado ao sexo masculino. Esses resultados corroboram com o evidenciado na Figura 1.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados, conclui-se que realizar a inclusão de uma estrutura de dependência espacial no estudo de câncer por meio da sobrevivência relativa traz benefícios ao modelo, corroborando com a discussão evidenciada em Fairley *et al.* (2008). Foram encontradas evidências de que a estrutura de dependência espacial é capaz de fornecer uma melhor qualidade de ajuste ao representar a heterogeneidade espacial presente nos dados. Junto disso, foram exploradas métricas que corroboram com os resultados de outros estudos presentes na literatura que lidam com outros tipos de câncer.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAY, F.; FERLAY, J.; SOERJOMATARAM, I.; SIEGEL, R. L.; TORRE, L. A.; JEMAL, A. Global cancer statistics 2018: Globocan estimates of incidence and mortality for 36 cancers in 185 countries. **CA: a cancer journal for clinicians**. Wiley Online Library, v. 68, n. 6, p. 394–424, 2018.

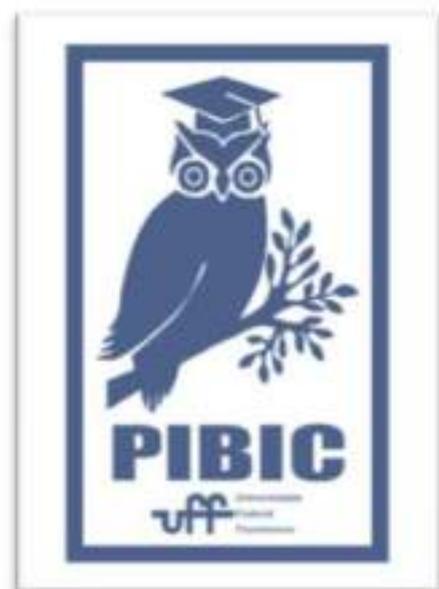
DICKMAN, Paul W. et al. Regression models for relative survival. **Statistics in medicine**, v. 23, n. 1, p. 51-64, 2004.

FAIRLEY, L. et al. Spatial variation in prostate cancer survival in the Northern and Yorkshire region of England using Bayesian relative survival smoothing. **British journal of cancer**, v. 99, n. 11, p. 1786-1793, 2008.

SAEZ, Marc et al. Spatial variability in relative survival from female breast cancer. *Journal of the Royal Statistical Society: Series A (Statistics in Society)*, v. 175, n. 1, p. 107-134, 2012.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo financiamento e à UFF pela oportunidade de pesquisar.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

CRESCIMENTO E MORFOLOGIA DOS OTÓLITOS DA TILÁPIA DO NILO, *OREOCHROMIS NILOTICUS* (ACTINOPTERYGII: CICHLIDAE), NOS SISTEMAS LAGUNARES DO LESTE FLUMINENSE.

REBECA DIAS DE SOUZA COUTINHO^{1*}, ISABELA FERNANDES SOARES DIAZ ANDRÉ CORREA^{1,2}, PAULO ROBERTO CAMPONEZ DE ALMEIDA^{1,2}, MARCUS RODRIGUES DA COSTA¹, CASSIANO MONTEIRO-NETO^{1,2}

LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA DA PESCA (ECOPESCA) - UFF

INTRODUÇÃO:

As lagoas costeiras do Leste Fluminense prestam diversos serviços ecossistêmicos para as populações humanas, em especial à obtenção de alimento pela pesca. Estima-se que hoje, existam mais de 1.250 pescadores que atuam nessas lagoas sustentando uma cadeia produtiva de grande importância local e regional. A tilápia, *Oreochromis niloticus*, embora uma espécie exótica, é de importância à pesca em alguns destes sistemas lagunares. Apesar disso, é preciso cautela no que diz respeito a essa espécie devido ao seu grande potencial invasor, competindo e eliminando espécies nativas nos ambientes lagunares. Neste sentido, é fundamental conhecer os parâmetros populacionais, da espécie para o seu manejo adequado. Otólitos são estruturas policristalinas compostas basicamente de carbonato de cálcio, que atuam no sistema de audição e equilíbrio de peixes ósseos, sendo amplamente utilizados para responder questões biológicas e ecológicas associadas aos padrões de desenvolvimento e uso do habitat com base

na sua morfologia. Considerando que o desenvolvimento morfológico dos otólitos é influenciado por características físico-químicas da água, taxas de crescimento e condição dos indivíduos, o presente estudo tem como objetivos determinar os parâmetros de crescimento e morfotipos dos otólitos de *Oreochromis niloticus* nos sistemas lagunares do leste fluminense (Piratininga, Maricá e Saquarema), de modo a comparar o desenvolvimento dos indivíduos em cada localidade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram coletados no total 465 indivíduos referentes ao período de julho de 2019 a setembro de 2020. No sistema lagunar de Piratininga foram coletados 292 exemplares, com amplitude de CT entre 1,7cm a 32,2cm, enquanto em Maricá foram coletados 173 exemplares, com amplitude de CT entre 15,9cm a 38,0cm. Em Saquarema, não foram coletados indivíduos suficientes para a realização das análises de crescimento. A partir do método de Ford-Walford, os valores obtidos para o sistema

lagunar de Piratininga foram: $C_{\infty} = 40,17$; $k = 0,2544 \text{ ano}^{-1}$; $t_0 = 0,228$ e $T_{\text{max}} = 12,67$; e Maricá: $C_{\infty} = 36,60$; $k = 0,2763 \text{ ano}^{-1}$; $t_0 = -0,43$ e $T_{\text{max}} = 9,29$. Os parâmetros de crescimento estimados foram ajustados às curvas de crescimento de von Bertalanffy para os sistemas lagunares de Piratininga (Figura 1-A) e Maricá (Figura 1-B). Os parâmetros de crescimento e estimados revelaram a ocorrência de pequenas divergências, com um estrato populacional mais jovem (até 5 anos) em Piratininga e idades superiores (até 7 anos) e taxas de crescimento mais elevadas em Maricá.

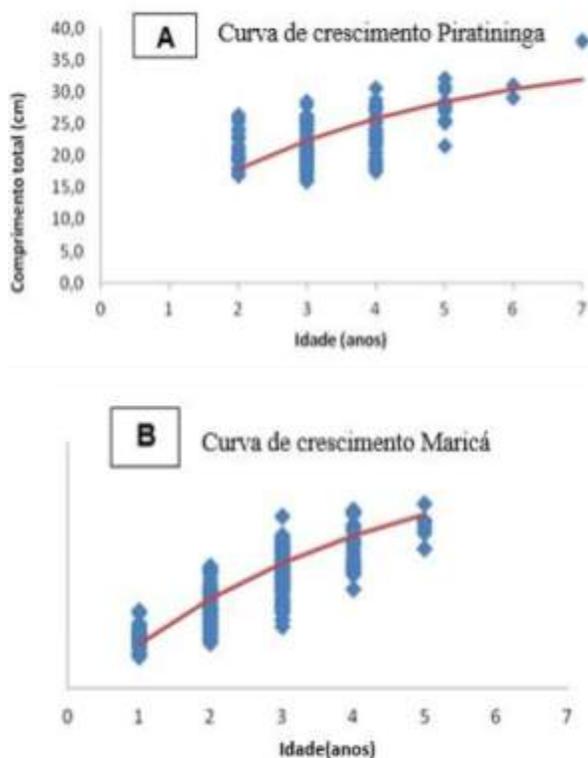


Figura 1. Curvas de crescimento de von Bertalanffy realizadas para *Oreocromis niloticus* capturados nos sistemas lagunares de Piratininga (A) e Maricá (B), no leste fluminense.

Para as análises morfométricas, foram selecionados os indivíduos coletados no período de agosto de 2019 até novembro de 2019 nas

lagos de Piratininga, Maricá e Saquarema (20 por lagoa).

A partir dos contornos obtidos dos otólitos (Figura 2-A), os coeficientes de *wavelet* gerados possibilitaram o cálculo dos formatos médios, cujas regiões de maior variação foram localizadas entre os ângulos de 90° e 180° graus (Figura 2-B). A região da excisura apresentou grande discrepância entre os contornos, na qual a lagoa de Piratininga expressa menor angulação que Saquarema e Maricá (Figura 2-B). Nas anovas permutacionais, foram encontradas diferenças significativas ($p < 0,001$) na comparação entre os três sistemas lagunares agrupados, bem como para as comparações pareadas entre Maricá e Piratininga ($p < 0,001$), e entre Saquarema e Piratininga ($p < 0,001$). No entanto, não observamos diferenças significativas entre Maricá e Saquarema ($p = 0,382$). Na análise canônica de coordenadas principais, houve discriminação parcial de Piratininga em relação as demais amostras (Figura 3). Enquanto em relação ao eixo 2, as amostras de Maricá e Saquarema se sobrepõem parcialmente (Figura 3). A taxa de classificação para os eixos canônicos foi: 75% para Piratininga; 65% para Maricá e 75% para Saquarema. Com um valor total de classificação de 72%. Os dados obtidos na análise de morfometria confirmam que os indivíduos de Piratininga se tratam de um estoque pesqueiro distintos dos demais sistemas lagunares, apresentando condições ambientais próprias capazes de afetar a o desenvolvimento morfológico da espécie.

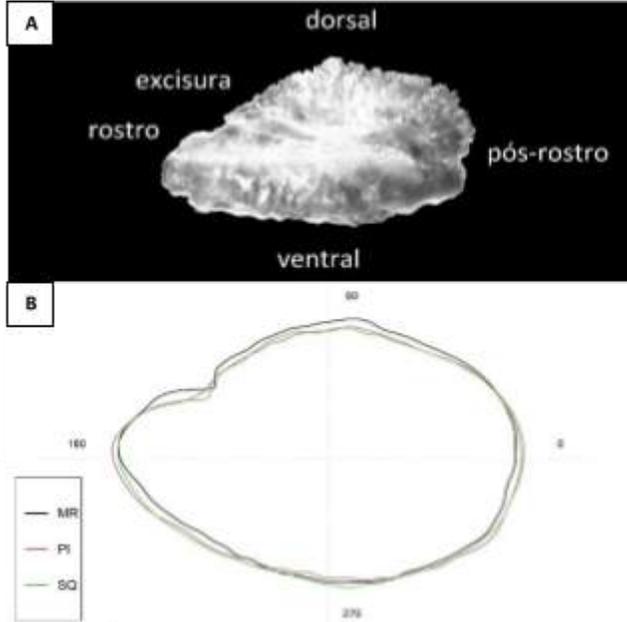


Figura 2. Otólito fotografado com indicação dos principais regiões do otólito (A); Reconstrução da média das formas dos otólitos de *Oreocromis niloticus*, com base nos coeficientes de *wavelet*, diferenciados por local de amostragem (B).

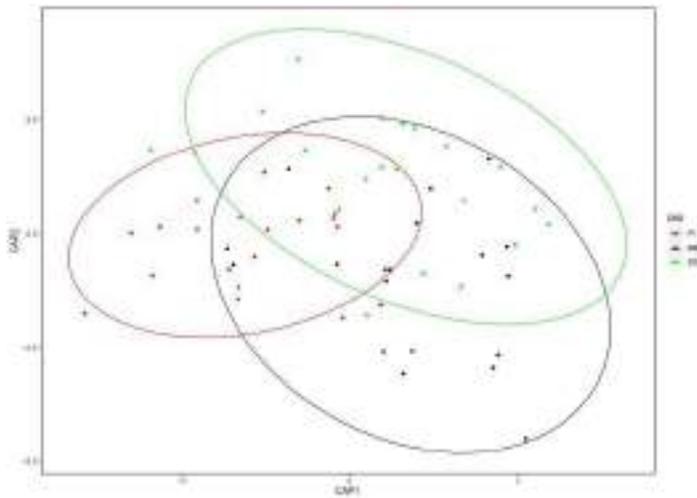


Figura 3. Gráfico da análise canônica de coordenadas principais (CAP) gerado a partir de coeficientes de *wavelet* dos otólitos referentes às lagoas de Piratininga, Maricá e Saquarema.

CONCLUSÕES:

A análise de morfometria confirmou que os indivíduos de Piratininga representam um estoque pesqueiro distinto quando comparado com os demais sistemas lagunares. A ausência de diferenças estatísticas significativas entre os sistemas lagunares de Maricá e Saquarema sugere a maior similaridade entre os ambientes. Os resultados aqui apresentados, embora preliminares, indicam diferenças significativas entre os sistemas lagunares, o que pode orientar um manejo diferenciado da espécie, pelo menos na lagoa de Piratininga, onde a espécie é um dos principais recursos pesqueiros atualmente.

AGRADECIMENTOS:

Sou grata aos meus orientadores Paulo Roberto Camponez de Almeida, Marcus Rodrigues da Costa e Cassiano Monteiro-Neto por me darem a oportunidade e o apoio necessário para meu desenvolvimento acadêmico. Agradeço a toda equipe do Laboratório de Ecologia da pesca da UFF por auxiliarem no meu crescimento durante os três anos que faço parte do projeto sistemas lagunares. Agradeço os meus pais Mirian Dias e Alfredo Coutinho por serem minha base durante todo meu caminho universitário. Por fim, agradeço a Universidade Federal Fluminense por me formar como profissional.





Ciências Exatas e da Terra

MECANISMOS DE PRODUÇÃO DE DICÁTIONS

MOLECULARES

Gabrielle de Vasconcelos Batemarqui e Lucas Mauricio

Sigaud

Instituto de Física (UFF) e Laboratório de Elétrons (UFRJ)

INTRODUÇÃO:

Dicátions moleculares – moléculas que perderam dois elétrons devido à incidência de radiação ionizante – estão presentes em diversos meios, tão diferentes quanto atmosferas planetárias, caudas de cometas, reatores de plasmas e o corpo humano sob tratamento por radioterapia, e tem uma relevância fundamental para o sistema resultante. Isso ocorre por conta de sua natureza metaestável, que leva a uma fragmentação futura com dois produtos resultantes carregados se dissociando – a repulsão Coulombiana entre eles pode levar a energias cinéticas de vários eV. Com isso, eles tornam-se fundamentais para se entender a físico-química que governa estes sistemas, podendo contribuir significativamente para escapes planetários, aumentos de temperatura dos gases ou componentes do sistema, reações secundárias que podem resultar em reações em cadeias na atmosfera ou na destruição de células no corpo humano.

A espectrometria de massa por tempo de voo é a principal ferramenta para obtenção das seções de choque de ionização e fragmentação em colisões de diferentes partículas com alvos gasosos atômicos e moleculares. No entanto,

esta técnica possui a impossibilidade de separar espécies diferentes com a mesma razão massa/carga, que no caso de diversas moléculas de interesse (como nitrogênio e oxigênio, principais componentes da atmosfera terrestre) fez com que até recentemente nenhum dado experimental referente à produção de dicátions tivesse sido obtido diretamente – isso ocorre porque no caso de moléculas simétricas pares o seu dicátion tem a mesma razão massa/carga da molécula dividida ao meio por ionização simples, que é muito mais provável (p.ex. a molécula de nitrogênio, N_2 , de massa atômica 28, tem seu dicátion com razão massa/carga $28/2=14$, enquanto sua fragmentação gera íons de nitrogênio, N, de massa 14 e carga 1, misturando as duas espécies).

A técnica, já bem estabelecida, DETOF (*Delayed Extraction Time-Of-Flight*, ou tempo-de-voo com extração atrasada), foi desenvolvida no Laboratório de Elétrons da UFRJ com o intuito de medir não apenas as distribuições de energia cinética dos fragmentos moleculares carregados produzidos em uma colisão, fornecendo valores para seções de choque absolutas para elas, mas também distinguir entre íons com mesma razão massa/carga.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Primeiramente, uma análise dos mecanismos possíveis de produção de dications foi realizado, aglutinando os dados atuais na literatura e aqueles já obtidos previamente no laboratório com a técnica DETOF, como para as moléculas de N_2 e O_2 . A análise do comportamento da seção de choque com a energia de impacto do elétron incidente permitiu concluir que os processos de formação destes dois dications moleculares são distintos. No caso do Nitrogênio, a formação do seu dication se dá apenas pela remoção simultânea de dois elétrons em um mesmo processo colisional (chamado de TS2 ou dupla ionização direta), enquanto no caso do oxigênio este processo é suprimido e o dication é formado por um processo pós-colisional, no qual apenas um único elétron é removido de uma camada interna, na colisão com o elétron incidente (ionização simples), e um rearranjo subsequente dos orbitais eletrônicos leva à ejeção de um segundo elétron (decaimento Auger). No entanto, quando a configuração dos orbitais eletrônicos da molécula possibilitam energeticamente processos como o decaimento Auger, a tendência natural seria de esperar que ambos os processos estariam presentes para a formação do dication. Isso é observado em uma outra molécula, também simétrica e par, o etileno (C_2H_4).

Não existe nenhum modelo ou mesmo um padrão reconhecível que possibilite a classificação a priori das diferentes moléculas em relação ao caminho de formação dos seus

dications metaestáveis. Dada a importância da sua dinâmica própria de fragmentação e processos secundários decorrentes, um maior conhecimento da sua natureza é relevante para os diversos campos de pesquisa mencionados acima. Um extenso levantamento de todas as seções de choque para produção de dications conhecidas para moléculas simples foi realizado, bem como um aprofundamento por parte da aluna na metodologia para a microscopia de momentum com a técnica DETOF.

Serão apresentados, portanto, a técnica, o levantamento dos dications moleculares e seus diferentes mecanismos de produção, e os dados preliminares para o etano obtidos pela aluna.

CONCLUSÕES:

A aluna aprendeu a fazer toda a análise utilizando a técnica DETOF – que envolve a convolução de diferentes distribuições de energia ajustáveis aos dados experimentais, a fim de extrair a distribuição Maxwell-Boltzmann correspondente ao dication molecular e separá-lo, assim, do fragmento correspondente de mesma razão massa/carga. Além disso, participou diretamente da tomada de dados preliminar para a molécula de etano, nunca antes estudada em nosso laboratório e que constituirá tema de pesquisa da mesma não apenas durante o restante de sua Iniciação Científica (renovada) mas também durante seu mestrado, caso seja aprovada no programa da UFF.

Foi feita uma tirada de dados e produção do espectro de tempo de voo da molécula de etano

(C₂H₆) ionizada por impacto de elétrons, a partir desta análise preliminar, vislumbra-se outros caminhos a serem investigados pela aluna, além da produção de dicátion, a saber: i) a produção da molécula neutra de H₂, de extrema importância para a descrição do universo e cujos mecanismos mais prováveis de produção em meios rarefeitos ainda são desconhecidos, a partir da fragmentação da molécula de etano. Esses mecanismos foram estudados recentemente para a molécula de etileno, e presume-se que a molécula de etano seja mais eficiente para este processo, tanto pelo fato de conter dois átomos a mais de hidrogênio quanto pelo fato da espécie mais provável de ser produzida após ionização é justamente C₂H₄⁺, i.e. a molécula com dois hidrogênios a menos; e ii) a produção do íon H₃⁺, fundamental para a origem da vida e que é observado no espectro de tempo de voo, e cuja distribuição de energia cinética (crucial para se entender as reações subsequentes que formarão compostos orgânicos maiores e mais complexos) ainda é desconhecida.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao CNPq e ao PIBIC-UFF pela bolsa de fomento concedida.



CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE YOUNG COM MICROSCÓPIO
DE FORÇA ATÔMICA DE BAIXO CUSTO
PAULO GUSTAVO VALENTE TARDEM E ANDRE NEPOMUCENO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

INTRODUÇÃO:

O aprofundamento de estudos em níveis atômicos é essencial para o progresso de inúmeras áreas que interligam o funcionamento da sociedade, aprimorando conhecimentos já produzidos e proporcionando novas portas para solução de problemas até então estagnados. Desde o desenvolvimento de uma nova forma de comunicação a partir de *smartphones* e computadores, até o desenvolvimento de nanorrobôs na medicina produzindo tratamentos mais eficazes de doenças, a nanotecnologia assume um importantíssimo papel no desbravamento de uma nova forma de interagirmos com o nosso redor. Nesse sentido, o surgimento do microscópio de força atômica (AFM), construído em 1986, carrega consigo uma grande revolução no que tange o desenvolvimento dos aspectos citados, visto que, a partir de sua composição: uma sonda que varre a superfície em estudo e um fotodetector, torna-se possível a construção de imagens da amostra por meio de recursos computacionais a partir dos resultados obtidos da medição da força de interação entre os átomos da sonda e os da amostra, possibilitando uma melhor qualidade de análise sobre o que está sendo estudado.

Entendendo a importância da perspectiva supracitada, a aproximação dos ambientes acadêmicos e suas diversas áreas com essa vertente de conhecimento faz-se necessária a fim de perdurar e acrescentar um maior esforço ao que será o nosso futuro. Dito isso, uma forma de aproximação do conhecimento, ao nível da proposta do projeto e

do AFM, seria desenvolver uma GUI (*Graphical User Interface*), uma interface que permitiria o contato mais prático do usuário com o microscópio, a fim de facilitar a obtenção dos resultados buscados a partir da base de dados colhida a partir do AFM.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Tendo em vista a proposta do projeto, o início do trabalho foi pautado na coleta de dados sobre determinadas superfícies utilizando o AFM e na construção de um código em Python 3 para o tratamento dos dados.

Os dados sobre a superfície estudada são coletados de forma binária, isto é, um par de pontos (x, y) , sendo “x” o sinal detector (V) e o “y” a posição da amostra (V). Com isso, o conjunto de pontos é disposto em um arquivo *.csv* (*comma-separated values*), tornando-o compatível com o código desenvolvido.

No âmbito da construção do código, foram escritos dois módulos-base e uma interface gráfica, escrita em Python 3 e em Tkinter, uma interface em Python para Tk. Os módulos citados foram construídos para o tratamento dos dados; o primeiro módulo (“amostra_mod”) trata os dados crus recebidos em *.csv* e entrega-os formatados e prontos para serem utilizados. Já o segundo módulo (“curvas_mod”) realiza a construção do gráfico das curvas de referência e da amostra estudada, além de calcular o Módulo de Young do dito material.

Em relação a interface gráfica, a construção foi dada, como citado anteriormente, utilizando Python 3 e Tkinter.

Para dar início à utilização da interface, deve-se selecionar 2 arquivos .csv, um de referência e outro de teste. O arquivo referência utilizado para a demonstração neste resumo é referente ao material alumínio, já o arquivo de teste referencia o látex natural. Após selecionar 2 arquivos diferentes, a interface permite o avanço para a próxima etapa.

Na segunda parte da interface, existem 2 campos e 2 botões disponíveis. Para calcular o Módulo de Young, são requisitados alguns parâmetros. Dos parâmetros necessários, alguns são vistos como constante para o procedimento realizado na interface, porém os valores de k (constante elástica do material estudado) e v são entradas requisitadas ao usuário, visto que podem variar de acordo com a amostra estudada. Além das constantes e dos parâmetros variáveis por amostra, o cálculo da defasagem e largura das curvas feito a partir dos módulos anteriormente citados fornecem o valor de δ e d .

Os botões são, portanto, o último passo para obter o resultado de interesse, ao preencher os dois campos solicitados e pressionar o botão “Calcular Módulo de Young” o resultado será disposto na interface.

Ao pressionar o botão “Construir Gráfico”, uma nova janela será aberta. Neste novo ambiente, pode-se manipular, salvar e coletar diferentes informações sobre o gráfico construído.

CONCLUSÕES:

Em termos gerais, o planejamento e construção do projeto cumpriu com os objetivos traçados de desenvolvimento, tanto em uma experiência acadêmica quanto para o desenvolvimento e acessibilidade do microscópio de força atômica.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos ao programa PIBIC da UFF pelo apoio financeiro.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

SIMULAÇÃO DE COMPUTAÇÃO QUÂNTICA USANDO GPU

RAIAN PIERRE CARDOSO MACHADO

LUIS ANTONIO KOWADA (ORIENTADOR)

INSTITUTO DE COMPUTAÇÃO

INTRODUÇÃO

Os pioneiros da Ciência da Computação desenvolveram modelos matemáticos de computação. Nesse contexto, o físico Richard Feynman publicou um trabalho que discutia a simulação de partículas que se comportam de acordo com as leis da mecânica quântica. No estudo, foi observado que para criar as simulações, o número de passos computacionais crescia exponencialmente. Logo, Feynman sugeriu que fossem usadas simples propriedades da mecânica quântica para resolver um sistema computacional mais complexo. A partir desse princípio, a ciência da computação incluiu uma nova vertente em seus estudos: A computação Quântica. [1]

Para efeito de testes, a IBM disponibiliza uma plataforma online chamada IBM Q Experience [2], a plataforma permite simular circuitos quânticos em seus próprios servidores. A linguagem utilizada é o Open QASM (Open Quantum Assembly Language).

Para um melhor entendimento, simulamos alguns circuitos, tais como Algoritmo de Grover [3], somador completo [4], Algoritmo de Shor [5]. Utilizando propriedades como superposição e paralelismo quântico,

percebe-se que o tempo de execução num computador quântico pode ser reduzido exponencialmente em relação à computação clássica em alguns casos.

O Algoritmo de Grover é mais eficiente que um algoritmo clássico para busca de um elemento numa lista não ordenada. A complexidade da busca clássica, neste caso, é linear, ou seja, para uma lista com N elementos é $O(N)$. O algoritmo de Grover possui complexidade $O(\sqrt{N})$. Podemos citar como exemplo uma lista com 10000 elementos, em um computador clássico, e no pior dos casos, o elemento procurado não está na lista, o programa passará por todos os elementos da lista. O algoritmo de Grover com computador quântico, demoraria aproximadamente $\sqrt{10000}$, ou seja, 100 operações para poder achar o que procura.

Um circuito somador soma dois números inteiros. Num computador Clássico, isto pode ser feito a partir de duas entradas e gerando uma saída, com o resultado. Para implementar num circuito quântico, sem perda de calor é necessário que não haja perda de informação. Ou seja, levando em conta que o circuito quântico é reversível, usaria duas entradas, porém com duas saídas, sem contar

com estouro, nisso a saída terá a soma (A+B) e a outra saída no valor de A. No quesito de reversível significa que no computador clássico, é perdido a informação de A e B, já na computação quântica é possível reverter a soma e saber os valores de A e B.

Durante a execução do projeto, passamos a implementar as simulações usando Python [6] com CUDA [7], através da biblioteca CuPy [8]. Para isso, tivemos que estudar outra biblioteca que o CuPy utiliza, o NumPy [9], e ao melhorar a performance podemos simular o algoritmo de Shor em um computador clássico com um desempenho um pouco melhor do que usando apenas processamento em CPU. Até o momento, conseguimos simular a fatoração de números de até 20 bits.

METODOLOGIA

O projeto foi dividido em quatro etapas: (1) Estudo da biblioteca CuPy e Numpy, para um domínio maior sobre o que eu estava fazendo, (2) Preparo do ambiente para estudo e aplicação, instalação dos programas e bibliotecas, (3) Refatoração do código disponibilizado pelo orientador, alteração do código para que as bibliotecas e os programas aceitassem e funcionasse de acordo, e (4) Teste do código, para verificar a aplicabilidade no projeto.

Na primeira etapa, observamos que os comandos da biblioteca CuPy são muito parecidos com as do NumPy, porém essa biblioteca é usada para outras funcionalidades. Dessa forma, como CuPy usa GPU para processar informações e o desempenho

comparado a CPU deveria ser mais rápido, decidimos usar o CuPy em nosso projeto.

Na etapa seguinte, foi feita a instalação dos programas necessários para executar CUDA, que é uma linguagem própria do fabricante das placas de vídeo, NVIDIA. Tivemos que instalar o Python, pelo próprio site deles, depois uma IDE, que no caso utilizamos o PyCharm, depois dessas etapas, instalamos o CuPy, finalizando o ambiente de execução.

Na terceira etapa, foi feita a refatoração do código através de testes utilizando a biblioteca CuPy e os adequando para que não alterasse o algoritmo, e em seguida, passamos algumas variáveis para a GPU.

Na última etapa, foi realizado o teste do código, que consistiu em executar dois códigos (um código controle, sem CuPy, e um código teste, com CuPy). Um cronômetro era acionado a cada execução, quando exibia o resultado da fatoração de cada código, a comparação de tempo era feita entre eles.

RESULTADOS

Foram feitos testes de tempo de execução, e a média dos resultados obtidos foram: sem CuPy 02".54" e com CuPy 52".32". Dessa forma conclui-se que a velocidade de execução com CuPy não foi superada, devido a necessidade de ajustes no código.

Com novos ajustes no projeto pretendemos superar o tempo de execução usando a biblioteca CuPy em relação ao código sem a biblioteca.

CONCLUSÕES

O objetivo principal é poder usar a ferramenta que é a linguagem CUDA com um domínio maior no assunto, podendo assim fazer um algoritmo melhor e mais robusto.

Apesar da programação em GPU não ser simples, ela aumenta o desempenho das execuções dos algoritmos, e o nosso projeto requer alto desempenho para simulação de fatoração de números relativamente altos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] GALVÃO, E. (2007). O que é computação quântica?

[2] "IBM Q Experience," Online at <https://quantumexperience.ng.bluemix.net/>

[3] GROVER, Lov K. A fast quantum mechanical algorithm for database search. In: Proceedings of the twenty-eighth annual ACM symposium on Theory of computing. 1996. p. 212-219.

[4] NASCIMENTO, Amanda Leonel; KOWADA, Luis A. Brasil; DE OLIVEIRA, Wilson Rosa. Uma Unidade Lógica e Aritmética Reversível. A A, v. 1, n. F1, p. F2, 2006.

[5] SHOR, Peter W. Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer. SIAM review, v. 41, n. 2, p. 303-332, 1999.

[6] Site www.python.org/doc/, consultado em agosto de 2022.

[7] GARLAND, Michael et al. Parallel computing experiences with CUDA. IEEE micro, v. 28, n. 4, p. 13-27, 2008.

[8] NISHINO, ROYUD; LOOMIS, Shohei Hido Crissman. Cupy: A numpy-compatible library for nvidia gpu calculations. 31st conference on neural information processing systems, v. 151, n. 7, 2017.

[9] OLIPHANT, Travis E. A guide to NumPy. USA: Trelgol Publishing, 2006.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
ESTUDO DA DENSIDADE DE MATÉRIA DO NÚCLEO
DEFORMADO ^{28}Si A PARTIR DO ESTUDO DE
ESPALHAMENTO ELÁSTICO E INELÁSTICO
FERNANDA S.R DE VASCONCELOS
INSTITUTO DE FÍSICA/ NITERÓI / LABORATÓRIO DE ÍONS
PESADOS

INTRODUÇÃO:

Para realizarmos a descrição de propriedades do núcleo, é necessária a utilização de modelos matemáticos. Sendo assim, uma grande tarefa é resolver a Equação de Schrodinger, que apesar de não ter uma solução exata para os problemas propostos, consegue fazer aproximações. Utilizou-se um potencial óptico para o espalhamento elástico. Isto é, considera-se um potencial coulombiano e um potencial nuclear, onde esse último é um potencial complexo na qual sua parte real é responsável pelo fluxo do espalhamento elástico e sua parte imaginária é responsável pela absorção dos outros canais de reação. Ao considerarmos outros canais, utiliza-se canais acoplados, utilizando o código FRESCO. [1] Sendo o sistema formado por $^{16}\text{O} + ^{28}\text{Si}$, teve-se como objetivo analisar como a seção de choque do canal elástico e inelástico se comporta ao mudar-se um dos parâmetros do sistema. Essa mudança ocorre na densidade de matéria do alvo, isto é, muda-se um valor sistemático, sendo esse $a=0.56\text{fm}$ para $a=0.62\text{fm}$, no silício. As energias trabalhadas para esse trabalho foram: 33.88MeV, 56MeV e 240MeV.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os dados experimentais utilizados para o sistema nas energias incidentes no referencial do laboratório foram retirados do site do NNDC - EXFOR [2] e os artigos correspondentes a esses dados se encontram na bibliografia [4,5]. Como vimos acima, trabalharemos com um modelo óptico no qual a parte do potencial nuclear terá a parte real composta pelo SPP2 e a parte imaginária como um valor de $W_i = 0.6$. [6]. Já para os canais acoplados, estaremos usando o modelo independente para realizar os cálculos, utilizando os 4 primeiros estados do silício para fazer a análise da influência deles na seção de choque. O potencial imaginário se usa para absorver o fluxo para a fusão, já que ele não pode ser considerado explicitamente no sistema de equações de canais acoplados. Ao obter-se os dados do espalhamento elástico, pode-se ver pelos gráficos abaixo que para os ângulos dianteiros, não há muita diferença se utilizarmos a densidade de matéria sistemática ou a modificada. Para $E = 33.88\text{MeV}$, figura 1, tem-se uma boa descrição dos dados até o ângulo de 70 graus não tendo diferença entre a densidade sistemática e modificada. Pode-se perceber também que ao considerar os primeiros 3 estados excitados do alvo, há uma diferença perceptível entre os

dados obtidos pelo modelo óptico e o dos canais acoplados a partir de 80 graus, por conta de levar-se a influência do canal inelástico para a seção de choque. Porém, nenhum dos modelos teóricos está descrevendo bem a oscilação dos dados experimentais para os ângulos traseiros.

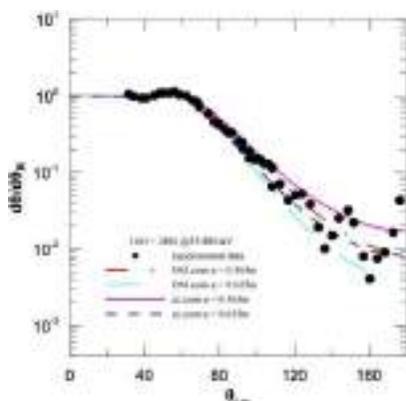
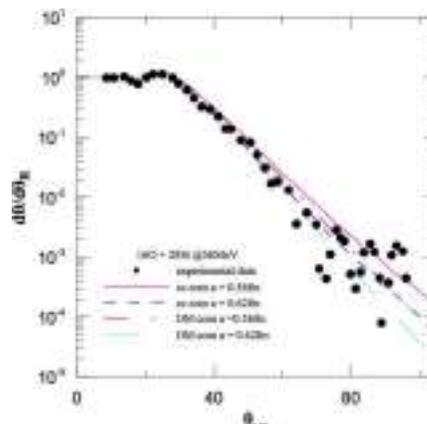


Figura 1: Seção de choque para $E = 33.88\text{MeV}$

Quando a energia proposta muda para 56MeV, figura 2, pode-se perceber que para os diferentes tipos de modelo a diferença começa a ocorrer em ângulos menores, por volta de 30 graus. Entretanto, assim como com a energia mais baixa, a oscilação para ângulos acima de 60 graus, nenhum deles descreve bem a oscilação dos dados experimentais.

Quando tem-se 240MeV, figura 3, como energia do sistema, as oscilações nos dados começam desde os ângulos dianteiros. Os cálculos teóricos em certos pontos descrevem

bem os experimentais, porém a amplitude da sua oscilação é muito maior comparada com eles. Também nota-se que essa amplitude é maior quando levamos em consideração os canais acoplados para a descrição da seção



de choque. Também há de se notar que no caso do modelo óptico, a diferença quando temos a densidade da matéria diferente é apenas uma translação a qual não causa nenhuma melhora para uma boa descrição dos dados experimentais.

Figura 2: Seção de choque para $E = 56\text{MeV}$

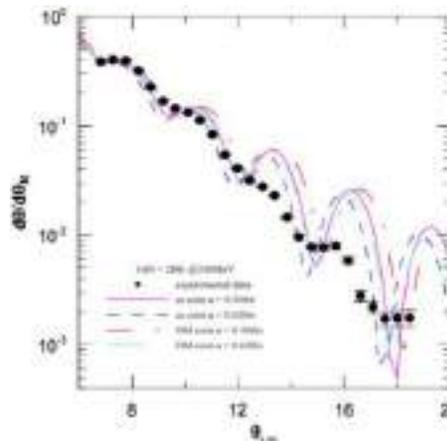


Figura 3: Seção de choque para $E = 240\text{MeV}$

Podemos perceber através da Figura 4 que ambos os cálculos não descrevem bem os dados experimentais, tendo o cálculo com densidade modificada até abaixo do com

densidade sistemática. Observando, percebe-se que a parte teórica não concorda nem com a oscilação existente da parte experimental.

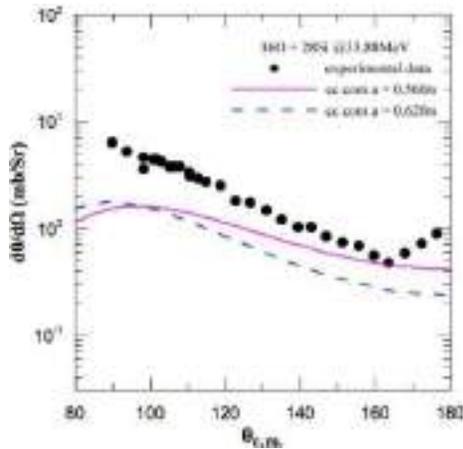


Figura 4: Seção de choque para E = 33.88MeV

Para os canais acoplados e energia 56MeV, figura 5, já vemos uma melhora na ordem de grandeza, além disso há em certos intervalos de ângulo que ocorre uma descrição boa para os dados experimentais. Porém, assim como no OM e em outras energias, há oscilações nos dados experimentais cujo o cálculos teóricos não descrevem de forma formidável.

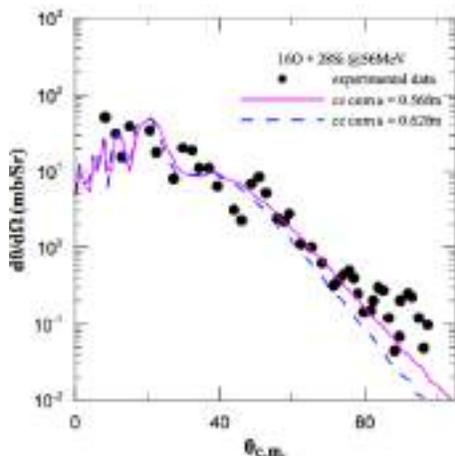


Figura 5: Seção de choque para E = 56MeV

Assim como aconteceu no caso do espalhamento elástico para E = 240MeV. Os cálculos teóricos dos canais acoplados não descrevem bem os dados experimentais. A oscilação dos cálculos está com uma amplitude muito maior que a oscilação referente aos dados experimentais, como podemos ver na figura 6 abaixo.

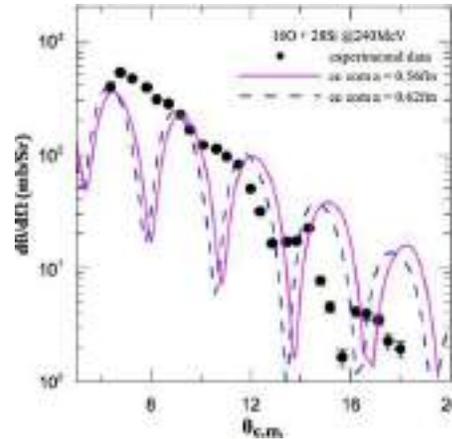


Figura 6: Seção de choque para E = 240MeV

CONCLUSÕES:

De primeiro momento foram realizados cálculos para entender a influência da variação da densidade da matéria do alvo na seção de choque do caso de espalhamento elástico. Podemos observar com o que foi mostrado acima que há uma diferença para descrever o espalhamento elástico quando variada a densidade de matéria do 28Si, que pode ser notada principalmente nos ângulos traseiros da mais baixa energia.

Podemos perceber que mesmo utilizando os canais acoplados para tentar entender a influência dos estados excitados na seção choque, os cálculos teóricos não estão descrevendo bem os dados experimentais, independente da densidade de matéria.



AGRADECIMENTOS:

A aluna agradece ao professor Jesús Lubían Ríos, pela a orientação. E a UFF, CNPQ pelo incentivo financeiro.

Nuclear Structure Data File.

[4] FONSECA, L.M. Elastic and inelastic scattering of ^{16}O on ^{27}Al and ^{28}Si at 240 MeV.,PHYSICAL REVIEW C 100, 014604.

[5] MERMAZ, M. C., et al. Elastic scattering phenomenological analysis of the first resonant structure of the $\text{Si-28}+\text{O-16}$ system.

J,PR/C,29,147,1984

[6] L.C. Chamon et al. São Paulo potential version 2 (SPP2) and Brazilian nuclear potential (BNP). Nucl. Phys. A(2010)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MORO, Antonio M. An introduction to fresco (and xfresco) with commented examples. Departamento de Física Atômica, Molecular y Nuclear, Universidad de Sevilla, 2004.

[2] NNDC. Site do NNDC. Evaluated



Ciências Exatas e da Terra

ESTUDO DA PROBABILIDADE DE DETECÇÃO DE RAIOS CÓSMICO ULTRA ENERGÉTICOS EMITIDOS EM UM JATO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ANGULAR ENTRE A LINHA DE VISADA TERRA-FONTE E DIREÇÃO DO JATO

COSTA, C. M. R.; ALMEIDA, R M DE;

Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda/Departamento de Ciências Exatas

INTRODUÇÃO:

Em 1912, Victor Hess descobriu os raios cósmicos através de experimentos em um balão, descoberta que lhe garantiu um prêmio Nobel em 1936. Apesar do ano da descoberta, somente em 1920 Robert Milikan batizou o evento como raios cósmicos, os quais atingem a Terra numa taxa de 1000 partículas por metro quadrado por segundo. Essas partículas são núcleos ionizados, na sua grande maioria núcleos de prótons e partículas alfas, e, o restante, núcleos mais pesados. Esses raios são as partículas mais energéticas já vistas na natureza, uma pequena parcela dessas partículas tem energias ultra relativísticas, com energia acima de 10^{20} eV.

Por se tratar de partículas energéticas, a trajetória dos raios cósmicos tem a sua trajetória modificada pelos diferentes campos magnéticos galácticos e extragalácticos. Assim, as partículas podem estar em diferentes regimes de difusão. Sendo a energia crítica dada pela equação, onde B é o módulo do campo magnético e L_B o comprimento de coerência do mesmo, a seguir [1]

$$E_c(z, B, L_B) = cZ\epsilon B(z)L_B(z) \approx 0.9Z \left(\frac{B}{nG} \right) \left(\frac{L_B}{Mpc} \right) EeV.$$

Desse modo, quando $E > E_c$ (a energia da partícula é maior que a energia crítica, dizemos que a o regime que a partícula está é balístico (pouca alteração em sua trajetória). E, quando $E < E_c$ a partícula estará num regime difusivo (muitas alterações na sua trajetória; o andar aleatório). Sabendo a energia crítica, podemos definir a equação de difusão [1], como

$$D(E, z, B) = \frac{cL_B(z)}{2} \left[a_L \left(\frac{E}{E_c(z, B)} \right)^{\frac{1}{3}} + a_H \left(\frac{E}{E_c(z, B)} \right)^2 \right].$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Usamos o programa CRpropa [2] para simular a emissão, isotrópica, de prótons dentro de uma esfera de raio R (distância Terra-fonte), sendo a fonte no centro dessa esfera, e usamos o a

linguagem de programação Python para fazer corte de tal forma a criar um jato de emissão de raios que tem um ângulo de abertura. Na simulação ejetamos 100000 eventos, usamos $R = \{20, 40, 60, 80\}$, ângulo de abertura do jato de 15 graus, levamos em conta a trajetória difusiva das partículas, considerando as perdas de energia. Uma parte dos resultados será exposta abaixo:

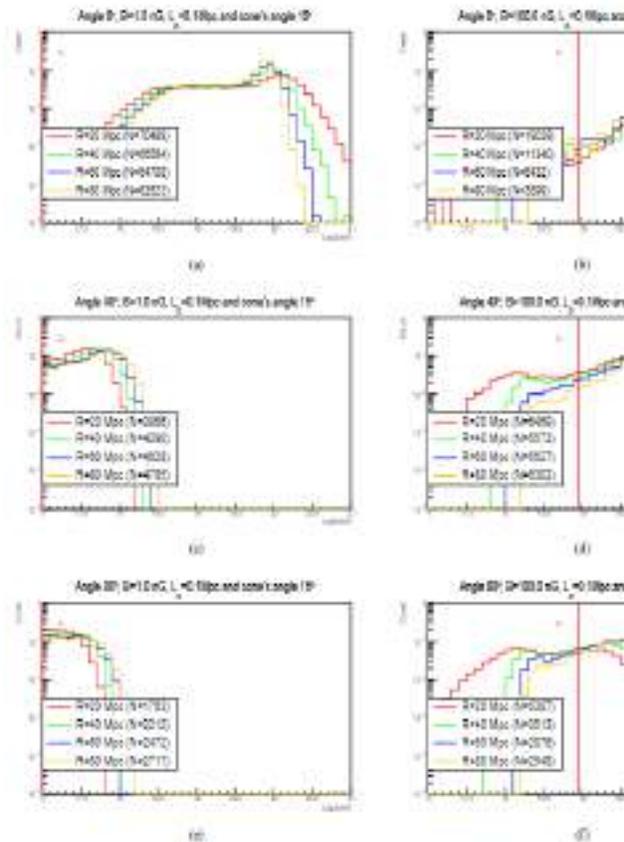


Figura 2 – Espectro de energia para diferentes distâncias da fonte R e ângulos entre a direção do jato visado. Painel da esquerda: $B = 1$ nG and $L_B = 0.1$ Mpc. Painel da direita: $B = 100$ nG Mpc. A energia crítica é representada pela linha vermelha.

Na figura 2, temos o espectro de energia de chegada das partículas à Terra considerando $B = 1$ nG e comprimento de coerência $L_B = 0, 1$ Mpc (painéis da esquerda) e $B = 100$ nG e $L_B = 0.1$ (painéis da direita). A distância Terra-Fonte (20 Mpc, 40 Mpc, 60 Mpc, 80 Mpc) é representada

nas diferentes cores (vermelho, verde, azul, amarelo), respectivamente. A linha vertical vermelha, legendada por E_c , mostra a energia crítica do sistema calculada pela equação 6. Cada linha do painel representa um ângulo diferente: figuras (a) e (b) representam o ângulo $\theta = 0^\circ$, (c) e (d) o ângulo $\theta = 40^\circ$ e (e) e (f) o ângulo $\theta = 80^\circ$. Nas figuras (a) e (b), o espectro de chegada muda drasticamente em função do espaço de parâmetros, os picos vistos em energias mais altas se devem a queda de energia causada pela interação fóton-píon. Também é notável a redução de eventos para energias pequenas pois, nesse caso, as deflexões na trajetória das partículas são grandes demais para estarem no bin $\theta \pm 7, 5^\circ$. Essa queda é compensada para ângulos de emissão maiores como $\theta = 40^\circ$ e $\theta = 80^\circ$ (figuras (c) e (d) e figuras (e) e (f), respectivamente). À medida que θ aumenta, vemos que o pico de energia, causado pela interação fóton-píon, tende a transladar para esquerda. Essa translação pode ser explicada pela perda de eventos de partículas energéticas que não defletem o suficiente.

Por outro lado, em contraste a esse contrapeso para raios menores, podemos ver uma supressão de eventos com energia baixa para raios maiores. O motivo da queda de eventos se deve ao tempo do universo, a partícula se desloca uma distância tão grande no regime difusivo que levaria um tempo maior que existência do universo para detectá-la. De forma geral, o comportamento tanto do painel esquerdo quanto o direito da figura 2 apresentam um comportamento semelhante. No entanto, o deslocamento do pico para esquerda é maior nos painéis da esquerda pois, nesse, a baixa energia

crítica ocasiona todos eventos em um regime balístico

CONCLUSÕES:

Tendo em vista os resultados da seção 4 e o cronograma que foi apresentado no projeto de admissão do pibic, o programa foi realizado com sucesso. Em relação aos objetivos do projeto, de fato a probabilidade de detecção dos raios proposta é dependente da distância, magnitude do campo magnético e a direção de emissão dos raios. Por fim, o projeto aqui realizado irá prosseguir após a entrega. Por se tratar de proposta nova, vamos trabalhar mais na difusão aqui elaborada. Faremos a análise para diferentes índices espectrais e para diferentes aberturas do jato φ .

AGRADECIMENTOS:

À PROPPI-UFF e ao CNPq por toda a infraestrutura e financiamento concedido.

Aos meus orientador Rogério e Rafael, por toda paciência e ensinamento durante esses anos de orientação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] – Rafael Alves Batista e Günter Sigl. “Diffusion of cosmic rays at EeV energies in inhomogeneous extragalactic magnetic fields”. Em: Journal of Cosmology and Astroparticle Physics 2014.11 (2014), p. 031.

[2] – Rafael Alves Batista et al. “CRPropa 3—a public astrophysical simulation framework for propagating extraterrestrial ultra-high energy particles”. Em: Journal of Cosmology and Astroparticle Physics 2016.05 (2016), p. 038.



Geografia Humana
POR UMA GEOGRAFIA DO ENDIVIDAMENTO
CORPORIFICADA: DOS LEILÕES DE IMÓVEIS À
CONSTRUÇÃO DE ACERVO DE DADOS E PARCERIAS DE
PESQUISA.

Flávia Elaine da Silva Martins

Ana Clara Guedes Duarte

Departamento de Geografia UFF

INTRODUÇÃO:

Esta pesquisa busca aprofundar a compreensão acerca da geografia do endividamento imobiliário. Dessa forma, buscamos consolidar o caminho de enfrentamento de alguns desafios. Um deles estava em revelar uma geografia do endividamento imobiliário que fosse capaz de corporificar os sujeitos endividados, buscando dados que elucidem como clivagens de gênero e de raça constroem uma possível assimetria na exposição ao endividamento imobiliário. Dada a amplitude do desafio, enfocaremos inicialmente a questão de gênero.

Atualmente buscamos relacionar os recentes dados obtidos junto ao Ministério do Desenvolvimento Regional (MDR) com o conjunto de nossas pesquisas ancoradas nos Editais de Leilões de Imóveis da Caixa Econômica Federal (CEF), para os municípios da Região Metropolitana do Rio Janeiro (RMRJ), nos anos de 2018 a 2021.

Buscamos identificar a geografia de riscos e vulnerabilidade dos endividados, em parte representada por meio destas “expulsões

silenciadas” contidas nos leilões de imóveis. O tema ainda é pouco abordado em sua perspectiva geográfica, mas já contamos com levantamentos de outras áreas, tais como direito, economia, que passam a considerar o tema não mais como ocorrência acidental na vida de algumas famílias, mas como elemento estrutural em nossas sociedades, a ser profundamente investigado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Como resultado de nossas pesquisas anteriores, apontamos que o endividamento representado nos leilões de imóveis vem ocorrendo de maneira mais acentuada em municípios de Região Metropolitana do Rio de Janeiro que passaram por incremento na produção do setor imobiliário, por meio de projetos regionais de intervenção econômica, produzindo um contexto inicial de euforia e uma crise de empregos e renda na medida em que os projetos fracassaram.

Entretanto, identificamos em nossas pesquisas anteriores a insuficiência de uma resposta que se limite a compreender o endividado como um “sujeito universalizado”. Para este projeto buscaremos dar corpo à geografia do endividamento imobiliário na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, representada nos leilões de imóveis da CEF para o ano de 2020 e início de 2021, em sequência aos períodos já estudados anteriormente (2018-2019).

A coleta e sistematização de dados se concentraram em imóveis leiloados pela Caixa Econômica Federal, em editais que abrangem unicamente os imóveis oriundos de alienação fiduciária. O resultado preliminar consiste em uma tabela síntese com disponíveis de imóveis leiloados na região metropolitana do Rio de Janeiro presentes em editais de 2018 de leilão da CEF por motivos de alienação fiduciária. A tabela reúne dados importantes, tais como endereços, descrição de metragem, valor de avaliação e de venda, estado de ocupação, dentre outros. Esta tabela já nos permite análises preliminares, tais como presença de inúmeros imóveis em situação de leilão em cidades como Itaboraí (21 imóveis), Nova Iguaçu (19 imóveis), Niterói (14 imóveis) e Maricá (87 imóveis), por exemplo, além da capital Rio de Janeiro (137 imóveis). Analisando, por sua vez, o valor médio de avaliação das habitações presentes, notou-se que a média de Nova Iguaçu (R\$126.449,22) é o valor mais baixo dentre os supracitados, enquanto a de Niterói se mostrou ser o mais alto (R\$606.208,07). Como recurso metodológico, ainda, elaboramos constante revisão

bibliográfica a fim de encontrar publicações atualizadas que trabalhem com dados de gênero e dívida, ou com dados do Programa Habitacional Federal.

Os municípios que despontam como campeões de endividamento são olhados a partir de dados que apontam desigualdades de renda, tais como ocupação, diferença de renda entre mulheres e homens, por exemplo. Além disso, com os recentes dados do Ministério de Desenvolvimento Regional, estamos analisando as implantações de imóveis com dívidas, após fornecimento de tabela contendo inadimplentes, pertencentes ao PMCMV, em municípios com incidência nas listagens de imóveis leiloados e em municípios pertencentes às dinâmicas recentes de reestruturação territorial, como aqueles envolvidos ao Arco Metropolitano. Vale lembrar que dados de endereço pormenorizados ou identidade de contratantes e endividados não são apresentados em nossas sínteses e não são por nós publicados.

CONCLUSÕES:

Buscando construir nosso próprio acervo de dados, a partir dos leilões de imóveis da Caixa Econômica Federal, e contando com reflexões baseadas no olhar para o endividamento em novos segmentos, tais como no Programa Minha Casa Minha Vida, podemos analisar de forma detalhada casos de endividamento em suas implantações, desvendando contexto urbanos de produção de verdadeiros territórios da dívida.

O encontro de novos dados e a realização de diálogos com pesquisadoras que tratam do tema a partir de outras perspectivas vem consolidando o tema na agenda de pesquisas, apontando para os desafios que o endividamento aumentado das famílias pode nos apresentar futuramente nos debates sobre habitação, habitação social e políticas públicas como foco nos direitos à cidade e à moradia.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço primeiramente à minha orientadora, por toda a paciência, cooperação e amizade. Agradecemos à PROPPI UFF pela oportunidade de crescer no âmbito da pesquisa acadêmica.