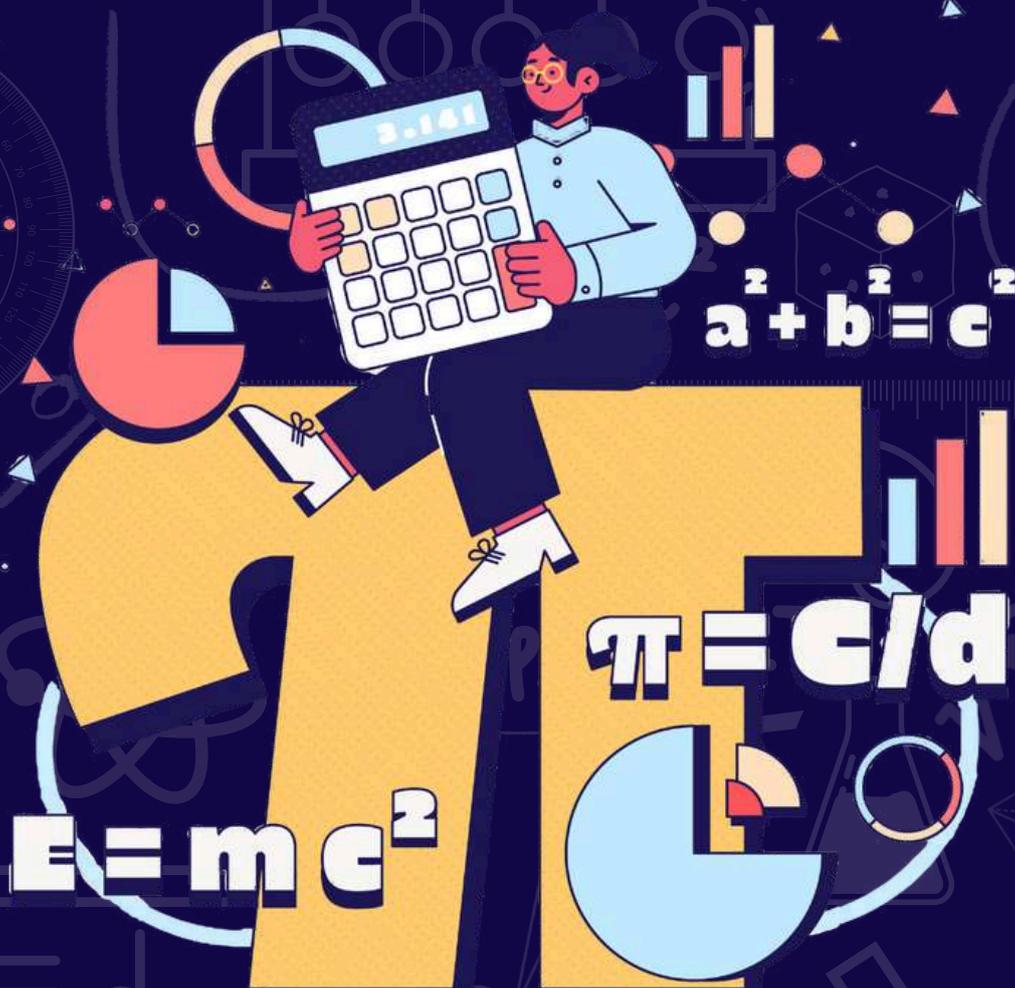


# CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA





**Grande área do conhecimento  
CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**Título do Projeto: Características Magnéticas de Nanopartículas de Óxido de Cério (IV)  
com Morfologia Nanobastão e Nanofolha**

**Autores:** OLIVEIRA, H.S.C.; SANTOS, A. O.; SILVA, J. C. M.; CHECCA, N. R.; ALVES, O. C.

**Departamento de Físico-Química / Instituto de Química / Laboratório LAMUFF**

**INTRODUÇÃO:**

As terras raras são um grupo de 17 elementos químicos encontrados em minerais como monazita e bastnasita, sendo o cério o elemento mais abundante. Este elemento pertence à família dos lantanídeos com configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$  e estados de oxidação 3+ e 4+, sendo este último o estado mais estável [1].

O óxido de cério (IV), ou céria, é um sólido com estrutura cristalina cúbica de face centrada tipo fluorita que se destaca comercialmente e economicamente devido a sua vasta aplicação na indústria química. Este composto apresenta como uma de suas principais características a frequente transição redox entre os seus íons, que leva a formação de vacâncias de oxigênio e capacidade de liberação ou armazenamento de oxigênio [1].

Partículas de céria em escala nanométrica apresentam alta área superficial e características magnéticas diferentes do mesmo composto em escala bulk. Em temperatura ambiente, nanopartículas de céria possuem características ferromagnética que podem estar associadas à existência de vacâncias de oxigênio na sua estrutura [2,3]. Este comportamento ferromagnético e suas propriedades semicondutoras fizeram a céria ser estudado para possível aplicação em dispositivos de spintrônica e está associado a presença de vacâncias de oxigênio que dependem da morfologia das nanopartículas.

Este trabalho visa analisar o comportamento magnético de nanopartículas de céria com morfologias bastão (NR) e folha (NS). A síntese das nanopartículas de céria foi realizada pelo método hidrotermal e a verificação da estrutura, morfologia e

propriedades magnéticas por meio da análise da curva de magnetização, Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração por Raio-X (DRX).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias de TEM dos nanomateriais permitiu verificar que a síntese resultou em nanopartículas com as morfologias bastão e folha. O difratograma de Raios-X do CeO<sub>2</sub> NR apresentou picos menos intensos e mais largos que o CeO<sub>2</sub> NS indicando que CeO<sub>2</sub> NR apresenta menores cristalinidade e tamanho do cristalito que CeO<sub>2</sub> NS. Os tamanhos médios dos cristalitos (plano 220) foram obtidos pela equação de Scherrer [ $D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$ ], resultando em 12,1 nm para CeO<sub>2</sub> NR e 12,4 nm CeO<sub>2</sub> NS.

As curvas de magnetização em função do campo magnético mostraram que a magnetização de saturação aumenta para o CeO<sub>2</sub> NR e permanece aproximadamente constante para CeO<sub>2</sub> NS com o aumento de temperatura. Já o campo coercitivo diminui com aumento de temperatura para ambas as morfologias. Além disso observa-se em qualquer temperatura que CeO<sub>2</sub> NR possui maior magnetização de saturação do que CeO<sub>2</sub> NS.

As curvas de suscetibilidades magnéticas em função da temperatura mostram que há uma diminuição da magnetização com o aumento da temperatura e um pico na faixa de 25-75 K que pode estar associado a extinção de

vacâncias de oxigênio em baixas temperatura. As curvas possuem temperatura de irreversibilidade magnética em 200K para CeO<sub>2</sub> NR e NS [4].

Os espectros de EPR à temperatura ambiente foram analisados através da deconvolução das curvas (Figura 2-d) e apresentaram duas componentes na faixa de 2000 a 4000G (C1 e C2). A componente larga (C2), pode estar associada ao ferromagnetismo, tem área relativa de 67% em CeO<sub>2</sub> NS e a componente estreita (C1), relacionada à contribuição superparamagnética, possui área de 77% em CeO<sub>2</sub> NR. A componente 3 em 500G do CeO<sub>2</sub> NS pode ser devido a um aglomerado de vacâncias [2][5].

## CONCLUSÕES:

A morfologia bastão da céria foi confirmada através de TEM. As curvas de magnetização mostraram o comportamento magnético da céria dependente da temperatura maior para CeO<sub>2</sub> NR. Os espectros de EPR apresentaram componente larga para CeO<sub>2</sub> NR e NS, evidenciando os seus comportamentos ferromagnéticos em temperatura ambiente, o qual é mais acentuado CeO<sub>2</sub> NS que possui uma área maior associada a essa componente. O controle da morfologia se reflete em diferentes comportamentos magnéticos de nanomateriais de céria.

## REFERÊNCIAS

1. ABRÃO, A., *Química e Tecnologia das Terras Raras*, in *CETEM/MCTI*. 1994: Rio de Janeiro. p. 5-14.

2. Oliveira, A., et al., *Temperature dependence of ferromagnetic behavior in ceria nanoparticles with cubic morphology*. Journal of Alloys and Compounds, 2023. **965**: p. 171300.
3. Murugan, R., et al., *Enhancement of room temperature ferromagnetic behavior of rf sputtered Ni-CeO<sub>2</sub> thin films*. Applied Surface Science, 2016. **390**: p. 590.
4. Gazzali, P.M.M., S. Rajan, and G. Chandrasekaran, *Low-Temperature Magnetic Properties of Vanadium-Doped ZnO Nanoparticles*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2018. **31**(9): p. 2817-2828.
5. Liu, Y., et al., *Effects of surface area and oxygen vacancies on ceria in CO oxidation: Differences and relationships*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **316**: p. 59–64.

## **AGRADECIMENTOS**

FAPERJ, PIBIC e UFF PPGQ.



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

**Título do Projeto: Síntese de Híbridos Cumarina-benzotiazol como Potenciais Agentes Multifuncionais Contra a Doença de Alzheimer**

**Autores: Raíssa da Gama Gouvea (IC), Fernanda Petzold Pauli (PQ), Luana da Silva Magalhães Forezi (PQ)**

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

### INTRODUÇÃO:

O campo da síntese orgânica desempenha papel fundamental no processo de descoberta e desenvolvimento de novos fármacos.<sup>1</sup> A síntese de novas substâncias biologicamente ativas, inspiradas em protótipos que de grande parte são de origem natural, foi impulsionada pela necessidade de fármacos que apresentassem menor toxicidade e maior potência e seletividade. Nesse sentido, nos últimos anos, muitos esforços foram direcionados para a busca de novas moléculas capazes de atuarem no tratamento para Doença de Alzheimer (DA), que 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 devido a ineficácia de tratamento. As doenças neurodegenerativas são as maiores causas de demência no mundo, com aproximadamente 55 milhões de casos. No Brasil, as estimativas indicam que há 1,2 milhões de pessoas acometidas com essa doença.<sup>2</sup>

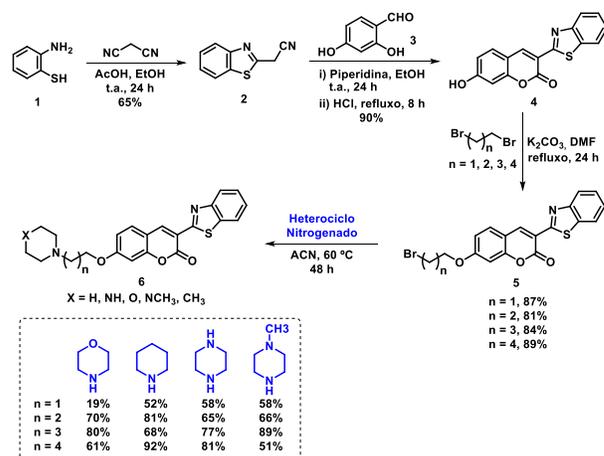
Até o presente momento, a etiologia da DA não foi bem compreendida. Muitas hipóteses foram propostas para associar o início da doença e

seu desenvolvimento. A hipótese colinérgica é 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. De maneira geral, as características neuropatológicas da DA incluem níveis comprometidos de acetilcolina (ACh), deposição de  $\beta$ -amilóide, emaranhados e oxidativa estresse.<sup>3</sup> 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, inibidores da agregação de placas A $\beta$ , antioxidantes, além de inibidores de outras enzimas envolvidas. Nesse contexto, uma das mais importantes classes de compostos heterocíclicos que exibem variadas propriedades biológicas interessantes tais como inibidores de enzimas envolvidas na DA é a cumarina. O fácil acesso sintético associado a obtenção de um grande número de cumarinas faz desse arcabouço uma ferramenta estrutural acessível para a preparação de híbridos moleculares que podem ser empregados em estratégias multi-alvo.<sup>4</sup>

Assim, o projeto tem como objetivo a síntese de híbridos cumarina-benzotiazol para avaliação da atividade anti-Alzheimer.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A rota sintética proposta para a síntese dos híbridos cumarina-benzotiazol está representada no Esquema 1. Inicialmente, o 2-aminotionfenol (**1**) foi submetido a reação de ciclização com a malonitrila, em meio de etanol e ácido acético, durante 24 horas a temperatura ambiente, para obtenção do benzotiazol (**2**). Em seguida, este intermediário foi submetido a uma reação de condensação de Knoevenagel com o 2,4-hidroxi-benzaldeído, na presença de piperidina e etanol, durante 24 horas, seguido do refluxo em meio ácido, por mais 8 horas, obtendo-se a cumarina **4** (90%). A terceira etapa foi a reação de *O*-alquilação da cumarina **4** com diferentes dibromoalcanos, na presença de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em DMF anidro durante 24 horas. As cumarinas alquiladas **5** foram obtidas em ótimos rendimentos (81-89%). Estas por sua vez, foram submetidas a uma reação S<sub>N</sub>2 utilizando-se diferentes nucleófilos nitrogenados (piperidina, piperazina, *N*-metilpiperazina e morfolina) em acetonitrila anidra, durante 48 horas a 60 °C, resultando nos produtos finais em rendimentos satisfatórios.



Esquema 1. Rota sintética para a obtenção dos híbridos cumarina-benzotiazol (**6**).

## CONCLUSÕES:

Até o momento foi possível obter 21 substâncias, sendo 20 inéditos. A saber: um híbrido cumarina-benzotiazol chave, 4 intermediários alquilados e 16 produtos finais. Esforços estão sendo concentrados para otimizar as condições reacionais e melhorar os rendimentos das reações. Todas as substâncias foram caracterizadas por métodos físicos de análise (RMN, IV e HRMS).

A avaliação do perfil de inibição das substâncias frente as enzimas acetilcolinesterase e butirilcolinesterase já está sendo desenvolvida em colaboração com o grupo de pesquisa da Professora Marcela Cristina de Moraes do IQ/UFF, a fim de se avaliar a potencial atividade anti-Alzheimer desses compostos.

## AGRADECIMENTOS

FAPERJ, CNPq, CAPES e a FIOCRUZ.

## REFERÊNCIAS

1. Sangi, D. P. *Química Nova* **2016**, 39, 8, 995-1006.

- 
2. Ministério da Saúde:  
<https://saude.gov.br/saude-de-a-z/Alzheimer>.  
Acesso em: 01/09/2023.
  3. Tripathi, A.; Choubey, P. K.; Sharma, P.; Seth, A.; Saraf, P.; Shrivastava S. K. *Bioorg. Chem.* **2020**, *95*, 103506.
  4. Stefanachi, A.; Leonetti, F.; Pisani, L.; Catto, M.; Carotti, A. *Molecules* **2018**, *23*, 250



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

**Título do Projeto:** Distribuição de microplásticos em sedimentos da foz do rio Cachoeira em Niterói, RJ

**Autores:** Marcelo Barros Curvelo; Mayara Rodrigues (estudante colaboradora); Marcos Felipe Lourenço (pesquisador colaborador); Wilson Thadeu Valle Machado

**Departamento/Unidade/Laboratório:** Departamento de Geoquímica/ Instituto de Química / Laboratório de Geoquímica do Antropoceno

### **INTRODUÇÃO:**

Estima-se que, de 1950 até 2015, entre 6.3 e 8.3 bilhões de toneladas de plástico foram produzidas (GEYER et al., 2017). Em 2019, o total anual de plástico produzido alcançou um valor aproximado a 460 milhões de toneladas (OECD, 2022). As formas de entrada de resíduos sólidos em compartimentos ambientais ocorrem frequentemente de maneira altamente difusa, o que dificulta consideravelmente a identificação de muitas fontes de poluição (VEIGA et al. 2016). O resíduo plástico, devido à elevada persistência e susceptibilidade de se fragmentar em partículas cada vez menores, é objeto de preocupação no que diz respeito à saúde humana e, sobretudo, à saúde ambiental dos ecossistemas do planeta.

Aproximadamente 80% do valor total de lixo plástico encontrado no ambiente marinho chega aos oceanos através de fontes continentais (BOWMER & KERSHAW, 2010; SOBRAL et al. 2011). As principais fontes continentais podem ser associadas ao escoamento superficial urbano, descarte irregular de lixo plástico em ambientes costeiros (OECD, 2022) e transporte fluvial (HORTON et al. 2017; SCHMIDT et al. 2017).

Este estudo tem o objetivo de avaliar a ocorrência de microplásticos em sedimentos num ambiente costeiro (foz do rio Cachoeira, na Enseada de Jurujuba, Niterói, RJ). Microplásticos são fragmentos de plástico com diâmetro inferior a 5mm e podem ser categorizados como primários ou secundários, dependendo de sua origem. Os microplásticos primários incluem pellets industriais e microesferas de produtos de cuidados pessoais, enquanto os microplásticos secundários se formam a partir da degradação de objetos plásticos maiores (GESAMP, 2019).

Foram coletadas 7 amostras de sedimentos na foz do rio Cachoeira (**Figura 1**). Em laboratório, a análise consistiu em separar cada amostra em 2 conjuntos de triplicatas, sendo um submetido a processos de extração de matéria orgânica através da aplicação de peróxido de hidrogênio e outro não. O segundo passo foi a aplicação de uma solução hipersalina com a finalidade de fazer flutuar eventuais micropartículas de plástico. Após a agitação do sedimento com a solução de cloreto de sódio, foi necessário um tempo até que houvesse deposição das partículas de sedimento. Passado o processo de decantação, o sobrenadante contendo o plástico flutuante foi submetido a uma filtração (sistema

de filtração à vácuo), utilizando uma membrana de filtração de 5 micrômetros de tamanho de poro. Após filtrada e identificada, a membrana é levada à estufa e posteriormente submetida ao processo de contagem, classificação e separação com o auxílio de uma lupa de aumento em até 50x.



**Figura 1** – Localização dos pontos onde a coleta foi realizada.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O **Quadro 1** demonstra que as maiores concentrações ocorreram na área mais externa da foz, sendo o ponto P1 o de maior ocorrência microplásticos. Os pontos 4 e 5 também apresentaram os menores valores tanto nas amostras que passaram pelo tratamento com peróxido e nas que não foram submetidas a este processo.

Em amostras com matéria orgânica, o total de microplásticos contabilizados foi de 234 fibras plásticas e 136 fragmentos com predominância de fragmentos transparentes (53,8%), vermelhos (38,5%) e brancos (7,7%), conforme apresentado na **Figura 2**.

<b>AMOSTRAS COM MATÉRIA ORGÂNICA</b>	P1 - 118	P4 - 20	P7 - 26
	P2 - 98	P5 - 17	
	P3 - 62	P6 - 29	
<b>AMOSTRAS SEM MATÉRIA ORGÂNICA</b>	P1 - 65	P4 - 4	P7 - 41
	P2 - 43	P5 - 29	
	P3 - 46	P6 - 30	

**Quadro 1** - Total de microplásticos por pontos com e sem tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nas amostras sem matéria orgânica, o total de microplásticos contabilizados foi de 77 fibras plásticas e 181 fragmentos predominantemente transparentes (55,6%), pretos (33,3%) e vermelhos (11,1%) de acordo com a representação da **Figura 3**.

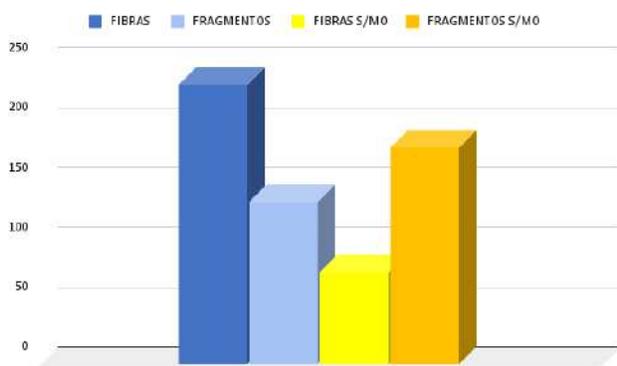
Os totais de partículas plásticas encontradas por ponto são detalhados nos Quadros 1 e 2, enquanto os somatórios encontrados nos diferentes pontos são apresentados na **Figura 4**.



**Figura 2** – Cores predominantes em contabilizadas em fragmentos com matéria orgânica.



**Figura 3** – Cores predominantes em contabilizadas em fragmentos sem matéria orgânica.



**Figura 4** - Total de microplásticos contabilizados. Em tons azuis, resultados com matéria orgânica. Em tons alaranjados, resultados sem matéria orgânica.

## CONCLUSÕES:

Os resultados gerados são compatíveis com muitos outros observados ao redor do mundo, ressaltando ainda mais a necessidade de agir para minimizar os danos associados a esta classe de poluentes, que se mostra preocupante para a área de estudo em função da poluição por atividades urbanas e na Enseada de Jurujuba.

Os resultados aqui apresentados destacam a necessidade de esforços para mitigar os impactos associados à produção, consumo e descarte irregular de lixo plástico, que, ao adentrar nos compartimentos ambientais se

torna um vetor para diversos tipos de poluição, bem como fonte de microplásticos.

## AGRADECIMENTOS:

Agradeço ao Laboratório de Estudos Ambientais com Microplásticos, ao professor Wilson Machado pela confiança a mim depositada, ao Marcos Lourenço por todo auxílio prestado na condução da pesquisa, à minha amiga Mayara Rodrigues pelo apoio, incentivo e ajuda no tratamento das amostras. Fica registrado também meu imenso agradecimento à UFF pela oportunidade de poder frequentar um laboratório e trabalhar com algo que amo genuinamente, além de agradecer à FAPERJ pelo financiamento deste trabalho e pela oportunidade de atuar como bolsista de IC nos últimos dois anos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

BOWMER, T.; KERSHAW, P. Proceedings of the GESAMP International Workshop on Micro-Plastic Particles as a Vector in Transporting Persistent, Bio-Accumulating and Toxic Substances in the Oceans. In: GESAMP Reports & Studies, UNESCO-IOC, Paris, 2010, 68 p.

GESAMP. Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter and microplastics in the ocean. Editado por Kershaw P.J., Turra A. and Galgani F. London, UK: GESAMP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, 2019, 130 p. (GESAMP Reports and Studies, No. 99).

HORTON, A. A. et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. Science of the Total Environment, v. 586, p. 127-141, 2017.

SOBRAL, P.; et al. Microplásticos nos oceanos - um problema sem fim à vista. *Ecologia*, 2011, n. 3, p. 12-21.

GEYER, R.; et al. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017.

OECD. *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*. Paris: OECD Publishing, 2022.

SCHMIDT, C.; et al. Export of plastic debris by rivers into the sea. *Environmental Science & Technology*, v. 51, n. 21, p. 12246-12253, 2017.





Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra  
**DESENVOLVIMENTO DE UMA ARMA PODEROSA CONTRA  
A TUBERCULOSE ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DE  
MACROCICLOS E SELÊNIO**

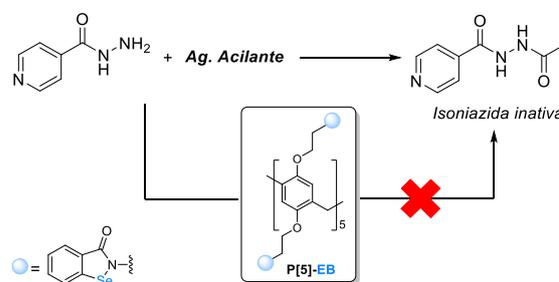
Kaila V.S. Santos, Patrick C. Nobre e Vanessa Nascimento

Instituto de Química – Departamento de Química Orgânica –  
Laboratório Supraselen

### INTRODUÇÃO:

A tuberculose (TB) é uma doença infecciosa grave causada pela bactéria *Mycobacterium tuberculosis*, afetando principalmente os pulmões. Nesse contexto, a isoniazida (INH) é um dos medicamentos de primeira linha utilizados no tratamento da TB, inibindo a síntese da parede celular da *Mycobacterium tuberculosis*, impedindo assim o crescimento e a multiplicação das bactérias.<sup>1</sup> No entanto, o surgimento de cepas resistentes a este fármaco tem se tornado um problema de saúde pública mundial. Essa resistência pode ser causada, dentre outros fatores, pela *N*-acetilação precoce da INH e do abandono do longo tratamento.<sup>2</sup> Uma abordagem promissora para combater esse problema é o uso de nanocarregadores de fármacos, como os pilar[*n*]arenos, que possuem uma cavidade capaz de transportar medicamentos.<sup>3</sup> Dessa forma, os pilar[*n*]arenos podem ser utilizados como veículos para o transporte da isoniazida em um sistema de *drug delivery* e impedir mecanismos de inativação desta droga. Assim, a proposta deste trabalho foi sintetizar pilar[*n*]arenos decorados com organosselênios. A escolha deste calcogênio, em especial do Ebselen, se deu porque tal composto já apresentou excelente atividade contra a TB resistente a medicamentos.<sup>4</sup> A ideia é obter um seleno-

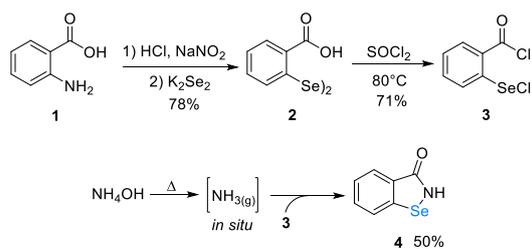
pilar[*n*]areno com potencial de proteger a isoniazida da *N*-acetilação precoce, através de sua incorporação na cavidade do pilar[5]areno, tornando-a mais eficaz no tratamento da TB (Esquema 1).



Esquema 1

### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para o desenvolvimento deste projeto, primeiramente estabeleceu-se uma metodologia de três etapas para a síntese do composto análogo do ebselen **4**.<sup>5</sup> Realizou-se uma diazotação, seguida de uma substituição nucleofílica, obtendo-se o disseleneto **2** com rendimento de 78%. Em seguida, a reação entre o disseleneto e o cloreto de tionila resultaram no composto clorado **3** com rendimento de 71%. Este, por sua vez, foi submetido a uma reação de ciclização utilizando amônia. O derivado do Ebselen **4** foi obtido com 50% de rendimento isolado (Esquema 2).



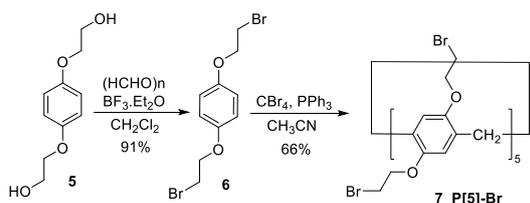
**Esquema 2.**

Cabe destacar que para a etapa final, foi realizado a geração *in situ* de gás amônia a partir do aquecimento de hidróxido de amônio, e posterior transferência para o um sistema reacional contendo o derivado clorado **3** (Figura 1).



**Figura 1.** Produção de  $\text{NH}_3(\text{g})$  para obtenção do derivado de ebselen **4**.

Para a síntese do pilar[5]areno **P[5]-Br**, primeiramente realizou-se uma bromação, obtendo-se o monômero bromado **6** com rendimento de 91% e, por fim, fez-se uma ciclização com rendimento de 66% (Esquema 3).<sup>6</sup>



**Esquema 3.**

De posse dos substratos necessários para a obtenção do macrociclo alvo, foram realizados testes para a incorporação da porção organosselênio. Inicialmente, foi escolhido o derivado de ebselen **4** e o monômero **6** como materias de partida em uma reação de substituição nucleofílica,

sendo avaliados alguns parâmetros, tais como solvente e base (Tabela 1). Assim, foi utilizado THF como solvente e testado  $\text{Et}_3\text{N}$  e carbonato de céσιο  $\text{CsCO}_3$  como base, entretanto em nenhum dos casos foi observado a formação do produto desejado (Tabela 1, linhas 1-2). Posteriormente, fixou-se DMF seco como solvente e avaliou-se o uso de hidróxido de potássio, <sup>t</sup>butóxido de sódio e carbonato de potássio como base (Tabela 1, linhas 3-5). Desta forma, apenas quando foi utilizado carbonato de potássio foi possível obter o produto de interesse com 17% de rendimento (Tabela 1).

**Tabela 1.** Testes para obtenção do **M-EB**.<sup>a</sup>

Solvente	Base	Rend. (%)
THF <sup>b</sup>	$\text{Et}_3\text{N}$	-
THF <sup>b</sup>	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	-
DMF seco	KOH	-
DMF seco	<sup>t</sup> BuONa	-
DMF seco	$\text{K}_2\text{CO}_3$	17

<sup>a</sup>) Condições reacionais: Composto **6** (0,065 mmol), ebselen **4** (0,13 mmol) e base (0,13 mmol) utilizando solvente (2 mL) foi agitado por 24h a 120 °C. <sup>b</sup> Reação realizada a 60 °C.

## CONCLUSÕES:

Foi possível a obtenção do derivado de ebselen **4** em bom rendimento, o qual possui diversas aplicações medicinais além da proposta neste trabalho. Somado a isso, obteve-se o pilar[5]areno **7** também em bom rendimento, o qual pode ser submetido à reações com diferentes substituintes, além do derivado de ebselen **4**, para formar nanocarregadores de fármacos com propriedades distintas. Por fim, os testes iniciais a obtenção do **P[5]-EB** mostraram-se promissores. Inicialmente, foi possível a incorporação da porção organosselênio na

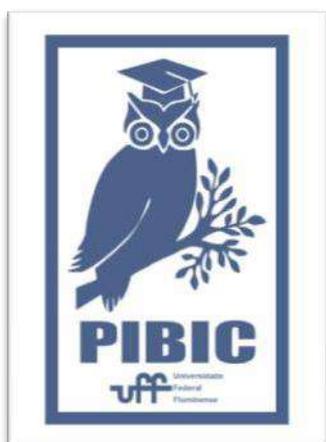
estrutura do monômero, uma alternativa para a formação do produto desejado. Cabe destacar que os estudos de incorporação seguem sendo explorados, no qual pretende-se melhorar o rendimento do **M-EB** para posterior reação de ciclização, além de um estudo de incorporação direta na estrutura do pilarareno, utilizando como substrato o **P[5]-Br**.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Manual de recomendações para o controle da tuberculose no Brasil. Ministério da Saúde. Disponível em: [https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/manual\\_recomendacoes\\_controle\\_tuberculose\\_brasil\\_2\\_ed.pdf](https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/manual_recomendacoes_controle_tuberculose_brasil_2_ed.pdf). Acessado em 06/09/2023.
2. Simon, M. A. et al. *Sci Rep.* **2019**, 9, 16907
3. Joseph, R. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 754.
4. Gustafsson, T.N. et al. *Biochim. Biophys. Acta.* **2016**, 1860, 1265.
5. Krasowska, D. et al. *Molecules.* **2019**, 24, 2914.
6. Ma, Y. et al. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12340.

## AGRADECIMENTOS:

UFF, CAPES, FAPERJ, CNPq.





**Ciências Exatas e da Terra**

**Espalhamento Quântico por Potenciais não-centrais**

**Cunha, P. H. S.; Schmidt, A. G. M.**

**Departamento de Física do Polo Universitário de Volta Redonda**

**da Universidade Federal Fluminense.**

## **INTRODUÇÃO:**

Muitos dos avanços na física resultaram do estudo do espalhamento, e algumas das técnicas experimentais mais importantes na física moderna e quântica são baseadas em experimentos de espalhamento. Um exemplo notável foi o experimento conduzido por Rutherford, Geiger e Marsden no início do século XX, em que um feixe de partículas alfa foi direcionado para uma folha de ouro, levando à descoberta do núcleo atômico.

Recentemente, houve um aumento no interesse em estudar problemas de espalhamento envolvendo superfícies e estruturas curvas. Para caracterizar esses problemas, é necessário investigar grandezas físicas, como a amplitude de espalhamento, derivada da função de onda obtida através da formulação de Schrödinger ou Lippmann-Schwinger. Com base na amplitude de espalhamento, é possível calcular as seções de choque diferencial e total, bem como a relação Bohr-Peierls-Placzek, conhecida como índice refrativo quântico. Este último é uma quantidade complexa que depende da frequência da onda incidente no problema, descrevendo como a propagação da onda incidente é afetada pelo meio ou pelo potencial

de espalhamento.

Neste estudo, estamos explorando uma forma geométrica conhecida como partículas de Chebyshev, que consiste em uma esfera deformada por dois parâmetros no contexto do espalhamento quântico. Esses parâmetros incluem o parâmetro de ondulação, relacionado com a ordem do polinômio de Chebyshev, e um parâmetro de deformação, que está associado à rugosidade da superfície da partícula, sendo útil especialmente quando seu valor é pequeno. As partículas de Chebyshev são um modelo adequado para simular rugosidades com alta frequência e pequena amplitude em superfícies esféricas. Geometrias esféricas ou esferoidais, como as partículas de Chebyshev, oferecem uma representação mais física em comparação com a esfera plana cortada por um plano, sendo úteis para modelar deformações naturais e encontrando aplicação também em áreas como química e biologia. Particularmente, na biologia, as partículas de Chebyshev são úteis para modelar células de *Neochloris Oleoabundans*, amplamente utilizadas em estudos atmosféricos, fotobiorreatores e diversas aplicações biológicas.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Considere a curva dada pela equação:

$$r(\theta) = R + \varepsilon \cos(\beta\theta), \text{ Tal curva}$$

polar, que podemos retratar como uma barreira ondulada, como mostrado na figura 1, representa uma partícula conhecida como partícula de Chebyshev.

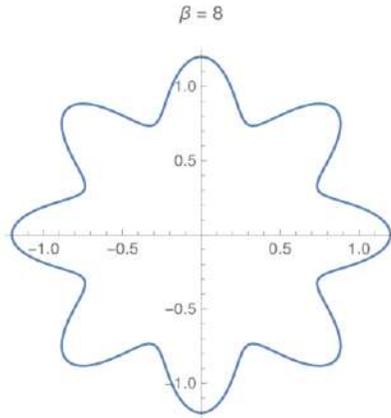


Imagem 1: Partícula de Chebyshev bidimensional.  
Fonte: gerada pelo autor.

No problema de espalhamento por uma partícula de Chebyshev, existem três regiões de interesse: a região interior que representa o interior da partícula, a região anelar, que representa a região intermediária entre as cristas e vales da partícula e a região exterior à partícula.

Embora a região interior e anelar sejam interessantes para entendermos em totalidade sobre o fenômeno de espalhamento por uma partícula de Chebyshev, é na região exterior que as principais quantidades relacionadas à Teoria

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

de Espalhamento são obtidas, são elas: a seção de choque (diferencial e total) e o índice de refração quântico.

Na região exterior, a função de onda é calculada pela equação de Lippman-Schwinger:

Através da expressão da função de onda é possível obter a amplitude de espalhamento,

$$f(\theta) = \frac{-iA}{4} \sqrt{\frac{2}{k\pi}} \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} \omega_{\ell} e^{i\ell\theta} e^{-i(2\ell+1)\pi/4},$$

quantidade fundamental para calcular a seção de choque e o índice de refração quântico. Para o fenômeno de espalhamento por uma partícula de Chebyshev, a amplitude de espalhamento

$$\sigma_T = \int_0^{2\pi} |f(\theta)|^2 d\theta = \frac{A^2}{4k^2} \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} |\omega_{\ell}|^2,$$

encontrada é dada por:

$$n = 1 - iA \sqrt{\frac{2\pi^3}{k^3}} \gamma(r, \theta) e^{-i\pi/4} \omega_0,$$

onde  $\omega$  representa uma função obtida através da resolução de um sistema linear de equações. Com essa quantidade, a seção de choque total pode ser obtida:

Além do índice de refração quântico:

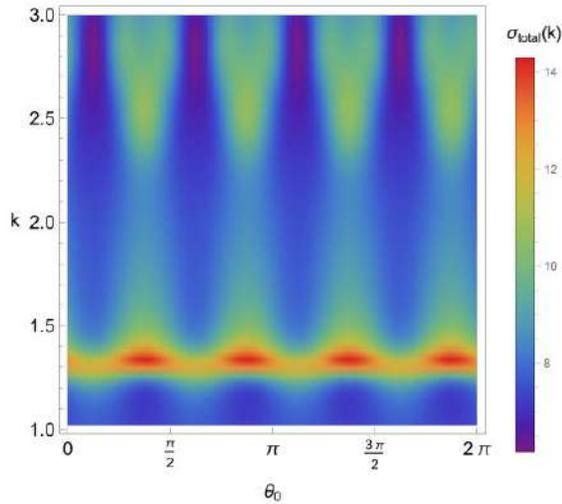


Imagem 2: Seção transversal total por número de onda e ângulo de incidência para a dispersão de uma onda plana incidida sobre uma partícula de Chebyshev com potencial atrativo. Fonte: gerada pelo autor.

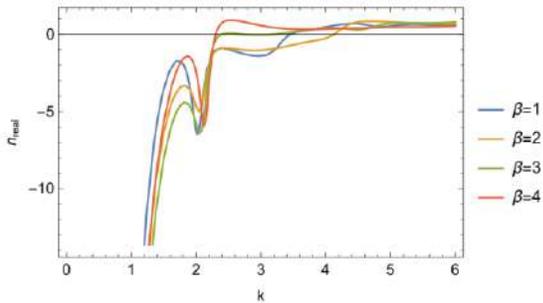


Imagem 3: Parte real do índice de refração quântico como função do número de onda para quatro valores de ondulações. Fonte: gerada pelo autor.

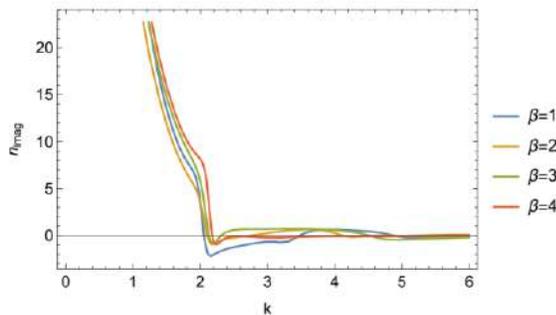


Imagem 4: Parte imaginária do índice de refração quântico como função do número de onda para quatro valores de ondulações. Fonte: gerada pelo autor.

## CONCLUSÕES:

Estudamos o fenômeno de espalhamento por uma barreira ondulada, caracterizada como uma partícula de Chebyshev. Fomos capazes de resolver numericamente o problema, onde também foi possível investigar sua seção de choque como função do ângulo de incidência  $\theta$  e do número de onda  $k$ , concluindo que o espalhamento é mais passível de acontecer caso a onda incidente seja direcionada aos vales da barreira ondulada. Além disso, estudamos o índice de refração quântico do espalhamento pela partícula de Chebyshev para variados valores de  $\beta$  e  $k$ , onde podemos percebermos uma grande similaridade ao espalhamento eletromagnético por materiais metais.

## 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..

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] – C. Champenois et al. “Index of refraction of gases for matter waves: Effect of the motion of the gas particles on the calculation of the index”. Em: Physical Review A 77.1 (2008), p. 013621.

[3] - Jeremy Pruvost et al. “Systematic investigation of biomass and lipid productivity by microalgae in photobioreactors for biodiesel application”. Em: Bioresource technology 102.1 (2011), pp. 150–158.

[3] - Tom Rother et al. “Light scattering on Chebyshev particles of higher order”. Em: Applied optics 45.23 (2006), pp. 6030–6037.



## Ciências exatas e da Terra

### Estudo fitoquímico e avaliação da citotoxicidade das partes aéreas de *Annona dolabripetala* (ANNONACEAE)

**Autora: Gabriela Dinis Leonardo**

**Departamento de Química Orgânica – Laboratório de Química de Produtos Naturais (Instituto de Química)**

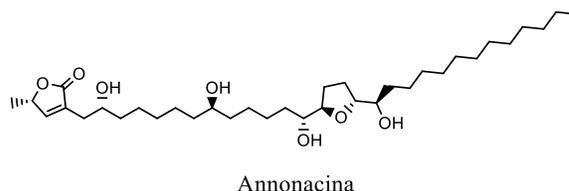
## INTRODUÇÃO:

A Química de Produtos Naturais é destinada ao estudo e elucidação dos metabólitos secundários obtidos de espécies vegetais. Estes são compostos de alta atividade biológica e utilizados, principalmente, como meio de atração e defesa destas espécies. Sua utilização é datada de civilizações do Egito Antigo e da medicina tradicional chinesa como fonte de tratamentos de doenças. Ao longo da história, esta área aliou-se ao desenvolvimento de fármacos. Atualmente destaca-se o combate ao câncer mediante a utilização de princípios ativos advindos de espécies vegetais. Têm-se como destaque a vinblastina e a vincristina extraídas da *Catharanthus roseus* utilizados com esta finalidade.

Dentre os inúmeros compostos de alta atividade biológica, destaca-se o estudo da família Annonacea. Esta é encontrada em regiões tropicais do território brasileiro e conhecida por seus frutos como a graviola (*A. muricata* L.) e a fruta do conde (*Annona squamosa* L.). Quanto a sua fitoquímica, as espécies desta família destacam-se pela expressiva variedade de compostos, tais como flavonoides, terpenóides, alcaloides aporfínicos, entre outros. Como recente descoberta têm-se a

anonacina, acetogenina isolada da espécie *A. muricata* com efeitos antitumorais em linhagens diferentes de células carcinogênicas (FIGURA 1).

Figura 1: Acetogenina isolada da *A. muricata* com potencial antitumoral



Dentre as espécies pertencentes a esta família, destaca-se a *Annona dolabripetala*. Quanto à sua fitoquímica, não se têm registro da caracterização de compostos com atividade biológica comprovada.

Sendo assim, devido à escassez de estudos direcionados a esta espécie, entende-se como necessário seu estudo a fim de contribuir para o progresso fitoquímico de sua família.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A partir da obtenção do extrato etanólico bruto realizou-se, a fim de fracioná-lo, uma partição líquido-líquido com os seguintes solventes: hexano, diclorometano, acetato de etila e butanol. Realizou-se, então, uma triagem fitoquímica para a identificação de classes de

metabólitos secundários nestas frações, sendo estas: alcaloides, taninos hidrolisáveis e condensados e flavonoides. A partir destes testes, obteve-se resultado positivo para a presença de alcaloides e negativo para taninos hidrolisáveis em todas as frações. Quanto a taninos condensados e flavonoides obteve-se resultado positivo somente na fração de acetato de etila.

A partir disto, analisou-se o perfil cromatográfico das frações de hexano e diclorometano por cromatografia em camada delgada, utilizando-se sílica como fase estacionária e mistura de solventes orgânicos como fase móvel.

Quanto a fração de hexano obteve-se melhor perfil cromatográfico com o sistema hexano: acetato de etila (8:2). Diante disto, realizou-se uma coluna filtrante a vácuo com gradiente desta fase móvel, sendo obtido 18 frações. Em seguida, a partir de análise por cromatografia em camada delgada e revelação em luz ultravioleta e câmara de iodo, optou-se pela realização de uma coluna cromatográfica, com gradiente do sistema clorofórmio: acetona, com uma das frações obtidas a fim de isolar possíveis componentes presentes.

Diante das amostras obtidas da coluna, selecionou-se um seletivo número de frações para análise de RMN de  $^1\text{H}$  obtendo-se uma fração próxima do isolamento. Após lavagem com hexano e retirada de impurezas confirmou-se o isolamento de uma substância sob nova análise de RMN. Diante do espectro obtido e de sua análise demonstrou-se o isolamento do  $\beta$ -sitosterol.

Quanto a fração de diclorometano realizou-se uma coluna filtrante a vácuo com gradiente do

sistema selecionado previamente, sendo clorofórmio: metanol. As frações obtidas foram analisadas por cromatografia em camada delgada e RMN de  $^1\text{H}$ .

## **CONCLUSÕES:**

Diante de métodos clássicos como cromatografia em camada delgada e em coluna, como também de análises como RMN pôde-se iniciar os estudos quanto a caracterização fitoquímica dos componentes presentes da espécie *Annona dolabripetala*. Quanto ao isolamento destes compostos, foi possível caracterizar estruturalmente a substância  $\beta$ -sitosterol através de RMN de  $^1\text{H}$ . Sendo assim, entende-se a necessidade de prosseguimento dos estudos na caracterização destes compostos e sua citotoxicidade, a fim de contribuir para seu enriquecimento fitoquímico e ampliar o desenvolvimento da Química de Produtos Naturais.

## **AGRADECIMENTOS:**

O presente trabalho foi realizado com o apoio e fomento da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ). Além disso, destaca-se o Laboratório de Química de Produtos Naturais (LQPN) da Universidade Federal Fluminense e aos pesquisadores pertencentes a este como incentivadores no desenvolvimento e análise dos procedimentos.



Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

## EXPLORANDO O POTENCIAL DOS SELENÓXIDOS-PILAR[5]ARENOS: SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES PARA REAÇÕES NUCLEOFÍLICAS EM MEIO AQUOSO

Victor H. Menezes, Pâmella Cordeiro, Alix Y. B. Ángel, Eduardo E. E.

Alberto e Vanessa Nascimento

Instituto de Química – Departamento de Química Orgânica –  
Laboratório Supraselen

### INTRODUÇÃO:

Enzimas naturais são altamente eficientes como catalisadores, em especial por sua especificidade e seletividade. Um grupo essencial dessas enzimas é representado pelas metiltransferases, que desempenham um papel crucial no controle de funções biológicas, especialmente na transferência de grupos metila para substratos nucleofílicos<sup>1</sup>. Essa ação é feita por um cofator enzimático através da sua conversão pela perda de um grupamento metila<sup>3</sup> (**Figura 1**). Esse cofator é a **S-Adenosil-L-Metionina (SAM)**, que é convertida à **S-Adenosil-L-Homocisteína (SAH)**.

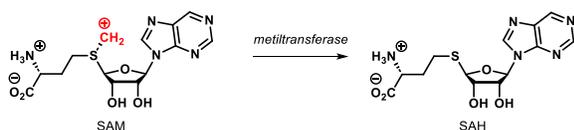


Figura 1. Conversão da SAM à SAH.

Tal processo é essencial para o metabolismo, biossíntese e atividade proteica no organismo humano. A capacidade multifuncional das enzimas tem motivado a pesquisa no desenvolvimento de compostos sintéticos que reproduzam essas características. No contexto

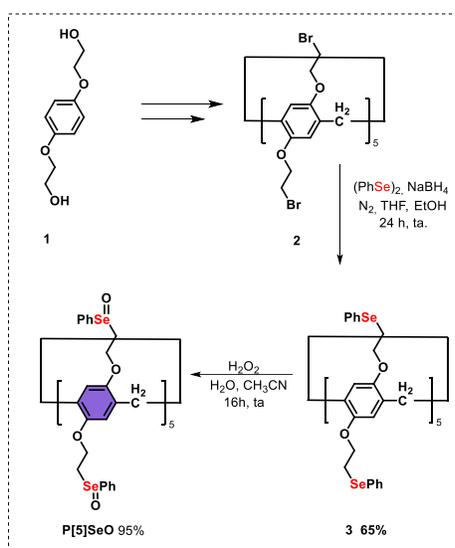
deste trabalho, um exemplo disso é a **Se-Adenosil-L-Metionina (SeAM)**, análoga da SAM, em que há uma troca do átomo de enxofre por um átomo de selênio em sua estrutura. Em virtude da ligação C-Se ser mais fraca que a ligação C-S, o análogo SeAM apresenta maior reatividade como cofator de transferência de grupo alquila. Este é apenas um exemplo bem-sucedido do emprego de organosselênios como miméticos de enzimas.

Outras classes de moléculas que vêm apresentando grande relevância na busca por miméticos enzimáticos são os macrociclos. Um exemplo importante deles são os Pilar[n]arenos. Essas estruturas oferecem vantagens significativas graças às suas cavidades capazes de estabelecer ligações não covalentes com diversos substratos, tornando-os ferramentas valiosas na síntese orgânica<sup>7</sup>.

Desse modo, inspirados no potencial dos pilar[n]arenos, bem como do exemplo bem-sucedido da SeAM, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um novo seleno-catalisador orgânico, derivado de pilar[n]arenos, para atuar como mimético de enzimas metiltransferases.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O desenvolvimento do trabalho teve início com a síntese do selenóxido-pilar[5]areno (**P[5]SeO**) (**Esquema 1**). Para isso, partiu-se do composto **1** comercial e após duas etapas reacionais obteve-se o Br-pilar[5]areno **2** com 70% de rendimento. O composto **2** foi utilizado como material de partida para a formação do precursor seleno-pilar[5]areno **3** que posteriormente foi oxidado, gerando o produto final com rendimento de **95%**.<sup>8</sup>



Esquema 1. Rota sintética de obtenção do **P[5]SeO**

Assim, com a obtenção do **P[5]SeO** partiu-se para a avaliação do seu potencial como catalisador. Baseado em trabalhos já descritos<sup>9</sup>, a reação utilizada foi a de substituição nucleofílica através da transferência de grupamentos benzila ao nucleófilo NaCN, a partir de brometos. Os parâmetros otimizados da reação foram o catalisador utilizado – e sua quantidade - e o tempo de reação. Após os testes, destaca-se a entrada 3 (**Tabela 1**) que alcançou os padrões de otimização de 1 mol% do **P[5]SeO**, 16 h de reação e um rendimento

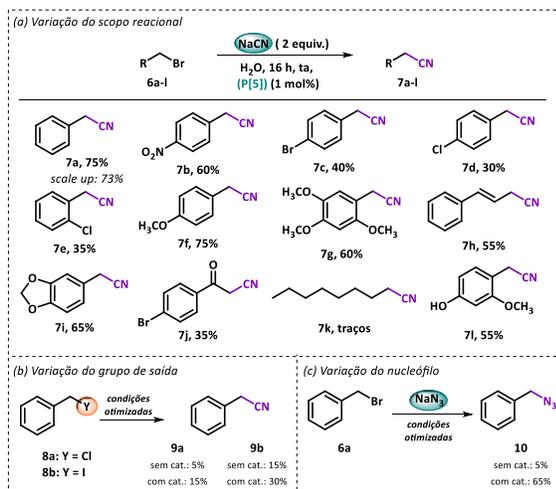
de 75% para formação da benzonitrila **7a**. Além disso, a entrada **2**, pode ser destacada em função do menor rendimento obtido ao utilizar o monômero **MSeO** como catalisador, demonstrando a importância da cavidade do pilar[5]areno frente à reação em questão.

Tabela 1. Variações nas condições reacionais.

Entrada	Catalisador	Tempo (h)	Rendimento
1	-----	24	17%
2	MSeO (5 mol%)	16	41%
3	<b>P[5]SeO (1 mol%)</b>	<b>16</b>	<b>75%</b>
4	P[5]SeO (1 mol%)	6	30%
5	P[5]SeO (1 mol%)	12	22%
6	P[5]SeO (1 mol%)	24	55%
7	P[5]SeO (0,75 mol%)	16	60%
8	P[5]SeO (2 mol%)	16	70%

Em seguida, foi necessário avaliar o comportamento do **P[5]SeO** frente à modificações nos substratos da reação (**Esquema 2a**). Para isso, uma série de brometos **6a-l** foram testados, obtendo rendimentos de moderado à excelentes, variando de 30% a 75%. A partir dessas mudanças, pôde-se perceber a eficiência na atuação do catalisador frente à essas reações quando os substituintes foram variados entre doadores e retiradores de densidade eletrônica. Em contrapartida, a variação do substrato alquila apresentou baixo rendimento, apresentando limitação da metodologia para esses compostos. Ademais, ao aumentar a escala reacional, pôde-se perceber que a metodologia utilizada foi tolerante ao *scale-up*.

É importante destacar que o catalisador foi eficiente para diferentes grupos de saída (Esquema 2b), bem como nucleófilos (Esquema 2c)



Esquema 2. a) Escopo reacional de variações de substrato (grupamento alquila/arila); b) Variação no grupo de saída; c) Variação do nucleófilo.

Outro fator importante no desenvolvimento de um catalisador é a sua capacidade de reaproveitamento. De acordo com o gráfico obtido (Figura 2), pode-se notar que a recuperação do catalisador por 5 ciclos não prejudicou a obtenção do produto.



Figura 2. Gráfico de reciclo do catalisador.

## CONCLUSÕES:

Pode-se concluir que o selenóxido-pilar[5]areno P[5]SeO se mostrou eficiente para a reação de

substituição nucleofílica, em meio aquoso, com diferentes variações nos substituintes do substrato bromado. Além disso, o método desenvolvido também apresentou resultados positivos ao *scale-up* e ao reciclo do catalisador. Destaca-se a eficiência do catalisador em reações com diferentes grupos de saída e com modificação no nucleófilo utilizado. Vale salientar que estudos do mecanismo e da influência da cavidade do macrociclo estão em andamento.

## AGRADECIMENTOS:



## BIBLIOGRAFIA:

- [1] Rudenko, A. Yu et al. *Mol Biol* **2022**, 56 (2), 229–250. <https://doi.org/10.1134/S002689332202011X>.
- [2] Aynetdinova, D. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50 (9), 5517–5563. <https://doi.org/10.1039/D0CS00973C>.
- [3] Lv, Y.-B. et al. *Bio. & Med. Chem. Let.* **2022**, 72, 128880. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2022.128880>.
- [4] Cornelissen, N. V et al. *Chem. Commun.* **2020**, 56 (14), 2115–2118. <https://doi.org/10.1039/C9CC07807J>.
- [5] Nogueira, C. W. et al. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (12), 6255–6286. <https://doi.org/10.1021/cr0406559>.
- [6] Wang, K. et al. *Chin. Chem. Let.* **2022**, 33 (1), 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.06.026>.
- [7] Wang, K. et al. *Angew. Chem. Int.* **2020**, 59 (33), 13712-13721. <https://doi.org/10.1002/anie.202000045>.
- [8] Wanderlind, E. H. et al. *ACS Catal.* **2018**, 8 (4), 3343–3347.
- [9] Martins, N. S. et al. *Adv Synth Catal* **2022**, 364 (1), 87–93. <https://doi.org/10.1002/adsc.202100797>.



**Ciências Exatas e da Terra**

**Mineralogia de rochas sedimentares análogas a reservatório: diferenças entre a amostra total e a fração argila**

**Autores: Paloma de Queiroz Cardoso, Carla Semiramis Silveira**

**Departamento de Geoquímica/Instituto de Química/LAMINX**

### **INTRODUÇÃO:**

Rochas sedimentares são formadas a partir do acúmulo de detritos em uma bacia sedimentar e, dependendo da porosidade e permeabilidade delas, podem ser classificadas como rochas reservatório de hidrocarboneto. Nestas podem ser individualizados os poros e 3 componentes sólidos: o arcabouço (grãos), a matriz (material fino depositado) e o cimento (minerais cristalizados durante a diagênese e que promovem a consolidação dos grãos e da matriz). O cimento influencia diretamente em propriedades como permeabilidade e porosidade destas rochas determinando a sua capacidade de armazenamento e transmissão de fluidos. Indiretamente a composição do cimento afeta também as medidas de RMN, técnica petrofísica na qual o resultado depende da composição mineral da parede do poro, principalmente se houver material ferromagnético. Os argilominerais (filossilicatos < 2µm) são comumente encontrados na cimentação, o que os coloca em contato com qualquer fluido presente nos poros. Assim, a identificação desses minerais é importante para que seja possível investigar e gerenciar adequadamente reservatórios de

hidrocarbonetos (MOORE & REYNOLDS Jr, 1997). A identificação mineralógica pode ser realizada por difratometria de Raios-X (DRX), método que permite determinar a composição de sólidos cristalinos através da exposição a feixes de Raios-X, que é difratado pelos cristais de forma característica. Essa análise pode ser aplicada a amostra total, no entanto, os dados ficam diluídos e difíceis de serem interpretados, uma vez que, em arenitos, o quartzo é dominante (mais de 80 % da sua composição). Assim, a análise da fração argila isolada permite uma visão mais detalhada da composição da parede dos poros. Em vista disso, este projeto tem como objetivo comparar a mineralogia da rocha total com a fração argila presente nos poros de arenitos para subsidiar modelos de interação do sinal de RMN em rochas reservatório. Para isso, foram utilizadas cinco amostras análogas a rochas reservatório, identificadas como Berea Stripe (BS), Torey Buff (TO), Nugget (NU), Scioto (SC) e Gray Berea (GB), que possuem porosidade entre 10,8 % e 20,5 % e permeabilidade ao ar entre 0,48 mD e 368 mD. Essas amostras tiveram uma fração moída para análise por DRX e fluorescência de Raios-X (FRX) da amostra total. Destas

amostras separou-se a fração argila por meio de desagregação por ultrassom, descarbonatação e separação granulométrica em proveta de 100mL com hexametáfosfato de sódio como dispersante (Salgado-Campos et al, 2022). A argila foi analisada por DRX de forma não orientada, na configuração de 4°-90°, passo de 0,02° e tempo de 3 s por passo. Para a leitura de maior resolução na região do plano cristalográfico (060), próxima de  $2\theta = 60^\circ$ , foi utilizada as configurações de 58°-64°, com passo de 0,01° e 10 s por passo. Em seguida, para análises orientadas utiliza-se uma solução de 0,5 g de amostra e 20mL de água na forma natural, após calcinação (550°C) e saturação por etilenoglicol, nas configurações de 4°-40°, passo de 0,01° e tempo de leitura de 4 s. As análises de DRX foram efetuadas no Laminx (Laboratório de Difração de Raios X Aplicada a Mineralogia) usando um D2Phaser (Bruker). As análises de FRX foram efetuadas no Departamento de Geofísica, usando um EDXRF (PanAnalytical). As fases minerais foram parcialmente identificadas e serão confirmadas após as análises orientadas por DRX e análises por FRX (em andamento).

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

A mineralogia encontrada para a rocha total foi diferente da encontrada para a fração argila. Essa diferença ocorreu principalmente pela grande redução ou ausência de minerais com sinais mais intensos devido à alta abundância, como o quartzo e feldspatos. Desta forma foi possível se ter uma melhor visualização de fases minoritárias ou cujos padrões de difração

coincidem com outros minerais. Na amostra GB, a análise geral indicava que fases com ferro (3,7%) correspondiam a presença de micas e carbonatos. No entanto, a análise por DRX da fração argila sugeriu a presença de argilominerais 2:1, pela análise da faixa do plano cristalino 060. Estes podem ser responsáveis pela presença de ferro e serão confirmados com as análises em andamento. Já a amostra TO indicava que a presença de ferro (7,7%) correspondia somente a fase mineral ankerita. Por sua vez, a fração argila indicou somente a presença de quartzo, caulinita e micas, o que reforça a observação inicial e poderá ser confirmada com a análise em andamento de FRX. No caso da amostra SC, que se mostrou a mais interessante entre as estudadas, observou-se muitos detalhes na análise da fração argila, em comparação com a amostra total. Nesta, há indicação da presença de mica e argilominerais (2:1) na amostra total, com os quais associou-se a presença de ferro (6,3%), e caulinita. Entretanto a fração argila, plano (060), sugere somente a presença de fengita, serpentina e argilominerais (2:1) ao invés da caulinita. Considerando a semelhança de picos é necessário realizar o tratamento da amostra para confirmar ou descartar a presença de caulinita.

## **CONCLUSÕES:**

Os resultados alcançados reforçam a importância da análise individualizada da fração argila dos poros das rochas sedimentares para o entendimento da sua resposta petrofísica.

### **AGRADECIMENTOS:**

À Shell e à FEC pelo financiamento do projeto e bolsa de IC.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

Moore, D.M. and Reynolds Jr., R.C. (1997) **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. 2nd Edition, Oxford University Press, New York 400p.



Ciências Exatas e da Terra

Uso do algoritmo HHL para a implementação de SVMs em computadores híbridos

Aluna: Gabriela Pinheiro Costa

Orientador: Luis Antonio Kowada

IC – Instituto de Computação

## INTRODUÇÃO

Máquina de Vetores de Suporte (SVM) é um algoritmo de classificação binária onde os dados são mapeados para pontos num hiperespaço e o seu objetivo é encontrar uma superfície de decisão linear na qual cada classe está de um lado da superfície[1].

A superfície de decisão é representada pelo hiperplano  $\vec{w} \cdot \vec{x} + b = 0$  que possua a margem de distância máxima entre as classes.

Encontrar esse hiperplano é um problema com complexidade quadrática, foi aplicada uma reformulação de quadrados mínimos para transformá-lo na resolução de um sistema de equações lineares [2], diminuindo sua complexidade.

O HHL é um algoritmo quântico para a resolução de sistemas de equações lineares. Ele permite extrair informações com ganho exponencial em relação aos algoritmos clássicos. [3]

Apresentando um circuito quântico para o HHL, Yang, Awan e Vall-Llosera apresentaram um algoritmo para a resolução de SVM [4].

Este projeto implementa a proposta acima com o objetivo de verificar sua viabilidade como um algoritmo de Aprendizado de Máquina Quântico.

## METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO

O SVM foi reformulado, em [2], para a resolução do seguinte sistema de equações lineares:

$$F \begin{pmatrix} b \\ \vec{\alpha} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 0 & \vec{1}^T \\ \vec{1} & K + \gamma^{-1}I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vec{y} \end{pmatrix}$$

Sendo  $K$  a matriz de Kernel, uma matriz  $M \times M$ , tal que  $K_{ji} = k(x_j, x_i) = \vec{x}_j \cdot \vec{x}_i$ , sendo  $\vec{x}_i$  o elemento  $i$  dos  $M$  dados de treino inseridos,  $\vec{y}$  é um vetor contendo as classificações destes dados,  $I$  é a matriz identidade e  $\gamma$  é um valor definido pelo usuário para balancear o erro com o objetivo do algoritmo. Os parâmetros a serem calculados são  $\vec{\alpha}$  e  $b$ .

Uma limitação da computação quântica é a capacidade de processamento. Atualmente estão disponíveis apenas computadores quânticos ruidosos de escala intermediária (NISQ), onde é possível encontrar vantagens computacionais porém ainda não muito robustas e com tolerância a erros. Assim, foi necessário escolher um caso de uso de tamanho reduzido, respeitando as limitações.

Outra medida tomada para a simplificação do sistema foi fixar o parâmetro  $b = 0$ , reduzindo o tamanho das matrizes de  $F$ .

Portanto, o sistema a ser resolvido passou a ser:

$$F(\vec{\alpha}) \equiv (K + \gamma^{-1}I) = (\vec{y})$$

O caso usado no artigo [4] e que seguimos, foi a classificação dos caracteres “6” e “9”. O conjunto de dados (*dataset*) escolhido foi um subconjunto do MNIST (Modified National Institute of Standards and Technology), com imagens de dígitos manuscritos, contendo somente as classes “6” e “9”.

As imagens foram convertidas em dados bi-dimensionais através do cálculo de dois índices: horizontal (HR) e vertical (VR). Sendo o horizontal a razão entre a quantidade de pixels pretos entre as metades superior e inferior e o vertical a razão entre a quantidade de pixels pretos entre as metades esquerda e direita, gerando um par (HR,VR).

Para o treinamento foram utilizados os índices dos caracteres impressos [5], sendo “6” com  $x = (0,987; 0,159)$  e  $y = 1$  e “9” com  $x = (0,354; 0,935)$  e  $y = -1$ . Gerando a matriz de Kernel:

$$K \approx \begin{pmatrix} 1 & 0.5 \\ 0.5 & 1 \end{pmatrix}$$

Para a implementação do HHL foi utilizado o Qiskit [6], um toolkit de computação quântica open source desenvolvido pela IBM, onde é possível implementar os circuitos tanto em simuladores quanto em computadores reais.

Sendo usado o seguinte circuito:

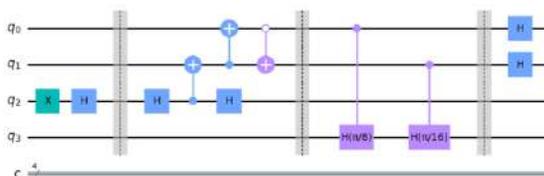


Imagem 1: Circuito do algoritmo HHL, implementado no qiskit.

O HHL não apresenta a solução exata do sistema, mas sim a relação entre os elementos do vetor  $\vec{\alpha}$ , o que é suficiente para traçar o hiperplano.

Para avaliar a performance deste algoritmo foram feitos quatro experimentos: a solução exata do sistema, a solução teórica do HHL, a execução do HHL em um simulador e em um computador quântico real.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos apresentaram os seguintes resultados:

A solução exata do sistema obteve uma acurácia de 82,715%.

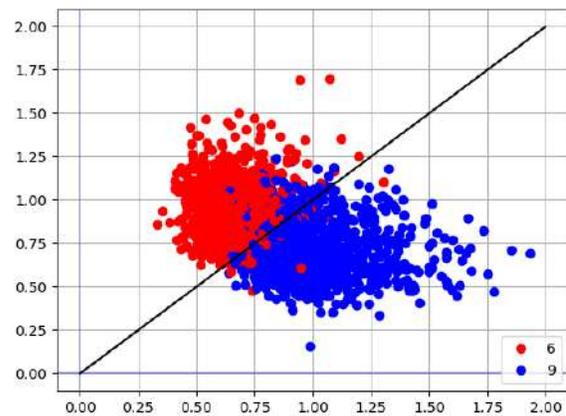


Imagem 2: Resultados da classificação pela solução exata

A solução teórica do HHL é obtida ao performar os cálculos do algoritmo em um computador clássico. Esta solução obteve uma acurácia de 82,664%.

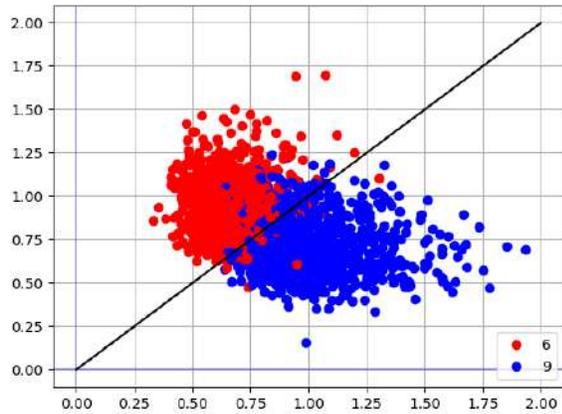


Imagem 3: Resultados da classificação pela solução teórica do HHL

Ao executar o HHL em um simulador é possível obter uma solução livre de ruídos, representando um computador ideal. A melhor execução obteve uma acurácia de 86,985%.

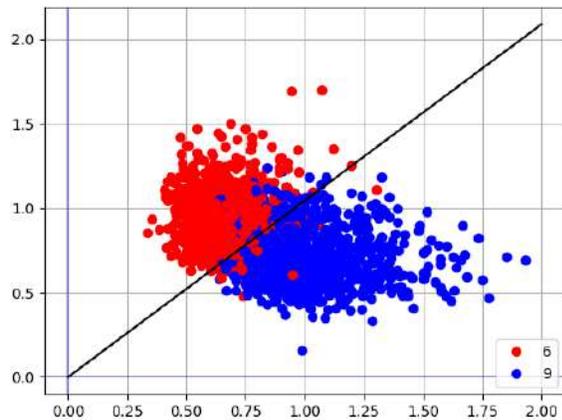


Imagem 4: Resultados da classificação pela execução no simulador.

Para executar o HHL em um computador quântico real foram utilizados os computadores disponibilizados gratuitamente pela IBM. A melhor execução obteve uma acurácia de 86,274%.

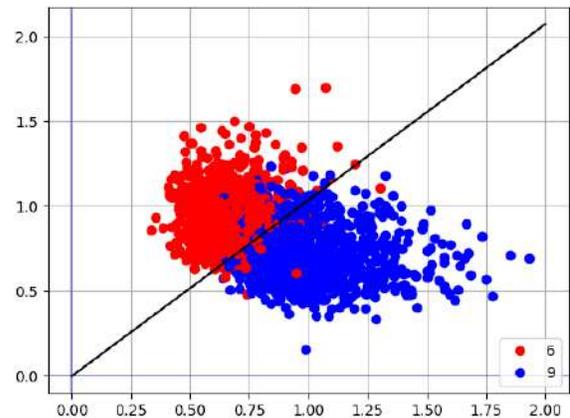


Imagem 5: Resultados da classificação pela execução em um computador.

Ao representar os dados nos gráficos observamos que as classes não possuem uma divisão clara entre si, o que afetou negativamente o desempenho dos SVMs, indicando que talvez seja necessário um pré-processamento extra ou coletar mais informações das imagens além dos índices HR e VR.

É interessante notar que a solução exata e a solução teórica do HHL apresentaram resultados próximos, indicando que o algoritmo apresenta uma boa aproximação do resultado real.

Outro fator interessante observado é que a natureza incerta da computação quântica ajudou a encontrar valores melhores do que a solução exata, pois a variação entre os resultados resultou em  $\vec{\alpha}$  com inclinações levemente distintas do esperado.

## CONCLUSÕES

Com os SVMs gerados, vemos que a execução quântica do HHL apresenta resultados que podem superar a abordagem clássica do problema.

Estes resultados demonstram a viabilidade do uso do HHL em alguns casos de Aprendizado de Máquina Quântico, podendo indicar uma possível vantagem sobre a computação clássica.

### **AGRADECIMENTOS:**

Agradecemos ao CNPq pela bolsa concedida para a aluna e à FAPERJ pelo projeto de Pesquisa APQ1 concedido ao orientador.

### **REFERÊNCIAS:**

[1] Cortes, Corinna, and Vladimir Vapnik. "Support-vector networks." *Machine learning* 20 (1995): 273-297.

[2] Suykens, Johan AK, and Joos Vandewalle. "Least squares support vector machine classifiers." *Neural processing letters* 9 (1999): 293-300.

[3] A. Harrow, A. Hassidim, and S. Lloyd, Phys. Rev. Lett. 103, 150502 (2009).

[4] Yang, Jiaying, Ahsan Javed Awan, and Gemma Vall-Llosera. "Support vector machines on noisy intermediate scale quantum computers." *arXiv preprint arXiv:1909.11988* (2019). computers." *arXiv preprint arXiv:1909.11988* (2019).

[5] Li, Zhaokai, et al. "Experimental realization of a quantum support vector machine." *Physical review letters* 114.14 (2015): 140504.

[6] Qiskit, <https://qiskit.org>, acessado em 10 de setembro de 2023.



Imagem 6: Imagem PIBIC.



## Química Inorgânica

### Nanobastões de sílica mesoporosa (MCM-41) dopados com Eu(III) para aplicações em nanomedicina: síntese e caracterização

Daniel P. Levita\* (IC), Aline F. M. da Silva (PQ) e Célia M. Ronconi (PQ)

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

#### INTRODUÇÃO:

O câncer é a segunda doença mais letal no mundo, causando 17% dos óbitos no mundo. A quimioterapia é uma das suas principais alternativas de tratamento, mas que apesar da boa eficácia provoca efeitos colaterais significativos, tornando o tratamento doloroso. Nesse contexto, nanotecnologias têm sido desenvolvidas para mitigar esses efeitos, otimizando a seletividade desse processo. Por exemplo, nanopartículas de sílica mesoporosas (MSNs) possuem propriedades de biocompatibilidade, grande área e volume de poros, e superfície quimicamente modificável, que as tornam promissoras para sistemas de liberação de fármacos, como em nanoválvulas baseadas em estímulos fisiológicos. Células tumorais apresentam um pH mais ácido que o pH de células saudáveis, possibilitando a liberação de fármacos no seu interior, através da quebra das interações intermoleculares entre os componentes desses dispositivos (reservatório e tampa). Sabe-se também que a morfologia das MSNs desempenha um papel

importante na internalização celular dos fármacos carregados, e melhores resultados têm sido observados para sistemas em formato de bastão, como demonstrado anteriormente pelo nosso grupo. No entanto, o comportamento das MSNs durante a liberação do fármaco precisa ser avaliado, o que é crucial para o desenvolvimento das aplicações dessas nanopartículas. Nesse trabalho descrevemos a caracterização de dois reservatórios de MSNs do tipo MCM-41, em morfologia de bastão, um dopado com íons lantanídeos (*r*-MS-CTAB-Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), preparado pela adição de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à síntese, e o outro não dopado (*r*-MS-CTAB), para controle de morfologia.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As MSNs foram sintetizadas por reações de hidrólise e condensação do TEOS (alcooxissilano, precursor da sílica) em estruturas micelares automontadas de H<sub>2</sub>O e CTAB. Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, estruturais e também foram avaliados em suas

propriedades texturais. Os espectros de ATR-FTIR mostram as absorções esperadas para os materiais (Figura 1), com absorções associadas aos modos vibracionais das ligações Si-O-Si (~1000 e 800  $\text{cm}^{-1}$ ) e Si-OH (~950  $\text{cm}^{-1}$ ). Também se observam bandas de ligações C-H (~2900 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) do CTAB para os materiais r-MS-CTAB e r-MS-CTAB-Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, que desaparecem após a extração do surfactante, por calcinação, nos espectros de r-MS e r-MS-Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

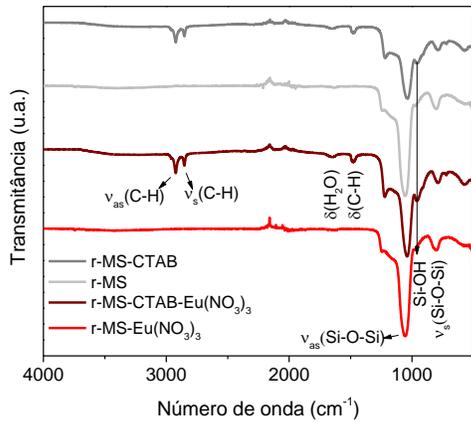


Figura 1. Espectros de absorção no infravermelho por ATR-FTIR.

Na análise termogravimétrica, a curva do r-MS-CTAB-Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> apresenta duas perdas de massa características (Figura 2): a primeira até 150 °C, associada à dessorção de água e gases (4,2%), e a segunda na faixa de 150-350 °C, relacionada à decomposição do surfactante. Esses processos não estão presentes na curva do r-MS-Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, confirmando a extração do CTAB.

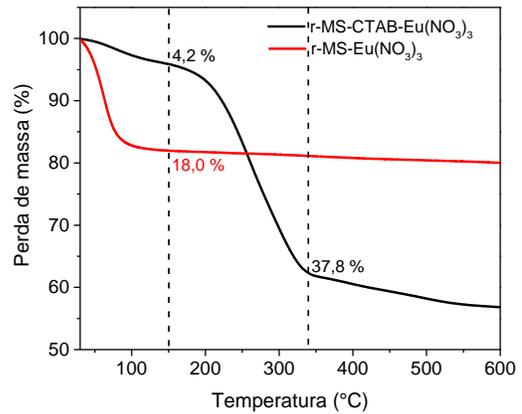


Figura 2. Análise termogravimétrica dos materiais.

O material dopado apresentou propriedades físicas promissoras de área específica e volume de poros (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), com  $S_{\text{BET}} = 860 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $V_p = 0,90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , com máximo de 2,4 nm na distribuição de diâmetro de poros, caracterizando-os como mesoporos, de acordo com a isoterma do tipo IV. Essas propriedades são interessantes para o carregamento de fármacos.

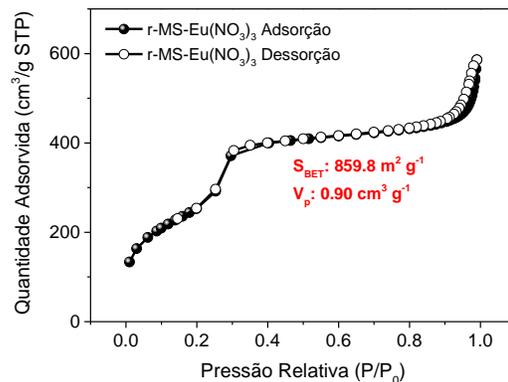


Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.

Esses poros foram estruturalmente bem formados, como mostra o DRX e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 4 e 5, respectivamente). A sílica do tipo MCM-41 apresenta simetria bidimensional  $P6mm$  no plano (100) e estrutura hexagonal nos planos de difração (110) e (200), bem definidos pelos ângulos  $2\theta = 2,6^\circ$  (100),  $4,4^\circ$  (110) e  $5,0^\circ$  (200). A adição dos íons lantanídeos na síntese diminuiu a intensidade desses picos, o que é um indício da ocorrência da marcação. Na microscopia é possível observar tanto a simetria e estrutura dos poros, frontal e lateralmente, quanto a obtenção da morfologia de bastões com razão de aspecto curto.

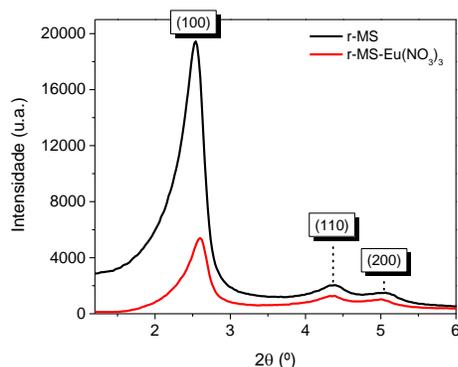


Figura 4. Difratogramas de raios-X dos materiais.

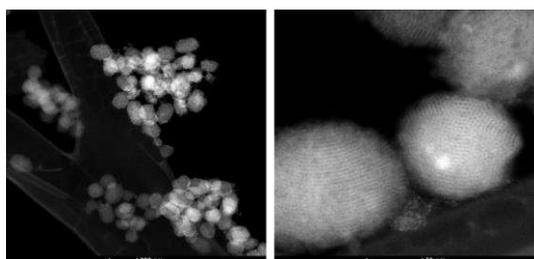


Figura 5. Imagens obtidas por microscopia de transmissão dos materiais.

Os espectros de emissão confirmaram a presença dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , através das propriedades fluorescentes adquiridas pelo material (Figura 6). Um intenso pico centrado em 613 nm pode ser observado, associado à transição eletrônica  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , que é o principal responsável pela coloração rosa observada, junto com as outras transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_n$  ( $n = 0, 1, 3, 4$ ) que compõem o perfil emissor do  $\text{Eu}^{3+}$ .

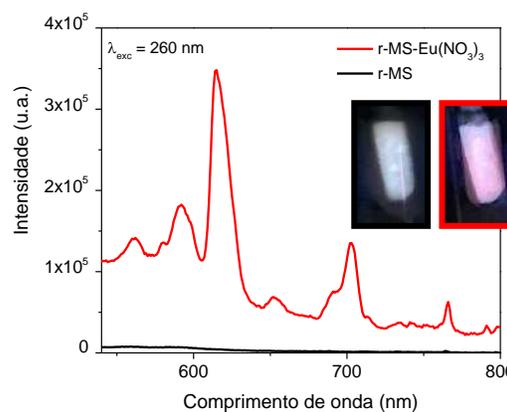


Figura 6. Espectros de emissão molecular dos materiais.

## **CONCLUSÕES:**

As MSNs com propriedades fluorescentes foram obtidas com sucesso. As caracterizações mostraram aspectos composicionais, estruturais e morfológicos esperados para os materiais, que também apresentou excelentes propriedades texturais de área e volume de poros. Planejamentos futuros incluem a otimização da fluorescência do sistema, funcionalização, carregamento dos fármacos e fechamento com o macrociclo pilarareno para obtenção de uma nanoválvula e prosseguimento dos ensaios biológicos.

## **AGRADECIMENTOS:**

CAPES, CNPq, FAPERJ (Programa Redes de Pesquisa em Nanotecnologia no Estado do RJ grant number E-26/010.000981/2019), LAME-UFF, LAMATE-UFF.



**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**

**ERIC THOMAS TAI SHIMABUKURO, VINICIUS ROSSA, DANIEL**

**GARCEZ SANTOS QUATTROCIOCCHI, THIAGO DE MELO LIMA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA/INSTITUTO DE QUÍMICA/GRUPO DE**  
**CATÁLISE E VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA**

### **INTRODUÇÃO:**

Somado à crescente preocupação com o possível esgotamento das reservas e a necessidade de obter alternativas sustentáveis e renováveis para o abastecimento do mercado, a biomassa lignocelulósica se apresenta como uma promissora fonte alternativa e complementar a fim de obter os mesmos e outros produtos sintetizados a partir do petróleo.[1–3] Sendo assim, a partir da despolimerização da biomassa lignocelulósica, é possível obter as trioses e hexoses, que são açúcares utilizados como matéria prima para diversos produtos de valor agregado, dentre eles, o ácido lático. Esse, por sua vez é um importante bloco de construção com grande impacto na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e também na produção de biopolímeros de alto interesse industrial, mas em especial na produção do seu polímero PLA, usado como matéria prima para produção do filamento de impressoras 3D. [4,5]

Atualmente, o ácido lático é obtido a partir de rotas fermentativas, que não só apresenta

baixos rendimentos, como também é sensível a condições reacionais como temperatura e pH.

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 grafítico ( $g-C_3N_4$ ) ou o melem, que são estruturas capazes de manter isoladas as fases metálicas que vão funcionar como sítios ativos para as reações.[6,7]

Dessa forma, ambos os suportes são obtidos através do tratamento térmico dos seus respectivos precursores, sendo o  $g-C_3N_4$  obtido a partir da ureia e o melem sintetizado a partir da melamina. Em seguida, por processo de impregnação úmida, são obtidos os materiais catalisadores a base de zircônio, ou nióbio.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Dentre os métodos de caracterizações executadas, a difração de raios X do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figura 1) apresenta dois picos um a 2θ=13° e outro acerca de 2θ=27° representando, respectivamente, a distância no plano entre as unidades tri-s-triazina dos polímeros enquanto o último pico está associado com a distância interplanar entre as unidades aromáticas conjugadas.

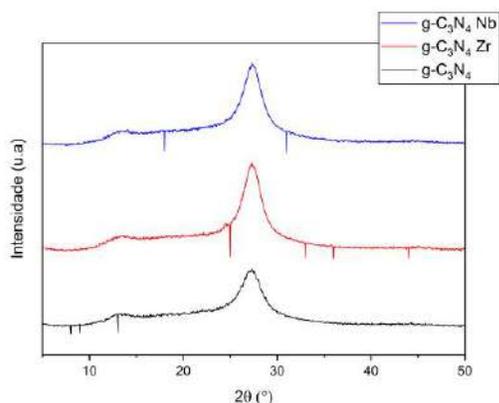


Figura 1: Difração de raios X dos catalisadores de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

A respeito da difração de raios X do melem (Figura 2), é interessante notar que, embora a identificação das fases cristalinas ainda esteja em etapa de estudo, pode ser observada uma similaridade com o perfil do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e outros padrões da literatura quando considerados os picos em 2θ=6° e os anteriormente mencionados.

A respeito das análises de infravermelho (Figura 3), para o nitreto de carbono grafítico e seus

derivados, estão presentes as bandas de ligação de hidrogênio em torno de 3200 cm<sup>-1</sup>; vibração da ligação C=N de 1700 a 1500 cm<sup>-1</sup>, N-C na região de 1450 a 1200 cm<sup>-1</sup>; respiração dos anéis heptazinicos em 890 e 806 cm<sup>-1</sup>. Já o melem e seus derivados apresentam as bandas de 1593 cm<sup>-1</sup>, 1448 cm<sup>-1</sup> e 794 cm<sup>-1</sup> que são característicos para esse material. Convém destacar que o melem apresenta também as bandas de 3500 a 3300 cm<sup>-1</sup> mais pronunciadas, fortemente indicando as ligações N-H dos grupos amino terminais, que são mais numerosos, quando comparados ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

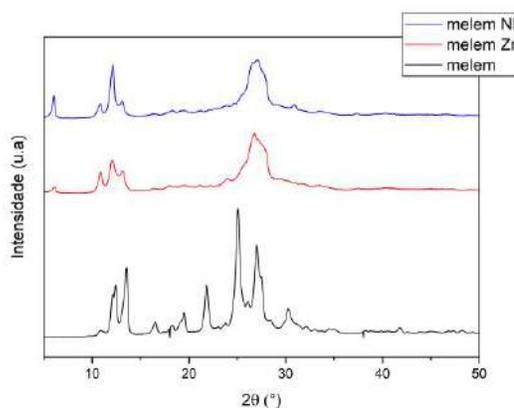


Figura 2: Difração de raios X dos catalisadores de melem

Para esses materiais, também foi investigada a região do infravermelho distante, FAR (1000 a 10 cm<sup>-1</sup>), onde nenhuma banda foi de suficiente indicativo para a formação de óxidos metálicos.

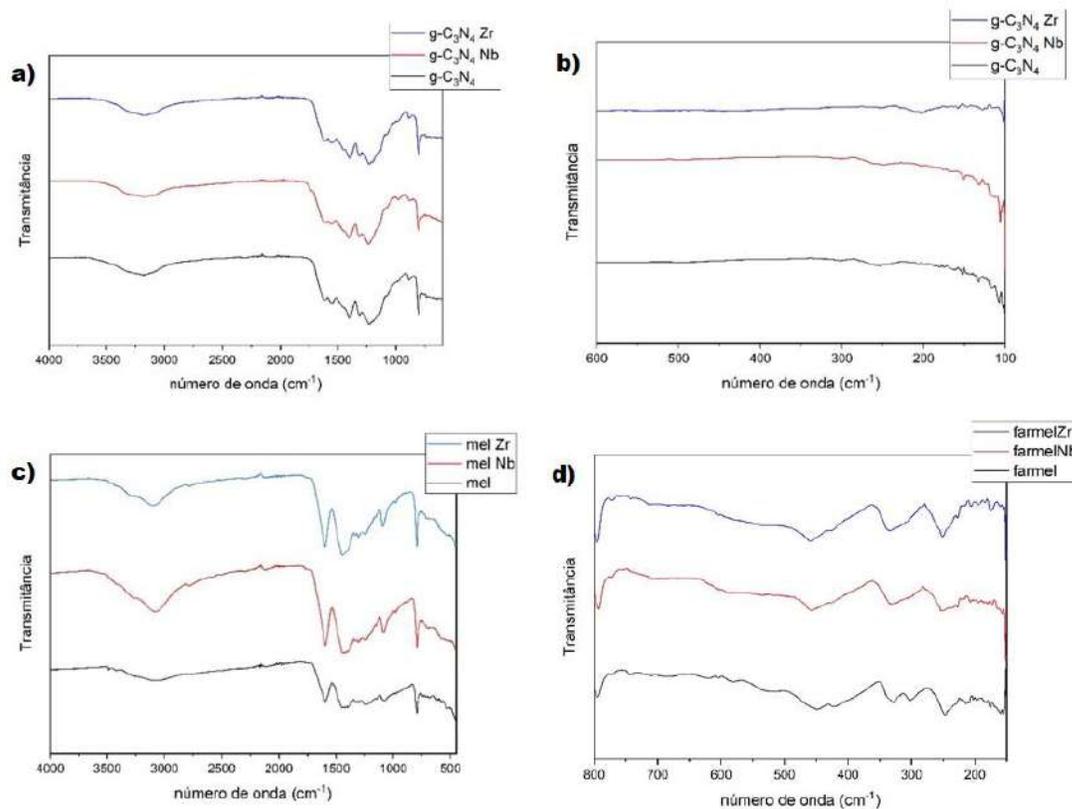


Figura 3: Infravermelho dos catalisadores a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> FAR c) Melem d) Melem FAR

Até o dado momento, apenas os catalisadores suportados em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram analisados por GC-MS, apresentando ótimas conversões para o lactato de etila. Entretanto, convém destacar que a síntese do lactato de etila a partir da dihidroxiacetona forma um intermediário reacional: o piruvaldeido. Esse intermediário interage novamente com o catalisador formando o produto final (Figura 4). Nesse sentido, observando a diferença da seletividade entre os catalisadores, há indícios de que essas etapas ocorram por diferentes tipos acidez (sítios de Lewis ou Brønsted), a ser confirmado com novos testes catalíticos.

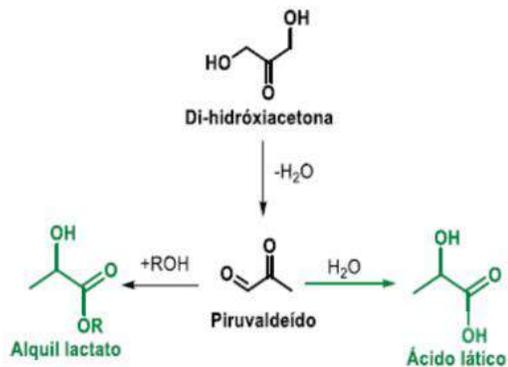


Figura 4: Esquema reacional esperado para conversão da dihidroxiacetona.

## CONCLUSÕES:

Ainda há uma lacuna a ser preenchida no sentido de caracterização e avaliação da performance catalítica dos materiais obtidos. Considerando que, na literatura, os materiais similares ainda não foram reportados visando sua utilização em reações envolvendo

biomassa, particularmente obtendo ácido láctico e seus ésteres, os materiais obtidos indicam alto potencial para publicações futuras, principalmente os suportados em nitreto de carbono grafítico, que já apresentam resultados suficientes para a otimização da sua performance catalítica.

**AGRADECIMENTOS:**

CNPq, FAPERJ, RECAT-UFF, LAME-UFF,  
CPQMAE-UFSCar, -



## Ciências Exatas e da Terra

### Proposição de compostos orgânicos como potenciais inibidores de corrosão via Modelagem Molecular

Ana Júlia Ferrugini Souza, Julliane Yoneda

Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas / LabMod Mol

#### INTRODUÇÃO:

Atualmente, há uma grande preocupação mundial com o potencial tóxico dos inibidores de corrosão.<sup>1</sup> Nesse contexto, ferramentas *in silico* podem ser usadas como uma forma rápida e econômica de se obter informações sobre toxicidade, quando dados experimentais não estão disponíveis.

De acordo com a literatura, a maioria dos inibidores orgânicos de corrosão eficientes, são compostos heterocíclicos ligados a grupos funcionais como  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-OCH_3$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CN$ ,  $-COOC_2H_5$  e  $NO_2$ .<sup>2</sup> Sendo assim, realizou-se modificações estruturais a partir da introdução destes substituintes nas posições 4 e 5 dos anéis oxazolidina (**1**) e imidazolidina (**2**), representados na Figura 1, já avaliados experimentalmente como bons inibidores e ambientalmente amigáveis,<sup>3</sup> a fim de transformá-los em inibidores ainda mais potentes e de baixa toxicidade. Para isso, foram calculadas para os da Figura 1 propriedades como, energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, energia de GAP ( $\Delta E$ ), eletronegatividade ( $\chi$ ), dureza ( $\eta$ ), maciez ( $\sigma$ ), eletrofilicidade ( $\omega$ ), e a fração de elétrons transferidos ( $\Delta N$ ), relacionadas à capacidade de eficiência de inibição de um determinado composto.<sup>4</sup> Foi utilizado o método DFT B3LYP/6-311G++(d,p) no programa Gaussian 16W. Os cálculos foram

inicialmente realizados em meio gasoso e aquoso. Visando economia de tempo computacional, apenas os derivados substituídos selecionados em ambos os meios foram otimizados em meio ácido.

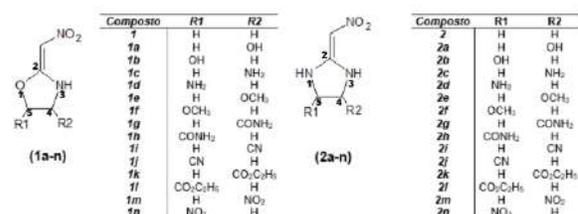


Figura 1: Inibidores derivados da oxazolidina (**1**) e imidazolidina (**2**) e candidatos a inibidores avaliados neste trabalho (**1a-n** e **2a-n**).

A toxicidade dos compostos foi avaliada usando os modelos T.E.S.T. e Toxtree.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Silva e colaboradores (2021) mostraram que a melhor eficiência do inibidor **2** com relação ao **1**, está relacionada à deslocalização presente nos orbitais HOMO da imidazolidina entre os átomos  $N_1$  e  $N_3$ , em comparação com a oxazolidina, cujos orbitais HOMO, não estão deslocalizados sobre os átomos  $O_1$  e  $N_3$ .<sup>4</sup> Essa deslocalização, indica uma maior tendência de doar elétrons, e é um importante fator para aumentar a reatividade. Esta observação foi mantida ao se avaliar todos os derivados de imidazolidina e oxazolidina substituídos modelados neste trabalho. Para os primeiros, os orbitais HOMO

ficaram deslocalizados entre os átomos N<sub>1</sub> e N<sub>3</sub>, e para os derivados de oxazolidina não houve deslocalização dos orbitais HOMO sobre os átomos O<sub>1</sub> e N<sub>3</sub>, como exemplificado na Figura 2. Desta forma, direcionou-se a proposição de modificações estruturais para os derivados de imidazolidina.

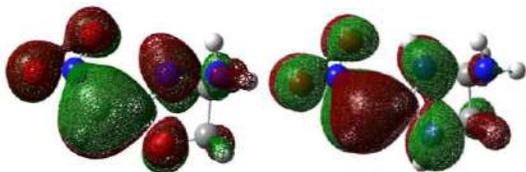


Figura 2: Orbitais HOMO dos compostos **1d** e **2d**.

Todos os parâmetros calculados em meio gasoso e aquoso para os derivados de imidazolidina estão representados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Em meio gasoso, com exceção dos derivados **2m** e **2n**, não foram observadas diferenças significativas nos valores de  $\Delta E$ . Além disso, os compostos citados também obtiveram menores valores de LUMO. Por outro lado, os compostos **2c** e **2d** apresentaram os maiores valores de HOMO. Apesar dos derivados **2m** e **2n** apresentarem os menores resultados para a energia de LUMO e para o  $\Delta E$ , os mesmos apresentaram valores muito altos de  $\chi$  e  $\omega$  em comparação aos derivados originais, desfavorecendo-os como prováveis bons inibidores.<sup>3</sup> Por outro lado, as moléculas **2c** e **2d** apresentaram os menores resultados para ambos os parâmetros, o que indica que estes compostos provavelmente deverão apresentar uma inibição mais eficiente. Os derivados **2g**, **2h**, **2i** e **2j** também possuem  $\chi$  e  $\omega$  maior do que os derivados originais. Além disso, as moléculas com substituintes  $-\text{NO}_2$ ,

$-\text{CN}$  e  $-\text{CONH}_2$  apresentam os maiores números de  $\Delta N$ , indicando que devem ter maior eficiência de inibição.<sup>4</sup>

Tabela 1: Propriedades calculadas para os derivados de imidazolidina em meio gasoso

Composto	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\chi$	$\omega$	$\eta$	$\sigma$	$\Delta N$
<b>2</b>	-6,42	-1,62	4,80	4,02	3,37	2,40	0,42	0,84
<b>2a</b>	-6,51	-1,72	4,78	4,12	3,54	2,39	0,42	0,86
<b>2b</b>	-6,44	-1,64	4,80	4,04	3,39	2,40	0,42	0,84
<b>2c</b>	-6,38	-1,58	4,80	3,98	3,30	2,40	0,42	0,83
<b>2d</b>	-6,33	-1,53	4,80	3,93	3,22	2,40	0,42	0,82
<b>2e</b>	-6,45	-1,64	4,81	4,05	3,40	2,41	0,42	0,84
<b>2f</b>	-6,42	-1,61	4,81	4,02	3,36	2,40	0,42	0,84
<b>2g</b>	-6,70	-1,93	4,77	4,31	3,91	2,38	0,42	0,91
<b>2h</b>	-6,74	-1,94	4,79	4,34	3,93	2,40	0,42	0,91
<b>2i</b>	-6,91	-2,08	4,83	4,49	4,18	2,42	0,41	0,93
<b>2j</b>	-6,89	-2,07	4,82	4,48	4,17	2,41	0,42	0,93
<b>2k</b>	-6,46	-1,68	4,78	4,07	3,46	2,39	0,42	0,85
<b>2l</b>	-6,46	-1,67	4,79	4,07	3,45	2,39	0,42	0,85
<b>2m</b>	-7,00	-2,81	4,19	4,91	5,75	2,09	0,48	1,17
<b>2n</b>	-6,96	-3,03	3,92	5,00	6,36	1,96	0,51	1,27

A presença da água levou à piora de alguns parâmetros, como a energia de HOMO,  $\chi$  e  $\omega$ . Por outro lado, para a energia LUMO e para o  $\Delta E$ , a maioria dos resultados foram superiores ao resultado dos derivados sem substituintes. Além disso, assim como em meio gasoso, os compostos **2m** e **2n** possuíam os menores valores de LUMO e  $\Delta E$ . Entretanto, os resultados de  $\chi$  e  $\omega$  destes compostos se mantiveram maiores do que os dos demais e são um indício de piora da eficiência. Os valores de  $\Delta N$  também foram semelhantes nos meios avaliados, e os derivados substituídos com  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$  e  $-\text{CONH}_2$  continuaram com os melhores resultados.

Tabela 2: Propriedades calculadas para os derivados de imidazolidina em meio aquoso.

Composto	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\chi$	$\omega$	$\eta$	$\sigma$	$\Delta N$
<b>2</b>	-6,55	-1,91	4,64	4,23	3,86	2,32	0,43	0,91
<b>2a</b>	-6,59	-1,98	4,61	4,28	3,98	2,31	0,43	0,93
<b>2b</b>	-6,60	-1,97	4,63	4,28	3,96	2,32	0,43	0,92
<b>2c</b>	-6,56	-1,93	4,63	4,25	3,89	2,32	0,43	0,92
<b>2d</b>	-6,57	-1,92	4,65	4,25	3,88	2,32	0,43	0,91
<b>2e</b>	-6,61	-1,99	4,62	4,30	4,01	2,31	0,43	0,93
<b>2f</b>	-6,62	-1,99	4,64	4,31	4,00	2,32	0,43	0,93
<b>2g</b>	-6,65	-2,03	4,61	4,34	4,08	2,31	0,43	0,94
<b>2h</b>	-6,68	-2,05	4,63	4,37	4,12	2,32	0,43	0,94
<b>2i</b>	-6,76	-2,16	4,59	4,46	4,33	2,30	0,43	0,97
<b>2j</b>	-6,78	-2,15	4,62	4,47	4,31	2,31	0,43	0,97
<b>2k</b>	-6,61	-2,00	4,61	4,31	4,02	2,30	0,43	0,93
<b>2l</b>	-6,62	-2,00	4,62	4,31	4,02	2,31	0,43	0,93
<b>2m</b>	-6,83	-2,70	4,13	4,77	5,50	2,06	0,48	1,15
<b>2n</b>	-6,83	-2,71	4,12	4,77	5,52	2,06	0,48	1,16

Nos dois meios, os parâmetros  $\eta$  e  $\sigma$  mantiveram seus valores praticamente constantes para todos os derivados, com exceção de **2m** e **2n**.

Dos orbitais dos compostos cujos substituintes levaram à melhores resultados, apenas o composto **2h** em meio gasoso afetou a deslocalização presente nos orbitais entre os átomos  $N_1$  e  $N_3$ .

Para a avaliação de toxicidade, foram realizados testes de mutagenicidade, e os derivados **2i** e **2j** levaram a resultados positivos.

Os compostos selecionados para avaliação em meio ácido foram os **2c**, **2d**, **2g** e **2h** (Tabela 3). A energia de HOMO se manteve constante para as moléculas **2c** e **2d** e decresceu para **2g** e **2h**; a maciez também se manteve constante para todos os derivados. Os compostos **2g** e **2h** obtiveram melhores valores para energia de LUMO e  $\Delta N$ , e apenas a substituição na posição 4 levou a melhores resultados para  $\Delta E$  e  $\eta$ , enquanto que os resultados dos compostos **2c** e

**2d** foram melhores em  $\chi$  e  $\omega$ , principalmente quando inserido na posição 5.

Os orbitais HOMO se mantiveram deslocalizados após a inserção dos substituintes, independentemente da posição.

Tabela 3: Propriedades calculadas para os derivados de imidazolidina em meio ácido.

Composto	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\chi$	$\omega$	$\eta$	$\sigma$	$\Delta N$
<b>2</b>	-6,50	-1,84	4,66	4,17	3,73	2,33	0,43	0,89
<b>2c</b>	-6,50	-1,84	4,66	4,17	3,74	2,33	0,43	0,90
<b>2d</b>	-6,50	-1,83	4,67	4,16	3,71	2,34	0,43	0,89
<b>2g</b>	-6,65	-2,01	4,64	4,33	4,04	2,32	0,43	0,93
<b>2h</b>	-6,69	-2,02	4,66	4,35	4,06	2,33	0,43	0,93

## CONCLUSÕES:

A análise dos resultados indicou que os compostos **2d** e **2g** não devem ser mutagênicos e provavelmente serão inibidores mais potentes do que os compostos **1** e **2**. Espera-se que esta proposta contribua para a obtenção de inibidores de corrosão com economia de tempo e recursos que seriam gastos em síntese e testes eletroquímicos.

## AGRADECIMENTOS:

PIBIC/UFF

## REFERÊNCIAS:

- [1] Barreto LS et al. Mater Res, 21(1), e20160309, **2018**.
- [2] Ouakki M, Galai M, Cherkaoui M. J Mol Liq. 345, 117815, **2022**.
- [3] Silva MG et al. Chem Eng Commun, 209(9), 1165-1181, **2021**.
- [4] Da Silva, FM, Paes, LWC. J Exp Tech Instrum, 1 (1), 11-26, **2018**.



**Computação - RC**

**Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra**  
**Reconhecimento de resíduos eletrônicos com uso de redes neurais convolucionais**

**Autores**

**Leandro Caetano Pinto Bucci**

**Leonard Barreto Moreira**

**Instituto de Ciência e Tecnologia; Departamento de**

## **INTRODUÇÃO:**

A crescente adoção das tecnologias no nosso cotidiano tem contribuído para a melhora da qualidade de vida humana, um campo conceitual amplo, abrangendo diversos aspectos, dentre os quais a sua relação com as especificidades de seu meio. Com o avanço das indústrias e da tecnologia, avançou também a taxa em que novos produtos são projetados, fabricados e vendidos, o que aumentou exponencialmente o descarte desses produtos. Dentre os diversos tipos de resíduos, destacam-se os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE). Diante deste cenário, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver classificadores binários baseados em redes neurais convolucionais (CNN) capazes de reconhecer imagens de REEEs. Acerca do arcabouço metodológico, a pesquisa possui natureza aplicada, de abordagem exploratória dada a necessidade de um levantamento mais aprofundado da temática do trabalho. Dentre os procedimentos técnicos

utilizados, partiu-se de uma pesquisa bibliográfica para posterior construção dos classificadores, uma CNN intitulada ReSUFF e mais dois modelos híbridos baseados nas arquiteturas pré-treinadas VGG16 e VGG19. Garantindo os pressupostos de super e subajuste, os classificadores foram avaliados quanto as métricas acurácia e perda, sendo seus valores comparados com trabalhos correlatos desenvolvidos por Naushin, Saraswat & Abhishek (2022), Zhou (2022) e Nowakowski & Pamuła (2020).

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

O conjunto de dados contém 1636 imagens de resíduos diversos, dos quais 812 instâncias são classificadas como REEEs e as 824 imagens restantes rotuladas como “não REEE”, de dimensões 300x300 pixels e escala de cor RGB. Para a construção dos classificadores, utilizou-se o esquema de particionamento de 70% para treino e 30% para validação. Para avaliar a performance dos modelos utilizou-se 62

imagens com as mesmas características supracitadas, mantendo a proporção entre as classes.

O ReSUFF é um modelo sequencial com três camadas em conjunto: 2D *Convolution*, *MaxPooling2D* e *BatchNormalization*. Foram usados três desses conjuntos em sequência, com respectivamente 16, 32 e 64 filtros, tamanho do kernel igual a 3 e função de ativação *ReLU* para as camadas de convolução, com valores padrão para os parâmetros *MaxPooling* e *BatchNormalization*. Após, foi usada uma camada de *Dropout* com uma taxa de 0.5, seguido de uma camada *Flatten*, uma camada densa com filtro 64 e função de ativação *ReLU* e mais uma camada de *BatchNormalization*. Por fim, uma última camada de saída, com um filtro e função de ativação *Sigmóide*. O otimizador usado foi o Adam.

Os modelos VGGs foram integrados ao modelo ReSUFF, com os mesmos pesos adquiridos durante treinamentos anteriores, adicionando somente uma camada de saída por cima da base *Convolutional* (modelo importado). Para construir essas camadas superiores foram usadas duas camadas densas, uma com 256 unidades e função de ativação *ReLU* e a última camada com 1 unidade e função de ativação sigmóide.

A Tabela 1 ilustra a acurácia dos modelos construídos e dos trabalhos correlatos.

Trabalho / Modelo	Arquitetura	Acurácia
(NAUSHIN; SARASWAT; ABHISHEK, 2022)	CNN	89,0%
(NAUSHIN; SARASWAT; ABHISHEK, 2022)	CNN + LSTM	82,0%
(NAUSHIN; SARASWAT; ABHISHEK, 2022)	VGG16	52,0%
(ZHOU, 2022)	CNN	-
(NOWAKOWSKI; PAMULA, 2020)	CNN	90,0%
ReSUFF	CNN	93,6%
ReSUFF + VGG16	VGG16	96,8%
ReSUFF + VGG19	VGG19	<b>98,4%</b>

Tabela 1. Performance dos modelos para o reconhecimento de e-waste - melhor valor destacado em negrito.

De acordo com os resultados da Tabela 1, nota-se que os modelos ReSUFF apresentaram os melhores resultados no que tange a acurácia. Ao avaliar a incorporação das arquiteturas VGG-16 e VGG-19, observou-se uma melhora substancial nas respectivas taxas de acurácia, em que o modelo ReSUFF+VGG19 obteve 98,5% de acurácia.

## CONCLUSÕES:

O presente trabalho teve por objetivo a construção de classificadores binários convencionais e híbridos com técnicas de aprendizado profundo para o reconhecimento de REEes. Os experimentos demonstraram que os modelos apresentaram boa acurácia quando comparados aos trabalhos

desenvolvidos por Naushin, Saraswat & Abhishek (2022), Zhou (2022) e Nowakowski & Pamuła (2020). A técnica de *transfer learning* também se mostrou uma ótima opção para a resolução do problema, dado os bons resultados dos modelos VGGs. Como propostas de melhoria, citam-se a ampliação do conjunto de imagens e o desenvolvimento de classificadores multiclasse para reconhecimento de REEE.

2022 IEEE MIT Undergraduate Research Technology Conference, URTC 2022. Anais...2022

### **AGRADECIMENTOS:**

Agradecimentos ao CNPq e a PROPPI-UFF que propiciaram uma bolsa de iniciação para este projeto. Todos os agradecimentos aos professores que me orientaram neste projeto, em especial ao prof. Leonard Barreto Moreira, proponente desta pesquisa.

### **REFERÊNCIAS**

NAUSHIN, M.; SARASWAT, A.; ABHISHEK, K. Deep Learning Approach to Deal with E-Waste. (D. Gupta et al., Eds.)Advanced Machine Intelligence and Signal Processing. Anais...Singapore: Springer Nature Singapore, 2022

NOWAKOWSKI, P.; PAMUŁA, T. Application of deep learning object classifier to improve e-waste collection planning. Waste Management, v. 109, 2020.

ZHOU, E. P. Machine Learning for the Classification and Separation of E-Waste.



## Química

### Cromatografia de bioafinidade na identificação e caracterização de novos inibidores da enzima Nucleosídeo Hidrolase de *Leishmania donovani*

Pedro R. C. Medeiros, Pamella C. O. Oliveira, Luzineide W. Tinoco, Marcela C. Moraes

Departamento de Química Orgânica/Niterói/BioCrom

#### INTRODUÇÃO:

A leishmaniose visceral, que pode ser causada pelo parasita do gênero *Leishmania donovani* (*Ld*), é a forma mais severa das leishmanioses e, quando não tratada adequadamente, pode ser fatal. O tratamento atual para esta doença enfrenta desafios como o complexo regime terapêutico, elevado custo e toxicidade. Portanto, a busca por novos alvos biológicos e o desenvolvimento de fármacos mais seguros e eficientes para o tratamento da leishmaniose é considerada uma questão urgente de saúde pública.

A enzima Nucleosídeo Hidrolase (NH) atua na via de salvação de purinas do *Ld*, catalisando a hidrólise da ligação glicosídica C-N de ribonucleosídeos, como inosina (INO), levando a formação de ribose e da base nitrogenada correspondente, como hipoxantina (HIPO) (Figura 1).

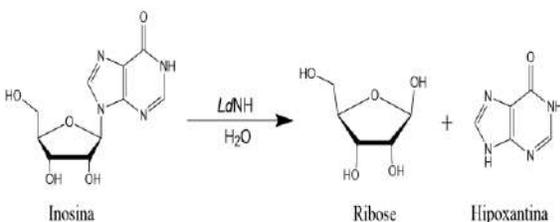


Figura 1: Exemplo de reação catalisada pela *LdNH*

Sendo assim, por ser fundamental para a biossíntese de RNA e DNA pelo parasita, a *LdNH* é fundamental para sua sobrevivência. Além disso, essa enzima não é encontrada em mamíferos, tornando-a um alvo ainda mais promissor para o desenvolvimento de novos fármacos<sup>1</sup>.

Partículas magnéticas (PMs) têm sido cada vez mais empregadas como suportes para a imobilização enzimática em ensaios de triagem devido às suas características como a fácil funcionalização e propriedades paramagnéticas<sup>2</sup>. A capacidade de retenção e recuperação das PMs fazem dessas um suporte interessante para o desenvolvimento de metodologias de triagens<sup>3</sup>. Neste trabalho, nanopartículas magnéticas (NPMs) recobertas com *LdNH* foram utilizadas na triagem de potenciais inibidores numa coleção de 14 extratos de produtos naturais.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A relação  $m_{LdNH}/m_{NPM}$  obtida na etapa de imobilização enzimática foi de  $207 \pm 57 \mu\text{g mg}^{-1}$  para NPM-SS e  $251 \pm 46 \mu\text{g mg}^{-1}$  para NPM-TL. Os resultados dos ensaios de estabilidade e reusabilidade estão descritos na Figura 2. Após 10 ciclos, ambos sistemas mantiveram cerca de 50% de sua atividade catalítica (Reusabilidade).

Além disso, a *LdNH-NPM-TL* manteve 84% de sua atividade inicial após 5 meses, apresentando alta estabilidade.

Através de estudos cinéticos, a constante de Michaelis-Menten ( $K_M$ ) foi determinada como sendo  $726,5 \pm 69,7 \mu\text{mol L}^{-1}$  para *LdNH-NPM-SS* e  $486,5 \pm 30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  para *LdNH-NPM-TL*. Pequenas diferenças nos valores de  $K_M$  podem estar associadas a peculiaridades no processo de imobilização. NPM-SS pode favorecer a imobilização multiponto, afetando a conformação enzimática e, conseqüentemente, a afinidade pelo substrato.

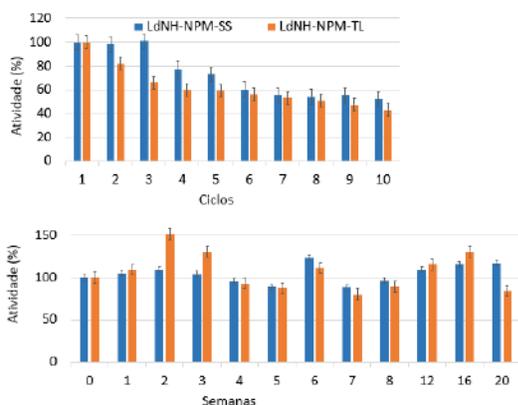


Figura 2: Estudo de reusabilidade (em cima) e estabilidade (em baixo)

Através de estudos cinéticos, a constante de Michaelis-Menten ( $K_M$ ) foi determinada como sendo  $726,5 \pm 69,7 \mu\text{mol L}^{-1}$  para *LdNH-NPM-SS* e  $486,5 \pm 30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  para *LdNH-NPM-TL*. Pequenas diferenças nos valores de  $K_M$  podem estar associadas a peculiaridades no processo de imobilização. NPM-SS pode favorecer a imobilização multiponto, afetando a conformação enzimática e, conseqüentemente, a afinidade pelo substrato.

As NPMs recobertas com *LdNH* foram, então, aplicadas em ensaios de triagem. Os resultados obtidos estão resumidos na Figura 3.

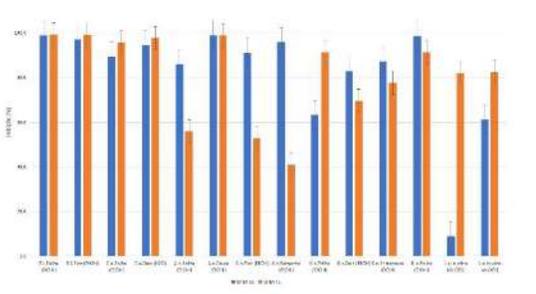


Figura 3: Resultados da inibição dos extratos à  $200 \mu\text{g mL}^{-1}$

Essa triagem inicial mostra que a maioria dos extratos das cinco espécies analisadas apresenta porcentagens de inibição superiores a 60%, com destaque para os extratos etanólicos das folhas de *B. laevifolia*, *C. antisiphiliticus* e *K. coriacea* e para o extrato etanólico do fruto de *K. coriacea*.

Valores de  $IC_{50}$  foram determinados para os extratos etanólicos das folhas de *B. laevifolia*, *C. antisiphiliticus* e *K. coriacea* e para o extrato etanólico do fruto de *K. coriacea* utilizando-se a NPM-TL. Os resultados obtidos foram resumidos na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de  $IC_{50}$  obtidos

Espécie	Extrato	$IC_{50}$ ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
<i>B. laevifolia</i>	Folhas (EtOH)	$0,756 \pm 0,025$
<i>C. antisiphiliticus</i>	Folhas (EtOH)	$3,98 \pm 0,12$
	Folhas (EtOH)	$1,35 \pm 0,07$
<i>K. coriacea</i>	Fruto (EtOH)	$2,68 \pm 0,39$

## CONCLUSÕES:

Os resultados mostraram que ambos os suportes apresentaram uma alta performance na imobilização enzimática. As LdNH-NPMs apresentaram uma excelente estabilidade e podem ser utilizadas para o desenvolvimento de novos ensaios baseados em atividade. Os ensaios de triagem identificaram quatro potenciais fontes naturais de inibidores da LdNH. Mais estudos são necessários para a determinação dos componentes específicos presentes nos extratos que apresentam atividade inibitória.

#### **REFERÊNCIAS:**

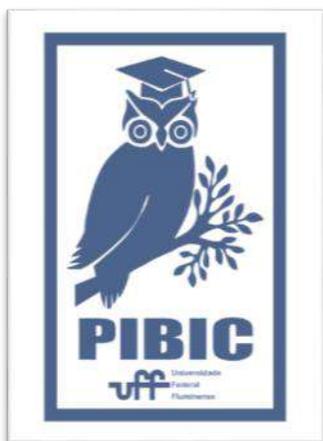
[1]: Figueroa-Villar, J.D. e Sales, E.M. *Chem.-Biol. Interact* **2017**, 263, 18.

[2]: Ximenes, I. A. T.; Oliveira, P. C. O.; Wegermann, C. A. e Moraes, M. C. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2021**, 204, 114286.

[3]: Lima, J. M.; Furlani, I. L.; Guimarães da Silva, L. R.; Valverde, A. L. e Cass, Q.B. *Anal. Methods*, **2020**, 12, 4116.

#### **AGRADECIMENTOS:**

CNPq, FAPERJ, CAPES – Finance Code 001 e CAPESPrInt.





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

**TÍTULO DO PROJETO: INVESTIGAÇÃO DA EVOLUÇÃO DO ESTADO DE SPIN DO COBALTO ( $\text{Co}^{3+}$ ) 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  $\text{M}_2\text{M}'\text{O}_2\text{BO}_3$ , onde M e M' são íons metálicos distintos. São diferenciadas entre homometálicas ( $\text{M} = \text{M}'$ ) e heterometálicas ( $\text{M} \neq \text{M}'$ ). 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 ( $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ) [1] e a ordem de cargas nas ludwigitas homometálicas de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ) [2] e de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ) [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  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{Co}^{3+}$  no LS neste composto, conseqüentemente esperamos modificar gradativamente o caráter bidimensional do material. Para isso realizamos a síntese de ludwigitas com fórmula química  $\text{Co}_{(3-x)}\text{M}_x\text{O}_2\text{BO}_3$  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, 0,7, 0,8 e 0,9. 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. Os parâmetros de rede 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.

Medidas da magnetização em função a temperatura foi realizada para os compostos  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ , sendo x = 0,6 e 0,9. As amostras dopadas apresentam ordenamento magnético em temperatura inferior a não dopada. O momento magnético efetivo foi estimado a partir do ajuste da Lei de Curie-Weiss da região paramagnética da curva de susceptibilidade.

## 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 a proporção de alumínio na ludwigita está sendo alterada. Medidas magnéticas foram realizadas para duas amostras da série e revelaram uma diminuição da temperatura de ordenamento magnético. Uma estimativa do momento magnético efetivo mostrou que parte dos íons de  $\text{Co}^{3+}$  nas amostras dopadas estão no estado HS, ou seja a dopagem com os íons de Al está modificando o estado de spin dos íons de  $\text{Co}^{3+}$  remanescentes, conforme esperado inicialmente. Nossos próximos passos serão a realização das medidas magnéticas em mais amostras dopadas.

## AGRADECIMENTOS:

Agradeço pela excelente orientação da professora Dra. Daniele Cristina Silva de Freitas. Agradeço à PROPPI/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

Co<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>. *Physical Review B* **94**, 174409 (2016).

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

[3] GALDINO, C.W., *et.al.* Structural and spectroscopic investigation of the charge-ordered, short-range ordered, and disordered phases of the Co<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> ludwigite *Physical Review B* **104** 195151 (2021).

[4] 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. Haberer, 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.



## Ciências Exatas e da Terra

### Emprego de reação “Click” na potencialização da ação antitumoral do resveratrol como agente ativador da proteína p53

Gabriel Tavares de Almeida Pinto, Luiz Claudio Ferreira Pimentel, Maria Tereza Miranda Martins e Anna Claudia

Cunha

Instituto de Química / Departamento de Química Orgânica / Laboratório de Compostos Bioativos (LaCBio)

## INTRODUÇÃO

O câncer tem ocupado posição de destaque na área da saúde, tendo em vista que se tornou um problema de saúde pública, devido ao caráter epidemiológico com que tem se apresentado mundialmente. Os agentes antitumorais de uso clínico, por não serem seletivos, podem afetar as células saudáveis, gerando inúmeras reações adversas.<sup>1-3</sup>

Neste projeto, elegeu-se o resveratrol (1), uma substância de origem natural, que apresenta atividades anti-inflamatória, cardioprotetora e antitumoral, com vistas a propor modificações em sua estrutura que levem à formação de agentes antitumorais mais potentes e com efeitos tóxicos reduzidos.<sup>4</sup> Essa substância pode combater mutações na proteína p53, uma estrutura presente em cerca de 60% dos tumores.<sup>5</sup> A p53 é um supressor de tumor, o qual desempenha um papel importante no controle do ciclo celular, no reparo do DNA e na indução da apoptose. Entretanto, a p53, ao sofrer mutações, se modifica e contribui para o crescimento do câncer.<sup>6,7</sup>

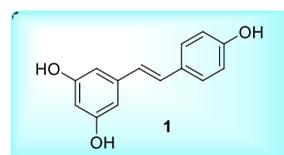


Figura: Estrutura do resveratrol

No entanto, o resveratrol apresenta desvantagens que limitam suas aplicações, como baixa biodisponibilidade, curto tempo de semivida e elevada eliminação metabólica.<sup>8,9</sup>

Relatos na literatura<sup>6, 8</sup> mostram o aumento do número de grupos metoxi em um dos anéis aromáticos do resveratrol levaram à identificação de derivados possuidores de maior efeito citotóxico frente às diferentes linhagens de células tumorais. O aumento da lipofilicidade desses derivados metoxilados facilita suas absorções através das membranas biológicas. Além disso, os compostos tornaram-se mais estáveis frente à degradação metabólica *in vivo*.

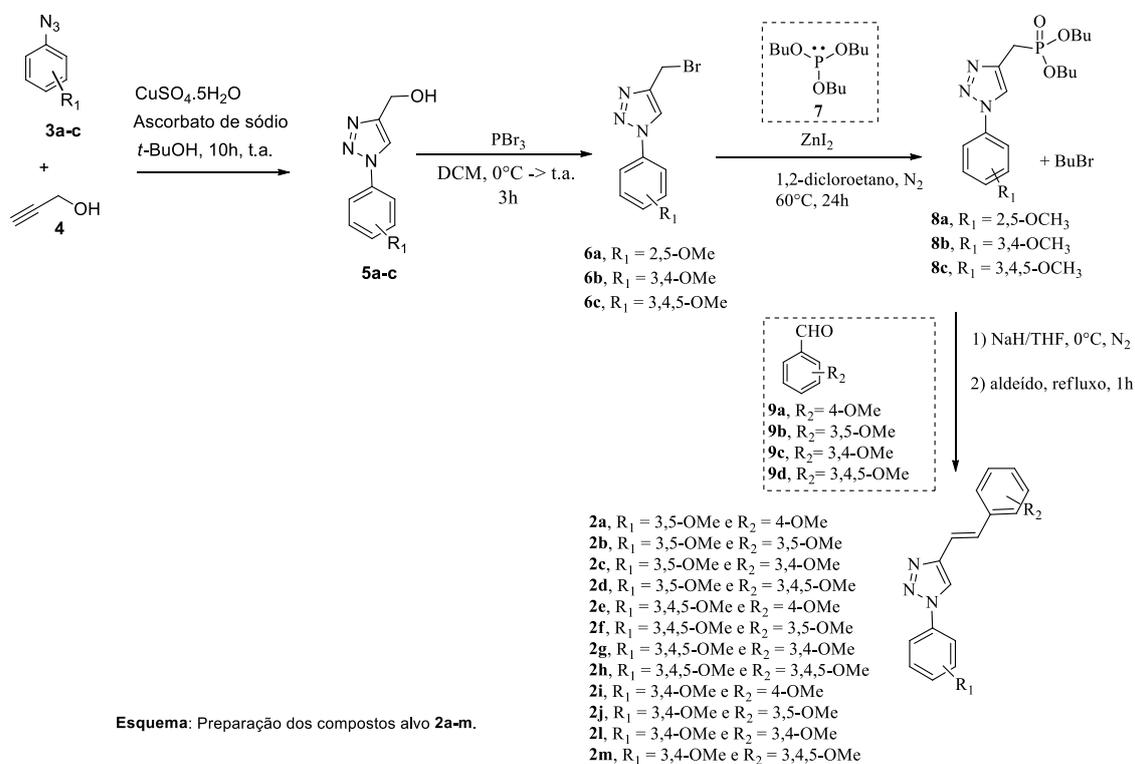
O interesse da comunidade científica por moléculas contendo o núcleo triazólico como agentes terapêuticos para vários tipos de doenças têm aumentado durante os últimos

anos por causa de sua alta estabilidade em condições oxidativas e redutoras, além de sua estrutura-base permitir ligações com uma variedade de enzimas e receptores no meio biológico através de interações dos tipos ligação de hidrogênio, íons-dipolo e  $\pi$ -stacking, o que explica o seu amplo espectro de atividade biológica, destacando-se a antitumoral.<sup>10, 11</sup> Face ao exposto anteriormente, neste projeto foram sintetizadas substâncias dos tipos **2a-m** (Esquema), planejadas a partir da modificação na estrutura do resveratrol metoxilado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese dos novos compostos alvo **2a-m** foi iniciada com a preparação dos álcoois triazólicos **5a-c** via reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por sal de cobre entre o álcool propargílico (**4**) e os azidos compostos

**3a-c**, derivados da reação de substituição nucleofílica aromática (S<sub>N</sub>Ar) entre os sais de diazônio e azida de sódio, com rendimentos brutos que variaram entre 80 e 96%. Os derivados triazólicos **5a-c** foram preparados com rendimentos entre 80 e 85%. A transformação dos álcoois triazólicos **5a-c** em compostos bromados correspondentes **6a-c** pode ser obtida utilizando-se tribrometo de fósforo (PBr<sub>3</sub>), conforme Esquema, com rendimentos entre 70 e 86%. A reação entre o fosfito de tributila **7** e os brometos triazólicos **6a-c** na presença de iodeto de zinco (ZnI<sub>2</sub>) permitiu que os compostos organofosforados fossem obtidos com rendimentos que variaram entre 50 e 62%.



Esquema: Preparação dos compostos alvo **2a-m**.

A reação de cicloadição 1,3-dipolar, catalisada por sal de cobre entre o álcool propargílico (**4**) e as substâncias **3a-c** levou à obtenção dos derivados triazólicos **5a-c**, com rendimentos entre 80 e 85%.

A transformação dos álcoois triazólicos **5a-c** em compostos bromados correspondentes **6a-c** pode ser obtida utilizando-se tribrometo de fósforo ( $\text{PBr}_3$ ), conforme Esquema, com rendimentos entre 70 e 86%.

A reação de Horner-Wadsworth-Emmons<sup>12</sup> foi aplicada na preparação dos compostos alvo **2a-m**, os quais foram obtidos com rendimentos que variaram entre 55 e 76% (Esquema).

## CONCLUSÃO

A reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por sal de cobre forneceu os álcoois triazólicos **5a-c** com bons rendimentos. A reação  $\text{S}_{\text{N}}2$  dos álcoois triazólicos com  $\text{PBr}_3$  permitiu que os brometos triazólicos **6a-c** fossem obtidos com rendimentos que variaram entre 70-86%.

A reação dos brometos triazólicos **6a-c** com fosfito de tributílica na presença de  $\text{ZnI}_2$  produziu os compostos organofosforados **8a-c** desejados com rendimentos entre 50% e 62%.

A metodologia sintética empregada para obtenção dos conjugados resveratrol-triazóis **2a-m** levou à formação dos compostos alvo com rendimentos entre 55-76%.

## REFERÊNCIAS

1) Mansur, A. P.; Favarato, D. Taxas de Mortalidade por Doenças Cardiovasculares e Câncer na População Brasileira com Idade

entre 35 e 74 Anos, 1996-2017. Arq. Bras. Cardiol. 2021, 117(2), 329; 2) Brandão, H. N.; David, J. P.; Couto, R. D.; Nascimento, J. A. P.; David, J. M. Quim. Nova. 2010, 33(6), 1359; 3) Palumbo, M.O.; Kavan, P.; Miller Jr., W. H.; Panasci, L.; Assouline, S.; Johnson, N.; Cohen, V.; Patenaude, F.; Pollak M.; Jagoe, R. T.; Batist, G. Front. Pharmacol. 2013, 4(57), 1; 4) Ahmadi, R.; Ebrahimzadeh, M.A. Eur. J. Med. Chem. 2020, 200, 112356; 5) Junior, G.B.C.; Klumb, C.E.; Maia, R.C. Rev. Bras. Cancerol. 2002, 48(3), 419; 6) Kanapathipillai, M. Cancers 2018, 10(6), 154; 7) Queiroz, R.M.; Prives, C. Oncotarget 2018, 9(77), 34455; 8) Chen, L.; Qiang, P.; Xu, Q.; Zhao, Y.; Dai, F.; Zhang, L. Acta Pharmacol. Sin. 2013, 34(9), 1174; 9) Tian, B.; Liu, J.J. Sci. Food. Agric. 2020, 100(4), 1392; 10) Forezi, L.S.M.; Lima, C.G.S.; Amaral, A.A.P.; Ferreira, P.G.; de Souza, M.C.B.V.; Cunha, A.C.; da Silva, F.C.; Ferreira, V.F. Chem. Rec. 2021, 21, 1; 11) Shankaraiah, N.; Kumar, N.P.; Tokala, R.; Gayatri, B.S.; Talla, V.; Santos, L.S. J. Braz. Chem. Soc. 2019, 30, 454; 12) Benbayer, C.; Besbes, S. S-.; Grelet, E.; Derdour, A. Liq. Cryst. 2013, 40, 1520.

## AGRADECIMENTOS

PIBIC/CNPq, UFF, PPGQ-UFF e FAPERJ.





## QUÍMICA ORGÂNICA

### PLANEJAMENTO E SÍNTESE DE NOVAS NAFTOQUINONAS FUNCIONALIZADAS COM SELÊNIO COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTITUMORAL

Thuany G. Duarte, Luana da S. Gomes, Fernando C. da Silva, Vitor F. Ferreira, Vanessa Nascimento.

Departamento de Química Orgânica/Instituto de Química/Laboratório SupraSelen

## INTRODUÇÃO

O câncer representa umas das principais causas de morte em todo o mundo, com mais de 14 milhões de novos casos diagnosticados anualmente.<sup>1</sup> A quimioterapia segue sendo um dos meios mais utilizados no combate a esta doença,<sup>2</sup> mas infelizmente, ainda possui limitações como resistência a medicamentos e recorrência tumoral, além de diversos efeitos colaterais.<sup>3</sup> Como resultado, tem havido um aumento na busca por abordagens terapêuticas mais eficazes que possam conter o avanço desta doença devastadora.

As naftoquinonas se destacam na área da Química Medicinal devido à variedade de atividades biológicas que apresentam.<sup>4</sup> Entre elas, as 1,4-naftoquinonas têm desempenhado um papel relevante na terapia do câncer, sendo componentes fundamentais de medicamentos anticancerígenos renomados, como doxorubicina, mitomicina e mitoxantrona.<sup>5</sup> Por outro lado, os calcogênios, como selênio e telúrio, são reconhecidos por seu potencial na quimioprevenção e possivelmente no tratamento do câncer. Ademais, esses compostos têm atraído grande interesse devido as suas

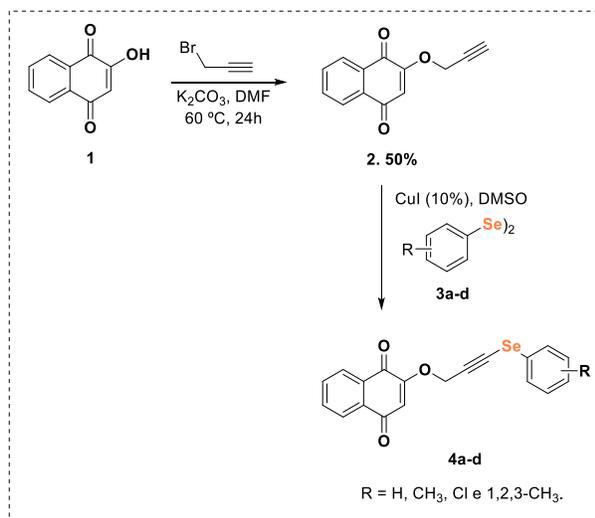
inúmeras propriedades medicinais, incluindo ação antioxidante, antimicrobiana e antiviral.<sup>6</sup>

Com base nessas informações, a combinação de organocalcogênios com naftoquinonas emerge como uma alternativa promissora no desenvolvimento de novos agentes farmacológicos com propriedades antitumorais.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, este trabalho procedeu-se com a síntese dos materiais de partida. Sendo assim, o composto **2** foi obtido através da propargilação da lausona **1**, utilizando o brometo de propargila,  $K_2CO_3$  e DMF como solvente a uma temperatura de 60 °C durante 24 horas (Esquema 1).<sup>7</sup> Paralelamente, os disselenetos de diorganoíla **3** foram sintetizados através de reações de Grignard, conforme descrito na literatura.<sup>8</sup> De posse das moléculas iniciais, a etapa seguinte do desenvolvimento para obtenção das moléculas alvo **4**, foi conduzida através da otimização das condições reacionais. Esta otimização englobou a exploração de uma série de parâmetros cruciais, incluindo a temperatura, a presença ou ausência de uma base reativa, bem como a seleção do catalisador e dos solventes ideais. Após uma

análise minuciosa, foi possível identificar a condição ótima, caracterizada pelo uso de 0,9 equivalentes de **3a**, na ausência de base, e à temperatura ambiente (Tabela 1). Sob essas condições ideais, foi possível obter o produto desejado **4a** com um rendimento notável de 85%.



Esquema 1. Rota sintética geral.

Tabela 1. Otimização dos parâmetros de reação.<sup>a,b</sup>

#	(PhSe) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	CuI	Base <sup>c</sup>	Solv.	Rend.
1	0,6	10	-	DMSO	43
2	0,6	10	-	DMSO	38
3	0,6	10	-	DMSO	41
4	0,5	10	-	DMSO	54
5	0,4	10	-	DMSO	50
6	0,5	10	NaHCO <sub>3</sub> (1,5)	DMSO	70
7	0,7	10	-	DMSO	64
8	0,8	10	-	DMSO	72
9	0,9	10	-	DMSO	85
10	1,0	10	-	DMSO	81
11	0,9	10	NaHCO <sub>3</sub> (1,5)	DMSO	64
12	0,9	10	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1,5)	DMSO	85
13	0,9	10	Et <sub>3</sub> N (1,5)	DMSO	20
14	0,9	5	-	DMSO	75
15	0,9	15	-	DMSO	59
16	0,9	10	-	DCM	-
17	0,9	10	-	MeCN	traços
18	0,9	10	-	EtOH	-

19	0,9	10	-	DMF	traços
20	0,9	CuCl (10)	-	DMSO	traços
21	0,9	CuO (10)	-	DMSO	-
20	0,9	CuCl (10)	-	DMSO	43
21	0,9	CuO (10)	-	21	0,9
18	0,9	10	-	18	0,9
19	0,9	10	-	19	0,9

<sup>a</sup>As reações foram realizadas em temperatura ambiente, exceto para as entradas 2 e 3, com 50 °C e 80 °C, respectivamente; <sup>b</sup>Realizadas durante o período de 24h; <sup>c</sup>Foram utilizados equivalentes de quantidade desses reagentes.

Uma vez estabelecida, esta condição foi aplicada para verificar a viabilidade da metodologia para a síntese de uma série de novas selenonaftoquinonas (**4a-d**). Inicialmente, utilizou-se três diferentes disselenetos que resultaram em produtos com rendimentos moderados a ótimos, variando entre 58% e 85%, conforme ilustrado na Figura 1.

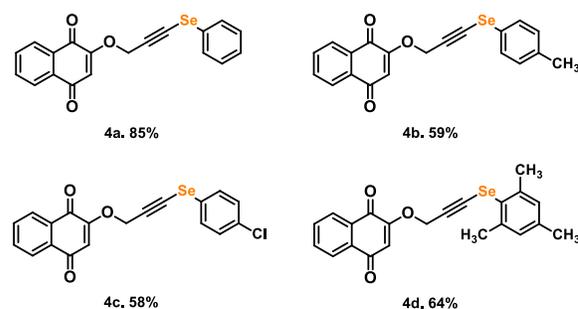


Figura 1. Variação de escopo de disselenetos de diorganoila.

## CONCLUSÕES

É possível concluir que a metodologia desenvolvida para a síntese de novas naftoquinonas funcionalizadas com selênio está sendo realizada de maneira satisfatória,

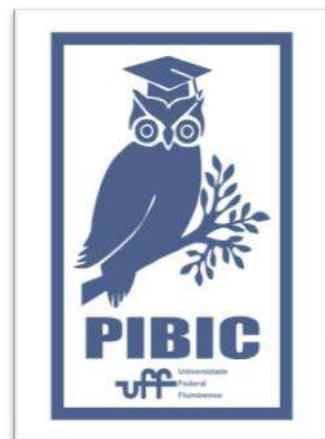
evidenciada pela obtenção bem-sucedida de quatro novos híbridos com rendimentos variando de moderados a ótimos. Com este progresso, pretende-se explorar ainda mais o escopo reacional, variando-se outros substituintes na porção do organosselênio e avaliar o potencial farmacológico desses compostos frente ao câncer.

## AGRADECIMENTOS

UFF, CAPES, CNPq.

## REFERÊNCIAS

- [1] World Health Organization. Global Health Observatory: The Data Repository; World Health Organization: Geneva, Switzerland, **2023**.
- [2] Taha, Rania H. *Inorg. Chem. Commun.*, **2022**, Volume 143
- [3] Shi, Yu-Min, *et al. J. of Heterocyclic Chem.*, **2023**.
- [4] De Castro, S.L. *et al. EUR J. of Med. Chem*, **2013**, 69, 678.
- [5] Abdelaziz, Amani A. S., *et al. J. of Mol. Structure*, **2023**, Volume 1275
- [6] Rosati, O. *Curr. Med. Chem.* **2023**, 30, 2355-2356.
- [7] Rocha, D. R *et al. Tetrahedron* **2014**, 70, 3266.
- [8] Reich, H. J. *et al. Organic Synthesis* **1979**, 59, 141.





## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

**Título do Projeto: Síntese de Híbridos Cumarina-1,3,4-Oxadiazol como Potenciais Agentes Anti-Alzheimer**

**Autores: Yuri P. V. Carvalho (IC), Fernanda Petzold Pauli (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 casos. Estudos recentes dizem que o número total de pessoas com demência aumente até atingir 82 milhões em 2030.<sup>1</sup>

#### *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. Até agora, a etiologia da DA não foi bem compreendida. Muitas hipóteses foram propostas para associar o início

da doença e seu desenvolvimento. 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  $\beta$ -amilóide, emaranhados e oxidativa estresse. 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, inibidores da agregação de placas A $\beta$ , além de inibidores de outras enzimas envolvidas.<sup>2,3</sup>

#### *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.<sup>4</sup>

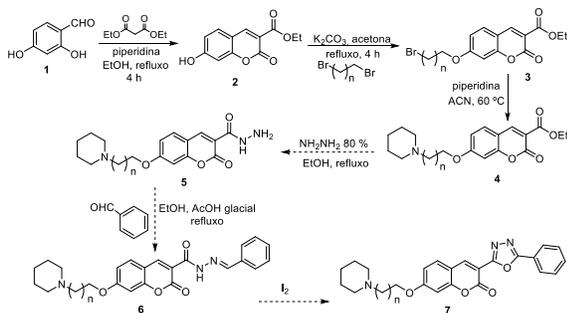
O fácil acesso sintético a um grande número de cumarinas faz desse arcabouço uma ferramenta estrutural acessível para a

preparação de compostos que podem ser empregados em estratégias multi-alvo.

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

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

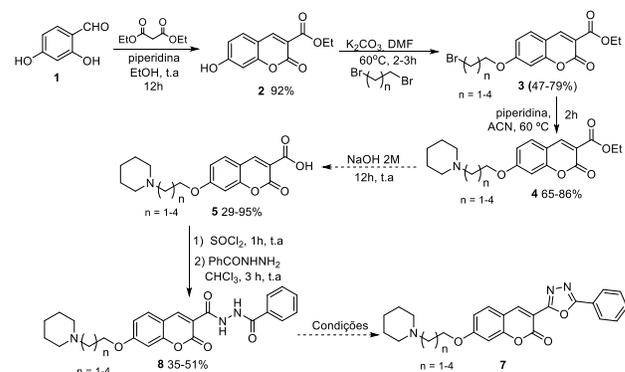
A rota sintética proposta para a síntese dos híbridos está representada no Esquema 1. Inicialmente, o 2,4-dihidroxi-benzaldeído (**1**) foi reagido com malonato de dietila em presença de piperidina, obtendo-se **2** (64%), que foi reagida com os dibromoalcanos correspondentes, fornecendo as cumarinas alquiladas **3** (17-20%). Estas por sua vez, foram submetidas a uma reação  $S_N2$  com piperidina, resultando nos intermediários **4** (20-25%), que foram reagidos com hidrazina 80% empregando diversas condições reacionais. Em nenhum dos casos a hidrazida **5** foi obtida. Desse modo, não foi possível continuar com a rota sintética.



**Esquema 1.** Tentativa de síntese dos híbridos **7**.

Propusemos uma nova rota (Esquema 2), onde as cumarinas **4** foram hidrolisadas e reagidas com cloreto de tionila. Após a formação do cloreto de ácido, a di-acilhidrazida foi inserida na reação e os derivados **5** foram formados (35-51%). A última etapa consistiu na tentativa de

ciclização, mas ainda não obtivemos êxito. Novos testes estão sendo realizados com o intuito de obter os híbridos almeçados.



**Esquema 2.** Rota sintética proposta para obter **7**.

## CONCLUSÕES

Até o momento foi possível obter 17 intermediários, sendo 16 inéditos, em bons rendimentos. Esforços estão sendo concentrados para otimizar as condições reacionais. Todas as substâncias sintetizadas neste trabalho foram caracterizadas por métodos físicos de análise (RMN, IV e HRMS). Pretende-se continuar a desenvolver a rota sintética proposta (Esquema 2) e ao se obter os híbridos **7**, enviá-los para avaliação biológica anti-Alzheimer.

## AGRADECIMENTOS

FAPERJ, CNPq e CAPES. À FIOCRUZ pelos HRMS.

1. World Health Organization (WHO). Dementia. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/dementia>>, acessado dia 01-04-21.
2. Tripathi, A.; Choubey, P. K.; Sharma, P.; Seth, A.; Saraf, P.; Shrivastava S. K. *Bioorg. Chem.* **2020**, *95*, 103506.

---

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.

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



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

**Título do Projeto: Quantificação do corante Azul Brillhante pela técnica de análise de imagens digitais em filmes sortivos de poliacrilato**

**Autores: Amanda de Souza Nicotte Silva (IC), Fernanda Neves Feiteira (PQ), Wagner Felipe Pacheco (PQ)**

**Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Química Analítica/Niterói, Campus Valonguinho/Laboratório Peter Sørensen de Química Analítica, nº 110 – InEAC/IQ.**

## **INTRODUÇÃO:**

Os hidrogéis são estruturas tridimensionais formadas pela reticulação química e física de polímeros. Sua característica distintiva é a notória habilidade de absorver uma expressiva quantidade de líquido do ambiente e a de retê-lo dentro de sua estrutura, sem que haja perda da sua estabilidade dimensional. Isso se deve à presença de ligações cruzadas, somada à sua natureza hidrofílica.<sup>1</sup>

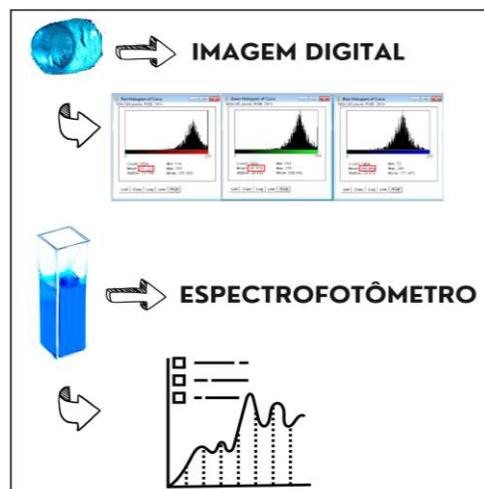
A análise digital de imagens é um processo no qual um software é empregado para converter informações visuais em valores numéricos que representam a intensidade de coloração em uma região específica da imagem. Essa abordagem utiliza sensores que permitem a aplicação de diversas configurações para monitorar e quantificar analitos em reações químicas colorimétricas. Isso é realizado ao registrar uma imagem por meio de dispositivos como câmeras digitais, scanners ou microscópios. A técnica de análise digital de imagens é amplamente adotada em pesquisas, devido à sua capacidade de fornecer resultados rápidos com equipamentos de baixo custo.<sup>2</sup>

Este estudo propõe a quantificação do corante sintético Azul Brillhante FCF por meio de

um hidrogel composto pelos monômeros cloreto de 2-trimetilamônioetilmetacrilato (METAC) e acrilamida (AM). A quantificação foi monitorada pela técnica de análise de imagens digitais, juntamente à espectrofotometria.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

O sinal utilizado para monitorar a concentração do corante foi a reflectância do hidrogel, e a aquisição da imagem foi obtida pelo scanner e processada pelo software *ImageJ*. No espectrofotômetro, foram obtidas as absorvâncias das soluções do corante após contato otimizado com o hidrogel (Figura 1).



**Figura 1:** Ilustração simplificada das técnicas empregadas para quantificação do corante.

Curvas analíticas foram elaboradas, e a otimização de parâmetros foi comparada em ambas as técnicas.

No que concerne aos estudos de pH, o que melhor favoreceu o processo de adsorção do corante foi em 4. A acidez moderada promoveu à protonação parcial entre grupos carregados negativamente no corante e os grupos catiônicos do monômero, e isso aumentou a capacidade de adsorção.

O efeito da força iônica na adsorção também foi avaliado. À medida que a concentração de íons aumenta, a competição entre eles e o corante com o hidrogel se torna mais intensa. Como resultado, houve interferência da força iônica na adsorção em concentrações acima de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

O inchamento de um hidrogel é um parâmetro relevante, pois está intrinsecamente relacionado à sua capacidade de absorver líquido. Sob essa lógica, o estudo do grau de inchamento demonstrou um aumento significativo no tamanho do hidrogel ao absorver água, e isso está diretamente vinculado à composição dos monômeros utilizados na síntese. Um dos monômeros é neutro (AM), enquanto o outro (METAC) contém um grupo quaternário de amônio, que confere uma carga positiva à estrutura. Nesse sentido, no momento que o hidrogel foi colocado em contato com a água, as moléculas dela foram atraídas pelos grupos hidrofílicos desse monômero. Com isso, foram formadas interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, que fizeram com que a água fosse incorporada à estrutura do hidrogel, o que causou o seu inchamento em aproximadamente 17 vezes à massa seca.

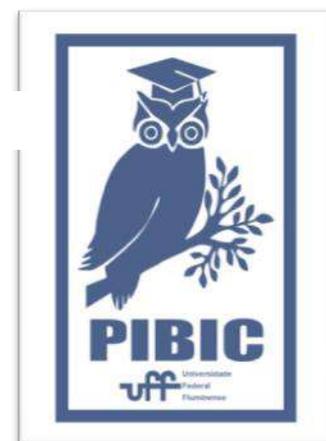
## CONCLUSÕES:

No presente projeto, deu-se destaque à desenvoltura e caracterização de um polímero adsorvente, a partir de reticulações químicas e físicas que resultaram em um hidrogel com propriedades personalizadas desejáveis, tais como a estabilidade estrutural e o comportamento responsivo à estímulos, como pH e força iônica. A partir dos experimentos realizados, observou-se que o hidrogel produzido foi capaz de adsorver de maneira eficaz o corante Azul Brilhante FCF. Dessarte, tornar-se-á viável prosseguir com os estudos a respeito desses polímeros em corantes, vide serem promissores para quantificação de corantes em diversas amostras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] SINGH, S.; DHYANI, A.; JUYAL, D. Hydrogel: preparation, characterization and applications. *The Pharma In. J.*, p. 25-32, 2017.
- [2] FEITEIRA, F. N.; BARREIROS, J. V. P.; PACHECO, W. F. Uso de um scanner de mesa e espuma de poliuretano para quantificação de ferro total em cápsulas de suplementos alimentares. *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-8, 200, 2020. DOI: 10.21577/0100-4042.20170657

## AGRADECIMENTOS:





**Ciências Exatas e da Terra**

**Simulação de um computador quântico usando GPU**

**Aluno: Raian Pierre Cardoso Machado**

**Orientador: Luis Antonio Brasil Kowada**

**Instituto de Computação**

## **INTRODUÇÃO:**

Os pioneiros da Ciência da Computação desenvolveram modelos matemáticos de computação. Nesse contexto, posteriormente, 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.

O algoritmo de Shor foi feito em 1994 e publicado em 1997, basicamente ele resolve dois problemas que era antes soluções exponenciais, hoje com esses métodos são soluções polinomiais. Ele divide em fatoração de números inteiros e logaritmos discretos. O algoritmo de fatoração uma parte pode ser executada por um computador clássico, menos quando

for calcular a ordem. Para fatorar um número  $N$ , o algoritmo escolhe um número aleatório  $x$  e calcula a ordem  $r$  deste número módulo  $N$ . Ou seja, encontra o menor valor positivo tal que  $x^r \bmod N \equiv 1$ . Para calcular a ordem de  $x$ , cria-se um estado num computador quântico com as potências de  $x$  módulo  $N$  em superposição. Em seguida é calculada a Transformada de Fourier Inversa, para então deduzir o valor.

O objetivo deste trabalho é tentar simular o algoritmo de Shor usando paralelismo clássico, obter resultados e poder tirar conclusões sobre o estudo e a tentativa de poder aumentar o número de bits para a simulação e fatorar um  $N$  maior.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Temos um simulador para o algoritmo de Shor usando a linguagem Python.

Tentamos adaptar o programa em Python para executar parte do procedimento usando GPU. A ideia

seria paralelizar a manipulação de vetores e matrizes, de forma que estas operações sejam feitas na GPU, para ter maior eficácia no tempo de resposta para as somas, multiplicações e atribuições. Porém, a biblioteca CuPy é muito recente, não tem muito material sobre. Após algumas tentativas frustradas do uso desta biblioteca, decidimos traduzir nosso programa para a linguagem C e paralelizar com CUDA, já que há mais material de apoio. Nessas férias de verão traduzimos todo o algoritmo que simulamos para linguagem C e paralelizamos todas as funções que julgamos como paralisável de maneira eficiente em CUDA. Antes de ter concluído essa tradução, esperávamos ter maior vantagem no quesito tempo de execução, já que Python é uma linguagem interpretada, demorando um pouco mais para executar. Diferente de C que antes de executar ele compila criando o arquivo executável. Quando paralelizado esperamos ter maiores ganhos em tempo de execução, aumento do número de bits e "qbits".

Para entender melhor nosso problema fizemos 10 rodadas de teste.

A cada rodada mudava-se o número de bits, entre 20 e 24, e mantinha o número de "qbits" que é 3.

A cada duas rodadas mudava-se o valor de N.

Primeira e Segunda Rodada: N sendo 899, tendo 20 bits e 24 bits

Terceira e Quarta Rodada: N sendo 7.387, tendo 20 bits e 24 bits

Quinta e Sexta Rodada: N sendo 1.451, tendo 20 bits e 24 bits

Sétima e Oitava Rodada: N sendo 2419, tendo 20 bits e 24 bits

Nona e Décima Rodada: N sendo 943, tendo 20 bits e 24

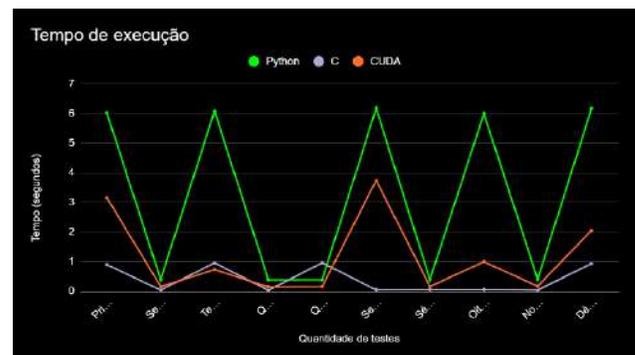


Imagem 1: Gráfico de tempo de execução

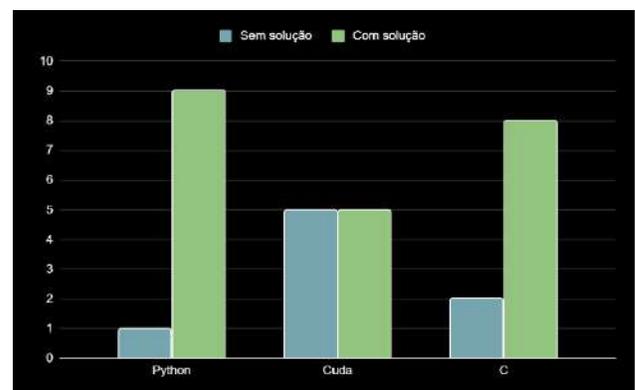


Imagem 2: Gráfico de soluções

Em Python, como se pode perceber quando aumentava o número de bits aumentava o tempo de execução.

Em CUDA teve 50% de êxito para encontrar os fatores de  $N$ . Python teve apenas um erro mesmo que ele demorasse para executar aumentando o número de bits, em C foi muito baixo também a falta de não ter solução.

## CONCLUSÕES:

No processo de análise dos resultados e comparação entre as abordagens em CUDA, Python e C, surgiram questões importantes. Inicialmente, esperava-se que CUDA, devido à sua capacidade de paralelização e o uso frequente de vetores e matrizes no código, resultasse em um desempenho mais rápido. No entanto, houve uma oscilação considerável na eficiência, o que gerou dúvidas. Além disso, o fato de que o compilador CUDA também pode compilar em C levantou questões sobre a similaridade entre os códigos. Surpreendentemente, C demonstrou maior eficiência em termos de tempo, apesar das semelhanças nos algoritmos. A oscilação no desempenho, especialmente em Python ao aumentar o número de bits, foi notável. Em testes com 28 bits, o programa Python não conseguiu encontrar uma solução e precisou ser interrompido, prejudicando as operações do sistema operacional

que dependiam da CPU. Em termos de soluções bem-sucedidas, CUDA obteve 50% de êxito, Python 90%, e C 80%. As questões de falta de solução em CUDA e C podem estar relacionadas à gestão de memória ou a diferenças nos comandos entre as linguagens. Isso levanta a necessidade de investigar e depurar essas áreas para melhorar a eficácia das execuções futuras. Em resumo, a análise dos resultados destacou a complexidade da paralelização e otimização de algoritmos, bem como a importância de considerar os recursos do sistema e as peculiaridades das linguagens de programação ao projetar soluções computacionais.

## AGRADECIMENTOS:

Expresso aqui meus agradecimentos ao meu professor Luis Antonio Brasil Kowada, pelas orientações e puxões de orelha. Ao meu Pai, Everton José Cardoso Machado e ao meu Tio, Helio Coelho da Silva, sem vocês eu não estaria em uma universidade pública podendo ter todo esse aprendizado que tenho desde que ingressei.

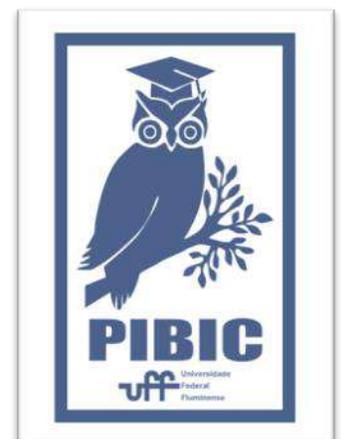


Imagem 3: Imagem PIBIC



Ciências Exatas e da Terra

Síntese de novos fluoróforos boranil para aplicação como fotossensibilizador na inativação fotodinâmica

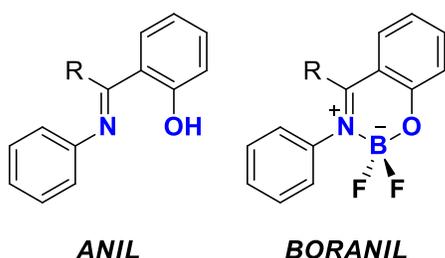
Evandro Varela de Sousa Faustino (IC), Paula Romanhi dos Santos (PG), Leandro F. Pedrosa (PQ).

Departamento de Química / ICEx - PUVR / Laboratório ATHERTON

## INTRODUÇÃO:

Na última década, devido ao advento de novas tecnologias biomédicas e em optoeletrônica, observou-se um aumento no interesse desses compostos para diversas aplicações, tais como lasers sintonizáveis, marcadores fluorescentes para biomoléculas e geração de imagem celular, agentes fotossensibilizantes, dispositivos emissores de luz, sensores químicos e células solares.<sup>1</sup>

Os compostos do tipo BORANIL (**Figura 1**) possuem uma rigidez estrutural maior comparada ao ANIL correspondente devido ao anel de seis membros formado pelo BF<sub>2</sub> que modifica a estrutura geométrica do composto, resultando em uma fluorescência mais intensa.<sup>2</sup>



**Figura 1.** Estrutura ANIL e BORANIL correspondente.

Fluoróforos do tipo BORANIL apresentam absorção e emissão  $\lambda_{\text{max}}$  entre 355-435 nm e coeficientes de absorção molar na região de 21.000 a 130.100 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, sendo promissores no campo da biomarcação, na bioconjugação de proteínas como a albumina de soro bovino em

meio biológico<sup>3</sup>, identificação de cisteína<sup>4</sup>, sonda fluorescente para detecção de espécies reativas de oxigênio (ERO) e espécies reativas de nitrogênio (ERN).<sup>5</sup>

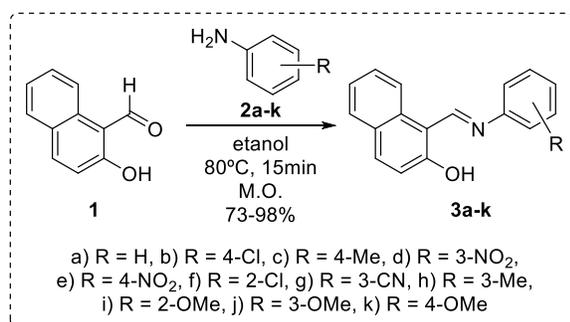
Diante dessa perspectiva, diversas sondas fluorescentes têm sido relatadas na literatura para essa aplicação, onde surge o uso de fluoróforos BORANIL para desempenhar essa função.

A inativação fotodinâmica de microrganismos surgiu como uma estratégia promissora para matar e erradicar patógenos.<sup>6</sup> A inativação fotodinâmica requer a combinação de luz na presença de um fotossensibilizador ativo que, combinado com oxigênio molecular induz a produção de espécies reativas de oxigênio (ERO) citotóxicas através de um fotomecanismo do tipo I ou do tipo II.<sup>7</sup> O mecanismo de morte celular envolvido na inativação fotodinâmica pode incluir necrose, apoptose e dano ao DNA.

Diante desta problemática, o interesse destacado no projeto visa obter novos fluoróforos da família BORANIL para serem estudados como fotossensibilizadores na inativação fotodinâmica. Posteriormente, podem ser estudados como marcadores fluorescentes, sensores químicos e sensores biológicos para detecção de espécies reativas de oxigênio.

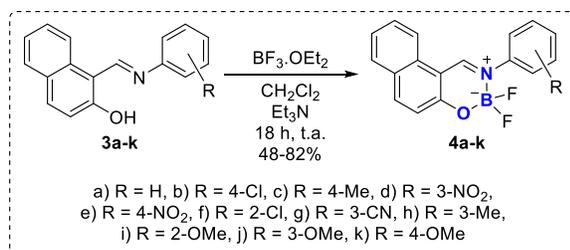
## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para o início do trabalho foi necessário à obtenção do intermediário ANIL (**3a-k**) a partir da reação de condensação do 2-hidroxi-1-naftaldeído (**1**) com aminas aromáticas substituídas (**2a-k**) na presença de etanol por 15 minutos a 80 °C assistida por micro-ondas em tudo selado (**Figura 2**). Após o término da reação os produtos foram purificados por recristalização em etanol a quente com rendimento de 73-98%.



**Figura 2.** Síntese do intermediário ANIL (**3a-k**).

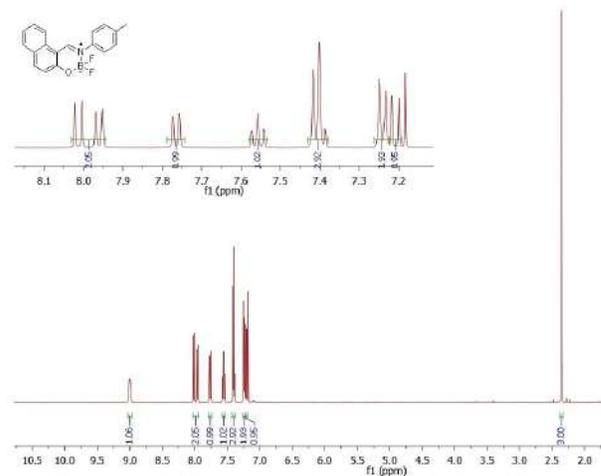
De posse do intermediário ANIL, realizou-se a complexação com boro trifluor eterato em presença de trietilamina por 18 h a temperatura ambiente para obtenção dos compostos BORANIL (**4a-e**).



**Figura 3.** Síntese para obtenção do BORANIL (**4a-k**).

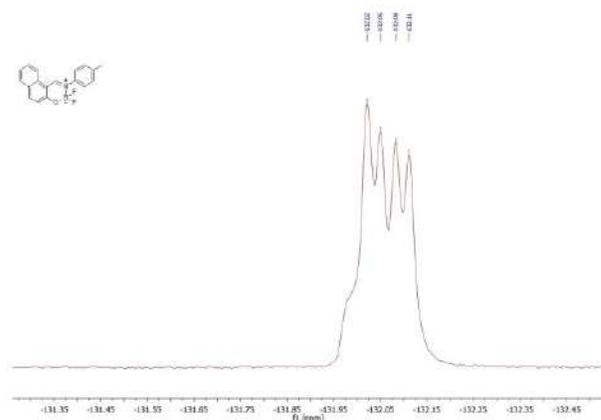
Os compostos sintetizados (**4a-k**) foram devidamente purificados por cromatografia em coluna utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e obtidos com

rendimentos de 48-82%. Os produtos tiveram suas estruturas confirmadas por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{19}\text{F}$ . A **Figura 4** mostra o Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto BORANIL (**4c**) onde observa-se um *simpleto* em 2,36ppm dos hidrogênios metílicos e um *simpleto* em 9.00 ppm do hidrogênio imínico.



**Figura 4:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto BORANIL (**4c**).

A **Figura 5** mostra o Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  do composto **4c** que comprova que o produto foi obtido devido a presença do sinal do flúor no espectro, tendo em vista que o intermediário imínico não apresenta o elemento.



**Figura 5:** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (470MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto BORANIL (**4c**).

## CONCLUSÕES:

Até o momento, o presente trabalho levou à obtenção de 11 substâncias, sendo 10 delas inéditas na literatura. Todas as substâncias foram devidamente purificadas por cromatografia em coluna, tiveram rendimento variado entre 48-95% e suas estruturas confirmadas por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{19}\text{F}$ . Os compostos com os substituintes 2- $\text{CF}_3$ , 3- $\text{Cl}$ , 2- $\text{Me}$  e 2- $\text{NO}_2$  foram sintetizados, porém ainda necessitam de purificação e caracterização de suas estruturas. Observou-se que os compostos *para* substituídos tiveram maiores rendimentos, independente do efeito do substituinte. Os substituintes retiradores de elétrons tiveram maior rendimento quando comparados aos substituintes doadores de elétrons na posição *meta*. Independente do efeito do substituinte na posição *orto*, observou-se uma maior dificuldade para obtenção dos compostos desejados.

O estudo das propriedades fotofísicas dos compostos sintetizados estão em andamento.

Todas as substâncias obtidas serão enviadas para estudos de fluorimetria e avaliação na aplicação como fotossensibilizador na inativação fotodinâmica, interação com biomoléculas tais como DNA e albuminas e na aplicação como células solares sensibilizadas por corante.

## Agradecimentos:

CAPES, CNPq, FAPERJ e UFF.

<sup>1</sup> (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.

<sup>2</sup> Agren, S.; Chaabene, M.; Allouche, A.; Chaâbane, R. B.; Lahcinie, M.; Hassen, M.; Baouab, V; *Appl Organomet Chem.* **2020**; e5764

<sup>3</sup> Frath, D; Benelhadj, K.; Maxime Munch, M.; Julien Massue, J.; Ulrich, G.; *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9658-9668

<sup>4</sup> Zhu, D; Yan, X; Ren, A.; Cai, W.; Duan, Z.; Luo, Y.; *Anal. Methods*, **2019**,

<sup>5</sup> Shanmugapriya, J.; Rajaguru, K.; Sivaraman, G.; Muthusubramanian, S.; Bhuvanesh, N.; *RSC Adv.* , **2016**, *6*, 85838

<sup>6</sup> Wiehe, A., O'Brien, J. M., Senge, M. O., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2019**, *18*, 2565-2612.

<sup>7</sup> Yang, B.; Chen, Y.; Shi, J., *Nanomedicine. Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4881-4985.



**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 MICROONDAS)**

**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 metodologia de diluição de aerossol (AD) pode ser empregada em análises de amostras com elevado teor de sólidos dissolvidos (%TDS). A associação de AD à técnica de Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (AD-MIP OES) permite a quantificação de elementos presentes em amostras mais complexas simplificando o tratamento prévio da amostra.<sup>1</sup>

A técnica MIP OES utiliza o gás de nitrogênio como fonte de energia para garantir estabilidade e robustez ao plasma. A adição do gás de diluição minimiza as interferências de matrizes no plasma permitindo a obtenção de concentrações acima do limite de quantificação, sem saturar o detector.<sup>2</sup> Essa metodologia facilita o preparo das amostras, minimizando as incertezas associadas ao método e aumentando a vida útil de componentes, como tocha.

O coco, *Cocos nucifera L.*, é um fruto obtido do coqueiro e é utilizado como matéria prima na produção de óleo, leite, e da sua parte líquida têm-se a água de coco, bebida de elevado teor nutricional devido a uma composição variada de

vitaminas, aminoácidos, antioxidantes e capaz de prevenir a desidratação.<sup>3,4</sup> Assim, devido ao grande consumo, torna-se interessante analisar a composição da água de coco.

O objetivo desse projeto é avaliar os teores de metais majoritários e minoritários presentes em amostras de água de coco industrializada utilizando AD associada à técnica de MIP OES.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

O estudo a respeito da água de coco foi baseado na determinação das concentrações dos principais constituintes da amostra, sendo eles compostos por analitos majoritários, potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca) e magnésio, e minoritários, fósforo (P), zinco (Zn), ferro (Fe) e mangânes.

Assim, devido as diferentes faixas de teores para tais elementos, os analitos em menor frequência foram lidos utilizando gás de nebulização (GN) na vazão 1,0 L/min enquanto a diluição de aerossol foi aplicada para os macro constituintes, na proporção GN 0,3: GD 0,7. Na tabela 1 é possível observar o comprimento de onda ( $\lambda$ ) para cada elemento

juntamente com a curva linear obtida. A aplicação de AD permitiu a obtenção de sinais para concentrações mais elevadas sem comprometer a linearidade da técnica, isso pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação próximos a unidade.

Tabela 1. Condições adotadas para cada analito e os sinais obtidos a partir da leitura destes.

Ion	$\lambda$ (nm)	Curva analítica	R2I
K	769,897	$13583 \cdot C + 139$	0,9994
Na	589,592	$134267 \cdot C + 62$	0,9999
Ca	393,366	$126127 \cdot C + 2327$	0,9903
Mg	285,213	$91782 \cdot C + 674$	0,9967
P	213,618	$347 \cdot C - 28$	0,9999
Mn	403,076	$55357 \cdot C + 49$	0,9999
Zn	213,857	$20467 \cdot C + 74$	0,9994
Fe	371,993	$13560 \cdot C + 101$	1,0000

No referido estudo foram analisadas diversas amostras de água de coco industrializada de diferentes localizadas. Além disso, elas variavam também em relação ao tipo podendo ser definidas como “Reconstituída”, “Saborizada”, “Integral”, “Sintética”, “Padronizada” e “Néctar de coco”. No que diz respeito a essa classificação e os teores obtidos tanto analisando o rótulo como os dados encontrados é possível observar similaridades. Na imagem 1 têm-se as concentrações obtidas para o elemento K, enquanto a imagem 2 contém os teores para Na. Para ambos foram aplicadas AD e é possível observar uma relação inversa entre esses elementos, sendo que, nas amostras com maior teor de K, normalmente vem acompanhada de menores concentrações de Na e vice-versa.

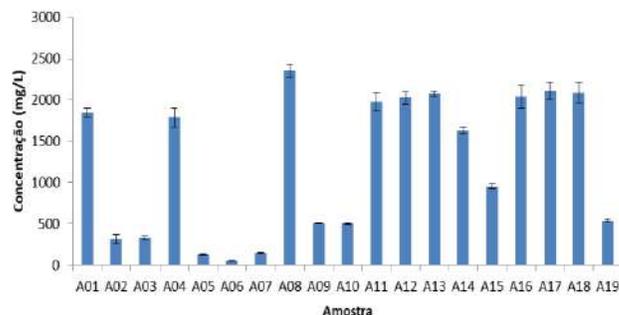


Figura 1. Concentração de potássio nas amostras de água de coco industrializada.

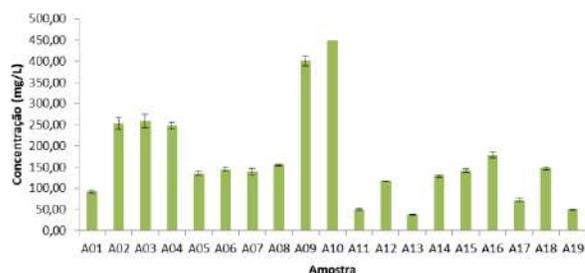


Figura 2. Concentração de sódio nas amostras de água de coco industrializada

## CONCLUSÕES:

A aplicação da diluição de aerossol foi capaz de determinar concentrações mais elevadas sem saturar o detector, permitindo a leituras da matriz de água de coco industrializada. Assim, a partir do método empregado obtiveram-se os teores dos constituintes majoritários e minoritários de maneira otimizada, sendo possível definir os teores desses analitos na leitura da mesma amostra tornando o procedimento mais simples e rápido. Assim, a metodologia AD- MIP OES facilitou o pré tratamento da soluções, dispensando etapas de sucessivas diluições e mantendo a linearidade da técnica.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

1. Rocha, A.A; et al.; *Analytica Chimica Acta*, 1140 41-49, **2020**.
2. Duyck, C., et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2022**, 37, 474-496.
3. Appaiah P.; et al.; *J Food Sci Technol*. 2015, 52(8), 5196.
4. Sucupira N. R. et al.; *Food Chem*. **2017**, 216, 217.

## **AGRADECIMENTOS:**

Ao NAB, pelo apoio logístico e ao CNPQ pela bolsa.



**Grande área do conhecimento:** Ciências Exatas e da Terra Área - Física.

**Título do Projeto:** Caoticidade na Dinâmica da Informação Quântica

**Autores:** Vitória Freitas de Souza / Prof. Fernando Iemini

**Departamento/Unidade/Laboratório:** Instituto de Física, UFF

## INTRODUÇÃO:

Este trabalho teve como objetivo utilizar a descrição clássica do caos através da análise dos dados de uma simulação computacional de um sistema puramente clássico, o pêndulo forçado e amortecido, sistema que apesar de ser regido pelo que é conhecido como mecânica clássica, apresenta comportamento não-linear e caos, e a formalização da mecânica quântica para tentar entender o surgimento de caos e consequentemente o desenvolvimento de dinâmicas caóticas em sistemas quânticos.

O interesse pela predição relativa ao comportamento dos sistemas na natureza é um dos grandes, se não o principal, motivadores no que tange a física clássica. Em meados dos anos 70, o físico e matemático estadunidense Mitchell Jay Feigenbaum dedicava seus estudos às predições relacionadas à meteorologia. Acontece que o sistema que descreve o clima na terra é um pouco mais complexo do que ele esperava, Feigenbaum utilizava um computador que traduzia as predições em números relacionados às condições iniciais, o que trouxe a sua mente a ideia de dependência, por parte desses sistemas, nas condições iniciais.

Até esse ponto, esperava-se que pequenas divergências em torno do ponto inicial gerariam comportamentos semelhantes àquele dado com as condições originais, mas o observado experimentalmente implica o contrário, mesmo pequenas mudanças no ponto de partida de um sistema deste tipo pode causar uma mudança brutal em seu comportamento a longo prazo. Com base nesta observação, começaram as pesquisas sobre a física do caos.

Tal como o clima da Terra, alguns sistemas considerados “simples” podem apresentar um comportamento complexo nas condições certas. O sistema escolhido até agora para ilustrar o problema do comportamento caótico completamente clássico foi o pêndulo forçado e amortecido.

Seguindo o livro Classical Mechanics de John R. Taylor, a abordagem utilizada centra-se na observação dos resultados computacionais de uma simulação Matlab do sistema em questão. Ao alterar os valores associados às forças externas periódicas e ao amortecimento nas equações que regem o problema, foi possível observar o surgimento do caos mesmo em sistemas tão simples como os pêndulos.

Com o objetivo de compreender e explicar a física do caos no regime quântico, consideraremos um modelo simples no qual existe a mecânica caótica, juntamente com uma visão teórica das ideias básicas da mecânica quântica.

Depois que o problema caótico foi explicado e observado, foi necessário explicar formalmente os conceitos básicos para a compreensão do problema do ponto de vista da mecânica quântica. Começando com uma visão matemática da álgebra linear e uma apresentação teórica dos postulados subjacentes a essa ideia, você terá todos os ingredientes necessários para tentar compreender algo chamado caos quântico.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Após uma sequência de simulações computacionais com diferentes condições iniciais e parâmetros para o sistema alvo de estudo, o pêndulo forçado e amortecido, obtivemos que um erro tão minúsculo quanto  $10^{-4}$  radianos nas condições iniciais teria se ampliado em 16 ciclos para um erro de aproximadamente 3,5 radianos, ou seja, um pouco mais que  $\pi$  radianos. Isso implica que uma incerteza inicial de  $\pm 10^{-4}$  radianos nas condições iniciais se transformaria em uma incerteza de  $\pm \pi$ , e qualquer incerteza em  $\theta$ , que representa o ângulo do pêndulo, indicaria que não possuímos qualquer conhecimento significativo sobre a localização atual do pêndulo. Mesmo que o crescimento possa se tornar mais uniforme à medida que o sistema

evolui no tempo, o fato de que o crescimento é exponencial significa que uma pequena incerteza nas condições iniciais se expandirá rapidamente para se tornar uma incerteza substancial na previsão do movimento. E é justamente por essa razão que afirmamos que o caos demonstra o que é conhecido como **extrema sensibilidade às condições iniciais**, e essa sensibilidade é o que pode tornar praticamente inviável a realização de previsões confiáveis em sistemas caóticos.

## CONCLUSÕES:

Neste trabalho estudamos dinâmica não linear em um sistema constituído por um pêndulo físico. Sua dinâmica é determinada pela competição de vários fatores, como gravidade, amortecimento e forças externas adicionais que atuam sobre o objeto. Quando examinamos os efeitos desses diferentes agentes, descobrimos que a cinética pode diferir tanto qualitativa quanto quantitativamente, dependendo de qual fator predomina. Vimos de tudo, desde dinâmicas oscilatórias persistentes apenas na presença da gravidade até dinâmicas que tendem a se equilibrar exponencialmente rapidamente na presença de amortecimento. Além dos efeitos da gravidade e do amortecimento, também foram observados casos em que o sistema apresenta fortes forças senoidais externas, cujos efeitos podem levar ao aparecimento de dinâmicas caóticas.

A partir da construção de uma base sólida no que tange a física clássica do caos e observações baseadas em simulações

computacionais, demonstramos uma das propriedades mais marcantes dos sistemas que exibem comportamento caótico: a sua sensibilidade às condições iniciais. Isto dá origem à ideia de encontrar semelhanças em sistemas quânticos que nos ajudem a compreender o comportamento caótico de uma perspectiva particular.



Ciências Exatas e da Terra

## COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO LIGANTES QUIRAIS DE 1,3-OXAZOLIDINAS: SÍNTESE E ESTUDO DE PROPRIEDADES

Francielle Xavier dos Santos (IC) e Guilherme Pereira Guedes (PQ)

Departamento de Química Inorgânica/Instituto de Química/Laboratório de Materiais Moleculares Multifuncionais

### INTRODUÇÃO

A combinação de ligantes orgânicos e íons de metais de transição pode levar à obtenção de materiais multifuncionais, visto que os cátions metálicos podem agregar outras propriedades ao sistema, tais como ópticas e/ou magnéticas.<sup>1</sup>

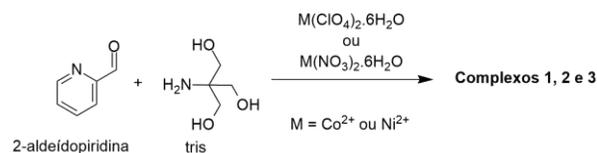
As oxazolidinas são uma classe de compostos orgânicos heterocíclicos de cinco membros que contém um átomo de oxigênio e um de nitrogênio nas posições 1 e 3, cujos derivados podem ser explorados na química de coordenação devido à presença de dois heteroátomos doadores de densidade eletrônica.<sup>2</sup> Além disso, complexos de cobalto(II) são frequentemente reportados na literatura devido suas propriedades magnéticas, especialmente como *Single-Molecule Magnets* (SMMs).<sup>3</sup>

O Laboratório de Materiais Moleculares Multifuncionais do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense desenvolve trabalhos visando a obtenção de sistemas moleculares multifuncionais, ou seja, aqueles que podem apresentar mais de uma propriedade de interesse. Portanto, esse trabalho tem como objetivo a obtenção de compostos de coordenação mono- e

polinucleares contendo íons de metais de transição do bloco d com diferentes ligantes derivados de oxazolidina para a avaliação de suas propriedades ópticas e magnéticas.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

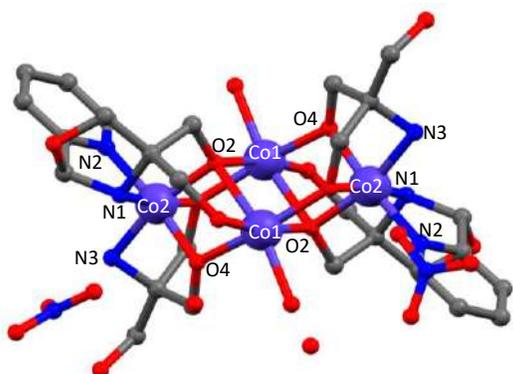
Inicialmente foi preparada uma solução em etanol contendo um equivalente de 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (Tris) e de 2-aldeído-piridina, aplicando-se uma metodologia de síntese one-pot.<sup>4</sup> Essa mistura foi aquecida à 50 °C durante uma hora e, então, foi adicionado o nitrato de cobalto(II) na mesma proporção. A adição do sal metálico *in situ* foi uma boa estratégia para a síntese dos complexos **1**, **2** e **3**, visto que o ligante derivado de oxazolidina foi obtido sem a necessidade de realizar o isolamento do ligante.



**Figura 1.** Esquema sintético para a obtenção dos complexos **1**, **2** e **3**.

Os complexos foram caracterizados por difração de raio X por monocristal e por espectroscopia

de absorção na região do infravermelho. O complexo **1** cristalizou no sistema cristalino triclinico e grupo espacial  $P\bar{1}$  e observou-se que sua estrutura cristalina trata-se de um sistema tetranuclear catiônico com fórmula molecular  $[\text{Co}_4(\text{L})_2(\text{tris})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ , onde o ligante L é o (2-(piridin-2-il)oxazolidina-4,4-diil)dimetanol (**Figura 2**).



**Figura 2.** Representação da estrutura do complexo **1**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza de visualização.

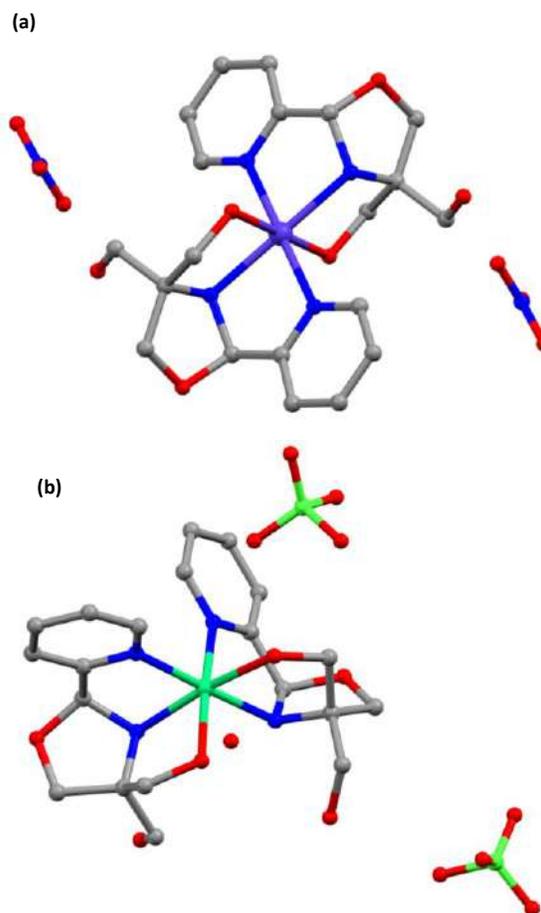
A partir da análise dos comprimentos de ligação, é possível notar que se obteve um complexo de valência mista, contendo dois íons de carga +2 e outros dois de carga +3. As ligações Co1–O2 e Co2–O2 apresentam 2,186(2) e 1,906(2) Å, respectivamente. Os íons cobalto (Co1) de carga +2 são aqueles que possuem comprimento de ligação maior, enquanto o de carga +3 (Co2) possuem comprimento de ligação menor (**Tabela 1**).<sup>5</sup>

Os complexos **2** e **3** cristalizaram no sistema cristalino triclinico e grupo espacial  $P\bar{1}$ . Além disso, observou-se que as estruturas cristalina dos respectivos complexos tratam-se de sistemas mononucleares catiônicos, com

fórmula molecular  $[\text{Co}(\text{L}1)_2](\text{NO}_3)_2$  (**Figura 3a**) e  $[\text{Ni}(\text{L}1)_2](\text{ClO}_4)_2$  (**Figura 3b**).

**Tabela 1.** Comprimentos de ligação selecionados obtidos por meio de difração de raio X por monocristal para o complexo **1**.

Ligação	Comprimento
Co1–O2	2,186(2)
Co1–O4	2,022(2)
Co2–O2	1,906(2)
Co2–O4	1,882(2)
Co2–N1	1,954(2)
Co2–N2	1,946(2)
Co2–N3	1,933(3)



**Figura 3.** (a) Representação da estrutura do complexo **2**. (b) Representação da estrutura do complexo **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza de visualização.

A análise das estruturas obtidas mostrou que os centros metálicos são hexacoordenados. Tanto o íon cobalto quanto o íon níquel são coordenados pelos átomos de nitrogênio das porções piridina e das porções oxazolidina. Além disso, ambos os centros metálicos também são coordenados por dois átomos de oxigênio das porções álcool do ligante.

A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho evidenciou a formação do ligante derivado de oxazolidina, por meio de uma banda referente à deformação axial da ligação N–H de aminas secundárias, em torno de  $3240\text{ cm}^{-1}$  para todos os compostos formados. Além disso, próximo a  $1180\text{ cm}^{-1}$ , há uma banda referente à vibração das ligações C–O de éteres, podendo também ser atribuída à oxazolidina.

## CONCLUSÕES

A metodologia de síntese utilizada levou à formação de compostos inéditos. Todos os complexos tiveram suas estruturas determinadas por DRX de monocristal e foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, sendo possível observar as bandas características dos ligantes.

## AGRADECIMENTOS



LAME

<sup>1</sup> Guedes, G. P.; Soriano, S.; Comerlato, N.; Spezialli, N. L.; Lathi, P. M.; Novak, M. A.; Vaz, M. G. F. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 5462, 2012.

<sup>2</sup> Liang, L.; Li, W.; Sun, Y.; Li1, M.; Xu, X.; Wu, T.; Xie, S., **J. Clust. Sci.** 29, 151, 2018.

<sup>3</sup> E.-C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M.

Ledezma-Gairaud, G. Christou. **Inorg. Chem.**, 59, 4, 2328, 2020.

<sup>4</sup> AREAS, E. S., et al., **Inorganica Chimica Acta**, 5, 120664, 2022.

<sup>5</sup> WEN, X., et al., **Journal Of Structural Chemistry**, 63, 2, 165-175, 2022.



**Ciências Exatas e da Terra**

**PCDs Geotécnicas: caracterização das condições de entorno e operação nos eventos extremos de chuva em Angra dos Reis/RJ**

**Daniel Mendes de Souza; Anderson Mululo Sato; Paulo Jorge Vaitsman Leal; Márcio Roberto Magalhães de Andrade**

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

## **INTRODUÇÃO:**

Os desastres são definidos como uma grave perturbação do funcionamento de uma comunidade ou sociedade, causando perdas humanas, materiais, econômicas ou ambientais, que excedem a capacidade da comunidade ou sociedade de lidar com os seus próprios recursos (UNISDR, 2015). Segundo Freitas et al. (2014), os movimentos de massa apresentam a maior letalidade.

Visando evitar e/ou minorar estas perdas, a gestão de risco a deslizamentos no município de Angra dos Reis, estado do Rio de Janeiro, atualmente é pautada na implementação de sistema de alerta e alarme (SEDECT/AR, 2015). Para o funcionamento deste sistema é necessária uma ampla rede de pluviômetros instalados pelo CEMADEN (Centro Nacional de Monitoramento e Alerta de Desastres Naturais) totalizando 32 estações de medição de chuva.

De maneira complementar, visando ampliar a compreensão científica sobre a dinâmica da água no solo e sua interação com os deslizamentos, a partir de 2021 o CEMADEN, em parceria com a Defesa Civil municipal e o

IEAR/UFF, instalou PCDs (Plataformas de Coleta de Dados) Geotécnicas nos morros da região central do município.

Objetiva-se neste trabalho ampliar o conhecimento científico sobre a relação das chuvas com a umidade no solo e sua interação geo-hidroecológica para a prevenção de desastres associados a deslizamentos. Como objetivos específicos buscou-se caracterizar geo-hidroecologicamente os locais onde as PCDs Geotécnicas foram instaladas e analisar a operação das PCDs Geotécnicas nos eventos extremos de chuva.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

### **➤ Caracterização das PCDs**

Em Angra dos Reis/RJ existem 6 (seis) PCDs Geotécnicas instaladas (Figura 1). Constata-se que as PCDs foram posicionadas em uma área mais central do Município de Angra dos Reis com relevo bastante acidentado pelo fato de estar na cadeia montanhosa da Serra do Mar. Observa-se que as declividades são acima de

14º grau. A maioria das PCDs estão em locais próximos a fragmentos de floresta (Figura 2).

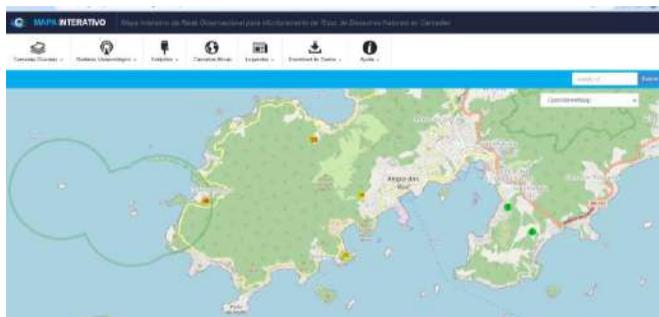


Figura 1: Localização das PCDs Geotécnicas em Angra dos Reis.

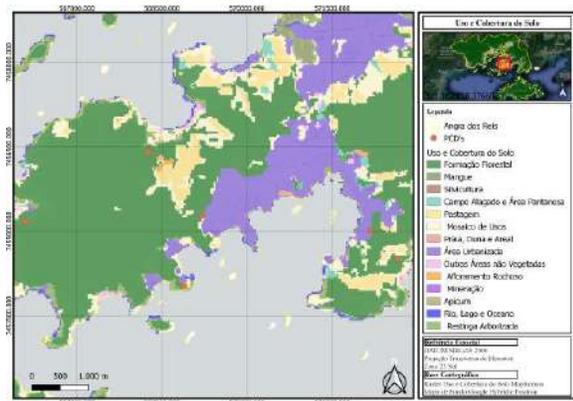


Figura 2 – Uso e cobertura do solo na área de estudo. Fonte: Mapbiomas, 2022.

Os dados de radiação foram criados calculando as variações direta (Figura 3). Claramente é observado que os dados sofrem alterações com o passar dos meses, tendo suas causas oriundas de múltiplos fatores. A radiação direta é mais alta nos meses de outubro a março e menor de abril a setembro. As PCDs Fazenda Tanguá e UFF Retiro são as que apresentam maior incidência de radiação direta anual (> 2.200 KWh/m<sup>2</sup>), por estarem voltadas para a face Norte, enquanto as estações Colégio Naval e Morro da Carioca apresentam as menores

incidências diretas anuais (< 1903 KWh/m<sup>2</sup>). Chama a atenção nesta relação de radiação direta, a variação dos resultados entre as unidades, sendo nos meses de verão a variação é menor enquanto nos meses de inverno a variação se eleva de maneira considerável.

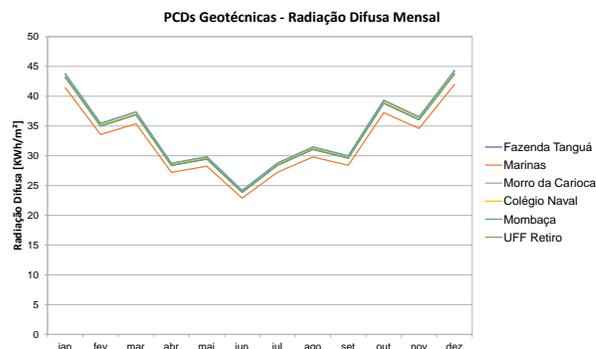


Figura 3 – Radiação solar direta nas PCDs Geotécnicas. Fonte: O autor, 2023.

### ➤ Eventos extremos de chuva

No evento em 20 de março houve visível variação de aumento de umidade nos sensores da PCD Morro da Carioca já nos primeiros dez minutos, que se mantiveram até o acumulado de 96 horas (figura 4). Esses medidores já vinham de uma oscilação de chuva anterior a esse evento mais expressivo, principalmente o de 0,5 metro, com grande variação, porém, com a chuva do evento em questão, as respostas tiveram um salto considerável.

Entende-se que os sensores responderam de forma linear em relação a variação, tendo as respostas dos comportamentos de umidade em ordem decrescente da seguinte forma: 2,0 metros de 29,5% para 42,5%; 2,5 metros de 28% para 39,2%; 1,5 metro de 26% para 39%; 0,5 metro de 28,5% para 38,4%; 3,0 metros de

29% para 37%; e 1,0 metro de 27,9% para 33,8%.

Nos dias seguintes após este evento de março houve uma visível queda nos registros de umidade em todos os sensores, também de forma linear, com exceção do medidor de 0,5 metro que teve sua queda um pouco mais acelerada.

Na ocorrência seguinte, a partir do dia 01 de abril os comportamentos dos sensores de umidade foram similares ao evento anterior em relação resposta de variação,

Durante o evento extremo, no dia 02 de abril, os medidores mantiveram atingiram um patamar máximo, indicando uma potencial situação de saturação do solo.

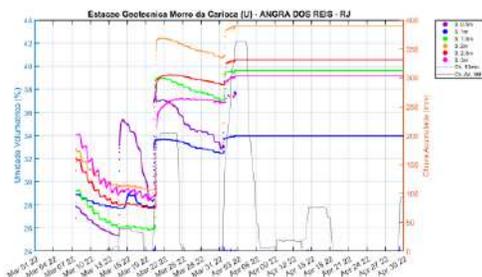


Figura 4 – Resposta da PCD geotécnica Morro da Carioca ao evento extremo de chuva.

## CONCLUSÕES:

Com as informações geradas pelo presente estudo foi possível caracterizar que as PCDs Geotécnicas estão em condições geo-hidroecológicas bastante diferenciadas, o que pode se relacionar com comportamentos hidrológicos de entrada, manutenção e retirada de umidade no solo bastante diferenciados, o que se relaciona com a estabilidade das encostas.

A realização das etapas da pesquisa permitiu melhor caracterizar as condições de entorno das PCDs Geotécnicas, assim como aumentou a compreensão do comportamento hidrológico da umidade no solo durante os eventos extremos de chuva nos anos de 2022 e 2023.

## BIBLIOGRAFIA:

Freitas, C. M. D., Silva, D. R. X., Sena, A. R. M. D., Silva, E. L., Sales, L. B. F., Carvalho, M. L. D., ... & Corvalán, C. (2014). Desastres naturais e saúde: uma análise da situação do Brasil. *Ciência & Saúde Coletiva*, 19, 3645-3656.

UNISDR (2015): Terminology on disaster risk reduction, Disponível em: <http://www.unisdr.org/we/inform/publications/7817>. Acessado em 22/01/2015.

SEDECT/AR (2015): Secretaria Especial de Defesa Civil e Trânsito do Município de Angra dos Reis. Disponível em: <http://www.defesacivil.angra.rj.gov.br>. Acesso em: 30/03/2015.



## Ciências Exatas e da Terra

### Um algoritmo Iterated Local Search híbrido para solução do problema da árvore geradora com número mínimo de vértices d-branch

**Bárbara Emily Rodrigues de Moraes**

**Maria Claudia S. Boeres**

**Simone de Lima Martins**

**Instituto de Computação**

#### **INTRODUÇÃO:**

Problemas de otimização combinatória considerados difíceis consistem em verdadeiros desafios para a obtenção de soluções ótimas por algoritmos eficientes, porém as meta-heurísticas têm se mostrado um recurso precioso na solução desses desafios. Dada a sua natureza, não garantem a obtenção de uma solução ótima, porém são algoritmos eficientes que geram soluções de alta qualidade para diversas aplicações.

De acordo com a Teoria dos Grafos, as medidas centralidades de um determinado grafo são definidas com base nas características de suas ligações, como número de conexões, nas distâncias entre seus vértices, ou mesmo, características espectrais do grafo. Cada uma dessas medidas é uma função definida a partir das distâncias relativas entre esses vértices, com o objetivo de classificar um conjunto de elementos, do mais para o menos central, de acordo com um particular critério. Podendo assim fazer uma classificação de acordo com a importância na estrutura de ligações do grafo ao qual eles pertencem.

A utilização de grafos para a representação de aplicações importantes como redes de transporte, de telecomunicações, de distribuição, entre outros, torna possível, por exemplo, proporcionar uma visualização e otimização de propostas, diminuindo assim significativamente a quantidade de recursos a serem utilizados para a solução.

Através dessa reformulação e representação em conjunto com a otimização combinatória surgem novas propostas de solução mais ágeis computacionalmente.

Esse projeto tem como problema de interesse: Árvore Geradora com Número Mínimo de Vértices d-branch (d-MBV). Seja o um grafo  $G$  conexo, não direcionado e não valorado, o problema d-MBV consiste em encontrar uma árvore geradora que possua a menor quantidade de vértices com grau estritamente maior que  $d$ , para  $d \geq 2$  (conhecidos como vértices d-branch). Uma aplicação direta desse problema é, por exemplo, na alocação de switches em projetos de redes óticas.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Além do estudo dos conceitos de Teoria dos Grafos, Otimização Combinatória, algoritmos construtivos, de busca local, meta-heurísticas e centralidades de grafos, foi utilizada a ferramenta Gephi para a análise de dados e visualização de vértices d-MBV das soluções ótimas obtidas pelo algoritmo exato aplicado a um conjunto de instâncias do problema. Valores de 5 centralidades (grau, proximidade, intermediação, autovetor e pagerank) foram calculados pelo Gephi e também pelo código de resolução do problema.

Em primeiro momento, foi possível verificar que todos os cálculos realizados pelo algoritmo proposto possuíam alta compatibilidade com os calculados pelo software.

A partir disso, foram montados gráficos comparativos em relação ao comportamento das medidas de centralidades calculadas e observou-se que 2 delas se comportaram melhor no que diz respeito à identificação de vértices d-branch.

Com base nessa suposição, seguimos com a análise de duas centralidades em específico: a de Grau e a de Pagerank, adaptadas ao algoritmo ILS já proposto para o problema.

A meta-heurística ILS (Iterated Local Search) aplica, repetidamente, uma busca local em um conjunto de soluções obtidas a partir de perturbações feitas em ótimos locais anteriormente visitados [Lourenço et al., 2010]. A heurística implementada realiza uma série de iterações com perturbações de caráter aleatório,

buscando sempre uma solução melhor do que a melhor encontrada anteriormente.

Utilizando do recurso Google Colab e as ferramentas da biblioteca pandas e Matlib, novas comparações foram feitas utilizando a base de dados calculada com as centralidades de foco que ainda permanecem em análise de compatibilidade.

## CONCLUSÕES:

A utilização de diversos recursos, algoritmos e softwares permitem concluir que apesar de ainda não possuímos resposta conclusiva em relação à margem de compatibilidade exata da proposta utilizando meta-heurística, há uma margem que permite dizer que a integração dessas duas ferramentas para a solução do problema proposto abre portas para diversas outras análises e implementações até a obtenção de resultados cada vez mais próximos do ótimo.

## AGRADECIMENTOS:

Agradeço imensamente à minha família por todo o apoio, ao CNPq pelo incentivo à pesquisa e fomento ao conhecimento, à UFF e às professoras coordenadora e orientadora por toda a atenção e conhecimento





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

**Título do Projeto: Metrologia óptica com feixes de luz estruturados**

**Aluno: Elton Villela de Sant'Anna Cubas**

**Orientador: Gabriel Bié Alves**

**Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Física / Instituto de Física /**

**Laboratório de Óptica Quântica**

### **INTRODUÇÃO:**

Metrologia é a ciência que abrange todos os aspectos teóricos e práticos relativos às medições, qualquer que seja a incerteza em qualquer campo da ciência ou tecnologia. A metrologia óptica vem adentrando as técnicas de medições cada vez mais, visto que a luz traz baixíssimos níveis de incerteza nas aferições, deixando a medida mais exata e possibilitando a mensuração de efeitos cada vez menores. Um aparato experimental que possibilita medidas de efeitos físicos de pequena magnitude é o interferômetro.

Nosso projeto tem como objetivo mensurar, com a maior precisão metrológica possível, deslocamentos laterais e angulares em um feixe óptico. Em nosso experimento, utilizamos um interferômetro de Mach-Zehnder modificado (MZIM) que em suma, tem como finalidade dividir um feixe de luz e recombiná-lo. Esse interferômetro é o dispositivo de medida óptico que será empregado para demonstrar o aumento de sensibilidade nas medidas que desejamos implementar.

Usamos para tal propósito feixes de luz estruturados com perfil do modo transversal Hermite-Gauss ( $HG_{mn}$ ) em ordem mais elevada. A ordem é definida por  $S=m+n$ , onde  $m$  e  $n$  são dois índices inteiros que caracterizam o modo. Estas ordens superiores dos modos Hermite-Gauss estabelecem maior precisão, visto que conseguem obter um limite de precisão quantificado pela informação quântica de Fisher, a qual trata-se da maior informação que pode ser extraída sobre um parâmetro desconhecido. É possível mostrar que a informação de Fisher na medida desses efeitos aumenta com a ordem  $m$  do modo Hermite-Gauss utilizado. É válido destacar que essas medidas de deslocamentos encontram aplicações práticas na microscopia de força atômica, por exemplo.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

O nosso arranjo experimental é composto por um laser de He-Ne de 633nm (Thorlabs HRS015B), o qual é modulado espacialmente em um modulador espacial de luz (Hamamatsu LCOS-SLM X10468), no qual aplicamos eletronicamente um holograma capaz

de produzir o modo transverso de Hermite-Gauss ( $HG_{m0}$ ) desejado em uma dada ordem de difração. Nesta montagem final, uma cerâmica piezoelétrica (PZT) é acoplada a um espelho antes do interferômetro, a fim de que realize os deslocamentos. A medida do sinal óptico é realizada por um fotodetector (Thorlabs PDA100A2) localizado logo após a saída de um dos braços do interferômetro, enquanto que, no outro braço de saída, posicionamos uma câmera CCD para termos um monitoramento visual da interferência resultante.

Aplicamos então um pequeno deslocamento angular ou lateral no espelho posicionado antes do interferômetro, com uma modulação numa frequência de  $\Omega = 1$  kHz. O sinal fotoelétrico da saída do interferômetro é monitorado por um analisador de espectro o qual realiza uma transformada de Fourier desses dados, de onde podemos extrair a amplitude nas frequências  $\Omega$  e  $2\Omega$ .

Após uma tomada de dados e posterior análise, conseguimos obter os resultados com uma ótima concordância entre o experimento e a teoria para ambos os deslocamentos, comprovando a efetividade do método de medida proposto.

Para melhor contextualizar os resultados, analisamos o efeito da pixelização na medida de deslocamentos em um feixe óptico. O objetivo é verificar se um detector de quadrante [2] também poderia ser utilizado para esses modos superiores de maneira metrologicamente eficiente para medir o deslocamento lateral, conforme ocorre para o modo gaussiano fundamental.

A partir dos resultados obtidos no cálculo da pixelização e da utilização de softwares de simulação matemática foi possível desenvolver um gráfico do modo fundamental Hermite-Gauss similar ao que já foi previamente apresentado em [3]. Então, expandimos o código para analisar modos transversais de ordens mais elevadas, já que teoricamente carregam uma informação de Fisher mais elevada do que o fundamental.

### **CONCLUSÕES:**

Ao final do projeto, pudemos constatar que o protocolo de medida proposto foi de fato bem-sucedido. Conseguimos observar o aumento de sensibilidade com o método interferométrico de medida ao utilizar-se feixes em modos de Hermite-Gauss de ordem elevada. Verificamos ainda o excelente acordo entre o modelo teórico e a relação sinal-ruído obtida experimentalmente até a ordem  $m=8$ .

Além disso, fomos capazes de analisar o efeito de pixelização nos modos de Hermite-Gauss para a medida de pequenos deslocamentos. Mostramos através de análise numérica que para esses modos não é possível obter um aumento de sensibilidade ao utilizar um protocolo de medida do tipo detector de quadrante, que só se aplica ao modo fundamental  $m=0$ . Dessa forma, não é possível obter o ganho de performance que os modos de ordem superior oferecem, o que demonstra que nosso método de medida é metrologicamente preferível.

### **AGRADECIMENTOS:**

Agradeço aos meus familiares, principalmente minha mãe, Elane, meu pai, Ailton, e minha irmã, Evelin, que sempre me incentivaram em minha trajetória, me auxiliando e comemorando minhas conquistas.

Ao meu orientador Gabriel Bié pelos ensinamentos, aprendizado, orientação e paciência durante esse projeto.

Em especial, agradeço meu companheiro Bernardo pelo apoio incondicional, pelo carinho, cumplicidade e por nunca deixar com que minhas inseguranças fossem maiores que minha capacidade.

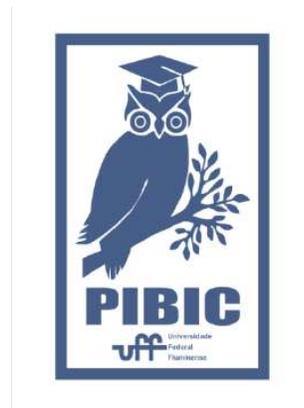
Agradeço também aos meus amigos pelo companheirismo, incentivos e palavras de persistência. Assim como todos os colegas de turma, professores e todos aqueles que de alguma forma tive o prazer de aprender.

## REFERÊNCIAS:

[1] Hengxin Sun, Kui Liu, Zunlong Liu, Pengliang Guo, Junxiang Zhang, and Jiangrui Gao. Small-displacement measurements using high-order hermite-gauss modes. Applied Physics Letters, 104(12), 2014.

[2] Newport. Quadrant Cell photoreceiver:  
<https://www.newport.com/f/quadrant-cell-photoreceivers>.

[3] George C Knee and Erik M Gauger. When amplification with weak values fails to suppress technical noise. Physical Review X, 4(1):011032, 2014.





## Ciências Exatas e da Terra

### Novos BODIPY's para aplicação como sensores de cátions metálicos

José Vitor Mendes de Jesus (IC)\*, Bruno da S. Marques (PG), Marcos C. de Souza (PQ).

Instituto de Química / Departamento de Química Orgânica / GPOP

## INTRODUÇÃO:

Cromóforos do tipo 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno, mais conhecidos como difluoroboro dipirrometenos ou, **BODIPY**, têm atraído muita atenção por conta de suas características fotofísicas e fotoquímicas particulares, que incluem absorção e emissão fortes próximo a 500 nm, alto coeficiente de absorção molecular, tempo de vida relativamente longo no estado excitado e excelente fotoestabilidade. Corantes BODIPY têm aplicações nas áreas de marcação biológica, equipamentos luminescentes, sistemas fotossintéticos artificiais e sensores de cátions metálicos.<sup>1-13</sup>

Esse projeto visa a obtenção dos fluoróforos **1a-c** (a:n=2; b:n=4; c:n=6) derivados da 1,3,5-triazina, resultantes da combinação dos blocos BODIPY + fosforamidato + aminoetilpiridina (Figura 1). Tais compostos inéditos têm grande potencial como sensores fluorescentes e hidrossolúveis, capazes de coordenar cátions de metais como  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  em meios aquosos e biológicos.

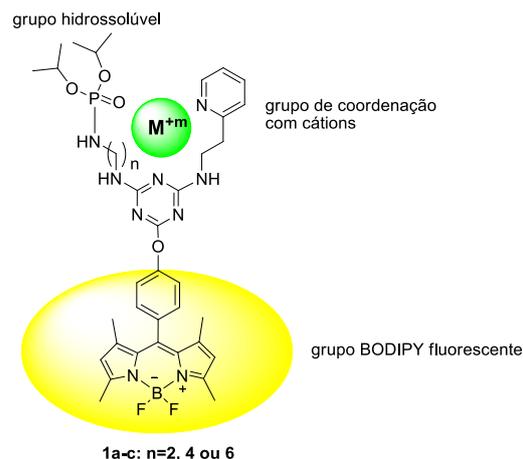


Figura 1: Composição estrutural proposta de tríades da 1,3,5-triazina candidatas a sensores fluorescentes de cátions metálicos.

Os fluoróforos resultantes foram submetidos a caracterizações fotofísicas como solvatocromismo e rendimento quântico, seguindo-se de titulações fluorimétricas com sais de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para os testes de complexação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Nos testes de solvatocromismo, as tríades **1a-c** apresentaram comportamentos similares entre si quanto ao espectro de absorção/emissão, com  $\lambda_{em}$  entre 508-512 nm. Apesar de não haver deslocamento significativo das bandas de absorção e emissão por efeitos de polaridade do solvente, para **1c** (n=6) foi observada uma

tendência na redução de intensidade de fluorescência com aumento da constante dielétrica do solvente ( $\epsilon$ ) nos solventes não próticos. Em água percebe-se um comportamento constante nos três produtos da série, com intensidade de fluorescência baixa, que pode ocorrer pela existência de interações de hidrogênio com o fluoróforo. Para a determinação do rendimento quântico de fluorescência ( $\phi_F$ ) foram utilizados os solventes tolueno, THF, acetonitrila, e gradientes de água:DMSO (98:2, 70:30, 50:50, 30:70, 2:98) e foi utilizado como padrão a fluoresceína, considerando  $\phi_F$  de 1,00 em etanol. Pôde-se observar valores elevados de rendimento, com maior medição de 0,88 para **1b** em mistura de água:DMSO (50/50 v/v) e os menores valores foram de 0,11, 0,06 e 0,01 para **1a**, **1b** e **1c**, respectivamente, em água. Os valores de absorvidade molar obtidos condizem com os valores esperados para

esse sistema, quando comparados a BODIPY's já desenvolvidos pelo GPOP.<sup>14</sup> Pode-se destacar a menor absorvidade para o composto **1c** na maioria dos solventes, além disso, todos os compostos apresentaram valores baixos quando a água foi o solvente utilizado.

Foram realizadas titulações fluorimétricas das tríades **1a-c** com sais contendo  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , para avaliação da capacidade complexante e possíveis interferências na fluorescência causadas por essa complexação. Para efetuar esse teste, escolheu-se a mistura de solventes com maior rendimento quântico para todos os compostos, água:DMSO (50/50, v/v).

Os resultados obtidos não apresentaram variação apreciável na intensidade de fluorescência para nenhum dos metais utilizados, como exemplificado para **1c**/ $\text{Ag}^+$  (Figura 2). Perfis muito similares foram observados para os experimentos de titulação dos demais metais e ligantes.

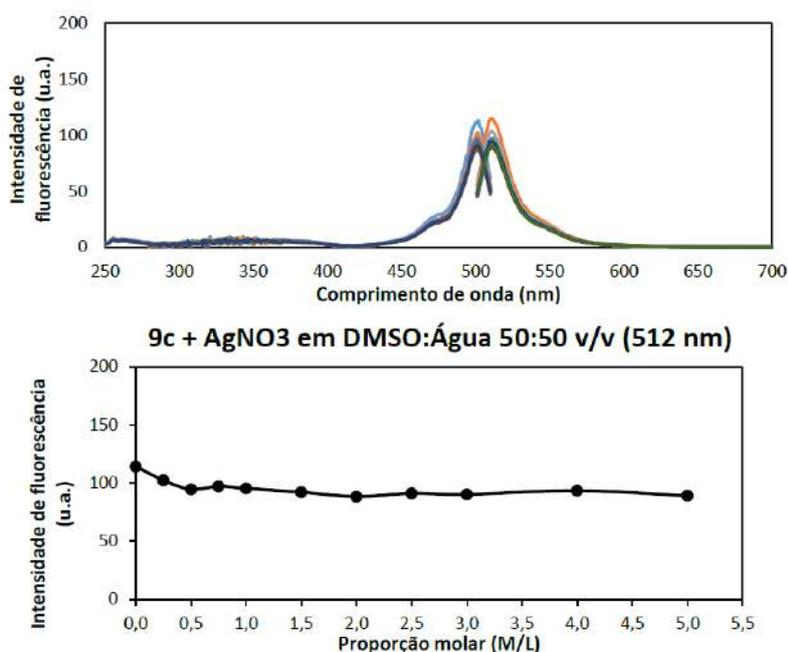


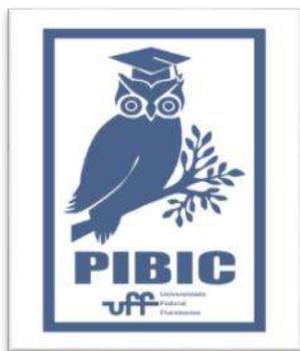
Figura 2: Sobreposição dos espectros de excitação-emissão de **1c** +  $\text{AgNO}_3$  e correlação entre a proporção de metal e ligante com intensidade de fluorescência.

## CONCLUSÃO:

O estudo de titulação fluorimétrica com **1a-c** permanece em desenvolvimento com sais de metais alcalino-terrosos ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Sr}^{+2}$ ). Não obstante, os fluoróforos sintetizados apresentam grande potencial para aplicação em outros campos correlatos, como marcação celular e terapia fotodinâmica, e com isso, novos empregos para as substâncias sintetizadas podem ser desenvolvidos.

## AGRADECIMENTOS:

PIBIC-CNPQ, FAPERJ.



## REFERÊNCIAS:

- 1- Khan, T. K., Broring, M., Mathur, S., Ravikanth, M., *Coord. Chem. Rev.*, 257, 2348, **2013**.
- 2- Wang, J. J., Lu, Y., McGoldrick, N., Zhang, C., Yang, W., Zhao, J. and Draper, S. M., *J. Mater. Chem. C, Advance Article*, **2016**.
- 3- Sabatini, R. P., Lindley, B., McCormick, T. M., Lazarides, T., Brennessel, W. W., McCamant, D. W., e Eisenberg, R., *J. Phys. Chem. B*, 120 (3), pp 527–534, **2016**.
- 4- Osati, S., Ali, H. e van Lier, J. E., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 20, 70–75, **2016**.
- 5- Yu, C., Wu, Q., Tian, Z., Li, T., Hao, E. and Jiao, L., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 20, 480– 489, **2016**.
- 6- Li, Q. and Qian, Y., *New J. Chem.*, 00, 1-3, **2016**.
- 7- 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**.
- 8- Chaudhuri, T., Shivran, N., Mula, S., Karmakar, A., Chattopadhyay S., Chattopadhyay S. and Bandyopadhyay, D., *RSC Adv.*, 6, 59237, **2016**.
- 9- Cheng, J., Liu, M., Shao, B., Zhang, S., Li, J., Hu, Y., Li, X., and Zang, Y., *RSC Adv.*, 6, 59882, **2016**.
- 10- Pan, J., Xu, J., Zhang, Y., Wang, L., Qin, C., Zeng, L., Zhang, Y., *Spectrochimica Acta Part A*, 168, 132, **2016**.
- 11- Xin Qi, Sook K. Kim, Su J. Han, Li Xu, Ah Y. Jee, Ha N. Kim, Chongmok Lee, Youngmee Kim, Minyung Lee, Sung-Jin Kim and Juyoung Yoonynski, *Supramolecular Chemistry*, 21(6), 455- 464, **2009**.
- 12- Iacopini, D., Moscardini, A., Lessi, F., Di Bussolo, V., Di Pietro, S. Signore G., *Bioorganic Chemistry*, 105, 104372, **2020**.
- 13- L. Pan, X. Huang, H.-L.N. Phan, T.J. Emge, J. Li, X. Wang, *Inorg. Chem.* 43,6878, **2004**.
- 14- Machado, L. A, Souza, M. C. de, Silva, C. M., Yoneda, J., Rezende, L. C. D., Emery, F. S., Simone, C. A., Silva Junior, E. N. and Pedrosa, L. F., *Journal of Fluorine Chemistry*, 220, 9, **2019**.



## **Ciências Exatas e da Terra**

### **O potencial da mineralogia da fração argila de solos como ferramenta forense: Estudo de caso na Baixada Fluminense, RJ**

**Lucca D. Venturini; Paloma Q. Cardoso; Jéssica S.G. Barcellos; Carla S. Silveira**

**Departamento de Geoquímica/Instituto de Química/LAMINX**

#### **INTRODUÇÃO:**

A Baixada Fluminense, no estado do Rio de Janeiro, reúne os maiores índices de criminalidade do estado do Rio de Janeiro, elevados índices de letalidades violentas e um baixo índice de solução para casos de homicídio (entre 5% a 10%), enquanto em outros países este índice é bem mais elevado como nos Estados Unidos (65%) e na Inglaterra (90%)<sup>[1-2]</sup>. Esse quadro indica a necessidade de investimentos no desenvolvimento de métodos e técnicas forenses que permitam maior independência da presença de testemunhas.

Em uma cena de crime, todo objeto ou material bruto, visível ou latente, constatado ou recolhido, que se relaciona à infração penal é denominado vestígio (Lei nº13964, de 2019) e é função do perito forense identificar, coletar e analisar esses vestígios para a obtenção de provas que expliquem o crime. Dessa forma, um material como o solo pode se constituir em um vestígio e contribuir para uma investigação<sup>[3]</sup>.

A fração argila (< 2 µm) é facilmente transferida para outros objetos por sua textura fina. Em solos tropicais bem desenvolvidos, essa fração é um componente majoritário

formado por minerais secundários cujas quantidades e a cristalinidade refletem as condições de formação dos mesmos, conferindo uma característica local. Desta forma, o objetivo deste projeto é determinar as características cristalográficas das fases minerais (na fração argila) e propor variáveis que sirvam para distinguir espacialmente solos locais. Assim pretende-se contribuir na construção do ForenSo, banco de dados forense da região da Baixada Fluminense, RJ.

Para o presente projeto foram utilizadas 13 amostras de topo de solo de 4 municípios da Baixada Fluminense. A metodologia foi composta por 3 etapas: (1) separação da fração argila pelo método da centrífuga (2 alíquotas); (2) Desferrificação de uma alíquota (DCB) por ataque químico com método DCB<sup>[4]</sup>; (3) Análise de Difração de Raios X (DRX) das duas alíquotas (normal e DCB) com identificação das fases e cálculo de índices de cristalinidade (Hinckley e Lietárd)<sup>[5]</sup>. Em paralelo dados de quantificação de fases minerais e geoquímica destas amostras foram utilizados para subsidiar as interpretações.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O método de separação granulométrica resultou em amostras com mais de 90% de argila.

Como a caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) era o mineral mais abundante nas amostras foi escolhida para ser avaliada a sua cristalinidade. Segundo o índice de Hinckley as amostras foram classificadas em três níveis de cristalinidade. Entretanto a comparação dos valores entre as amostras das alíquotas normal e DCB indicou grande diferença. Isto ocorreu principalmente nas amostras com altas concentrações de goethita, ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ). (Tabela 1).

Amostras	Hinckley normal	Hinckley DCB	Lietárd normal	Lietárd DCB	goethita (%)
48001	0.73	0.13	0.78	0.73	7.9
48005	0.26	0.23	0.77	0.75	3.0
54002	0.49	0.24	0.90	0.91	4.3
54003	1.32	0.22	0.94	0.88	13.7
54007	1.19	0.30	0.90	0.83	11.7
55006	0.48	0.25	0.82	0.77	nd
56006	0.74	0.37	0.78	0.77	10.0
56007	0.54	0.20	0.89	0.76	8.5
58007	0.46	0.29	0.90	0.93	nd
58008	0.96	0.24	0.94	0.88	7.1
58009	0.76	0.16	0.88	0.80	8.4
58011	0.36	0.33	0.74	0.72	nd
58017	1.47	0.35	0.96	0.93	11.3

Tabela 1: Resultado dos valores de índice de Hinckley e de Lietárd para as alíquotas normal e DCB e % de goethita nas amostras. nd=não detectada.

Essa diferença se deve ao fato de que o pico ( $d=4,180\text{Å}$ ), referente ao plano principal (110) da goethita é na mesma faixa do pico ( $d=4,181\text{Å}$ ) da caulinita, utilizado na fórmula do cálculo do índice de Hinckley. Desta forma os valores podem ser superestimados. Com as amostras DCB, a pequena variação dos valores do índice classificou todas as amostras como de baixa cristalinidade.

O índice de Lietárd não apresentou essa interferência da goethita. Mas também não foi possível separar as amostras em níveis de cristalinidade. Todas as amostras foram categorizadas como cristalinidade intermediária (Tabela 1).

Diferentemente dos resultados dos índices de Hinckley que apontaram que todas as amostras eram desordenadas, os resultados dos índices de Lietárd apontaram que todas as amostras apresentam uma ordenação intermediária.

## CONCLUSÕES:

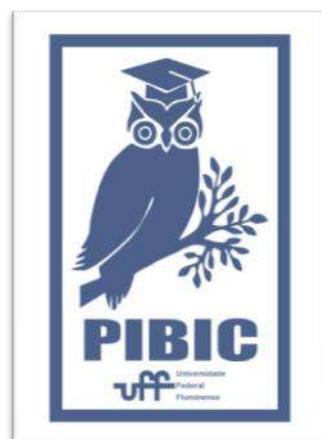
Em termos metodológicos foi possível concluir a efetividade do processo de separação da fração argila utilizando a centrífuga. Os resultados dos índices de Hinckley ressaltaram a importância da desferrificação da amostra para o cálculo da cristalinidade da caulinita. Não foi possível estabelecer uma divisão das amostras em relação aos índices de cristalinidade Hinckley, e Lietárd. Entretanto estes valores serão úteis em conjunto com outras variáveis na análise forense.

## AGRADECIMENTOS:

à UFF, ao CNPq, à mestranda Jéssica Barcellos e à Carla Silveira, professora do departamento de geoquímica da UFF.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. ALVES, J.C.S. Dos barões ao extermínio: uma história da violência na Baixada Fluminense. Duque de Caxias: APPH; CLIO, 2003.
2. CERQUEIRA, D. et al. Atlas da Violência 2020: políticas públicas e retratos dos municípios brasileiros. Brasília, DF: IPEA; 2019.
3. TESTONI, S.A. et al. O uso de uma técnica de extração sequencial para caracterizar evidências de vestígios de solo recuperadas de uma pá em um caso de homicídio no Brasil. Journal of Forensic Sciences, 2020 v. 65, p.1921-1934.
4. INDA Jr. E KÄMPF. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio Rev. Bras. Ciênc. Solo 27: 2003.
5. SILVA, M.S.; SANTANA, G.P. CAULINITA: ESTRUTURA CRISTALINA, TÉCNICAS FÍSICAS DE ESTUDO E ADSORÇÃO. UFMA, Scientia Amazonia, v. 2, n.3, 54-70, 2013.





## Ciências Exatas e da Terra

### Síntese e Caracterização de Novos Heterociclos Nitrogenados Candidatos a Potenciais Antibióticos Inibidores da Enzima GImS de Bactérias Multirresistentes

Luis Eduardo Andrada Ivantes (IC); Alexandra Silva Santoro (IC); Vinícius Rangel Campos (PQ)

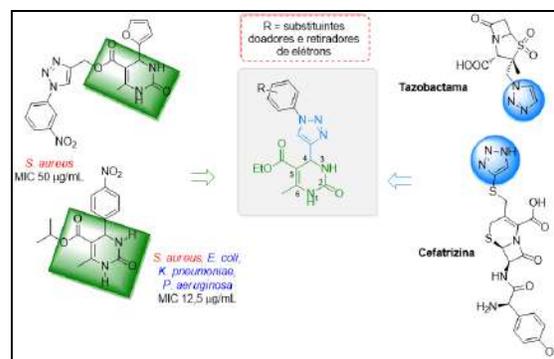
Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Laboratório de Síntese de Heterociclos Bioativos (LASINTHET), Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, 24020-141, Niterói, RJ

#### 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.<sup>1,2</sup> É Nesse contexto, a imprescindível demanda pelo desenvolvimento de novos fármacos inovadores com destacada ação microbicida leva o presente projeto propor a síntese da inédita série híbrida 1,2,3-triazol-pirimidinonas com potencial atividade biológica frente a cepas de bactérias resistentes Gram-positivas e Gram-negativas e avaliação da atividade inibitória frente a enzima Glicosamina-6-fosfato sintase (GImS) de *Pseudomonas aeruginosa*, bactéria Gram-negativa comumente associada à

pneumonia, infecções do trato gastrointestinal e infecções graves pós-operatório.

O planejamento estrutural das inéditas substâncias propostas encontra-se ilustrado no Esquema 1, sendo este idealizado a partir da combinação dos importantes sistemas heterociclos nitrogenados presentes em antibacterianos de uso clínico como a Tazobactama e Cefatrizina e em 3,4-diidropirimidin-2(1H)-onas com expressiva atividade antibacteriana *in vitro* reportadas na literatura.<sup>3,4</sup>



**Esquema 1:**Planejamento estrutural da nova família de 3,4-diidropirimidinonas 1,2,3-triazólicas.

O objetivo deste projeto incluiu o planejamento, a síntese e a devida caracterização espectroscópica de novos híbridos 5-etoxicarbonil-6-metil-4-(1H-1,2,3-triazolil)-3,4-

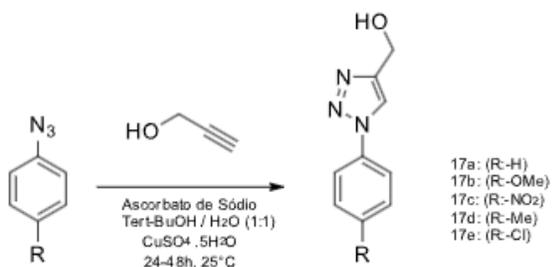
diidropirimidin-2(1*H*)-onas com potencial atividade antibacteriana frente a cepas selecionadas de bactérias resistentes a antimicrobianos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Às anilinas devidamente substituídas foi adicionado nitrito de sódio em meio ácido de forma lenta e contínua com controle de temperatura abaixo de 5°C. Após, foi adicionado solução aquosa de azida de sódio e a reação ficou sob agitação a temperatura ambiente durante 24 horas. O rendimento desta etapa variou de 75 a 82%.



Em seguida, as substâncias **16a-e** foram reagidas com álcool propargílico, sulfato de cobre e ascorbato de sódio em t-BuOH/H<sub>2</sub>O (refluxo) durante 48h. Todos os produtos foram devidamente purificados e o rendimento variou de 24 a 85%.

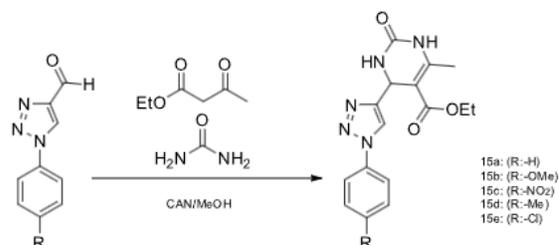


Em seguida, os álcoois triazólicos previamente sintetizados sofreram uma reação de oxidação com dióxido de manganês em acetato de etila, a 80°C por 6h para a obtenção dos respectivos aldeídos desejados. Após a síntese, os aldeídos

sintetizados foram purificados por coluna cromatográfica e o rendimento variou de 18 a 63%.



A última etapa da síntese da nova família de 3,4-diidropirimidinonas 1,2,3-triazólica foi realizada com base na reação multicomponente de Biginelli. Os aldeídos 1,2,3-triazólicos previamente sintetizados e os reagentes comerciais acetoacetato de etila e ureia, foram reagidos na presença do catalisador nitrato amoniacal de cério [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (CAN) em meio de metanol e ultrassom.



O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente uma mistura de acetato de etila/metanol (8:2/v:v). Os produtos **15 a-e** foram isolados na forma de sólido de cor branca, com rendimento da faixa de 8-41%.

Todas as substâncias sintetizadas neste projeto tiveram as suas estruturas caracterizadas empregando-se técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV) e/ou de RMN de <sup>1</sup>H.

## CONCLUSÕES

A preparação e devida caracterização espectroscópica dos intermediários foi realizada com sucesso, sendo assim possível chegar a última etapa do projeto de síntese de novas 3,4-diidropirimidinonas 1,2,3-triazólicas. A síntese dessa nova família de pirimidinonas triazólicas continua em desenvolvimento, uma vez que a metodologia pode ser melhorada para a obtenção desses produtos com melhores rendimentos, e posteriormente, após a completa elucidação estrutural essa família será encaminhada para a avaliação frente às diferentes cepas bacterianas Gram-positivas e Gram-negativas, além da avaliação *in vitro* da atividade inibitória frente a enzima GImS de *P. aeruginosa* multirresistente.

## REFERÊNCIAS

1. [http://www.who.int/medicines/publications/WHO-PPL-Short\\_Summary\\_25Feb-ET\\_NM\\_WHO.pdf](http://www.who.int/medicines/publications/WHO-PPL-Short_Summary_25Feb-ET_NM_WHO.pdf)\_Acessado em 18 de março de 2023.
2. Vila, J., Moreno-Morales, J., Ballesté-Delpierre, C. *Clin. Microbiol. Infec.* **2020**, 26(5), 596-603.
3. Dabiri, M., Salehi, P., Bahramnejad, M., Koohshari, M., *Helvetica Chimica Acta* 97, 375-383, **2014**.
4. Faraz, K.M., Garima, V., Wasim, A., Akranth, M., Mumtaz, A.M., *Int. J. Drug Dev. Res.* **2017**, 9, 22-25.

## AGRADECIMENTOS

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



**Grande área do conhecimento: Ciências exatas e da Terra**  
**Título do Projeto: Datação de resíduos orgânicos provenientes de cerâmicas de sítios arqueológicos do Rio de Janeiro**

**Autores: Fabiana Monteiro de Oliveira, Joana Artiles K. M. B. Escudine, Jayane Moraes Caldas da Silva, Kita Chaves**

**Damasio Macario, Marcelo Costa Muniz, Roberto Meigikos dos Anjos**

**Departamento/Unidade/Laboratório: Físico-Química/ Instituto de Química/ Laboratório de Radiocarbono da UFF.**

### **INTRODUÇÃO:**

Existem alguns trabalhos acerca da datação e distribuição histórica dos povos de língua Tupinambá e Guarani, grupos de agricultores e ceramistas, que viveram no Brasil há milhares de anos. Nestes sítios são encontrados diversos vestígios arqueológicos, como cerâmicas, ossos, carvões, que permitem o estudo de fenômenos naturais e culturais [1]. Para estabelecer uma cronologia desses povos e entender sua origem e distribuição, durante muito tempo, esses dados baseavam-se em estudos linguísticos e etnográficos. Apesar de imprecisas, poucas eram as análises de datação em sítios arqueológicos, especialmente na Amazônia, muitas vezes pela não acessibilidade às técnicas de datação por serem muito custosas. Os principais vestígios da ocupação humana, no estudo de sítios arqueológicos de povos ceramistas são as peças cerâmicas, cujos povos que habitavam os sítios podem ser identificados pelos padrões de forma e cor das cerâmicas encontradas.

Serão apresentados os resultados isotópicos relacionados à datação e dieta desses grupos

ceramistas e comparados com datações de radiocarbono previamente realizadas [2]. A datação foi realizada através da técnica de  $^{14}\text{C}$ -AMS, utilizando um acelerador de partículas, um single stage AMS de 250 KV da NEC e a razão de carbono e nitrogênio foi feita por um analisador elementar (Flash 2000, Thermo Fisher Scientific) acoplado a um sistema de espectrometria de massa de razão isotópica (Delta v plus, Thermo Fisher Scientific).

A análise de cerâmicas é de grande interesse científico por ser o principal vestígio encontrado em sítios arqueológicos, representando as características culturais dos povos que viveram nesses locais. Esse trabalho visa relacionar a cronologia das cerâmicas com vestígios de povos Tupi Guarani que já viveram no Brasil anos atrás.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Neste trabalho foram estudadas cerâmicas provenientes de sítios arqueológicos da Região dos Lagos do estado do Rio de Janeiro (Serrano, Barba Couto, Morro Grande e Bananeiras). Foi realizada a extração de lipídios

totais em duas amostras, uma do sítio Serrano e uma do sítio Barba Couto, a fim de datar esse material extraído por  $^{14}\text{C}$ -AMS, os resultados foram muito antigos comparado com as datações já existentes através de outros métodos de preparação de amostras [2], o que pode estar relacionado com a datação dos lipídios totais correspondentes a datação do solo utilizado para manufatura e não da época de ocupação do sítio. Os resíduos de cerâmica utilizadas para cozimento analisados mostram valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -21.1 a -24.4‰ e valores de  $\delta^{15}\text{N}$  variando de 3.7 a 5.4‰.

### CONCLUSÕES:

As primeiras tentativas de extração de lipídios das amostras de cerâmica resultaram em datações muito antigas, não correspondendo ao período de ocupação do sítio, conforme datações prévias. Esses resultados podem ser valores correspondentes à datação do solo ou alguma contaminação durante o processo de extração de lipídios e que necessita de mais estudos.

Através da análise isotópica foi possível correlacionar os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  podendo identificar a dieta dos povos que habitaram o sítio arqueológico, isso é possível em vestígios de cerâmicas utilizados para o cozimento [3]. Mais estudos são necessários para melhorar a estatística e precisão das análises realizadas.

O desenvolvimento deste projeto tem sido um aperfeiçoamento dos conhecimentos teóricos sobre os processos de preparação das amostras de cerâmicas e análises químicas. Acredita-se que através dos estudos realizados

será possível determinar as idades do sítio arqueológico, através das análises de  $^{14}\text{C}$ -AMS e, assim, estabelecer a cronologia do sítio com maior acurácia.

### REFERÊNCIAS:

- [1] R. Scheel-ybert, K.D. Macario, A. Buarque, R.M. Anjos, M. Beauclair, Anais da Academia Brasileira de Ciências. 80, 763 (2008).
- [2] F.M. Oliveira, K.D. Macario, B.B. Pereira, A. Buarque, D. Chivall, E.Q. Alves, C.B. Ramsey, Radiocarbon. 59(3), 765 (2017).
- [3] R.H. Tykot. Physics Methods in Archaeometry. (2004).

### AGRADECIMENTOS:

FAPERJ, CNPQ, CAPES, INCT

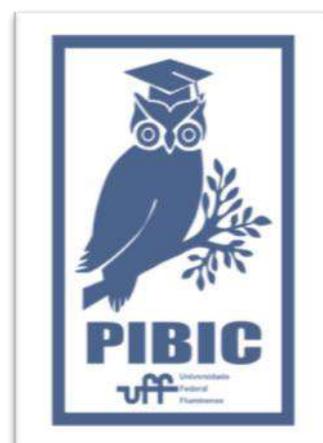


Imagem 1: Imagem PIBIC



**Grande área do conhecimento:** Química

**Título do Projeto:** Desenvolvimento em Machine Learning aplicado no desenho racional de moléculas e predição de propriedades

**Autores:** Luciano Tavares da Costa, Marcelo Albuquerque e Henrique Fazollo

**Departamento/Unidade/Laboratório:** Instituto de Química/Físico-Química/MolMod-CS

## INTRODUÇÃO:

As emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) são responsáveis pelo aumento do efeito estufa e consequente aquecimento global, com um aumento de  $0,8\text{ }^\circ\text{C}$  na temperatura global desde 1990, com aumento de 60% nas emissões de  $\text{CO}_2$  proveniente da ação humana. Para combater isso, os líquidos iônicos têm sido investigados por terem aplicações na captura de  $\text{CO}_2$ , em especial por suas propriedades favoráveis, como estabilidade térmica e baixa volatilidade.

No entanto, escolher o par certo de cátion-ânion é desafiador devido à enorme variedade de líquidos iônicos, estima-se mais de  $10^8$  possibilidades. O uso de aprendizado de máquina (*Machine Learning* - ML) se torna essencial para prever as propriedades desses líquidos. Para esse fim temos construído uma série de aplicações baseadas no *DeepChem*<sup>1</sup>, uma plataforma de desenvolvimento em ML integrada com bibliotecas cujas funções são mais adequadas para o tratamento de dados químicos e banco de dados curados.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A princípio, foi realizada a leitura dos materiais fornecidos, para um melhor esclarecimento do tema pesquisado e das metodologias que foram utilizadas até o momento. Após isso, houve o contato com tutoriais úteis fornecidos pela biblioteca do *DeepChem*, que foram traduzidos para fins educativos, além de complementados com informações úteis que possam vir a facilitar o entendimento da parte computacional por parte dos alunos que não são da área da computação.

A fim de colaborar com o trabalho de outros integrantes do grupo de pesquisa, foi desenvolvido um script de conversão que, através de um arquivo de texto que contém SMILES, realiza a conversão para moléculas e cria a imagem referente a elas, as salvando no diretório desejado com o nome IUPAC sendo o nome do arquivo de imagem.

---

1 <https://github.com/deepchem/deepchem>

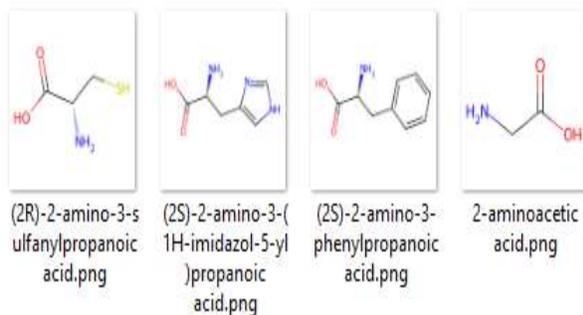


Imagem 1 – Exemplo de resultado do Script quando executado.

Após isso, foi iniciada a análise de artigos e códigos de pesquisas relacionadas, buscando a melhor metodologia de Machine Learning a ser aplicada aos datasets fornecidos por outros colegas de pesquisa e bibliotecas externas, com o *DeepChem*, para dar início ao treinamento.

## CONCLUSÕES:

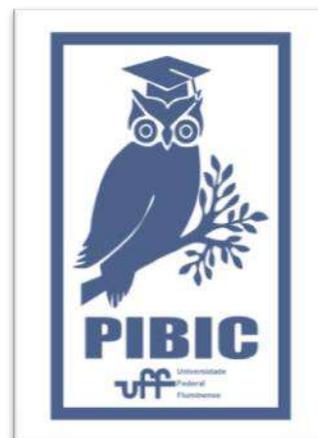
Como resultado, foi produzido o script em python que realiza a conversão de arquivos de texto que contém SMILES em imagens das moléculas, que serão salvas em diretório especificado tendo o nome de cada imagem sendo o nome IUPAC da molécula criada.

Tutorial “*Working with Datasets*” traduzido e complementado. Tutorial “Introdução ao RDKit” criado. Tutorial “*Introduction to JAX Model and PINN Model*” traduzido e complementado. Tutorial “*Introduction to Graph Convolutions*” traduzido e complementado. Tutorial “*Exploring Quantum Chemistry with GBD1k*” traduzido e complementado.

Análise de artigos científicos que sugerem o uso do modelo KRR para *Machine Learning* na tentativa de prever o ponto de fusão de líquidos iônicos.

## AGRADECIMENTOS:

Tenho muito a agradecer ao professor Luciano, que me deu a oportunidade de participar dessa Iniciação Científica, e me orientou durante o projeto, me guiando através dos conhecimentos necessários para a elaboração de tudo, sempre de forma muito solícita e sempre a disposição para tirar minhas dúvidas. Agradeço à bolsa PIBIC e UFF, bem como os membros do grupo de pesquisa MolMod-CS.





**Grande área do conhecimento: Geociências**

**Título do Projeto: Resíduos sólidos no Rio Jacuecanga, Angra dos Reis - RJ**

**Autor: Yago Correa dos Santos & Carlos Marclei A. Rangel**

**Departamento: Geografia e Políticas Públicas (DGP)**

**Unidade: IEAR- Instituto de Educação de Angra dos Reis**

**Laboratório- Laboratório de Ensino e Pesquisa (IEAR -UFF)**

## **INTRODUÇÃO:**

Os diversos ecossistemas em geral estão recebendo uma quantidade elevada de resíduos sólidos deixados pelo homem e os ambientes fluviais se constituem como algumas das áreas mais impactadas pela ação antrópica (WEBER, 2014).

Segundo Nascimento e Heller (2005), a urbanização produz impactos distintos de natureza física, química e biológica sobre os meios receptores, no contexto da própria área urbana e a jusante dela. Dessa forma, os rios ao passarem por áreas urbanas recebem uma carga poluente de grandes proporções que causam alterações na qualidade da água, na biota aquática, na morfologia fluvial e no regime hidrológico (POLETO et al., 2010; MARTÍNEZ; POLETO, 2010).

A poluição do meio ambiente é um problema crescente, que vem fragilizando ecossistemas há séculos desde os primórdios da humanidade (DIB FERREIRA, 2005). Hoje os poderes públicos estão tentando se esforçar para resolver a maioria dos problemas relacionados à área do saneamento básico, na qual contempla

também a gestão dos resíduos sólidos. Espera-se que com este esforço a questão dos resíduos sólidos esteja resolvida em um futuro próximo, pois atualmente, a sociedade vem melhorando a percepção em relação aos processos de poluição, sobre as formas de controle e mitigação dos impactos nos ecossistemas.

Os resíduos encontrados nos ambientes, dependendo de sua origem, podem ser classificados como terrestres ou marinhos. Os materiais de fonte terrestre, são provenientes da atividade turística, aterros, drenagem dos rios, esgotos domésticos e industriais e atividades agrícolas. Já os de fonte marinha, provêm de atividades realizadas no mar como transporte de cargas, materiais utilizados na pesca e plataformas de óleo e gás (ROSA, 2014; MMA, 2021).

Este trabalho tem como finalidade monitorar o sistema fluvial do Rio Jacuecanga, localizada no município de Angra dos Reis (RJ) de forma sazonal (verão e inverno de 2023) e a partir daí, observar, quantificar e caracterizar as concentrações de resíduos sólidos emitidos neste local.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Através dos trabalhos de campo (monitoramento), constatou-se as elevadas concentrações e variedades de resíduos sólidos descartados às margens do Rio Jacuecanga durante as estações estudadas (verão e inverno).

Na primeira coleta (verão), foram encontrados no ponto 1, (35) itens, no ponto 2 ,(25) itens, no ponto 3 , (20), itens, no ponto 4, (24) itens e no ponto 5, (29) itens, totalizando 133 fragmentos. Na segunda coleta (inverno), foram encontrados no ponto 1, (29) itens no ponto 2, (36) itens, no ponto 3, (39) itens, no ponto 4, (19) itens e no ponto 5, (17) itens, totalizando 140 fragmentos. É importante ressaltar que o plástico se constituiu como o resíduo de maior concentração em ambas as estações estudadas. Além do plástico, foi observado também diversos tipos de resíduos sólidos ao longo dos pontos estudados como o vidro, madeira, cerâmica e matéria orgânica. O acúmulo destes fragmentos causam sérios danos à flora e a fauna destes ecossistemas.

Os resíduos sólidos coletados são, em grande maioria, extremamente preservados. Está pesquisa foi realizada, com coletas no período chuvoso (verão), onde o escoamento superficial pode carrear concentrações significativas destes itens, ou seja, desses resíduos, de forma natural conforme as suas dinâmicas, e posterior a essa coleta foi feita a segunda correspondente a um período mais seco (inverno) sem tanta influência de escoamentos superficiais propagando a

dispersão desses resíduos. É notório que grande parte dos resíduos identificados são predominantemente de origem terrestre, lançados neste ambiente pela população que habita e/ou transita no entorno da margem, pois observou-se grande parte destes resíduos com aspecto preservado que denotam o descarte recente destes materiais.

Pelo que se constatou no último ponto já na desembocadura próxima a Praia de Jacuecanga, ponto 5, não houve presença significativa de resíduos sólidos vindos de correntes marinhas. Nesta área, por ser um ambiente de reentrância, não há uma constante dinâmica de ondas, mas há um fluxo de marés contínuos, exceto em períodos de ressaca. Assim como nos demais pontos, observou-se itens de resíduos de aspecto bastante preservado que evidenciam a emissão recentes destes no ambiente. Porém, uma pequena quantidade de resíduos com aspectos desgastados foram também observada neste ponto específico. Estes fragmentos provavelmente foram carreados até este último ponto estudado pela hidrodinâmica marinha, como por exemplo, pela entrada e saída das marés.

## **CONCLUSÕES:**

Durante as coletas realizadas, observou-se um intenso processo de poluição que vem ocorrendo às margens do Rio Jacuecanga devido às altas concentrações de fragmentos dcomo plástico, vidro, madeira, etc. Esse incremento de resíduos são provenientes das mais variadas origens antrópicas. Desta forma,

constata-se a importância da identificação dos problemas relacionados a este tipo de impacto ambiental para se estudar e discutir esses assuntos voltados para este tipo de problemática, priorizando assim formas de mitigação e preservação deste processo de degradação ambiental. Estes resultados levantados por meio dessa metodologia comprovam a importância de pesquisas que possuem a finalidade de diagnóstico e monitoramento deste tipo de problema ambiental, fomentando assim discussões de cunho sustentável e buscando levar conhecimento e conscientização ambiental para a população.

#### **AGRADECIMENTOS:**

Agradecimento à PROPPI pela concessão da Bolsa para a execução do trabalho proposto.



Ciências Exatas e da Terra

Síntese de heterociclos híbridos quinolina-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 é uma das principais causas de morte em todo o mundo, sendo responsável por quase 10 milhões de mortes em 2020.<sup>1</sup> Evidencia-se uma real necessidade de investimentos no campo da pesquisa que visem o desenvolvimento de novos quimioterápicos. 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 é a síntese de heterociclos, uma importante classe de substâncias presente em produtos naturais e em 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.<sup>2-4</sup>

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<sup>5,6</sup> (Figura 1) e em resultados obtidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisas.<sup>7</sup>

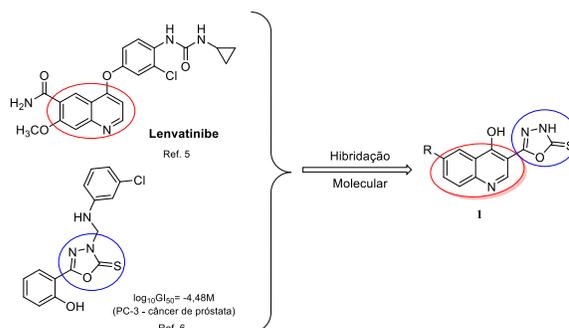
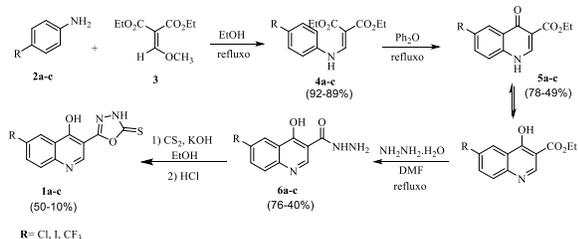


Figura 1. Planejamento estrutural dos novos heterociclos do tipo 1.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As quinolinas **5a-c** foram obtidas em 2 etapas, inicialmente através de reações entre as anilinas **2a-c** e etoximetilenomalonato de dietila **3**, seguido de ciclização dos acrilatos obtidos **4a-c** em difenil éter.<sup>6</sup> Posteriormente, as quinolinas foram submetidas à reação com hidrazina hidratada em DMF para a formação das respectivas hidrazidas **6a-c**. Estas, por sua vez, foram reagidas com dissulfeto de carbono em meio básico, com posterior acidificação, para a formação dos heterociclos inéditos **1a-c** contendo os núcleos quinolínicos e 1,3,4-oxadiazólico-2-tiona (**Esquema 1**).



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

Os intermediários **4a-c**, **5a-c** e **6a-c** foram obtidos com rendimentos satisfatórios, após purificação; já as tionas **1a-c**, com rendimentos baixos. Todas as substâncias foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ). O produto **1a** teve sua estrutura confirmada por espectrometria de massas (EM-Injeção Direta). A obtenção das tionas **1a-c** enfrentou desafios, com rendimentos variando entre 10% e 50%. Além disso, os tempos de reação das etapas 3 e 4 apresentaram intervalo prolongado (24 a 48 horas). Para contornar esses problemas, propusemos a aplicação de um reator ultrassônico (US) nestas etapas do processo. O reator ultrassônico utiliza ondas ultrassônicas para acelerar reações químicas, gerando cavitação e condições extremas de temperatura e pressão.<sup>8</sup> Isso resulta em uma redução significativa no tempo de reação, aumentando a eficiência e a sustentabilidade, em conformidade com os princípios da Química Verde. Os resultados preliminares da aplicação do reator ultrassônico nas etapas de síntese das hidrazidas foram promissores, com melhorias substanciais nos rendimentos e redução do tempo de reação para 1,5-2 horas. No entanto, é essencial realizar uma caracterização adequada do sólido produzido para confirmar a

eficiência. A combinação da redução do tempo de reação, aumento do rendimento e contribuição para a Química Verde torna a aplicação do reator ultrassônico uma estratégia promissora na síntese das hidrazidas e tionas. Com a caracterização adequada dos sólidos, poderemos avaliar melhor o impacto dessa abordagem, potencialmente abrindo caminho para uma síntese mais eficiente, sustentável e ágil.

## CONCLUSÕES:

Através de uma metodologia sintética convencional viável e reprodutível, os intermediários dos tipos **4**, **5** e **6** foram obtidos com bons rendimentos. O heterociclo **1a** foi obtido e confirmado por EM-Injeção Direta. Além disso, o uso do US na terceira e quarta etapa da rota sintética foi empregado com resultados notáveis, restando ainda a caracterização dos produtos para confirmar a eficiência da metodologia.

## AGRADECIMENTOS:

UFF-PROPPI, CNPQ-PIBIC, FAPERJ

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1- World Health Organization - Cancer. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/> (acessado em setembro de **2023**).
- 2- Mao, Y.; Soni, K.; Sangani, C.; Yao, Y. *Curr. Top. Med. Chem.* **2020**, *20*, 2599-2633.
- 3- Ajani, O. O.; Iyaye, K. T.; Ademosun, O. T. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 18594-18614.
- 4- Glomb, T.; Szymankiewicz, K.; Świątek, P.; *Molecules*, **2018**, *23*, 3361-3376.
- 5- <https://www.fda.gov/drugs/informationondrugs/a>

proveddrugs/ucm617185.htm, (acessado em setembro de **2023**).

6- Aboraia, A. S.; Abdel-Rahman, H. M.; Mahfouz, N. M.; El-Gendy, M. A. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1236-1246.

7- Reis, R. R.; Azevedo, E. C.; Souza, M. C. B. V.; Ferreira, V. F. *et al. Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 1448-1452.

8- Martínez, R. F.; Cravotto, G.; Cintas, P. J. *Org. Chem.*, **2021**, *86*, 13833-13856.

Física

## COMPUTAÇÃO QUÂNTICA COM PONTOS QUÂNTICOS E 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.

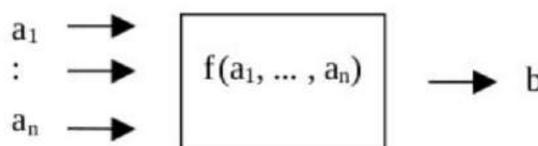


Figura 1: Diagrama de lógica reversível que considera um número de inputs  $a_n$  e uma função devolve o output  $b$ .

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  $|00 \dots 0\rangle$ .
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.

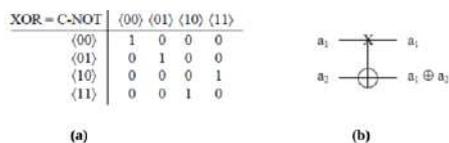


Figura 2: Duas representações da porta C-NOT. a) Representação matricial com os possíveis input e outputs. b) Representação esquemática das operações lógicas realizadas nos qubits.

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

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. Nesse projeto inicialmente usaremos a cadeia de Kitaev para gerar férmions de Majorana, a seguir vamos considerar uma outra alternativa que propõe que defeitos de Shockley nas bordas de cadeias semi-infinitas se comportam excitações capazes de gerar modos de energia zero, que podem ser identificados como férmions de Majorana. Essas excitações podem ser geradas a partir de uma cadeia semi-infinita do tipo “SSH” sem necessidade de supercondutividade tipo “p”. Essas cadeias podem ser mapeadas no modelo de Rice-Mele, para gerar um defeito de Schockley na extremidade livre da cadeia. Sob certas condições, quando conectado a um ponto quântico (QD) esse defeito pode gerar dois estados de energia zero de Majorana, com energias “ $E_s$ ” e “ $E_p$ ”. Ajustando o potencial químico de forma a coincidir com cada um desses níveis de energia podemos gerar modos de energia zero de Majorana, que podem ser detectados através de medidas de condutividade elétrica quando conectados a um ponto quântico, tal como representado na

Fig. 8. A base dessa proposta é o trabalho:

<https://arxiv.org/pdf/2112.10896.pdf>.

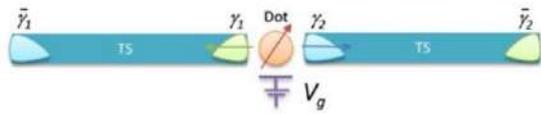


Figura 4: Configuração proposta para transferência de informação quântica entre um qubit de spin no ponto quântico e um qubit topológico, definido dentro do estado fundamental degenerado do supercondutor topológico (TS), com modos Majorana 1 e 2 nas extremidades. A tensão de porta  $V_g$  controla a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



**Ciências Exatas e da Terra**

## **ANÁLISE DE CURVAS ROC NA PRESENÇA DE MEDIDAS REPETIDAS**

**Victor Hugo Soares Ney e Jony Arrais Pinto Junior**

**Departamento de Estatística/Instituto de Matemática e Estatística**

### **INTRODUÇÃO**

O exercício da saúde pública e controle de transmissão de doenças tem como um dos principais pilares o diagnóstico de doentes de forma confiável e abrangente, capaz de providenciar resultados confiáveis em tempo suficiente para intervenção clínica.

Dos testes utilizados para o diagnóstico de doença se destacam aqueles que possuem precisão perfeita (distinguir entre doentes e não doentes), denominados de **testes padrão-ouro**. Entretanto, esses podem ser muitas vezes de baixa acessibilidade pela população devido ao custo ou estrutura para realização do mesmo.

Surge, nesse contexto, a análise de curvas ROC como uma das principais metodologias para desenvolvimento de testes de diagnóstico alternativos ao teste padrão-ouro. A análise de curvas ROC supõe que exista uma variável quantitativa, denominada de **variável classificadora**, a qual possa ser utilizada para distinguir um indivíduo entre doente e não doente. Essa metodologia sugere a criação de pontos de corte no domínio da variável tal que acima deste, todos são categorizados como doentes e abaixo como não doentes.

Busca-se selecionar o ponto de corte que possui melhores sensibilidade (fração de verdadeiros positivos) e especificidade (fração de verdadeiros negativos) e, então, constrói-se um teste de diagnóstico alternativo ao padrão-ouro que pode ter características mais desejáveis,

como melhor acessibilidade e disponibilidade à população, ao custo de precisão de diagnóstico. A análise de curva ROC tem como principal saída a área abaixo da curva (conhecida como AUC), que possui um máximo de 1. AUC mais próximas de 1 indicam melhores capacidades discriminatórias do teste.

Alguns estudos possuem uma característica longitudinal, isto é, medidas repetidas ao longo do tempo para o mesmo paciente e esse tipo de estrutura não é o ideal para a análise de curvas ROC usual, visto que essa supõe independência entre observações (e aqui as observações em um mesmo paciente compartilham essa estrutura de dependência). De forma a incluir essa estrutura longitudinal na análise de curvas ROC, é proposto o ajuste de um modelo estatístico de efeitos mistos em que se utiliza como variável classificadora a probabilidade ajustada pelo modelo. A versão mais simples desse modelo estatístico consiste em incluir um intercepto por *cluster* (paciente).

A principal questão com a abordagem proposta é a aplicação em dados desbalanceados, principalmente aqueles com grandes proporções de *singletons* (*clusters* com apenas uma observação). Será visto nos resultados que o modelo de efeitos mistos muitas vezes apresenta um *overfitting* aos dados.

O trabalho tem como principal motivação propor um método estatístico para análises de curvas ROC em estruturas de dados longitudinais com dados desbalanceados, isto é, com grandes proporções de *singletons*. O método proposto é

uma composição de verossimilhança em que se considera interceptos aleatórios apenas para os *clusters* que possuem mais de uma observação, enquanto os *clusters* classificados como *singletons* seguem a verossimilhança de um modelo de regressão logística usual.

## RESULTADOS

Para expor a problemática com a abordagem de efeitos mistos foi realizada uma simulação em que se gerou uma base de 2.250 observações, sendo essas compostas por 150 *clusters* e 15 observações por cada. Foram definidos 9 cenários com diferentes proporções de *singletons* (de 10% a 90%, com saltos de 10%) e para um dos cenários propostos foi feita uma reamostragem da base de dados de 2.250 observações, de forma que se obtivesse uma base um pouco mais desbalanceada e que corresponde-se à proporção de *singletons* do cenário. Realizou-se esse procedimento 200

Proporção de Singletons	Média AUC	Desvio Padrão AUC	Proporção AUC = 1
10%	0,874	0,028	0%
20%	0,871	0,03	0%
30%	0,872	0,04	0%
40%	0,876	0,04	0%
50%	0,881	0,044	0%
60%	0,879	0,054	0,5%
70%	0,888	0,058	1%
80%	0,881	0,084	4%
90%	0,891	0,107	34%

Tabela 1: Estatísticas obtidas das simulações.

vezes por cenário.

O modelo de efeitos mistos, aqui ajustado, considera um intercepto por *cluster* e é possível perceber que quanto maior a proporção de *singletons*, maior a AUC e mais frequentes são

AUC = 1. Esta é uma forte evidência para *overfitting* do modelo (caraterística que o modelo não captura o comportamento geral dos dados) e as AUC obtidas são ilusórias.

O modelo de verossimilhança composta foi aplicado em dados reais, junto com a alternativa de se selecionar a primeira observação de cada paciente, para um estudo de aderência ao HIV. Nesse estudo, estão presentes as seguintes covariáveis: **ad\_self**, autorrelato de aderência do paciente; **MPR**, medida de cobertura de medicamentos e **pillcount**, contagem de pílulas.

É uma base desbalanceada que consta a com 65% de *singletons* e 302 observações no total. O modelo de efeitos mistos não foi ajustado pois há evidências de *overfitting* e que as estimativas obtidas podem ser ilusórias.

Covariáveis	AUC		
	1º Observação	Composição	Incremento (%)
<b>MPR</b>	0,5499	0,6876	25,04
<b>ad_self</b>	0,7231	0,7804	7,92
<b>pillcount</b>	0,6912	0,7185	3,95
<b>MPR + ad_self</b>	0,7422	0,7847	5,73

Tabela 2: Estatística obtidas em dados reais

É possível visualizar que a metodologia proposta traz significativos ganhos à análise de curvas ROC sem causar *overfitting* do modelo, visto que parâmetros não são desnecessariamente excluídos e a estrutura longitudinal dos dados é preservada.

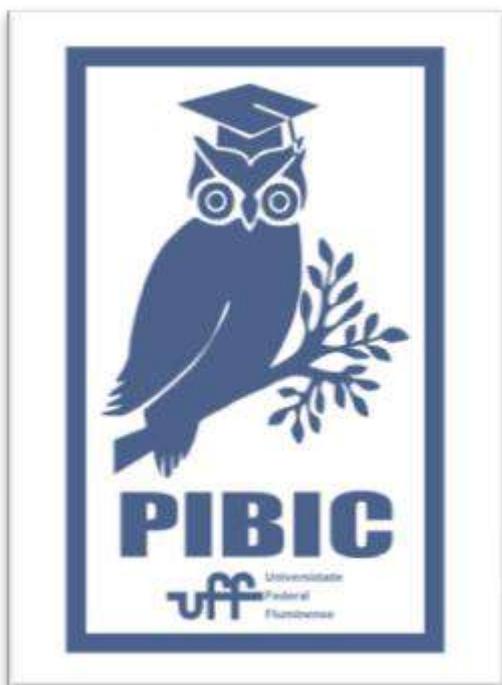
## CONCLUSÃO

O modelo de efeitos mistos deve ser cuidadosamente implementado em dados desbalanceados visto que as estimativas obtidas podem ser ilusórias. Em vez disso, se sugere a

implementação do modelo de verossimilhança composta, capaz de fornecer melhor ajuste aos dados e preservar a estrutura longitudinal.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao CNPq pelo financiamento e à UFF pela oportunidade de desenvolver pesquisa.





**Grande área do conhecimento: Física**

**Título do Projeto: Cruzamento dimensional na ludwigita  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  diluída diamagneticamente**

**Autores: Filipe Ruppelt Pereira e Dalber Ruben Sanchez Candela**

**Departamento/Unidade/Laboratório: GFI - Departamento de**

**Física/EGF - Instituto de Física**

## INTRODUÇÃO:

A ludwigita homometálica  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  exibe uma transição estrutural em 300K e duas transições magnéticas em baixas temperaturas. Abaixo de 112K apenas os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  se ordenam magneticamente. Entre 112K e 70K há uma coexistência de ordem magnética (dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$ ) e paramagnetismo (dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$ ). Abaixo de 70K os íons  $\text{Fe}^{2+}$  também se ordenam magneticamente formando, junto com os íons de  $\text{Fe}^{3+}$ , uma estrutura de spin complexa tridimensional [1].

Por outro lado, a ludwigita de  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  exibe apenas uma transição magnética em vez de duas como no caso da ludwigita de Fe. Os íons de Co se ordenam magneticamente abaixo de  $T_N = 42\text{K}$ , uma temperatura de ordem baixa quando comparada com aquelas da ludwigita de Fe. Nenhuma transição estrutural foi observada neste composto [2].

Estudos de nêutrons na ludwigita  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  mostraram que, ao contrário do esperado, os íons  $\text{Co}^{3+}$  nos sítios 4 adotam um estado de baixo spin (LS) [2]. Deste modo, este composto pode ser visto como formado por planos magnéticos com íons de  $\text{Co}^{2+}$  nos

estados de alto spin (HS) nos sítios 1, 2 e 3, que são separados por íons  $\text{Co}^{3+}$ (LS) não magnéticos nos sítios 4 (figura 1).

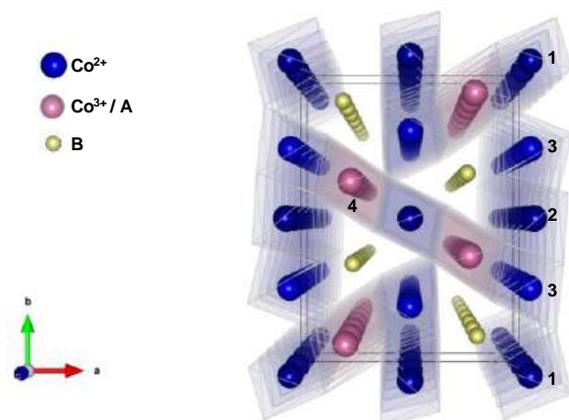


Figura 1. Estrutura cristalina da ludwigita  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  no plano a-b.

A interação magnética entre esses planos (separados por  $4,665 \text{ \AA}$ ) é fraca e ocorre apenas através das interações de super-supertroca via ligações  $\text{Co}^{2+}\text{-O-O-Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}(\text{LS})\text{-O-Co}^{2+}$ . Isto explicaria por que a temperatura de transição magnética do  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  é muito menor do que a do  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ , e porque este composto adquire um caráter magnético bidimensional.

Quando o  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  é dopado com íons não magnéticos como o Sn, Hf e Zr,

substituindo os íons de  $\text{Co}^{3+}$ , as interações magnéticas são fortalecidas e a temperatura de transição magnética aumenta. As temperaturas de transição magnética são 82 K e 71K para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  [3] e  $\text{Co}_5\text{Hf}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  [4], respectivamente.

Neste projeto estamos preparando a série de ludwigitas  $\text{Co}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Hf}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  com para tentar entender o papel do íon não magnético nas interações de troca e obter informação relevante sobre o fortalecimento das interações magnéticas e a mudança magnética dimensional do composto causada pela dopagem com o íon não magnético. Preparamos compostos policristalinos através do método de reação de estado sólido. Utilizamos a técnica de difração de raios X para caracterizar estruturalmente os compostos. Tivemos sucesso na síntese dos compostos e medidas de magnetização estão em andamento.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A figura 2 mostra o difratograma (espectro de difração de raios X) do composto  $\text{Co}_5\text{Sn}_{0,7}\text{Hf}_{0,3}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Este mesmo padrão se repete para todas as outras amostras. Os compostos que produzimos não estão presentes na literatura, portanto as fases identificadas foram do composto  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , que possui a mesma estrutura cristalina. Através da análise qualitativa dos dados de difração de raios X, utilizando o programa *DIFFRAC.EVA*, foi possível identificar 2 fases, uma fase maioritária correspondendo ao composto esperado e uma pequena fração de óxido de háfnio  $\text{HfO}_2$  (<5%). Após a identificação das fases, o programa

*FullProf* foi utilizado para realizar uma análise quantitativa por refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X (figura 2). O refinamento Rietveld revelou que a fase principal dos compostos corresponde a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Hf}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  e identificou uma pequena fração (<5%) de impureza  $\text{SnO}_2$ , típico de este método de síntese [4]. Esta análise mostrou que conseguimos sintetizar os compostos desejados.

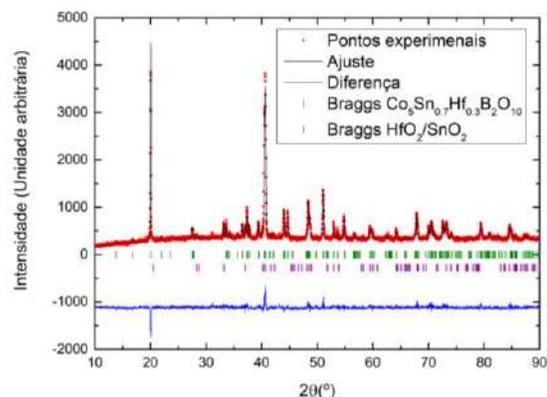


Figura 2. Refinamento Rietveld do difratograma do composto  $\text{Co}_5\text{Sn}_{0,7}\text{Hf}_{0,3}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

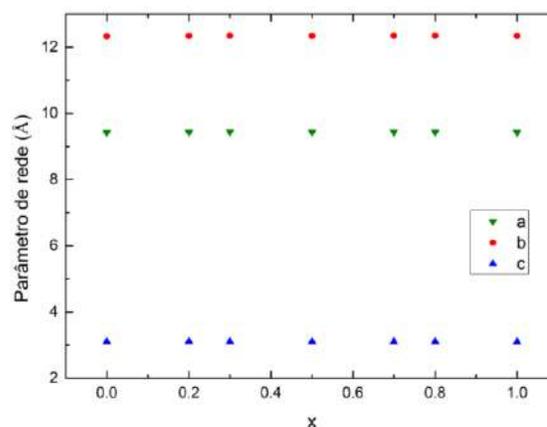


Figura 3. Parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$  dos compostos  $\text{Co}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Hf}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em função da concentração de Hf ( $x$ ).

Através do refinamento obtivemos os parâmetros de rede da cela unitária dos compostos. Podemos observar na figura 3 que a

variação dos parâmetros de rede com a fração de Hf é insignificante. Este resultado era esperado já que o raio iônico do  $\text{Sn}^{4+}$  ( $r = 0,69 \text{ \AA}$ ) é muito próximo do  $\text{Hf}^{4+}$  ( $r = 71 \text{ \AA}$ ).

## CONCLUSÕES:

A análises dos dados de difração de raios X mostraram que a sínteses dos compostos foi bem-sucedida. A fase principal corresponde aos compostos  $\text{Co}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Hf}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  com  $x=0,2; 0,3; 0,5; 0,7$  e  $0,8$  e os níveis de impureza encontrados são muito pequenos (<5%, inerente ao método de preparação).

Nos próximos meses pretendemos dar continuidade ao projeto, caracterizando as amostras preparadas por meio das técnicas de magnetização e espectroscopia Mössbauer, a fim de estudar suas propriedades magnéticas e obter informações relevantes a respeito do papel do íon não magnético no fortalecimento das interações magnéticas e dimensionalidade. Um dos principais objetivos do projeto, que é a síntese de compostos de boa qualidade, foi alcançado.

## Referências:

- [1] P. Bordet and E. Suard, Phys. Rev. B, vol. 79, 144408 (2009).
- [2] D. C. Freitas, et al., Phys. Rev. B94, 174409 (2016)
- [3]. C. P. C. Medrano et al., Phys. Rev. B, vol. 91, p. 054402 (2015).
- [4] D. L. Mariano, et al., Journal of Alloys and Compounds 890, 161717 (2021).

## AGRADECIMENTOS:

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPI) e Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).



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

**Título do Projeto:** Determinação da evolução paleoclimática através de registros lacustres na bacia do Rio Negro. Comparativo de influências das bacias fluviais dos Rio Negro e Rio Branco através de indicadores organo-minerais.

### INTRODUÇÃO:

Muito se sabe sobre o comportamento dos sistemas terrestres na Bacia Amazônica, entretanto o comportamento dos sistemas aquáticos, em relação ao seu reservatório de carbono ainda é pouco estudado quando considerado a sua grande dimensão. O acoplamento do entendimento das mudanças climáticas em diversas escalas temporais em relação a processos hidroclimáticos na Amazônia se faz necessário aos prognósticos de processos ambientais tais como ocorrência de eventos extremos, dinâmica da acumulação de carbono.

A Bacia Amazônica possui área máxima inundada estimada em  $\sim 600.000 \pm \sim 82.000 \text{ km}^2$  (Melack et al. 2022). Os lagos de várzea são diretamente influenciados pela hidrologia do Rio, o que torna possível a reconstrução da paleohidrologia destes ambientes (Moreira et al., 2012) e conseqüentemente a indicação das mudanças climáticas e ações antrópicas aos quais os sistemas foram submetidos.

Através do estudo da geoquímica de sedimentos lacustres o presente projeto pretende reconstruir as tendências climáticas, variabilidades, eventos extremos e seus impactos considerando bacias com diferentes regimes climáticos (Rio Negro e Rio Branco). A área de estudo deste projeto é o Rio Negro, um

**Autores:** Isabelly de Oliveira Ferreira; Renato Campello Cordeiro

**Departamento/Unidade/Laboratório:** Departamento de Geoquímica/Instituto de Química/Laboratório de Biogeoquímica Sedimentar

dos principais afluentes do Amazonas. Em campanha amostral em Dezembro de 2021 foram coletados registros sedimentares em seis lagos situados na bacia do Rio Negro com diferentes influências fluviais: Lago do Índio (LID), Adaga (LAG), Suzana (LSZ), Espelho (LEL), Apacú (LAP), Cabeçudo (LAC). Entretanto, para o presente resumo serão apresentados os registros obtidos no Lago do Índio (LID) e Lago Cabeçudo (LAC) que apresentam um maior conjunto de resultados.

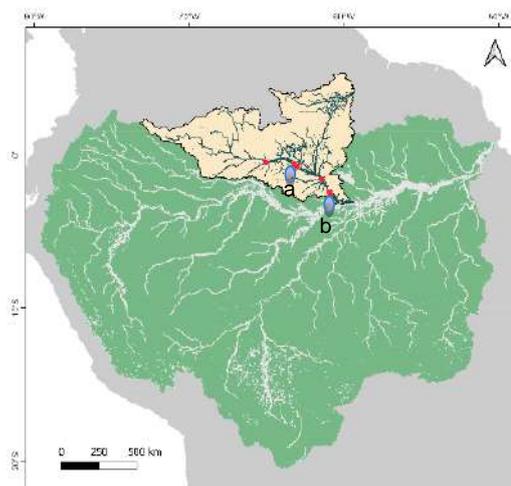


Figura 1. Localização dos lagos amostrados e estudados no presente trabalho: a) Lago do Índio; b) Lago Cabeçudo.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A partir das variabilidades dos indicadores é identificadas mudanças expressivas em cada testemunho, como variação de cor, textura e presença de

laminações, carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), isótopos estáveis de nitrogênio e carbono ( $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ ) e pigmentos sedimentares (SPDU).

Pode-se observar na figura 2 que o registro sedimentar do Lago Cabeçudo (LAC) apresenta alto teor de argila, média do teor de água de 41,2 % e com densidade aparente apresentando média de 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Foi observado um incremento de COT e NT em direção ao topo do testemunho com variabilidades cíclicas principalmente na porção superior. A produtividade lacustre foi muito baixa na porção basal do testemunho com a clorofila sedimentar chegando perto de 0 SPDU indicando um ambiente de baixa característica lêntica. Na porção superior principalmente a partir de 120 cm, que corresponde a aproximadamente os últimos 2000 anos cal AP, foi observado um incremento de produtividade. Valores decrescentes de  $\delta^{13}\text{C}$  com pequenas variações são observados da base do testemunho em direção ao topo do testemunho indicando aumento da influência arbórea ao longo do tempo. Em relação ao isótopo  $\delta^{15}\text{N}$  vê-se muitas variações principalmente na porção basal do registro indicando uma maior variabilidade de processos biogeoquímicos nesta fase.

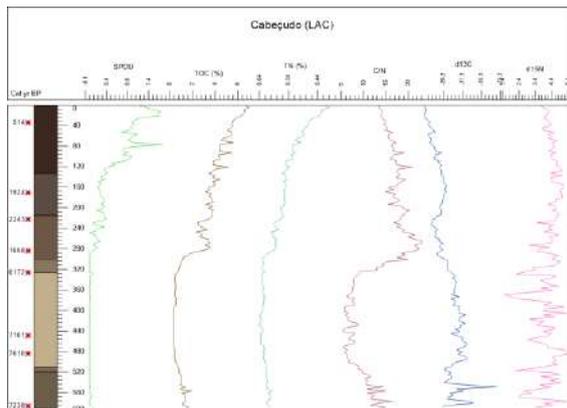


Figura 2. Resultados do Lago do Cabeçudo (LAC).

Já no registro sedimentar do Lago do Índio (LID, Figura 4) observou-se diferentemente do Lago Cabeçudo (LAC), estrutura mais arenosa com média do teor de água de 21,2% e a média da densidade de 1,26 g/cm<sup>3</sup>. Nota-se que há maior concentração de COT e NT na porção superior do testemunho, com maiores valores de clorofila tendo alguns picos de produção que se intensificam principalmente entre 42 a 32 cm e a partir de 10 cm de profundidade. Existe uma alta estabilidade de  $\delta^{13}\text{C}$ , tendo variações maiores com tendência a valores mais elevados provavelmente oriundo de uma vegetação com maior influência de gramíneas na parte basal durante o Holoceno médio quando é observado alta variabilidade de  $\delta^{15}\text{N}$  atestando importantes mudanças biogeoquímica do ciclo do nitrogênio.

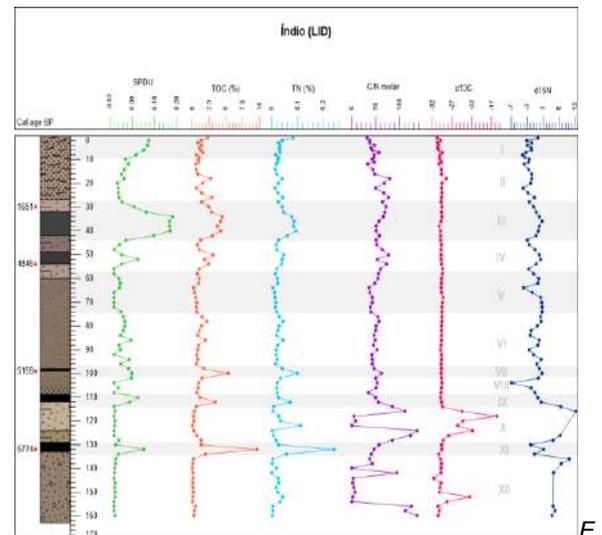


Figura 3. Resultados do Lago do Índio (LID)

## CONCLUSÕES:

Com estes dados preliminares pode-se observar que os dois testemunhos em análise registraram variações significativas na hidrodinâmica e produtividade primária dos lagos em estudo. Maior produtividade e um desenvolvimento de sistemas lacustres mais

desenvolvidos e estáveis são observados a partir de aproximadamente 4000 anos cal AP.

### Referências:

- Melack, J.M., Basso L.S., Fleischmann, A.S., Botía, S., Guo, M., Zhou, W., Barbosa, P.M., Amaral, J.H.F., MacIntyre, S. 2022. Challenges Regionalizing Methane Emissions Using Aquatic Environments in the Amazon Basin as Examples. *Front. Environ. Sci.* 10:866082.
- Moreira, L. M.; Moreira-Turcq, P.; Turcq, B.; Caquineau, S.; Cordeiro, R. Paleohydrological changes in an amazonian floodplain lake: Santa Nina Lake, Pará, Brasil. *Journal of Paleolimnology*, v. 48, p. 339-350, 2012.

### AGRADECIMENTOS:

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da UFF.





**Ciências Exatas e da Terra**

**SÍNTESE E ESTUDO FOTOFÍSICO DE COMPOSTOS DE  
COORDENAÇÃO DE RUTÊNIO(II) COM LIGANTES  
HETEROCÍCLICOS POLICONJUGADOS**

**Nathan Brito Soares (IC) e Fabio da Silva Miranda (PQ)**

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

### **INTRODUÇÃO**

A fotofísica é um ramo da ciência que estuda os mecanismos envolvidos nos processos de excitação, transferência de carga, formação e desativação de estados excitados de moléculas, compostos de coordenação e materiais. Com a compreensão desses mecanismos, amplia-se o entendimento da estrutura eletrônica. Um exemplo de informação obtida pela fotofísica são as constantes de velocidade de desativação radiativa e não radiativa. As técnicas de caracterização mais utilizadas são a espectroscopia de absorção UV-vis e espectroscopia de luminescência.<sup>1</sup> Estudos sobre complexos polipiridínicos de rutênio(II) têm tido destaque nas últimas décadas, devido ao grande número de possibilidades de aplicações. Uma dessas áreas é o desenvolvimento de células solares do tipo DSSC (*dye-sensitized solar cells*), que representam uma forma alternativa de produção de energia limpa e renovável, já que esses compostos possuem uma ampla faixa de absorção de radiação UV-visível e processos reversíveis de oxirredução.<sup>2</sup> Espera-se que o desenvolvimento de novos ligantes e seus compostos de coordenação possam

desempenhar um papel fundamental na produção de fotosensibilizadores para células fotovoltaicas, já que complexos polipiridínicos de rutênio(II) se destacam em relação aos sensibilizadores puramente orgânicos.<sup>3</sup> Durante o primeiro ano de bolsa o projeto foi focado no desenvolvimento de métodos para a obtenção de ligantes de coordenação análogos ao ligantes dpqQX e dodppp, que já objeto de estudo no Laboratório de Fotoquímica Molecular.

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O ligante dodppp foi sintetizado em 4 etapas (Ver Figura 1): a primeira consistiu na condensação da o-fenilenodiamina, utilizando ácido oxálico em meio ácido. Na segunda etapa, houve uma dupla nitração nos carbonos 6 e 7. Na terceira etapa foi realizada a redução dos grupos nitros utilizando ditonito de sódio em água. Na última etapa, foi utilizado 1,10-fenantrolina-5,6-diona (qphen) preparada previamente, reagindo com o intermediário 3, ocorrendo uma desidratação e formação do ligante (dodppp). A obtenção do complexo foi feita em uma única etapa, que consistiu na complexação do ligante com o complexo

[Ru(bpy)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> que já havia sido previamente preparado (Ver Figura 2).

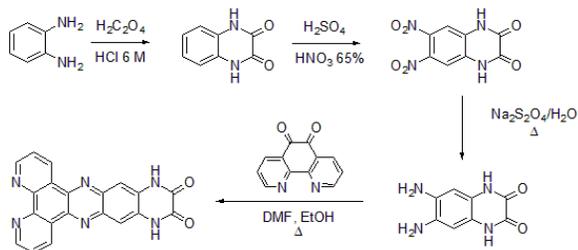


Figura 1. Síntese do ligantes dodppp.

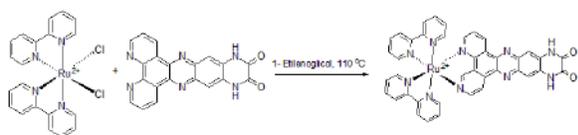


Figura 2. Síntese do complexo

Além disso, houve avanço na produção da 6,7-diaminaquinoxalina-2,3-dicloro, que foi produzida a partir de uma nova rota de síntese (Ver figura 3). Utilizando cloreto de tionila em DMF, foi possível clorar o 6,7-dinitro-1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (DNQX), em seguida, foi realizada a redução dos grupos nitros utilizando ditionito de sódio em água e etanol.

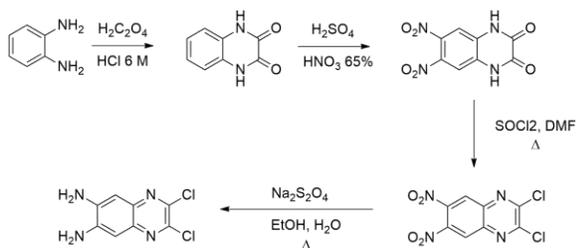


Figura 3. Síntese da 6,7-diaminaquinoxalina-2,3-dicloro.

Todos os compostos foram caracterizados por RMN 1H e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

## CONCLUSÕES

O primeiro ano projeto permitiu explorar a síntese de diaminas derivadas da dihidroquinoxalina, que por sua vez serão empregadas na preparação de novos ligantes de coordenação.

## AGRADECIMENTOS



[1]. Rohatgi-Mukherjee, K. K. Fundamentals of photochemistry. *New Delhi: Wiley*, p. 1-6, 1978.

[2]. Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. *Photochemistry and photophysics of coordination compounds: ruthenium. Topics in Current Chemistry*, v. 280, n. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I, p. 117-214, 2007

[3]. Fantacci, S.; De Angelis, F. A computational approach to the electronic and optical properties of Ru(II) and Ir(II) polypyridyl complexes: Applications to DSSC, OLED and NLO. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 225, p. 2704-2726, 2011.



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### VARIABILIDADE INTRAZONAL-SAZONAL DA DINÂMICA OCEANOGRÁFICA NA BAÍA DA GUANABARA E ZONA COSTEIRA ADJACENTE

AUTOR: LUCIANA FONSECA MARINHO VIDAL (IC)

ORIENTADOR: ANDRÉ LUIZ BELEM

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

##### INTRODUÇÃO:

A Meteoceanografia estuda a interação oceano-atmosfera em diferentes escalas temporais e espaciais, influenciando o clima e a biosfera. A previsão meteoceanográfica, importante para a gestão marítima, enfrenta desafios na qualidade de previsões de longo prazo devido à falta de análise de dados apropriada.

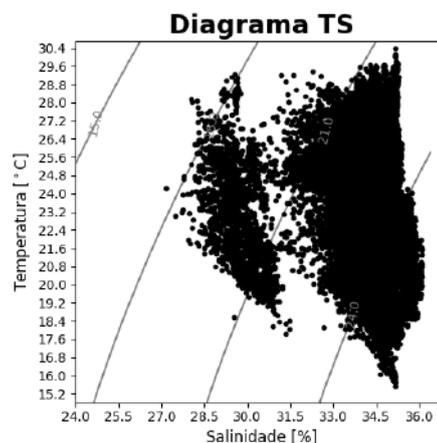
A Baía de Guanabara constitui a segunda maior baía, em extensão, do litoral brasileiro, com uma área de aproximadamente 380 km<sup>2</sup>. A topografia de toda a baía sempre foi mensurada para garantir o bom tráfego de embarcações, uma vez que o seu monitoramento pode contribuir para o controle do assoreamento dos ambientes marinhos e sua regulação está intimamente ligada à circulação das águas e sua renovação.

Portanto, o objetivo desse projeto era utilizar o banco de dados ambientais na Baía de Guanabara para se aprofundar em análise temporal, realizando a comparação com cenários meteoceanográficos fornecidos pelos modelos usados em previsão local.

##### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O objetivo principal consistia na criação de um protocolo de assimilação de dados de boias meteoceanográficas.

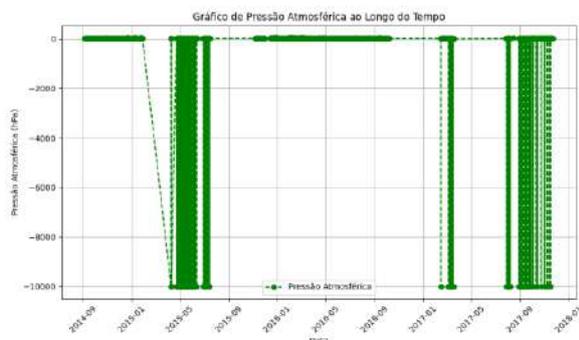
As boias meteoceanográficas escolhidas para coleta e análise dos dados são as boias Niterói e Niterói 2, do PNBOIA, e a boia RJ-3 do SiMCosta. Foi realizada uma análise descritiva da RJ-3, onde foi verificada a existência de valores ausentes. Foram construídos gráficos de consistência com dados de salinidade e temperatura amostrados pela boia durante um determinado período de tempo (figura 1).



**Figura 1.** Diagrama TS com dados da RJ-3.

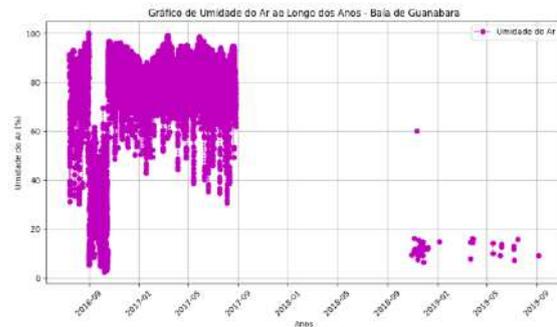
É importante destacar que as análises das boias 1 e 2 da rede PNBOIA foram

particularmente afetadas pela falta de dados. Essas boias, essenciais para o nosso estudo, apresentaram lacunas notáveis em informações cruciais, como a localização das boias, correntes, temperatura e pressão atmosférica, entre outras variáveis (figura 2). A razão por trás dessas lacunas de dados e outros problemas permanece desconhecida. No entanto, de acordo com informações da Marinha do Brasil, as boias 1 e 2 da PNBOIA estão inoperantes desde 2018 devido a atos de vandalismo que causaram seu mau funcionamento. Portanto, esses obstáculos significativos impediram a realização de análises estatísticas e a geração de gráficos necessários para entender o processo de interação oceano-atmosfera conforme planejado inicialmente.



**Figura 2.** Gráfico de pressão atmosférica com erro, dados boia1, PNBOIA.

Além disso, nossas tentativas de realizar análises com os dados da boia RJ-3 SimCosta também enfrentaram desafios significativos. Na primeira fase do projeto, já havia sido identificado a presença de lacunas nos dados ao gerar um diagrama TS. Infelizmente, as dificuldades persistiram na fase final do projeto, com vazios substanciais nos dados ao longo de diversos períodos de tempo (figura 3). Essas limitações comprometeram a utilidade de todo o trabalho para análises posteriores e comparações estatísticas.



**Figura 3.** Gráfico de Umidade do Ar, dados da RJ-3, SIMCosta.

## CONCLUSÃO:

Este projeto tinha como objetivo proporcionar uma experiência prática na utilização de ferramentas de análise de dados, com destaque para o Python. No entanto, enfrentamos uma dificuldade significativa no processo, uma vez que a bolsista encontrou desafios consideráveis ao tentar criar um Data Frame a partir dos dados coletados. A raiz desse problema residia na desorganização dos dados provenientes das boias meteorológicas e oceanográficas selecionadas. Muitas colunas de dados estavam incompletas, incorretas ou completamente vazias.

Como resultado, infelizmente, não conseguimos alcançar o principal e mais crucial objetivo do projeto: estabelecer um banco de dados robusto, contendo informações precisas e confiáveis extraídas das boias meteoceanográficas. Embora a bolsista tenha aprimorado suas habilidades em Python ao longo do projeto, a falta de dados consistentes e completos impossibilitou a continuidade do desenvolvimento da pesquisa. A ausência de dados "limpos" e confiáveis inviabilizou qualquer análise substancial.

A única conclusão que podemos extrair desta pesquisa é a importância de uma recomendação valiosa para futuros projetos. Essa recomendação se traduz em um alerta sobre o desafio de trabalhar com dados provenientes de estações meteoceanográficas e similares. É altamente recomendável que uma análise minuciosa dos dados seja realizada antes do início de qualquer projeto de pesquisa, a fim de garantir que os objetivos propostos possam ser cumpridos com base no banco de dados selecionado.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

AMADOR, E.S.. (1997). Baía de Guanabara e ecossistemas periféricos: homem e natureza.

Edição do Autor, Rio de Janeiro, p. 539

Clemente, I. M. M. M., Rodrigues, M. A. da C., Pereira, E., de Figueiredo, A. G., Raposo, D.

S., Belart, P., & Laut, L. L. M. (2018).

Mudanças Ambientais Registradas nos

Últimos 5000 Anos na Baía de Guanabara (RJ

- Brasil) com Base em Foraminíferos e

Isótopos Estáveis. Anuário Do Instituto de

Geociências, 41(3), 413–426.

### **AGRADECIMENTOS:**

Agradeço a Deus, àqueles que amo e que me apoiaram durante todo esse projeto e a PIBIC/UFF.