

A ARTE DA PESQUISA BIBLIOGRÁFICA NA BUSCA DO CONHECIMENTO SOBRE BOAS PRÁTICAS NO DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE

*Luiz F. M. Regis¹ (IC), Roberto F. de Oliveira¹ (PQ)

luipodm@gmail.com

¹Universidade Estadual de Goiás – Câmpus Posse – GO – Brasil

Resumo: Sistemas de *software* precisam ser modificados para atender as necessidades das organizações. Porém, a realização de modificações no sistema de *software* pode levar a inserção de anomalias de código, as quais podem prejudicar a qualidade estrutural do código fonte. Anomalias de código são trechos de código que apresentam problemas estruturais que impedem a manutenção e evolução de um sistema de *software*. As anomalias devem ser detectadas e removidas assim que possível, pois sua existência pode levar a degradação do *software*. Assim, nesse artigo visamos identificar as principais abordagens utilizadas para detecção de anomalias de código. Para tal, realizamos uma revisão sistemática da literatura. De modo geral, nossos resultados sugerem que as ferramentas, métricas e técnicas foram as três abordagens mais aplicadas nos estudos identificados. Na prática, nossos dados podem servir de consulta aos docentes para identificar as abordagens que devem ser estimuladas na formação acadêmica dos alunos de computação e áreas afins. Além disso, esses dados podem servir de fonte de consulta aos pesquisadores sobre como se encontra o atual estado da arte em relação a abordagens para detecção de anomalias de código.

Palavras-chave: Desenvolvimento de Sistemas. Competências. Qualidade Estrutural. Anomalias

Introdução

Sistemas de *software* são modificados para atender as demandas das organizações, tais como, inclusão ou exclusão de um requisito funcional. No entanto, a ausência de um planejamento para realização das modificações pode inserir anomalias de código e conseqüentemente levar a degradação do sistema de *software* (MACIA, *et al.*, 2012; AMORIM *et al.*, 2014; OLIVEIRA, *et al.*, 2016). Anomalias de código são trechos de código que apresentam problemas estruturais que impedem a manutenção e evolução de um sistema de software (FOWLER e BECK, 1999). Assim,

REALIZAÇÃO

para prevenir a degradação de um sistema de *software* é proposta a detecção e remoção das anomalias de código (FOWLER e BECK, 1999).

As anomalias de código podem afetar diferentes elementos do código fonte como classes e métodos. Por exemplo, a anomalia *God Class* indica que uma classe está sobrecarregada de responsabilidades (FOWLER e BECK, 1999). Ademais, a ocorrência de anomalias no código pode afetar elementos de qualidade de um *software* como a capacidade de ser compreendido, reutilizado, estendido e mantido (OLBRICH *et al.*, 2009). Esses elementos de qualidade por sua vez são essências para que os sistemas de *software* atendam as expectativas dos usuários. Portanto, para que os sistemas possam ser mantidos e evoluídos é necessário realizar a detecção e remoção das anomalias o mais cedo possível.

Diante dos fatos acima expostos, esse estudo identificou as principais abordagens utilizadas para detecção de anomalias de código. Para tal, realizamos uma revisão sistemática da literatura. Em geral, as abordagens mais aplicadas nos estudos são: (i) ferramentas, (ii) métricas e (iii) técnicas. Na prática, nossos resultados podem servir de consulta aos docentes de modo que eles possam identificar as abordagens que devem ser estimuladas na formação acadêmica dos alunos de computação e áreas afins. Além disso, nossos resultados podem servir de fonte de consulta aos pesquisadores sobre como se encontra o atual estado da arte em relação a abordagens para detecção de anomalias de código.

Material e Métodos

Conforme mencionado na seção anterior, o objetivo desse estudo foi identificar as principais abordagens utilizadas para detecção de anomalias de código. Assim, nessa seção apresentamos os materiais e métodos de pesquisa adotados para atingirmos nosso objetivo. A Figura 1 apresenta as quatro etapas de pesquisa adotadas. Além disso, para cada etapa é possível ver as atividades essenciais para sua conclusão. Por exemplo, a etapa 1 apresenta quatro atividades específicas para sua conclusão: definição do escopo, *string* de busca, base de dados e critérios de seleção. A seguir, detalharemos cada uma das nossas quatro etapas de pesquisa.

REALIZAÇÃO



Figure 1: Método de Pesquisa Adotado

- **Planejamento da Pesquisa.** Nessa etapa, definimos o escopo da revisão sistemática, a base de dados eletrônica para extração dos artigos, os critérios de seleção dos artigos e a *string* de busca. Salienta-se que a *string* de busca adotada é composta pelos seguintes termos: “*adoption*”, “*detect*” e “*bad smells*”.
- **Coleta de Artigos.** Nessa etapa, aplicamos nossa *string* de busca na plataforma eletrônica Scopus. Como resultado dessa atividade, nós obtivemos 357 artigos, os quais foram todos tabulados em uma planilha eletrônica. Salienta-se que a plataforma escolhida indexa mais de 22 000 títulos, sendo 1 800 (mil e oitocentos) de livre acesso, de diversos editores como *IEEE*, *ACM* e entre outros. escolhida foi aplicada nessa base de dados, retornando 357 artigos, que foram adicionados posteriormente a uma planilha eletrônica.
- **Filtragem dos Artigos.** Nessa etapa, realizamos a filtragem dos artigos reportados baseados em nos critérios de seleção. Pra tal, definimos os seguintes critérios de inclusão: (i) o artigo deve abordar detecção de anomalias de código; (i) o artigo deve ser publicado entre 2008 e 2018; (iii) o artigo deve ser escrito em inglês; (iv) o artigo deve ser no contexto da Engenharia de *Software*; (v) o artigo deve ter no mínimo 4 páginas e (vi) o artigo deve ter sido publicado em uma revista, conferência, congresso, simpósio ou *workshop*. Após a realização do processo de filtragem, restaram um total de 175 artigos a serem analisados na íntegra.
- **Análise dos Dados.** Nessa etapa, realizamos a leitura completa dos artigos. Após a leitura completa, realizamos uma sumarização dos dados provenientes desses artigos. Isto é, abordagens adotadas para detecção de anomalias de código, classificadas de acordo com sua natureza (ferramenta, métrica, técnica, método,

metodologia e outro) e a quantidade de artigos publicados por ano. Por fim, geramos os gráficos apresentando os dados quantitativos tabulados.

Resultados e Discussão

Essa seção apresenta os resultados obtidos através da nossa investigação. A Figura 2 apresenta a quantidade de artigos reportados na literatura que aplicaram alguma abordagem de detecção de anomalias de código.



Figure 2: Estudos que abordam a detecção de anomalias de código

De modo geral, observamos um total de 175 artigos que adotaram alguma abordagem de detecção de anomalias de código. De modo específico, podemos observar que em 2017 tivemos o maior número de artigos reportados, um total de 36 artigos. Por outro lado, 2008 foi o ano com o menor número de artigos publicados, um total de 5. Além disso, no ano de 2018 existe uma queda muito expressiva do número de artigos, este fato é consequência da data de coleta dos dados, a qual ocorreu fevereiro de 2018. De fato, podemos observar uma oscilação no número de artigos publicados em relação a adoção de abordagens de detecção de anomalia de código. Baseado nos fatos acima mencionados, obtivemos a seguinte descoberta:

Descoberta 1: Foram publicados, no período de 2008 a 2018, 175 trabalhos aplicando pelo menos uma abordagem de detecção de anomalias de código.

A Figura 2 apresenta os tipos de abordagens de detecção de anomalias de código adotadas nos artigos reportados. De modo geral, observamos a existência de 6 e tipos: ferramenta, métrica, técnica, método, metodologia e outras. A seguir iremos detalhar cada uma dessas abordagens,

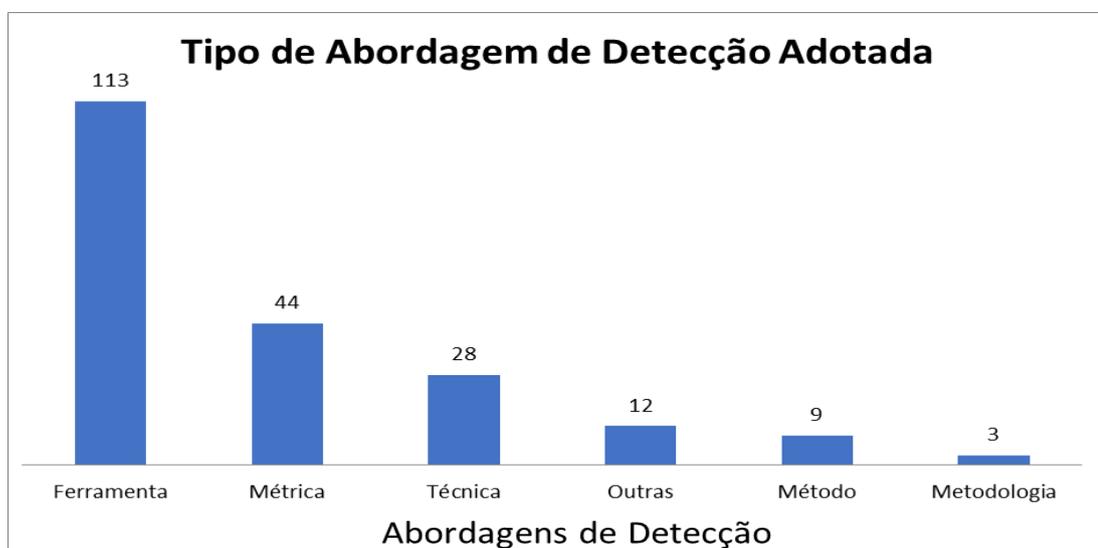


Figure 3: Abordagens de detecção de anomalias de código.

- **Ferramentas de detecção de anomalias de código.** Este tipo de abordagem é composto por programas capazes de analisar automaticamente o código fonte (AMORIM *et al.*, 2014). Salienta-se que essa abordagem é a mais utilizada, um total de 113 artigos. Em geral, observamos que muitos estudos adotaram mais de uma ferramenta de detecção de anomalias com o intuito de comparar as vantagens e desvantagens entre as diferentes ferramentas, por exemplo, o estudo desenvolvido por Fontana *et al.* (2011).
- **Métricas de detecção de anomalias de código.** Esse tipo de abordagem é baseado em características que permitem medir a qualidade de elementos do código, isto é, classes e métodos, por meio de métricas (valores numéricos).



Analisando os dados, percebe-se que essa abordagem foi adotada em 44 artigos. Em geral, a maioria dos estudos que adotam métricas combinam diferentes métricas e valores associados a elas para criar suas próprias métricas de detecção, como por exemplo o estudo de Rama (2010). Além disso, muitas das ferramentas utilizam-se de métricas para detecção anomalias de código, por exemplo, a ferramenta *iPlasma* (FONTANA *et al.* 2011).

- **Técnicas de detecção de anomalias de código.** Esse tipo de abordagem propõem o desenvolvimento de algoritmos detectores de anomalias de código por meio de técnicas que usam algoritmo genético (OUNI *et al.*, 2013), aprendizado de máquina (TARWANI e CHUG, 2016), entre outras. Analisando os dados, percebe-se que essa abordagem foi adotada em 28 artigos.
- **Métodos de detecção de anomalias de código.** Esse tipo de abordagem visa determinar um processo organizado para definição e detecção de anomalias de código. Nesse contexto, o método Decor foi proposto para detectar 14 tipos de anomalias de código, tais como, *Blob* e *Spaghetti Code* (MOHA *et al.* 2010). Em geral, essa abordagem foi adotada em 9 artigos.
- **Metodologias de detecção de anomalias de código.** Esse tipo de abordagem visa analisa/avaliar métodos existentes dentro do contexto abordado. Em geral, as metodologias visam otimizar o processo de detecção e remoção das anomalias de código. Nesse contexto, temos a metodologia OBEY para detecção da anomalia *Middle Man* (JIAU, MAR e CHEN, 2013). Em geral, essa abordagem foi adotada em 3 artigos.

Por fim, agrupamos abordagens de diferentes naturezas que não se enquadram em nenhuma das anteriores apresentadas. Nesse contexto, podemos citar o uso de práticas colaborativas para detecção de anomalias de código (Estácio *et al.*, 2015). Em geral, nessa classificação foram identificados 12 artigos. Baseado nos fatos acima mencionados, obtivemos nossa segunda descoberta:

Descoberta 2: Ferramentas de detecção de anomalias de código foram a abordagem mais adotada nos estudos reportados na literatura.

Sabendo que as ferramentas de detecção de anomalias de código é a abordagem mais utilizada. Realizamos uma análise mais detalhada, visando detectar quais são essas ferramentas e a intensidade de adoção. A Figura 4 apresenta as sete (7) ferramentas identificadas, as quais serão discutidas a seguir.

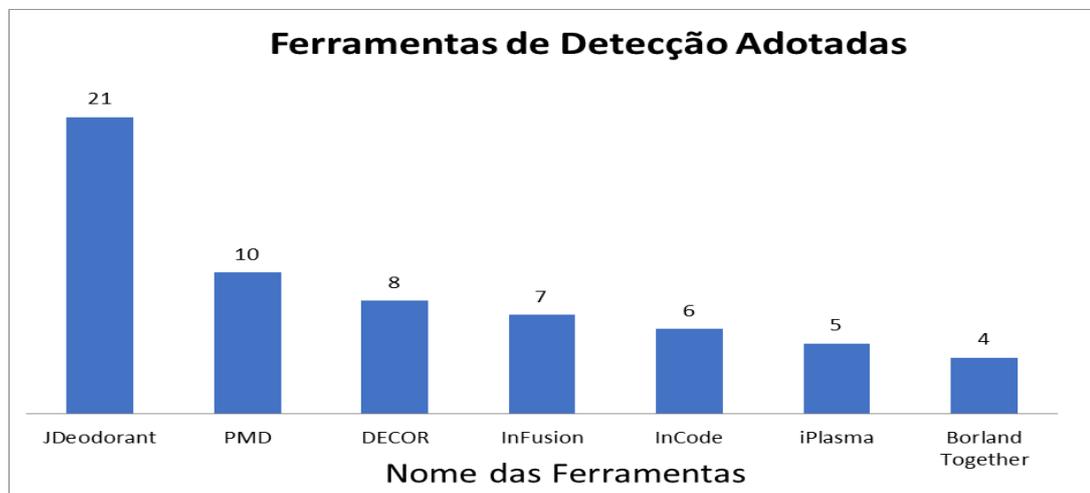


Figure 4: Ferramentas de detecção de anomalias de código mais adotadas

- **JDeodorant** foi adotada em 21 artigos e permite a detecção de 4 tipos de anomalias de código. Além disso, essa ferramenta também permite a remoção das anomalias de código (RANI e CHHABRA, 2017).
- **PMD** permite a detecção de 5 tipos de anomalias de código. Baseado nos nossos resultados ela foi adotada em 10 artigos (FONTANA *et al.*, 2011).
- **DECOR** realiza a detecção de 14 tipos de anomalias de código. De modo geral, essa ferramenta foi adotada em 8 artigos (Moha *et al.*, 2010).
- **InFusion** realiza a detecção de 6 tipos de anomalias. Em geral, essa ferramenta foi adotada em 7 artigos (FONTANA *et al.*, 2011).



- **InCode** realiza a detecção de 12 tipos de anomalias. Baseado nos nossos dados, verificamos que a mesma foi adotada em 6 estudos (SOH *et al.*, 2016).
- **IPlasma** permite a detecção de 7 tipos de anomalias. Segundo nossos dados, essa ferramenta foi adotada em 5 artigos (FONTANA *et al.* 2011).
- **Borland Together** realiza a detecção de 12 tipos de anomalias de código (MACIA *et al.* (2012) e foi adotada em 4 artigos.

A partir dessa análise detalhada, fornecemos alguns *insights* aos docentes sobre as possíveis ferramentas de detecção de anomalias de código que poderiam ser empregadas na formação acadêmica dos alunos de computação e áreas afins. Baseado nos dados acima, obtivemos nossa terceira descoberta:

Descoberta 3: A ferramenta **JDeodorant** é a mais adotada nos artigos.

Considerações Finais

Nesse artigo reportamos os dados de oriundos de uma revisão sistemática da literatura visando identificar as principais abordagens utilizadas para detecção de anomalias de código. Em geral, nossos resultados demonstram que as ferramentas, métricas e técnicas foram as três abordagens mais adotadas entre os anos de 2008 e 2018. Além disso, os nossos dados demonstram que a ferramenta **JDeodorant** é a mais adotada nos diferentes trabalhos.

A partir dos nossos resultados, esperamos auxiliar os docentes de computação e áreas afins na seleção e adoção de uma ou mais abordagem em suas disciplinas. Assim, acreditamos que os docentes poderão impulsionar a formação acadêmica dos alunos em relação a detecção e remoção de anomalias de código.

Por fim, nossos dados podem servir de fonte de consulta aos pesquisadores sobre como se encontra o atual estado da arte em relação a abordagens para detecção de anomalias de código a fim de propor novas investigações.

REALIZAÇÃO



Agradecimentos

Agradeço aos meus familiares, ao Prof. Dr. Roberto Oliveira (Orientador) e aos demais membros do Núcleo de Estudos de Engenharia de *Software* (NEES), pelo apoio prestado durante a execução do projeto. Agradeço também ao programa de iniciação científica da Universidade Estadual de Goiás (UEG), pois através dele pude compreender a importância da pesquisa científica.

Referências

AMORIM, Lucas Benevides Viana de et al. Um método para descoberta automática de regras para a detecção de Bad Smells. 2014.

BECK, Kent; FOWLER, Martin; BECK, Grandma. Bad smells in code. **Refactoring: Improving the design of existing code**, p. 75-88, 1999.

ESTÁCIO, B.; OLIVEIRA, R.; MARCZAK, S.; KALINOWSKI, M.; GARCIA, A.; PRIKLADNICK, R.; LUCENA, C. Evaluating collaborative practices in acquiring programming skills: findings of a controlled experiment. In: **29th Brazilian Symposium on Software Engineering**. Belo Horizonte, MG: IEEE, 2015. p. 150-159.

FONTANA, Francesca Arcelli et al. An experience report on using code smells detection tools. In: **2011 IEEE Fourth International Conference on Software Testing, Verification and Validation Workshops**. IEEE, 2011. p. 450-457.

MACIA, Isela et al. On the relevance of code anomalies for identifying architecture degradation symptoms. In: **2012 16th European Conference on Software Maintenance and Reengineering**. IEEE, 2012. p. 277-286.

MOHA, Naouel et al. DECOR: A Method for the Specification and Detection of Code and Design Smells. **IEEE TRANSACTIONS ON SOFTWARE ENGINEERING**, v. 36, n. 1, 2010.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis





JIAU, Hewijin Christine; MAR, Lee Wei; CHEN, Jinghong Cox. Obey: Optimal batched refactoring plan execution for class responsibility redistribution. **IEEE Transactions on Software Engineering**, v. 39, n. 9, p. 1245-1263, 2013.

OLBRICH, Steffen et al. The evolution and impact of code smells: A case study of two open source systems. In: **2009 3rd international symposium on empirical software engineering and measurement**. IEEE, 2009. p. 390-400.

OLIVEIRA, Roberto et al. Identifying code smells with collaborative practices: A controlled experiment. In: **2016 X Brazilian Symposium on Software Components, Architectures and Reuse (SBCARS)**. IEEE, 2016. p. 61-70.

OUNI, Ali et al. The use of development history in software refactoring using a multi-objective evolutionary algorithm. In: **Proceedings of the 15th annual conference on Genetic and evolutionary computation**. ACM, 2013. p. 1461-1468.

RAMA, Girish Maskeri. A desiderata for refactoring-based software modularity improvement. In: **Proceedings of the 3rd India software engineering conference**. ACM, 2010. p. 93-102.

RANI, Anshul; CHHABRA, Jitender Kumar. Evolution of code smells over multiple versions of softwares: An empirical investigation. In: **2017 2nd International Conference for Convergence in Technology (I2CT)**. IEEE, 2017. p. 1093-1098.

SOH, Zéphyrin et al. Do code smells impact the effort of different maintenance programming activities?. In: **2016 IEEE 23rd International Conference on Software Analysis, Evolution, and Reengineering (SANER)**. IEEE, 2016. p. 393-402.

TARWANI, Sandhya; CHUG, Anuradha. Predicting maintainability of open source software using Gene Expression Programming and bad smells. In: **2016 5th International Conference on Reliability, Infocom Technologies and Optimization (Trends and Future Directions)(ICRITO)**. IEEE, 2016. p. 452-459.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Aplicação da Termogravimetria no controle de qualidade do óleo de baru extraído das amêndoas em diferentes condições de armazenamento.

Marcos C.Costa Junior¹ (IC)* marcos_costa94@hotmail.com, Giuliana M. Vila Verde² (PQ)

UEG-Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas^{1,2}
BR-153 3105 Fazenda Barreiro do Meio, Anápolis - GO, 75132-903

Resumo: A amêndoa da castanha de Baru (*Dipteryx alata* Vogel) que tem grande ocorrência no cerrado brasileiro, possui um óleo com um considerado teor de ácidos graxos insaturados, como o ácido oleico e linoleico e por isso tem destaque em indústrias do ramo alimentício e farmoquímico. O presente trabalho busca caracterizar o perfil termogravimétrico em duas condições de armazenamento, dentro do fruto e fora do fruto. A termogravimetria fornece informações importantes, principalmente, sobre a estabilidade e até mesmo identificação de uma amostra. A estabilidade nessas diferentes condições foi possível detectá-las através da curva de TG, e demonstrou diferença de 342°C para amostra fora do fruto e de 351°C para a amostra no fruto, parâmetro obtido através da Tonset. Outro parâmetro relevante foi o da DTG que indicou em qual temperatura ocorreu a maior decomposição da amostra, de 400°C para a amostra fora do fruto e 410°C para a amostra no fruto, com isso pode-se dizer que houveram diferenças entre as condições a qual o Baru é armazenado, e o equipamento de termogravimetria foi capaz de detectá-las.

Palavras-chave: Termogravimetria. Óleo. Baru. Estabilidade.

Introdução

A *Dipteryx alata* Vog., conhecida popularmente como baru tem maior ocorrência no cerrado brasileiro, sua castanha é bastante apreciada como alimento (FIRMINO; QUEIROZ, 2014). Na medicina tradicional está é utilizada no combate à bronquite, picada de cobra, disenteria, diarreia, dor, dor de garganta, gripe, tosse e como cicatrizante, porém, são poucos os estudos que comprovam tais ações (BIESKI et al., 2012).

O nome popular varia entre as regiões do Brasil sendo mais conhecido como baru no Estado de Goiás, Tocantins, Minas Gerais e no Distrito Federal, cumaru ou cumbaru em São Paulo, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Já fora do Brasil, o baru é conhecido como tonka beans (BRITO; RIBEIRO; SANO, 2004).

À respeito dos seus macronutrientes e micronutrientes, o baru contém

relevantes quantidades de potássio, magnésio, fósforo, fibras, proteínas e principalmente ácidos graxos insaturados, entre eles ômega-3 e ômega-9 (SANTOS et al., 2012).

Ainda, há um grande teor de ácidos graxos insaturados, ácido linoleico e ácido oleico esses tendo maior destaque, isso favorece as indústrias do campo farmacêutico e alimentício (TAKEMOTO; OKADA, 2001).

A melhor maneira de se obter óleos empregados na terapêutica e nos cosméticos é através da prensagem mecânica contínua (CARRAZZA; AVILA, 2010). A alta pressão gerada pela prensa, a temperatura de extração do óleo e o tempo de armazenamento das amêndoas de baru no fruto são fatores que interferem significativamente na qualidade do óleo, bem como em sua estabilidade (RAMALHO; SUAREZ, 2013; PINTO, 2018).

Durante a prensagem contínua ocorre o atrito do material no espaço entre a rosca sem fim e o cilindro, esse atrito faz com que ocorra o aumento da temperatura que irá favorecer a extração do óleo devido à desnaturação das proteínas e coalescência dos glóbulos de óleo. Porém o aumento da temperatura pode gerar degradações de compostos termolábeis como os fitoesteróis. (BRENNAN, 1998; TUREK, STINTZING, 2013).

A análise termogravimétrica é uma das técnicas da análise térmicas que tem como objetivo analisar a variação da massa da amostra em relação à temperatura (PRICE; HOURSTON; DUMONT, 2006). Estudos de Benicio et al (2010), avaliaram o comportamento térmico do óleo extraído de sementes de *Azadirachta indica*, e verificou que em 197,18 °C há perda de 69,18 % de massa, atribuída à decomposição dos ácidos graxos poli-insaturados. Noriega et al (2010) estudaram o perfil térmico de *Passiflora edulis Sims* e verificaram a decomposição da rutina em 3 etapas.

Portanto, auxiliando na determinação da identidade (fingerprint) de determinado material. Apresenta-se como uma alternativa de baixo custo, rápida e eficiente quando comparados aos métodos de separação e quantificação como cromatografia de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa (CG) que são mais complexos (ARAGÃO et al., 2002).

Assim, sendo uma espécie nativa do Cerrado e de utilização popular faz-se necessária, a realização de estudos de ordem botânica, química, farmacológica e farmacotécnica, com vistas a garantir a qualidade da matéria-prima utilizada.

Material e Métodos

Material botânico

Os frutos do baru foram fornecidos pela Associação de Desenvolvimento Comunitário de Caxambú (Promessas de Futuro), localizado na zona rural de Pirenópolis-GO. As amostras foram identificadas pela profa. Dr. Maria Joselma de Moraes. Os ramos frutificados de indivíduos adultos foram destinados à confecção de exsiccatas e foram depositadas no Herbário da UEG.

Os frutos do baru foram separados em duas parcelas: armazenamento no fruto (NF) e fora do fruto (FF).

Obtenção do óleo de Baru

Para a obtenção do óleo fixo de baru foi realizada prensagem das amêndoas em prensa hidráulica, cujo método foi validado em estudos anteriores realizados no LPbioS/UEG por Pinto et al. (2018).

Análise termogravimétrica

A análise foi realizada com auxílio de um equipamento modelo Pyris 1 marca Perkin Elmer na razão de aquecimento de 10° C min⁻¹, na faixa de temperatura de 25°C até 700°C. Foi utilizada a atmosfera de nitrogênio, com vazão de 20 mL.min⁻¹. A massa utilizada foi de 5 mg acondicionada em cadinho de alumina para a amostra. A curva foi analisada através do software Pyris 11/ Perkin Elmer (2014).

Resultados e Discussão

As amostras do óleo de baru, conforme metodologia (FF e NF) foram obtidos e prensados no mês de fevereiro de 2019, as mesmas foram submetidas ao equipamento de análise termogravimétrica.

Os resultados das análises foram representados graficamente, com a derivada da análise termogravimétrica (DTG) e perda de massa (TG) das amostras

FF (Figura 1) e NF (Figura 2). Com o gráfico de TG pode-se obter dados importantes a respeito da estabilidade do óleo, através da T onset pode-se obter a temperatura em que ocorre o início da decomposição da amostra, a Tonset é obtida quando 1% da amostra sofre degradação. Já a T offset descreve o final da degradação da amostra, e tem importância para informações de estabilidade das amostras que indica o fim da reação de decomposição (NIK; ANI; MASJUKI,2005).

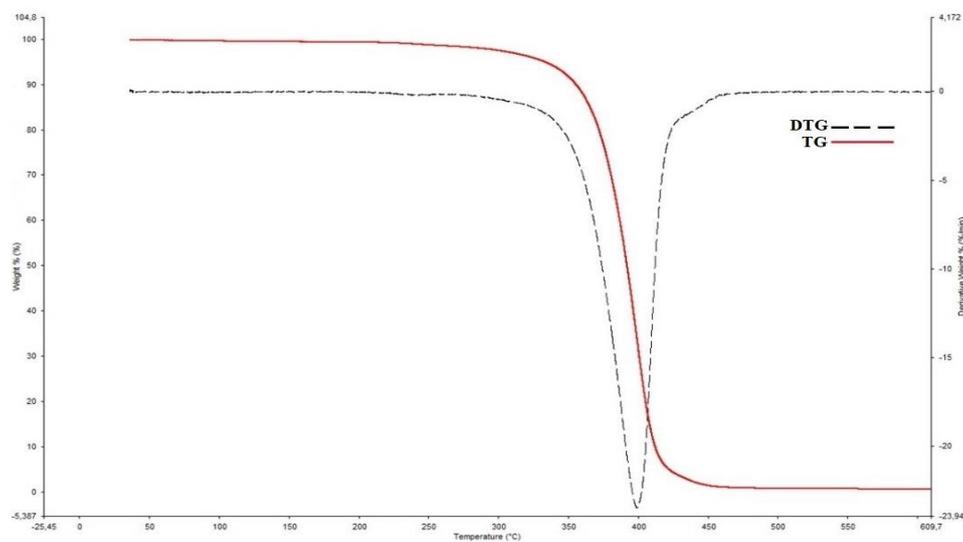
O gráfico de DTG é representado pela fórmula: $\frac{dm}{dt}$, e nos fornece a informação da temperatura em que ocorreu maior perda de massa da amostra, além disso a derivada da termogravimetria nos fornece informações sobre as etapas de reação.

Pode-se observar conforme os gráficos da Figura 1 e Figura 2 que o óleo FF e NF mantiveram-se estáveis à decomposição até a temperatura de 234.5°C e 259.5°C, respectivamente, Tonset dos óleos foi de 342°C FF e 351°C NF, indicando a temperatura ideal ao qual o óleo pode ser submetido sem perder suas propriedades.

A temperatura que ocorreu a maior perda de massa é obtida pela curva da derivada termogravimétrica que houve diferença entre a amostra FF (figura 1) que apresentou 400°C e NF (figura 2) que apresentou 410°C. A DTG também demonstrou que a reação de decomposição ocorreu em uma única etapa.

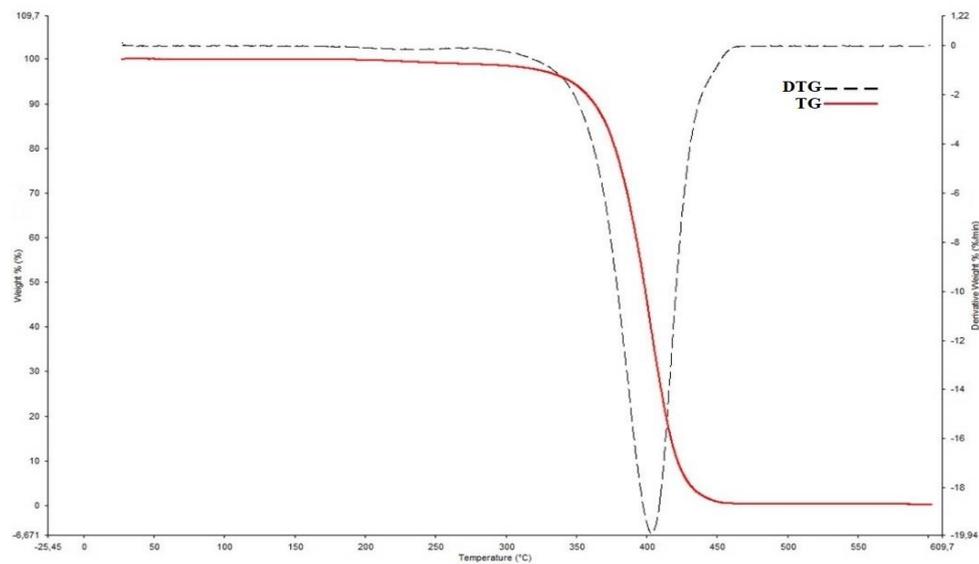
O estudo de estabilidade dos óleos de baru FF e NF foram comparados a outros estudos para compreender a termoestabilidade do óleo de baru frente a outros óleos. (tabela 1). A similaridade entre os valores de Tonset com o óleo de araticum, buriti e dendê, pode indicar uma semelhança no perfil de ácidos graxos.

Figura 1: Gráfico TG e DTG da amostra FF sob atmosfera de nitrogênio



Fonte: Autor

Figura 2: Gráfico TG e DTG da amostra NF sob atmosfera de nitrogênio



Fonte: Autor

Tabela 1: Comparação do óleo de baru frente a outros óleos estudados por termogravimetria

Óleos	Temperatura de Estabilidade/°C	Temperatura final de decomposição/°C
Baru FF	342	439
Baru NF	351	439
Araticum (FARIA et.al)	320	478
Buriti (FARIA et.al)	321	483
Murici (FARIA et.al)	271	477
Dendê (NIK;ANI;MASJUKI,2005)	347	465

Fonte: Autor

Considerações Finais

O presente trabalho caracterizou o perfil termogravimétrico do óleo de baru *Dipteryx alata* Vogel., em duas condições de armazenamento fora do fruto e no fruto, foi possível evidenciar que quando o óleo é armazenado no fruto conserva-se melhor os seus compostos do que fora do fruto, talvez por mecanismo de barreira à luz que a casca do fruto contém, isso foi evidenciado conforme a temperatura de estabilidade demonstrado pelo gráfico de TG de 351°C no fruto em detrimento 342°C fora do fruto e através da DTG de 410°C a 400°C, respectivamente, para estabelecer uma condição ideal de armazenamento do óleo e manter suas propriedades é interessante procurar extrair próximo ao uso do mesmo. Porque mesmo acondicionando em frasco âmbar, houve diferença na análise termogravimétrica.

Agradecimentos

Agradeço a minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Giuliana Muniz Vila Verde, pelo profissionalismo e pelo suporte em todas as atividades relacionadas à pesquisa, por meio de orientações e correções, e aos meus companheiros de pesquisa, pelo

REALIZAÇÃO

suporte mútuo em atividades laboratoriais e de campo, especialmente à Gabriella Alves da Cunha, Drauton Pinto, Alexandre Caio Marques Costa, Max Miller Bicudo dos Reis, Lucas Ricardo Santana e Jakeline de Oliveira Ramos. Agradeço também à Instituição e seu corpo docente, pela provisão de materiais e conhecimentos necessários à pesquisa.

Referências

- ARAGÃO, C. F. et al. Aplicação da termogravimetria (TG) no controle de qualidade da milona (*Cissampelos sympodialis* Eichl.) Menispermaceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 12, p. 60–61, 2002.
- BENÍCIO, D.A; NETO, V.Q.; SOUSA, J.G. Avaliação das propriedades físico-químicas e da composição química parcial do óleo de sementes de Nim Indiano (*Azadirachta indica* A.Juss.), cultivado no município de Patos-Paraíba. **Biofar** 4;(2);22-33, 2010.
- BIESKI, I. G. C. et al. Ethnopharmacology of medicinal plants of the pantanal region (Mato Grosso, Brazil). **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2012, 2012.
- BRITO, M.A.; RIBEIRO, J.F.; SANO, S.M. Baru: biologia e uso. Planaltina, DF: **Embrapa Cerrados**, 2004.
- CARRAZZA, L.; AVILA, J. Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Baru. [s.l: s.n.].
- CREMASCO, Marco Aurelio; NAZARENO, Braga Pina. Thermogravimetric analysis of long pepper (*Piper hispidinervium* C. DC.) essential oil. *Acta Amazonica*, v. 41, n. 2, p. 275-278, 2011
- FARIA, Elaine Alves de et al . Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclét. Quím.*, São Paulo , v. 27, p. 00, 2002 . Disponível em<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010046702002000100010&lng=en&nrm=iso>. Acesso 14 de março de 2019.
- FIRMINO, T. D. O.; QUEIROZ, S. É. E. Efeito do sombreamento na germinação e desenvolvimento de mudas de baru (*Dipteryx alata* Vog .). **Revista Biociências**, v.



20, n. 1, p. 72–77, 2014.

NIK, WB Wan; ANI, F. N.; MASJUKI, H. H. Thermal stability evaluation of palm oil as energy transport media. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 13-14, p. 2198-2215, 2005.

NORIEGA, P.; MATOS, J.R.; MERCURI, L; SCOTT, M.; BACCHI, M.E. Thermal Characterization of *Passiflora edulis* Sims.(Maracujá) by TG/DTG and DSC.In:VII **Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria** (VII CBRATEC), 2010.

PINTO, D.D.J. Otimização da extração do óleo de baru (*Dipteryx alata* vog.) e avaliação das condições de armazenamento das amêndoas na qualidade e foto-estabilidade dos óleos extraídos. **Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares**, Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, 2018. 114f.

PRICE, D. M.; HOURSTON, D. J.; DUMONT, F. Thermogravimetry of Polymers. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 8094–8105, 2006.

RAMALHO, H.F.; SUAREZ, P.A.Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Rev. Virtual Química**, v.5, n.1, p.2-15, 2013

SANTOS, G. G. et al. Aceitabilidade E Qualidade Físico-Química. **Pesq. Agropec. Trop.**, v. 42, n. 2, p. 159–165, 2012.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 60, n. 2, p. 113–117, 2001.

Avaliação biológica da planta medicinal pata de vaca (*Bauhinia Forficata*) frente à bactéria *Escherichia Coli*, utilizando um sistema em fluxo.

Jonas Alves Vieira (PQ), Mateus Lima Ramos* (IC)
mateus97lima17@gmail.com

Universidade Estadual de Goiás, Câmpus Henrique Santillo, BR
153 Quadra Área, Km 99, Anápolis-GO.

*Dentre as várias espécies do gênero Bauhinia destaca-se a Bauhinia Forficata, uma árvore nativa da América do Sul. Na medicina popular, a infusão das folhas desta planta, é utilizada predominantemente no tratamento do diabetes mellitus, sendo ainda empregado como agente diurético, tônico, e depurativo. As técnicas empregando sistemas de injeção em fluxo podem propiciar grandes contribuições no monitoramento de princípios ativos de plantas. Os principais objetivos foram: a realização dos ensaios biológicos nas frações obtidas a partir do extrato bruto etanólico (EBE) das folhas de *Bauhinia forficata* L. para verificar se a bactéria em estudo é resistente, ou não, a algum composto presente nas folhas desta planta, que foram arrastados pelos reagentes e geraram as fases correspondentes (fases hexânica, diclorometânica, acetato de etila, e aquosa). Existem indícios de que compostos presentes nas folhas de *Bauhinia forficata* L. podem favorecer, e outros podem inibir a proliferação de microrganismos, em tese a *Escherichia coli*.*

Palavras-chave: Extrato bruto etanólico. Fracionamento. Bactéria. Metabólitos. Sistema em fluxo.

Introdução

Dentre as inúmeras espécies vegetais de interesse medicinal, citam-se bastante as plantas do gênero *Bauhinia*, que são normalmente encontradas nas áreas tropicais do planeta, e são utilizadas há bastante tempo na medicina popular em várias regiões do mundo, incluindo África, Ásia, América Central e do Sul (NOGUEIRA, A. C.O.; SABINO, V.S.,2013).

No Brasil, várias espécies de *Bauhinia* são usadas pela população como hipoglicemiante. As folhas apresentam características antidiabéticas, diuréticas, e hipocolesterolemiantes, sendo empregadas na medicina popular também contra cistites, parasitoses intestinais, e elefantíase (Mors, Rizzini e Pereira, 2000). Existem também atribuições de propriedades antifúngicas e antibacterianas (NOGUEIRA,

A.C.O.; SABINO, V.S.,2013).

A espécie *Bauhinia forficata* é nativa da América do Sul. Na medicina popular, a infusão das folhas desta espécie, é utilizada predominantemente no tratamento do diabetes mellitus, sendo ainda empregado como agente diurético, tônico, e depurativo (DE OLIVEIRA, R. M.; LIMA, R. A., 2017). Estão presente em países como Argentina, Paraguai, Uruguai, Bolívia e Brasil; no nosso país encontra-se principalmente nas regiões do Rio de Janeiro até o Rio Grande do Sul (LUSA, M.G.; BONA, C.,2009).

As técnicas empregando sistemas de injeção em fluxo podem propiciar grandes contribuições no monitoramento de princípios ativos de plantas, devido sua grande evolução e diversificação, tanto com relação às configurações estruturais dos sistemas, como na automação das análises químicas (MOREIRA et al, 2005, VIEIRA et al, 2006, SANTOS e MASINI,2010).

As análises por injeção em fluxo envolvem uma injeção rápida de uma amostra em um fluxo contínuo. Uma ou mais soluções contendo reagentes vão confluir continuamente com o carregador, anteriormente à detecção. A zona de amostra injetada sofre dispersão, sendo misturada com as soluções carregadora e reagente. O produto resultante é transportado em direção a um detector no qual ocorrerão as medidas de interesse e, daí então, seguirão para o descarte (ARRUDA, M. A. Z.; COLLINS, C. H.,2005).

Material e Métodos

A preparação do Extrato bruto etanólico (EBE) deu o primeiro passo deste projeto, onde ele foi obtido a partir das folhas de pata de vaca, secas e trituradas, que foram submetidas à extração com etanol 96% por alguns dias, para a retirada de todos compostos constituintes da planta.

Posteriormente, todo o etanol foi evaporado em equipamento (evaporador-rotativo), e restou somente um E.B.E sólido, o qual, foi submetido a uma partição líquido-líquido com solventes orgânicos de polaridade crescente (HEXANO, DICLOROMETANO, ACETATO DE ETILA), para que os produtos das folhas da

planta aderissem às fases de maior afinidade. Após, essas amostras foram levadas mais uma vez ao evaporador rotativo para que fosse eliminado todo o solvente, resultando em frações semi-purificadas, onde se encontraram diversos compostos, os quais, como mencionado, tiveram mais afinidade química por cada um dos solventes listados, durante a separação.

Então, utilizou-se o sistema em fluxo proposto, e realizou-se a análise das soluções de interesse preparadas a partir das frações obtidas do EBE: Diclorometano, Acetato de etila, Hexânica, e Aquosa, no sistema em fluxo, para verificar a atividade da planta sobre a bactéria *Escherichia Coli*.

Para a avaliação da atividade biológica dos compostos presentes nestas frações, foram pesados separadamente 103mg de cada extrato, e solubilizou-se em 4mL de DMSO (Dimetilsulfóxido), depois transferiu-se cada uma para seu respectivo balão volumétrico de 50mL, completando-se o volume com água destilada, obtendo-se assim, quatro soluções (I) na concentração 107,98 mg.L⁻¹.

Destas (soluções I) prepararam-se outras quatro (soluções II) para análise no sistema em fluxo, nas concentrações conhecidas de 0,191 mg/mL, onde foram adicionadas separadamente 2,6 mL de cada solução (DM, Act. De etila, Aquosa, Hexânica), em frascos de vidro estéril, com 24,9mL de um meio de cultura mínimo, e com 0,5mL de uma suspensão contendo a bactéria *Escherichia Coli*.

Obtiveram-se então quatro amostras para análise no sistema em fluxo, acoplado com espectrofotômetro, onde o objetivo foi compará-las com uma amostra branca (contendo somente meio de cultura), e com uma amostra de referência (meio de cultura e bactéria); para verificar se algum composto presente nos extratos da planta (que tiveram afinidade a uma das quatro frações) conseguiram inibir ou não o crescimento bacteriano (**Figuras 2 e 3**). Além disso, comparou-se também com uma amostra contendo o meio de cultura + bactéria + DMSO, para confirmar que este solvente não estava inibindo o crescimento da *E. Coli* nas outras amostras, pois o mesmo foi utilizado na solubilização das frações.

Foram realizados paralelamente os testes de prospecção com as folhas

trituradas da planta, para que pudéssemos ter ideia de quais metabólitos estão presentes nas fases obtidas do EBE, que poderão ou não, apresentar uma atividade antimicrobiana ao final das análises (**tabela 1**).

Os testes de prospecção seguiram procedimentos do site da sociedade Brasileira de Farmacognosia (<http://www.sbfgnosia.org.br/>). Onde se encontram todos os métodos de pesquisa de metabólitos primários e secundários aqui relatados.

Resultados e Discussão

Foram obtidas as frações (**Figura 1**) advindas do EBE (Fr. HEXÂNICA, Fr. DICLOROMETÂNICA, Fr. ACETATO DE ETILA, Fr. De FASE AQUOSA), as quais foram separadas com estes respectivos solventes de polaridade conhecida.

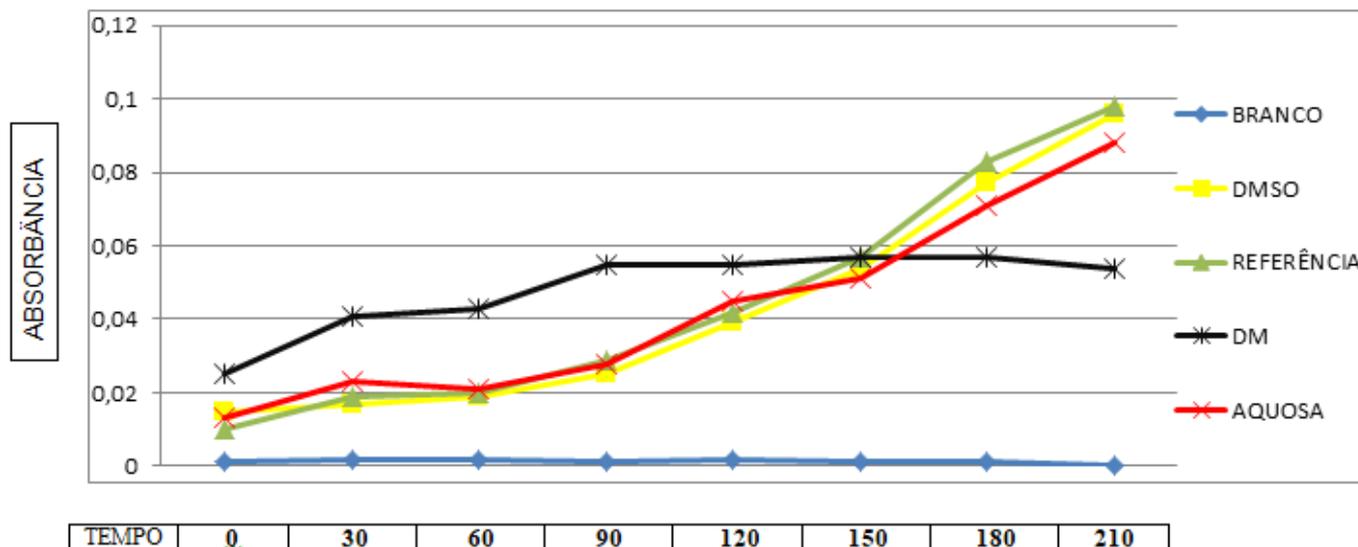
Figura 1 – Frações roto-evaporadas: Hexânica, diclorometânica, acetato de etila, aquosa.



Tabela 1 – Metabólitos encontrados nas folhas trituradas de *Bauhinia forficata* L.

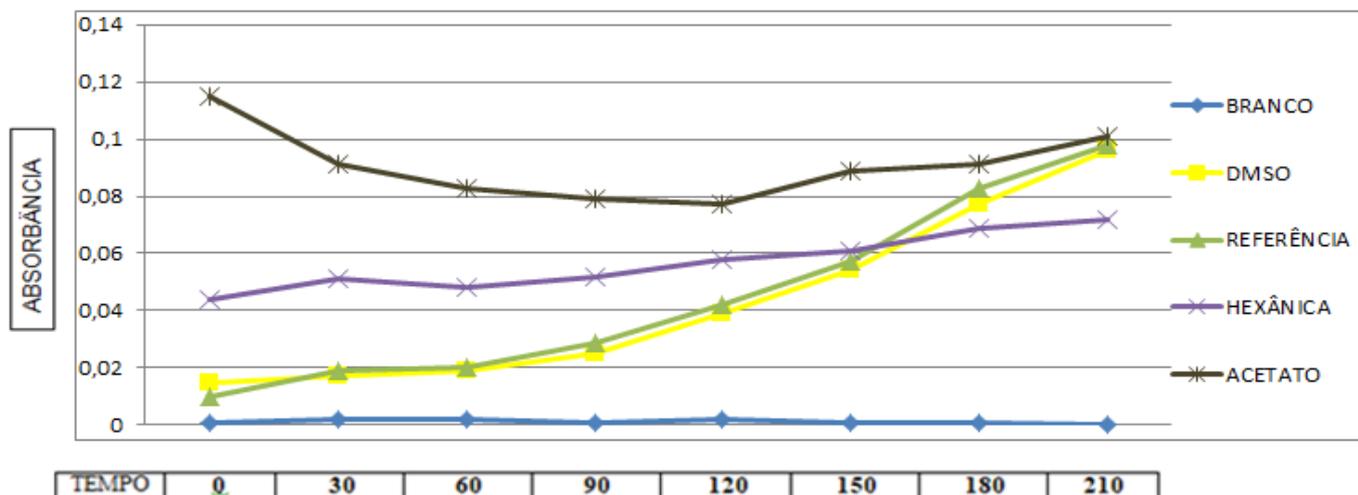
METABÓLITOS	PRESENÇA OU AUSÊNCIA
Compostos fenólicos simples	Positivo
Cumarinas	Positivo
Flavonoides	Positivo
Taninos	Positivo para hidrolisáveis
Triterpenos e/ou esteróides Salkowski	Positivo
Alcaloides	Positivo
Resinas	Positivo
Saponinas	Positivo
Heterosídeos Cianogénicos	Negativo

Figura 2 – Relação do valor das absorvâncias das amostras de Diclorometano e Fase Aquosa após os respectivos tempos (min).



Absorbância: Capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em frequência específica (nanômetros); **Tempo:** Intervalo entre as análises para garantir o crescimento microbiano (minutos); **Branco:** Amostra contendo somente meio de cultura; **DMSO:** Meio de cultura mais a solução de Dimetilsulfóxido (com concentração igual a utilizada na solubilização das amostras) e a bactéria; **Referência:** Meio de cultura mais a bactéria; **DM:** Meio de cultura + bactéria + fração de diclorometano; **Aquosa:** Meio de cultura + bactéria + fração aquosa.

Figura 3 – Relação do valor das absorbâncias das amostras de fase Hexânica e Acetato de Etila após os respectivos tempos em minutos.



Absorbância: Capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em frequência específica (nanômetros); **Tempo:** Intervalo entre as análises para garantir o crescimento microbiano (minutos); **Branco:** Amostra contendo somente meio de cultura; **DMSO:** Meio de cultura mais a solução de Dimetilsulfóxido (com concentração igual a utilizada na solubilização das amostras) e a bactéria; **Referência:** Meio de cultura mais a bactéria; **Hexânica:** Meio de cultura + bactéria + fração hexânica; **Acetato:** Meio de cultura + bactéria + fração de acetato de etila.

A respeito da tabela 1, foram encontrados diversos compostos (metabólitos) nas folhas de *Bauhinia forficata* L., os quais podem estar relacionados com o comportamento observado (atividade biológica) da planta, frente à bactéria *E. coli* quando submetida às análises em sistema em fluxo, as quais, os resultados ficaram bem elucidados nas figuras 2 e 3.

Em ambas as figuras 2 e 3, pode-se observar uma curva indicando o crescimento bacteriano na análise da solução de referência e de DMSO, o que já era esperado, pois estes eram os meios de comparação, onde o microrganismo se proliferou sem nenhuma interferência de solventes ou contaminação externa. O meio branco em ambos os casos não estava contaminado, visto que utilizou-se padrões de assepsia nas preparações, e por isso, não apresentou valor de absorbância significativo. Assim, pode-se realizar as análises com as soluções de interesse,

contendo as frações obtidas mais o meio de cultura e a bactéria; comparando-as deste modo com as anteriormente citadas.

Na figura 2, pode-se observar que a Fase Aquosa apresentou um crescimento microbiano, o que poderia se esperar, pois este ambiente (contendo água) por vezes propicia um crescimento de microrganismos como a *E. coli.*, portanto, neste caso, não houve uma inibição do crescimento, e sim um favorecimento da sua multiplicação. Já com a fase de Diclorometano aconteceu o contrário, pois houve o crescimento do microrganismo até certo ponto (cerca de 90 minutos), e a partir deste momento o seu crescimento se manteve constante até começar a decair em 210 minutos. Assim, pode-se entender que nesta fração, ficou-se aderido algum(s) composto(s) das folhas da planta que têm ação sobre o microrganismo usado como teste, e que em concentrações maiores podem chegar a ter uma ação antimicrobiana mais imediata do que a apresentada nessas condições.

No figura 3, a Fase Hexânica demonstrou um crescimento microbiano constante, porém foi menor do que os valores apresentados pelo meio de referência, portanto deve-se testar esta solução em concentrações maiores da fração de Diclorometano, para se ter certeza de uma inibição ou um favorecimento da proliferação de *E. coli.* Já a fase de Acetato de Etila, apresentou valores altos desde o início das análises, e isto se deve provavelmente à quantidade de clorofila presente na amostra (mais corada), após certo tempo, seu valor de absorbância veio diminuindo até 120 minutos, e depois começou a aumentar novamente, ficando com valores próximos aos do meio de referência; e por isso, indica-se uma investigação mais aprofundada, para que assim, seja possível saber se o microrganismo degradou até certo ponto os constituintes corados deste meio para utilizá-los em seu benefício na proliferação (diminuindo a clorofila e conseqüentemente os valores) ou se realmente não houve crescimento microbiano, e a divergência entre as absorbâncias demonstradas são devido a algum desvio apresentado pelo aparelho espectrofotômetro no momento da análise.



Considerações Finais

Os resultados apresentados neste projeto indicaram que existem indícios de que compostos presentes nas folhas de *Bauhinia forficata* podem favorecer, e outros podem inibir a proliferação de microrganismos, em tese a *Escherichia coli.*, portanto, é recomendado o aprofundamento dos estudos sobre essas atividades apresentadas por este vegetal neste trabalho, bem como o isolamento dos compostos presentes em cada uma das frações, para que estes sejam elucidadas de uma melhor maneira, podendo assim, saber quais metabólitos são responsáveis por determinada atividade, contribuindo mais ainda para o meio acadêmico, científico e medicinal.

O não cumprimento das demais atividades listadas no plano de trabalho se faz devido à grande quantidade de matérias acumuladas por período devido a reprovações anteriores que tiveram que ser conciliadas com os estágios obrigatórios, monitorias, e demais atividades de casa, para que assim seja possível a formatura no tempo correto do curso, que é de cinco anos. Porém, este é um legado que deixamos para demais alunos que queiram realizar pesquisas nesta área, ou até mesmo queira dar continuidade a este projeto de muita importância no meio acadêmico-científico.

Agradecimentos

Venho por meio deste trabalho, agradecer a todos os professores que acompanharam e vêm acompanhando minha trajetória até aqui, sempre ensinando o caminho certo para ser um bom profissional. Em especial o professor Jonas Alves Vieira, orientador deste projeto, que sempre esteve ao meu lado apoiando nas atividades e nas apresentações. Agradeço também à Universidade Estadual de Goiás, que sempre esteve de portas abertas para receber os alunos que têm sede de conhecimento e aprendizado; à minha família e amigos, meu MUITO OBRIGADO.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Referências

ARRUDA, M. A. Z.; COLLINS, C.H.; Informações essenciais para a caracterização de um sistema de análise em fluxo. *Quim. Nova*, v. 28, No 4. P. 740, 2005.

CUNHA, A. H. N.; VIEIRA, J. A., Detecção da bactéria *Escherichia coli* em águas residuárias empregando sistema em fluxo por turbidimetria. *Revista Mirante*, v. 7, 2, p. 184, 2014.

LUSA, M.G.; BONA, C. Análise morfoanatômica comparativa da folha de *Bauhinia forficata* Link e *B. variegata* Linn. (Leguminosae, Caesalpinioideae). *Acta Botânica Brasilica*, v.23, n.1, p.196-211, 2009.

MIYAKE, Edna Tomiko; AKISUE, Gokithi; AKISUE, Maria Kubota. Pharmacognostic characterization of pata-de-vaca *Bauhinia forficata* Link. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 1, n. 1, p. 58-68, 1986.

NOGUEIRA, Albina CO; SABINO, Cláudia VS. Revisão do Gênero *Bauhinia* abordando aspectos científicos das espécies *Bauhinia forficata* Link e *Bauhinia variegata* L. de interesse para a indústria farmacêutica. *Revista Fitos*, v. 7, n. 02, 2013.

PIZZOLATTI, Moacir Geraldo et al. Flavonoids glycosides from leaves and flowers of *Bauhinia forficata* (Leguminosae). **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 466-469, 2003.

SILVA, K.L.; CECHINEL FILHO, V. Plantas do gênero *Bauhinia*: composição química e potencial farmacológico. *Química Nova*, v.25, n.3, p.449-454, 2002.

SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G. et al. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 5.ed. Editora Universidade/UFRGS. Porto Alegre. 2010.

Avaliação da adsorção do corante vermelho congo em quitosana

Anna Paula dos Santos Rodrigues(IC)*, Roberta Signini (PQ)

annapaulasantos03@gmail.com

Universidade Estadual de Goiás - Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Endereço: Br 153 nº 3.105 - Anápolis - Goiás - Brasil. Caixa Postal: 459. CEP: 75.132-903.

Foi avaliada a eficácia da utilização da quitosana como adsorvente no processo de adsorção do corante vermelho congo em meio aquoso, uma vez que se trata de um composto orgânico tóxico e não biodegradável o que faz com que sua remoção dos recursos hídricos seja de suma importância. Foram feitos os estudos de pH, cinético, de equilíbrio usando isotermas não lineares. Do estudo de pH estabeleceu que o pH ótimo ocorreu 6 e a cinética observada foi de pseudo segunda ordem, com um tempo de equilíbrio de 120 minutos. Pelos estudos de isoterma não linear foi obtido um q_{max} de $167,7 \text{ mg g}^{-1}$, sendo o processo favorável. Os resultados obtidos mostraram que a quitosana é um adsorvente promissor para a remoção do vermelho congo.

Palavras-chave: adsorção. Cinética. Vermelho congo.

Introdução

Os corantes são muito utilizados na indústria têxtil, que por sua vez, se tornou um dos responsáveis pela contaminação das águas através de corantes¹. A maioria dos corantes são compostos orgânicos, que são tóxicos, estáveis e não se degradam facilmente no meio ambiente. Os corantes podem ser classificados como reativos, dispersivos, diretos, entres outros². O corante utilizado nesse estudo foi o vermelho congo, classificado como corante direto.

O corante vermelho congo é um diazo secundário cuja fórmula molecular é $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$. Devido à presença de anéis aromáticos em sua estrutura este corante é bastante estável e não biodegradável, fazendo com que sua remoção da água seja difícil, além de possuir propriedades cancerígenas³.

A remoção dos corantes da água é de suma importância e dentre os métodos de remoção cabe citar biodegradação⁴, coagulação⁵, reprodução fotocatalítica⁶, adsorção⁷. A adsorção é um método promissor, pois combina eficiência e o fato que são eliminados elementos traços⁸. Dentre os inúmeros adsorventes que podem ser

usados, sejam eles naturais ou sintéticos estão pó de cimento⁹, argila¹⁰, carvão ativado¹¹, quitosana e seus derivados¹². A quitosana, um derivado da quitina¹³, um dos polissacarídeos mais abundantes na natureza é biodegradável e não tóxica e possui uma excelente capacidade de adsorção¹⁴ devido ao grupo funcional amino em sua estrutura⁸.

Assim, neste trabalho, utilizou-se a quitosana com o objetivo de desenvolver estudos de adsorção com o corante vermelho congô. Os estudos de adsorção foram feitos com relação a cinética, adsorção em equilíbrio e efeito do pH.

Material e Métodos

Caracterização da quitosana: espectroscopia na região do infravermelho: A amostra de quitosana foi seca a 100°C por 24 horas e pulverizada por KBr na proporção de 1:100 (m/m). A mistura foi prensada e seca em estufa a vácuo a 100°C por 24 horas. A análise foi realizada no espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer modelo Spectrum Frontier FT-IR/NIR (Perkin-Elmer Corp, Norwalk, CT) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

Efeito do tempo de contato na adsorção do vermelho congô em quitosana: Cinética e Tempo de Equilíbrio: Para avaliação do tempo de contato na capacidade de adsorção do vermelho congô foram utilizados 50 mg de quitosana em agitação sob uma placa magnética com 50 mL da solução do corante na concentração de 25 mgL⁻¹. Após tempos pré-determinados foram retiradas alíquotas de 5 mL do sistema que foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos e levadas para análise no espectrofotômetro de absorção na faixa UV-Vis, modelo Lambda 25 da marca PerkinElmer, em um comprimento de onda de 500 nm, tendo como branco a água destilada.

Efeito do pH na adsorção do corante vermelho congô em quitosana: o experimento do efeito do pH foi feito em triplicata com 25mL da solução do corante com concentração de 2,5 mgL⁻¹ e 25 mg do adsorvente. A variação de pH utilizada foi de 4,5 a 9,0 (4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0) que foram obtidos utilizando soluções com concentração de 0,1 molL⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico

(HCl), além do auxílio de um pHmêtro. As amostras foram deixadas em agitador mecânico por 2 horas com temperatura constante de 25°C e agitação de 100 rpm. As amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos e levadas para análise no espectrofotômetro de absorção na faixa UV-Vis, modelo Lambda 25 da marca PerkinElmer, em um comprimento de onda de 500 nm, tendo como branco a água destilada.

Isotermas de adsorção: o estudo de isoterma foi realizado em triplicata com 8 concentrações diferentes: 0,625; 1,25; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,75 e 15,0 mgL⁻¹. Foi utilizado 25 mL de solução de corante para 25 mg do adsorvente, cujo pH foi ajustado em todas as amostras para o pH considerado ótimo. As amostras foram deixadas em agitação mecânica por 2 horas com temperatura constante de 25°C e agitação de 100 rpm. As amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos e levadas para análise no espectrofotômetro de absorção na faixa UV-Vis, modelo Lambda 25 da marca PerkinElmer, em um comprimento de onda de 500 nm, tendo como branco a água destilada.

Resultados e Discussão

Caracterização da quitosana: espectroscopia na região do infravermelho: Pode-se observar no espectro de infravermelho da quitosana (Figura 1) o estiramento da ligação –OH na região de 3390 cm⁻¹. As bandas 2918 e 2869 cm⁻¹ representam o estiramento das ligações -C-H; -CH₂; -CH₃. A banda em torno de 1656 cm⁻¹ apresenta o estiramento da ligação C=O. A ligação -NH está representada em torno de 1600 cm⁻¹. E por fim a banda em torno de 1420 cm⁻¹ representa a ligação –CN.

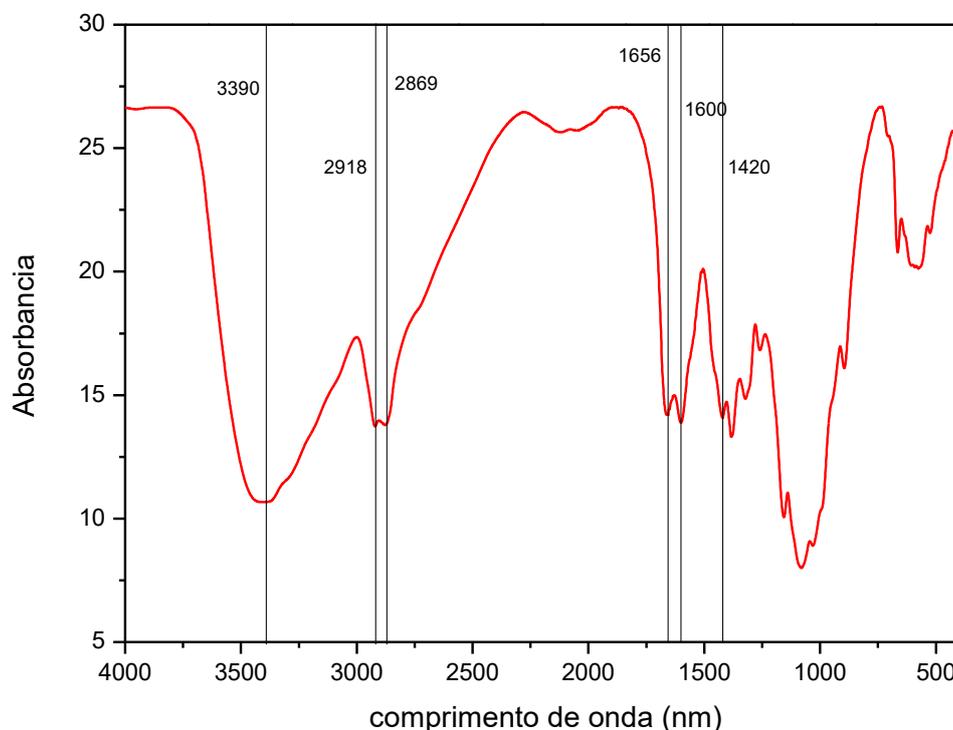


Figura 1 - Espectro de infravermelho da quitosana

Efeito do tempo de contato na adsorção do vermelho congo em quitosana:

Cinética e Tempo de Equilíbrio: Feita a análise foram obtidos dados que permitiram calcular o tempo de equilíbrio da adsorção do corante vermelho congo com quitosana. Sendo, assim, possível determinar a eficácia da adsorção, obtendo-se o quanto de corante foi removido em determinados períodos de tempo (Figura 2). Observa-se que do início da adsorção até 65 minutos houve mudança brusca na concentração do corante, indicando uma adsorção mais significativa, enquanto nos tempos seguintes a mudança na concentração do corante é mínima até 120 minutos, na qual foi atingido o equilíbrio, ou seja, não há mais adsorção a partir desse ponto.

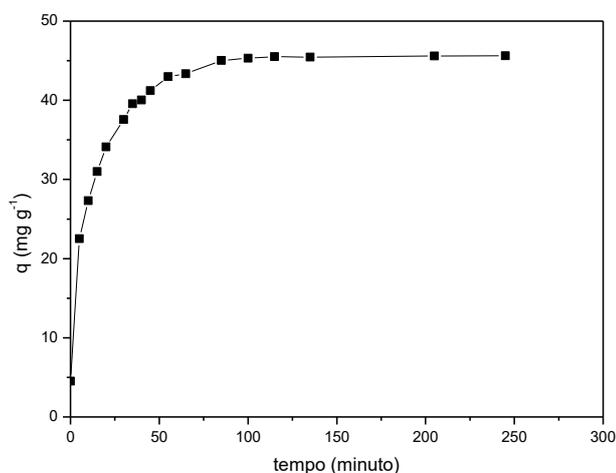


Figura 2 - Tempo de equilíbrio através das medidas de concentração em função do tempo

Tendo o estudo do tempo de equilíbrio é possível determinar a cinética do processo de adsorção. Os modelos cinéticos utilizados foram pseudo primeira ordem (eq. 1), pseudo segunda ordem (eq. 2) e difusão intrapartícula (eq. 3).¹⁵

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

$$q_t = K_d t^{1/2} \quad (3)$$

Sendo: q_e e q_t (mg g^{-1}) as capacidades de adsorção em equilíbrio e no tempo t (min); K_1 (min^{-1}) a constante para o modelo cinético de velocidade de pseudo primeira ordem; e K_2 a constante de velocidade de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); K_d o coeficiente de difusão intrapartícula (mg g^{-1})

Na tabela 1 são mostrados os parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. Tais valores foram obtidos através da linearização dos dados obtidos no espectrofotômetro de absorção na faixa UV-vis.

Ao analisar o coeficiente de correlação (R^2) nos modelos cinéticos observa-se que no modelo cinético de pseudo segunda ordem o valor de R^2 obtido foi o mais próximo de 1. Além da quantidade máxima de adsorção (q_e) que, também, se fez melhor no modelo de pseudo segunda ordem. Portanto o modelo que melhor

descreve a cinética do sistema de adsorção do vermelho congo por quitosana é o modelo de pseudo segunda ordem.

Tabela 1 - Parâmetros Cinéticos para os Modelos de Pseudo- Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula

Pseudo Primeira Ordem		
K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2
-0,0459	32,359	0,989
Pseudo Segunda Ordem		
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2
0,00513	185,874	0,999
Difusão Intrapartícula		
K_d (mg g^{-1})		R^2
3,766		0,874

Efeito do pH na adsorção do corante vermelho congo em quitosana: A partir da Figura 3 pode-se observar que no pH 4,5 houve capacidade de absorvância (q_e) mínima do corante, já a partir do pH 5 há uma oscilação de tal forma que não é possível observar nem uma diminuição nem um aumento gradativo da capacidade de absorvância. O pH 6 foi o que obteve maior capacidade de absorvância, sendo então considerado como pH ótimo para os estudos de adsorção, indicando $q=4,87\text{mg g}^{-1}$.

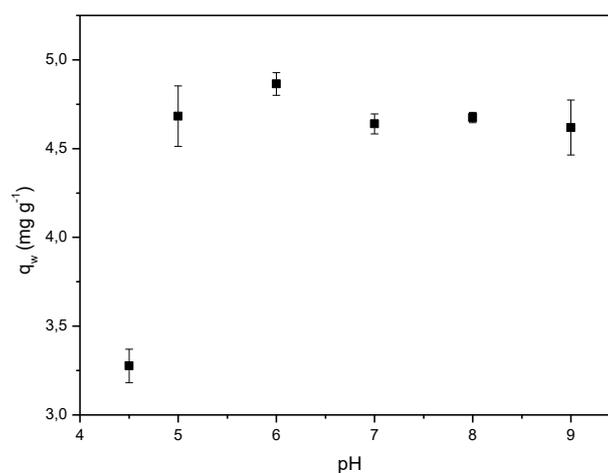


Figura 3 – Gráfico relacionando a absorvância em função do pH.

Isotermas de adsorção: para descrever a interação entre o adsorvato e o adsorvente foram empregadas as isotermas de Langmuir (4) e Freundlich (5) não lineares¹⁶. A partir dos resultados obtidos no espectrofotômetro de absorção na faixa UV-Vis foi possível a construção de gráficos e, por conseguinte, calcular os valores de quantidade adsorvida, capacidade de adsorção, bem como os demais parâmetros isotérmicos, observado na Tabela 2:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

Sendo: q_e a concentração de corante adsorvido no sólido (mg g^{-1}), C_{eq} a concentração residual de corante em solução (mg L^{-1}), q_{\max} a adsorção máxima específica correspondente aos locais de saturação (mg g^{-1}), K_L constante de Langmuir (Lg^{-1}), K_F contante de Freundlich e $1/n$ é o fator de heterogeneidade.

Tabela 2 - Valores obtidos a partir das Isotermas de Langmuir e Freundlich não linear.

Isoterma	Parâmetro	Valor
Langmuir	$q_{\max} (\text{mg g}^{-1})$	167,7
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	0,03
	R_L	0,69
	R^2	0,9561
Freundlich	$K_F (\text{L g}^{-1})$	4,2
	$1/n$	0,98
	n	1,02
	R^2	0,9554

A capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) foi de 167,7 mg de vermelho congo para cada grama de quitosana, o que indica que o corante tem bastante afinidade pelo adsorvente.

O modelo de Langmuir descreve um processo de adsorção favorável quando o fator de equilíbrio (R_L) se encontra entre 0 e 1, sendo que quanto mais próximo de 0 mais favorável é o processo, desfavorável quando R_L é maior que 1, linear quando $R_L=1$ e um processo irreversível quando $R_L=0$.¹⁶ No presente estudo obteve-se $R_L=0,69$ indicando um processo favorável, não linear e reversível.

No modelo de Freundlich o processo é favorável quando o fator de heterogeneidade ($1/n$) se encontra entre 0 e 1, desfavorável quando $1/n > 1$ e

irreversível quando $1/n = 0$. Portanto obteve-se um processo favorável e reversível, uma vez que o valor obtido foi $1/n = 0,98$. O fator de heterogeneidade também descreve a heterogeneidade da superfície do adsorvente, em que, quanto mais próximo de 0 o valor de $1/n$ mais heterogênea é a superfície da fase sólida.

Ao analisar o coeficiente de correlação (R^2) em ambos modelos de isotermas tem-se que os valores estão muito próximos de si, sugerindo que não há um modelo que predomine no processo de adsorção.

Considerações Finais

A partir da caracterização pelo espectrômetro de absorção na região do infravermelho foi possível a identificação dos grupos funcionais presentes na quitosana. A condição mais adequada para realizar o processo de adsorção do vermelho congo por quitosana foi no pH 6. O tempo de equilíbrio no processo de adsorção do vermelho congo foi de 120 minutos, o qual segue uma cinética de pseudo-segunda ordem. A capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) foi de 167,7 mg de vermelho congo para cada grama de quitosana e constatou-se que o processo de adsorção foi favorável. Os estudos mostraram que a quitosana é um adsorvente promissor para o vermelho congo.

Agradecimentos

FAPEG, CAPES e CNPQ

Referências

1. KLOSTER, G. A.; MOSIEWICKI, M. A.; MARCOVICH, N. E. Chitosan/iron oxide nanocomposite films: Effect of the composition and preparation methods on the adsorption of congo red. **Carbohydrate Polymers**. v.221, p.186-194, 2019.
2. LIU, J.; WANG, N.; ZHANG, H.; BAEYENS, J. Adsorption of Congo red dye on $FexCo3-xO4$ nanoparticles. **Journal of Environmental Management**. v.238, p.473–

REALIZAÇÃO

483, 2019.

3. MADAN, S.; SHAW, R.; TIWARI, S.; TIWARI, S. K. Adsorption dynamics of Congo red dye removal using ZnO functionalized high silica zeolitic particles. **Applied Surface Science**. v.487, p.907-917, 2019.
4. UNNIKRISHNAN, S.; KHAN, M.H.; RAMALINGAM K. Dye-tolerant marine *Acinetobacter baumannii*-mediated biodegradation of reactive red. **Water Science and Engineering**. v.11. p.265-275. 2018.
5. DO VALE-JÚNIOR, E.; DA SILVA, D.R.; FAJARDO, A.S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Treatment of an azo dye effluent by peroxi-coagulation and its comparison to traditional electrochemical advanced processes. **Chemosphere**. v.204. p.548-555. 2018.
6. JIAO, S.; ZHAO, Y. LI, C.; BINSONG, W.; QU, Y. Recyclable adsorbent of BiFeO₃/ Carbon for purifying industrial dye wastewater via photocatalytic reproducible. **Green Energy & Environment**. v.4. p.66-74. 2018.
7. MOLLA, A.; LI, Y.; MANDAL, B.; KANG, S.G.; HUR, S.H.; CHUNG, J.S. Selective Adsorption of Organic Dyes on Graphene Oxide: Theoretical and Experimental Analysis. **Applied Surface Science**. v.464. p.170-177. 2018.
8. LIPATOVA, I.M.; MAKAROVA, L.I.; YUSOVA, A.A. Adsorption removal of anionic dyes from aqueous solutions by chitosan nanoparticles deposited on the fibrous carrier. **Chemosphere**. v.212. p.1155-1162. 2018.
9. MAGDY, Y.H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement klin dust. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.6. p.834-841. 2018.
10. CHAARI, I.; FAKHFAKH, E.; MEDHIOUB, M.; JAMOSSI, F. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **Journal of Molecular Structure**. v.1179. p.672-677. 2018.
11. HERRERA-GONZÁLEZ, A.M.; CALDERA-VILLALOBOS, M.; PELÁEZ-CID, A.A. Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite. **Journal of Environmental Management**. v.234. p.237-244. 2019.
12. PEREZ-CALDERÓN, J.; SANTOS, M.V.; ZARITZKY, N. Reactive red 195 dye



removal using chitosan coacervated particles as biosorbent : analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.6. p.6749-6760. 2018.

13. MATUSIAK, J.; GRZADKA, E.; BASTRZYK, A. Stability, adsorption and electrokinetic properties of the chitosan/silica system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.554. p.245-252. 2018.

14. ZHAO, B.; SUN, X.; WANG, L.; ZHAO, L.; ZHANG, Z.; LI J. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by composite magnetic microspheres of chitosan and quaternary ammonium chitosan derivative. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v.6. p.834-841. 2018.

15. HAMZA, W.; DAMMAK, N.; HADJLTAIEF, H. B.; ELOUSSAIEF, M.; BENZINA, M. Sono-assisted adsorption of Cristal Violet dye onto Tunisian Smectite Clay: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.163, p.365–371. 2018.

16. NAUSHAD, M.; ALQADAMI, A. A.; ALOTHMAN, Z. A.; ALSOHAIMI, I. H.; ALGAMDI, M. S.; ALDAWSARI, A. M. Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon. **Scientific African**. v.5, e00116. 2019.



Avaliação da remoção dos íons Zn(II) e Pb(II) em águas pelas fibras de coco seco (*Cocos nucifera* L.) utilizando Análise por Injeção em Fluxo

Emilly Karoline dos Santos Almeida^{1*}, Cleide Sandra Tavares Araújo².

1 Universidade Estadual de Goiás, Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, emilly.eksa@gmail.com (IC).

2 Universidade Estadual de Goiás, Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo (PQ).

Resumo: O excesso de íons tóxicos, como Pb(II) e Zn(II), especialmente em ambientes aquáticos é um exemplo das consequências de atividades urbanas e industriais, em que os resíduos muitas vezes são descartados de modo a oferecem riscos para o meio ambiente. Os materiais naturais lignocelulósicos, como a casca de coco, entram neste contexto figurando uma forma de adsorvente alternativo para tratamento de águas contaminadas por esses íons. Visto isso, o objetivo deste trabalho está na montagem de um sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) com detecção condutimétrica para o estudo da potencialidade das fibras de coco (*Cocos nucifera* L.) na remoção dos íons Pb(II) e Zn(II) em solução aquosa. Os melhores resultados para a capacidade e porcentagem de adsorção do íons estudados foram 2,53 mg/g e 62,9% para o Pb(II) e 0,62 mg/g e 43,2% para o Zn(II), ambos utilizando as fibras de coco na faixa granulométrica de 42 a 100 mesh. Estes resultados concordam com os encontrados por outros autores, mostrando assim que o sistema FIA montado mostrou-se promissor para a aplicação proposta, contudo, necessita de aperfeiçoamento.

Palavras-chave: Adsorção. Adsorventes alternativos. Água. Condutividade. Análise por Injeção em Fluxo.

Introdução

A crescente contaminação do meio ambiente por efluentes industriais e urbanos, sem tratamento adequado, vem prejudicando o equilíbrio dos ecossistemas naturais (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017). A presença de íons metálicos, tóxicos especialmente em ambientes aquáticos, é um exemplo das consequências de atividades de mineração, metalurgia, queima de combustíveis fósseis, entre outras, em que os cuidados com os resíduos não são respeitados (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017; CAROLIN *et al.*, 2017).

Estes íons alteram a qualidade da água, possuem alta toxicidade, capacidade bioacumulativa e não são biodegradáveis, assim interferindo em processos



metabólicos dos seres vivos mesmo em baixas concentrações, dentre eles o Pb(II) e Zn(II), exemplos de íons encontrados em excesso em ambientes aquosos (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017; NASCIMENTO; SOUSA NETO; MELO, 2014).

O Zn(II) faz parte dos elementos essenciais para o organismo humano, porém a exposição a altas doses ou baixas quantidades de modo prolongado causam estresse gastrointestinal e distúrbios na absorção de cobre, levando a processos de deficiência mental e danos cerebrais, respectivamente. Já o Pb(II) pode causar diversos efeitos adversos, desde a alteração das ações enzimáticas, danos ao sistema nervoso, renal e esquelético, entre outros, ou levar a morte (KLAASSEN; WATKINS, 2012).

Devido a estes fatores, o estudo de novos métodos para a remediação química de ambientes aquosos contaminados por tais espécies torna-se fundamental. A adsorção, dentre os modos convencionais de remoção de íons metálicos, possui a vantagem da simples aplicação e melhor eficiência, principalmente em soluções diluídas (1 a 100 mg L^{-1}) dos metais se comparada as demais técnicas (CAROLIN *et al.*, 2017; MISHRA; CLARK, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Materiais naturais lignocelulósicos, como a casca de coco, representam uma forma alternativa de adsorvente, por ser um resíduo agrícola de grande disponibilidade e baixo custo, cuja eficiência para remoção de metais tóxicos da água já é evidenciada na literatura (FERNANDES *et al.*, 2016; MALIK; DAHIYA; LATA, 2017). Assim, o estudo dos fatores envolvidos na adsorção é fundamental para o desenvolvimento de processos mais efetivos para a remediação química de efluentes simples e complexos contendo metais tóxicos (NASCIMENTO; SOUSA NETO; MELO, 2014).

O presente trabalho teve como objetivo a montagem de um sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) com detector condutimétrico para o estudo da potencialidade das fibras de coco seco (*Cocos nucifera L.*) na remoção dos íons Pb(II) e Zn(II) em solução aquosa em diferentes faixas de granulometria e a caracterização do material adsorvente.





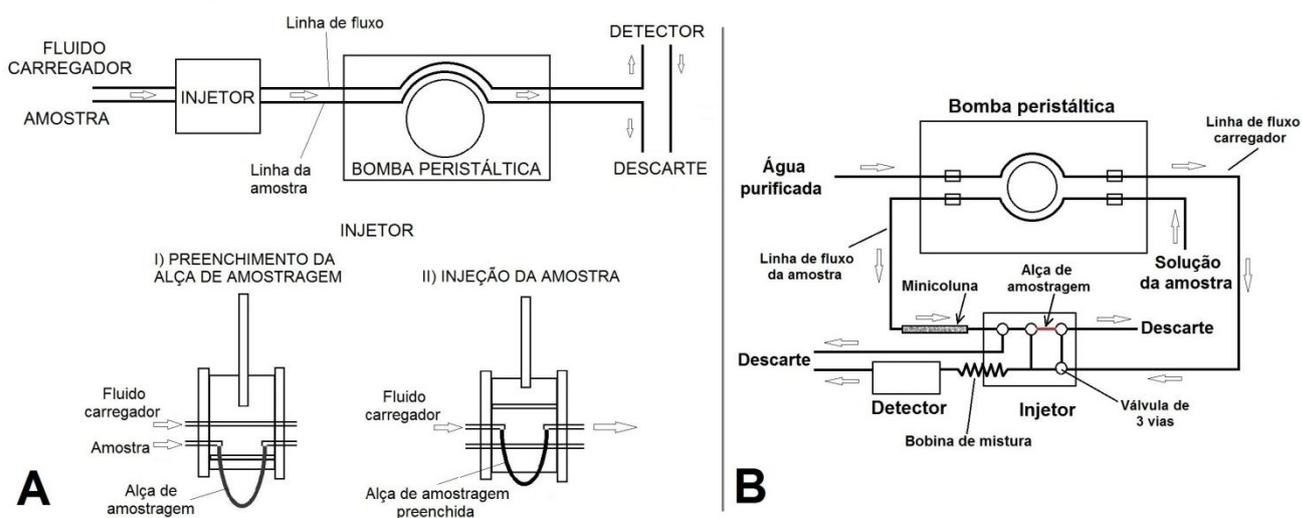
Material e Métodos

A remoção dos íons metálicos pelas fibras de coco seco (*Cocos nucifera L.*) foi avaliada utilizando-se análise em fluxo. O sistema foi executado com a percolação da solução com os contaminantes, Pb(II) e Zn(II) separadamente, em minicoluna de polietileno (4,1 mm diâmetro interno; 52,0 mm comprimento) recheada com 0,02 g de fibras do mesocarpo do coco (obtido no comércio local da cidade de Anápolis-GO), as quais foram secas, trituradas e peneiradas em duas faixas granulométricas, 20 a 42 mesh e 42 a 100 mesh.

Para a Caracterização do material adsorvente foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}), em que se preparou pastilha da mistura de fibra (100 a 115 mesh) e brometo de potássio (KBr). Também, realizou-se imagens por microscopia eletrônica de varredura em 15 kV das fibras trituradas sobre fita condutiva de carbono.

O sistema para análise em fluxo foi primeiramente montado como demonstra a Figura 1A, em que utilizou-se um injetor comutador circular de acrílico com alça de amostragem de 0,052 mL, bomba peristáltica (Milan, modelo BP-200) e um condutivímetro (Lucadema, modelo LUCA-150). Como fluido carregador, foi utilizada água purificada.

Figura 1 – Sistemas para Análise por Injeção em Fluxo (FIA).



Fonte: O Autor (2019).



Porém, uma segunda configuração de sistema FIA foi montada (Figura 1B), devido à necessidade de melhorias estruturais do primeiro sistema, estabilidade e reprodutibilidade dos sinais analíticos. Para o novo formato utilizou-se um injetor constituído por um conjunto de válvulas para deslocamento do caminho do fluido carregador e arraste da amostra contida em uma alça de amostragem de 0,20 mL, bobina de mistura (1,0 mm diâmetro interno; 280,0 mm comprimento) e um condutímetro para leituras em fluxo. A minicoluna foi posicionada na linha de fluxo da amostra. Como fluido carregador, aplicou-se água purificada.

Em busca da obtenção de leituras de condutividade mais estáveis e reprodutíveis, o condutímetro para leituras em fluxo foi construído para a realização da pesquisa a partir de uma placa Arduino Mega 2560 (microcontrolador ATMEGA 2560), com termômetro de um condutímetro (Lucadema, modelo LUCA-150) para correção da condutividade com a temperatura e célula de condutividade para análise em fluxo com eletrodos de aço inox.

Foram preparadas soluções padrão nas concentrações de 0,72, 1,04, 1,80, 3,60, 5,38 e 7,20 mg L⁻¹ de Zn(II) e 1,26, 2,50, 3,14, 5,00, 10,04 e 20,10 mg L⁻¹ de Pb(II), a partir da diluição de soluções padrão 1000 mg L⁻¹ preparadas pela dissolução dos sais Zn(NO₃)₂·6H₂O (Dinâmica) e Pb(NO₃)₂ (Vetec). Injetou-se alíquotas de 0,2 mL (triplicata) para construção de curva de calibração (sem a minicoluna), a fim de determinar uma equação para correlação entre concentração e condutividade para as leituras das amostras passadas pela minicolna.

Para a avaliação da eficiência da adsorção pelas fibras de coco, realizou-se a passagem de água purificada por 300 s na minicoluna para lavagem das fibras e em seguida a percolação de cerca de 0,4 mL das soluções 7,20 mg L⁻¹ de Z(II) e 20,10 mg L⁻¹ de Pb(II), em triplicatas individuais (executando sempre o mesmo procedimento acima). Este procedimento foi realizado para as duas faixas de granulometria preparadas. Após a passagem pelo meio adsorvente, utilizou-se o injetor de válvulas para separar o volume fixo de 0,2 mL e deslocar o fluxo do fluido carregador para o arraste desta amostra até a célula de condutividade.

A capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção foram calculadas pela adaptação das equações mostradas por Araújo *et al.* (2018) e Staron,



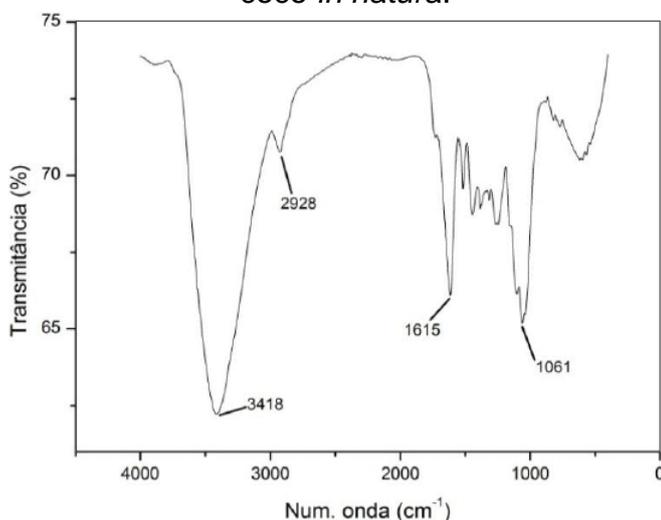
Chwastowski e Banach (2017), visto que a avaliação da capacidade de adsorção das fibras de coco foi realizada por FIA e o tempo de retenção da amostra dentro da coluna não é suficiente para estabelecer o equilíbrio.

Resultados e Discussão

Caracterização das fibras de coco

Quanto a caracterização do material por espectrometria de absorção no infravermelho (Figura 2), as bandas obtidas estão semelhantes as observadas na literatura para o mesmo adsorvente (LUIS-ZARATE *et al.*, 2018).

Figura 2 – Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho das fibras de coco *in natura*.



A região de 3418 cm⁻¹ é associada aos estiramentos das ligações O-H, característica na estrutura da celulose, e estiramentos de ligações N-H sobrepostas, as quais apareceram novamente na região 1615 cm⁻¹ referente a deformações angulares. As bandas indicadas em 2928 e 1061 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento de ligações C_{sp}³-H e O-C, respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura da celulose, principal constituinte das fibras de coco (NASCIMENTO; SOUSA NETO; MELO, 2014).

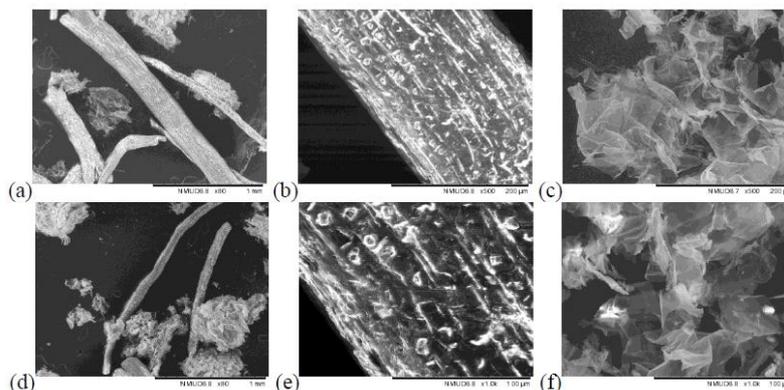
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura expõem as características externas do material adsorvente (Figura 3). Pode-se observar que a superfície externa das partículas do adsorvente possui características heterogêneas, com rugosidades e estrias, o que pode auxiliar na melhor retenção dos íons



metálicos com as fibras do coco.

Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras de coco (42-100 mesh).

Ampliações em 80x (a; d), 500x (b; c) e 1000x (e; f).



Montagem do sistema FIA

O primeiro sistema FIA montado (Figura 1A) foi novamente reelaborado, devido à observação de problemas na estabilidade e reprodutibilidade do sinal analítico (medidas da condutividade), possivelmente devido a pontos de entrada de ar nas junções dos tubos e no injetor circular e surgimento de microbolhas. Os valores obtidos para uma mesma amostra e para a água variavam em 52,70 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

De acordo com Karlberg e Pacey (1989), a presença de bolhas de gás nas tubulações do sistema é um fator a ser evitado, uma vez que causam turbulências no fluxo alterando a dispersão das amostras injetadas, o que contribui para a não reprodutibilidade das análises por FIA. Devido a isso, é comumente realizada a degaseificação de todos os líquidos a serem usados nas análises.

Testou-se a substituição do fluido carregar por água purificada degaseificada e houve uma redução da variação do sinal para uma mesma amostra sendo de 14,47 $\mu\text{S}/\text{cm}$, porém foi insuficiente para prosseguir com a mesma configuração do sistema FIA, uma vez que houve amostras de concentrações diferentes com condutividades próximas, dentro dos valores esperados pela variação citada.

Devido a todos estes fatores, a segunda configuração (Figura 1B) foi montada, modificando principalmente a forma de injeção da amostra e o sistema de detecção, em que o condutímetro construído proporcionou medidas de



condutividade reprodutíveis e estáveis nas leituras em triplicata. Observou-se também que as válvulas conseguiram impedir a passagem ocasional de bolhas de ar vindas pela linha da amostra, assim retendo antes de entrar na região de arraste da amostra para o detector, o que não ocorria no injetor comutar circular.

Capacidade de adsorção e porcentagem de remoção dos íons Pb(II) e Zn(II)

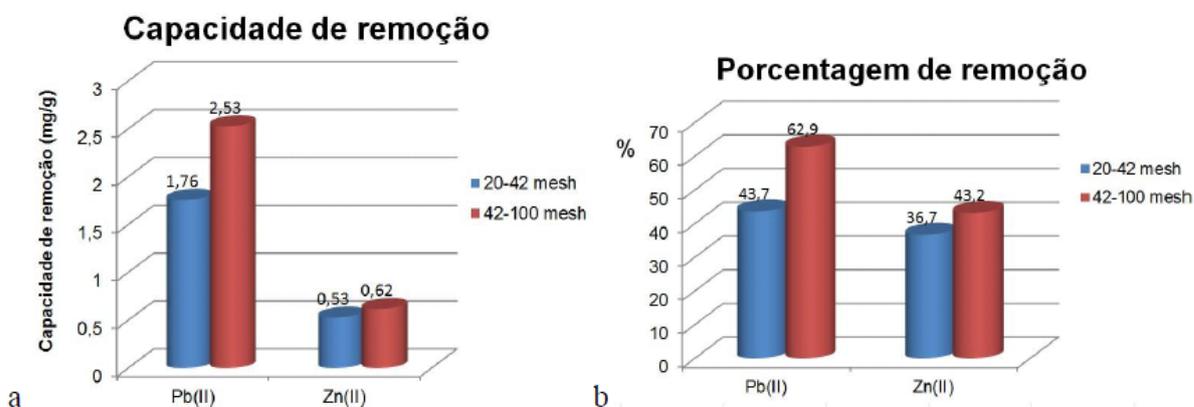
As equações das curvas de calibração para cada solução padrão Pb(II) e Zn(II) obtidas pelo sistema FIA para determinação da concentração das soluções após percolação em minicoluna estão descritas abaixo, juntamente ao fator de correlação linear:

Equação para Pb(II): $f(x) = 1,34080267134702 \cdot x + 3,63763994052409$, $R^2 = 0,991$;

Equação para Zn(II): $f(x) = 3,01391575530153 \cdot x + 2,67942267741796$, $R^2 = 0,996$.

O efeito da granulometria das fibras de coco sobre a capacidade de adsorção avaliada pela passagem de amostras na minicoluna é mostrado nos Gráficos 1a e 1b.

Gráfico 1 – Capacidade (a) e porcentagem (b) de remoção dos íons Pb(II) e Zn(II).



Observou-se que a faixa granulométrica correspondente as partículas de diâmetro menor (42 a 100 mesh) apresentou melhor capacidade de remoção dos íons em estudo. Isto ocorre provavelmente devido ao aumento da área superficial específica que resulta no aumento do processo adsorptivo, uma vez que a superfície disponível do adsorvente para interação com os contaminantes tende a ser maior em partículas menores e assim aumenta a remoção (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004). No Gráfico de porcentagem, os valores obtidos com as duas faixas de granulometria testada demonstraram, assim como a capacidade de remoção, que a



fração mais fina das partículas resultou em maior porcentagem de remoção, ou seja, maior eficiência para adsorção.

Comparando os resultados expostos nos Gráficos 1a e 1b, notou-se que os íons Pb(II) são melhores adsorvidos pelas fibras de coco em relação ao Zn(II), sendo os melhores resultados 62,9% e 43,2%, respectivamente. Silva *et al.* (2014) e Malik, Dahiya e Lata (2017) também obtiveram resultados que demonstram uma maior capacidade de remoção de Pb(II) pelas fibras de coco e uma menor capacidade para remoção do Zn(II), quando comparados entre si.

Considerações Finais

O sistema FIA montado proporcionou resultados coerentes com os encontrados na literatura, permitindo assim fazer uma avaliação da capacidade e porcentagem de adsorção dos íons Pb(II) e Zn(II) em meio aquoso pelas fibras de coco seco. O condutivímetro construído, peça principal dos experimentos, mostrou eficiência, figurando uma alternativa promissora para a aplicação em sistemas FIA, porém ainda é necessário a realização de ajustes e pesquisa para seu aperfeiçoamento e aplicação em estudos de adsorção.

Agradecimentos

A Prof^a Cleide Sandra T. Araújo e Prof Jonas Alves Vieira pelas orientações e materiais para este projeto, a Universidade Estadual de Goiás – UEG por disponibilizar os laboratórios, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq). Agradecimento especial a Daniel Pereira da Silva, aluno de Química Industrial na UEG, pelas importantes contribuições ao andamento da pesquisa, que, certamente, foram essenciais.

Referências

ARAÚJO, C. S. T.; ALMEIDA, I. L. S.; REZENDE, H. C.; MARCIONILIO, S. M. L. O.; LÉON, J. J. L.; MATOS, T. N. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 348-354, 2018.



VI Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG

Ciência e Inovação como perspectivas para o
Desenvolvimento Social e Sustentável

de 16 a 18/10/2019
Anápolis



BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Biotecnologia & Ciência**, v. 6, n. 1, p. 01-15, 2017.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, n. 3, p. 2782-2799, jun. 2017.

FERNANDES, G. A. C.; KROL, C. F.; MALAQUIAS, B. B.; PETRILLO, C. P. Utilização do mesocarpo de coco verde para tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. *In*: VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2016, Campina Grande. **Anais** [...]. Campina Grande: Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2016. p. 1-5.

KARLBERG, B.; PACEY, G. E. **Flow Injection Analysis: a practical guide**. New York: Elsevier, 1989. vol. 10.

KLAASSEN, C. D.; WATKINS, J. B. **Fundamentos em toxicologia de Casarett e Doull**. 2. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012. p.326-327.

LUIS-ZARATE, V. H.; RODRIGUEZ-HERMANDEZ, M. C.; ALATRISTE-MONDRAGON, F.; CHAZARO-RUIZ, L. F.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Coconut endocarp and mesocarp as both biosorbents of dissolved hydrocarbons in fuel spills and as a power source when exhausted. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 103-111, jan. 2018.

MALIK, R.; DAHIYA, S.; LATA, S. An experimental and quantum chemical study of removal of utmostly quantified heavy metals in wastewater using coconut husk: a novel approach to mechanism. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 139-149, mai. 2017.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás



VI Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG

Ciência e Inovação como perspectivas para o
Desenvolvimento Social e Sustentável

de 16 a 18/10/2019
Anápolis



MISHRA, A.; CLARK, J. H. (ed.). **Green Materials for Sustainable Water Remediation and Treatment**. Cambridge: RSC Publishing, 2013.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O. S.; MELO, D. Q. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SILVA, M. S. P.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F. Influência do método de preparo da casca de coco verde como bioadsorvente para aplicações na remoção de metais em solução aquosa. **Revista DAE**, n. 193, p. 66-73, 2013.

STARON, P.; CHWASTOWSKI, J.; BANACH, M. Sorption and desorption studies on silver from aqueous solution by coconut fiber. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 290-301, 2017.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Avaliação das propriedades físico-químicas de misturas de gasolina e glicerol funcionalizado com ácido mirístico para uso como aditivos.

Daniella Cintra Hilário¹ (IC)*, Olacir Alves Araújo¹ (PQ), Maísa Borges Costa¹ (PQ)

***daniella-cintra-hilario@hotmail.com**

¹ Universidade Estadual de Goiás – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo
Br 153 Quadra Área Km 99 Zona Rural, Anápolis - GO, 75132-903

Resumo: A aplicação e aprimoramento do biodiesel e seus subprodutos é muito explorada como alternativa para substituir o uso de combustíveis fósseis. Deste modo, a produção de biodiesel é crescente no Brasil. Como subproduto deste processo, tem-se o glicerol em um total de 10% da obtenção total. A disponibilidade dele é grande no mercado e desenvolver formas de convertê-lo em um produto de maior valor agregado é desejável. Uma potencial possibilidade é utilizar processos de esterificação e esterificação com o glicerol para sintetizar aditivos de combustíveis. Sintetizou-se e caracterizou-se derivados do glicerol por meio de reações de condensação com o ácido mirístico (tetradecanóico), $C_{14}H_{28}O_2$. Usou-se quantidades equimolares de glicerol e do ácido, o catalisador foi adicionado em quantidades pré-determinadas em relação a massa de ácido. Confirmou-se a obtenção de glicerol funcionalizado nas caracterizações. Em seguida preparou-se misturas de gasolina e glicerol funcionalizado com ácido mirístico nas proporções de 1%, 2%, 3%, 4% e 5% em massa. Observou-se o comportamento das amostras em todas as proporções e caracterizou-se com a utilização de testes físico-químicos. Por meio dos resultados foi possível perceber que o glicerol funcionalizado com ácido mirístico possui boa miscibilidade na gasolina em percentuais abaixo de 4%.

Palavras-chave: Glicerol. Aditivos. Reação de Condensação.

Introdução

Com o grande aumento na produção de biodiesel e, conseqüentemente, o aumento na purificação e venda do glicerol, houve também o crescimento da oferta deste produto, o que resultou na diminuição do seu preço. Assim, pequenos produtores simplesmente descartam o glicerol como resíduo nos mananciais aquáticos, o que pode tornar-se um sério problema ambiental. O glicerol como subproduto representa aproximadamente 10% da massa total de biodiesel produzido e, portanto, pode ser utilizado para melhorar a rentabilidade do processo. Assim, a

conversão do glicerol em outro produto de valor agregado é altamente desejável (VALERIO *et al*, 2013).

O uso eficiente do glicerol está se tornando, na atualidade, um ramo de pesquisa promissor. Nesse sentido, os processos de eterificação e esterificação, para a síntese de aditivos de combustíveis são considerados como vias promissoras para a conversão de glicerol em produtos de maior valor agregado. Os derivados de glicerol, tais como ésteres de glicerol, acetil glicerol e glicerol acetal, têm um bom potencial para a aplicação como aditivos de combustível que ajudam na diminuição de emissão de partículas, de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e emissão de aldeídos não regulados. (SUN *et al*, 2016). Quando a acetilação é conduzida usando ácido acético (ácido monocarboxílico com 2 átomos de carbono) ou anidrido acético, forma-se monoacetina, diacetina e triacetina. Entretanto, outros ácidos monocarboxílicos com cadeias carbônicas maiores podem ser usados, originando diferentes derivados do glicerol, cujas propriedades ainda devem ser exploradas.

Pretende-se neste trabalho sintetizar e caracterizar derivados do glicerol por meio de reações de condensação com os ácidos propriônico, $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{COOH}$, e mirístico (tetradecanóico), $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Assim, cada um destes derivados será testado como aditivo de combustível, e também poderão ser utilizados como precursores na síntese de poliésteres, convertendo o glicerol em outro produto com valor agregado e que possa fazer parte da cadeia produtiva do biodiesel.

Material e Métodos

Síntese do Glicerol Funcionalizado

Para a síntese de glicerol funcionalizado com ácido mirístico foram utilizados glicerol e ácido mirístico na proporção molar de 1:1. Adicionou-se duas fitas de 1 cm^2 de Nafion®, um catalisador heterogêneo. Os reagentes e o catalisador foram inseridos em um reator do tipo Kettle. O sistema reacional teve como fonte de calor uma manta aquecedora e para agitação contínua, um agitador mecânico com hélice de teflon. Para a refrigeração conectou-se ao reator um condensador e na coleta da água condensada um tubo Dean Stark. A temperatura do sistema reacional foi

controlada por meio do controlador universal NOVUS N1200 com um termopar tipo K, que manteve a temperatura a 160 °C, durante a execução do procedimento.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada para as amostras dos reagentes e do glicerol funcionalizado com ácido mirístico. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo da UEG. Como meio dispersante utilizou-se KBr. As amostras foram dispersas em KBr e preparadas na forma de pastilhas e inseridas para leitura no espectrômetro *Pelkin Elmer*, modelo *Spectrum Frontier*. A leitura dos espectros foi feita na região do infravermelho médio (4000 – 400 cm^{-1}).

Preparação das misturas gasolina comercial e glicerol funcionalizado com ácido mirístico

As misturas de gasolina (G) e glicerol funcionalizado com ácido mirístico (GF) foram feitas nas proporções de 1, 2, 3, 4 e 5 % em massa de GF. Para agilizar a solubilização deste material em gasolina comercial utilizou-se agitação magnética.

Determinação da densidade

Na determinação da densidade foi utilizado o densímetro digital PAC – MODELO VIDA 40 de tubo oscilatório. Colocou-se a amostra em uma seringa, com capacidade volumétrica de 3 mL, que foi inserida no equipamento, o qual determinou as densidades das respectivas amostras. O teste foi realizado para as misturas de gasolina comercial e glicerol funcionalizado com ácido mirístico nas porcentagens 1, 2, 3, 4 e 5% em massa. Todas as leituras foram feitas em triplicata.

Determinação da pressão de vapor

Na determinação de pressão de vapor foi utilizado o medidor de pressão de vapor Herzog – MODELO HVP 972. Para fazer a medida no equipamento foi necessário reduzir a temperatura das amostras para a faixa de 1°C a 0°C usando banho de gelo. Em seguida, a amostra foi succionada para o compartimento interno de medição de pressão de vapor. As medidas foram realizadas para as misturas de gasolina comercial e glicerol funcionalizado com ácido mirístico nas porcentagens 1, 2, 3, 4 e 5% em massa. Todas as leituras foram realizadas em triplicata.

Determinação da viscosidade cinemática

Para determinação da viscosidade foi utilizado o multiviscosímetro cinemático automático HVM 472. Cada amostra foi inserida no equipamento a temperatura de 40,00°C em banho de silicone. As análises foram feitas nas misturas de gasolina comercial e glicerol funcionalizado com ácido mirístico nas porcentagens 1, 2, 3, 4 e 5% em massa. Todas as leituras foram realizadas em triplicata.

Determinação do Calor de Combustão

Para a determinação do calor de combustão utilizou-se uma bomba calorimétrica IKA – MODELO C200. A amostra foi inserida em um cadinho e colocada em contato com um fio de algodão (50J) que atuava como pavio. Em um vaso de pressão foi injetado O₂ 4.0 (99,9% de pureza) submetido a uma pressão de 30 Bar. No sistema também foi inserida água na temperatura entre 18 e 24 °C. O teste foi realizado em triplicata para as misturas de gasolina comercial e glicerol funcionalizado com ácido mirístico nas porcentagens 1, 2, 3, 4 e 5% em massa.

Resultados e Discussão

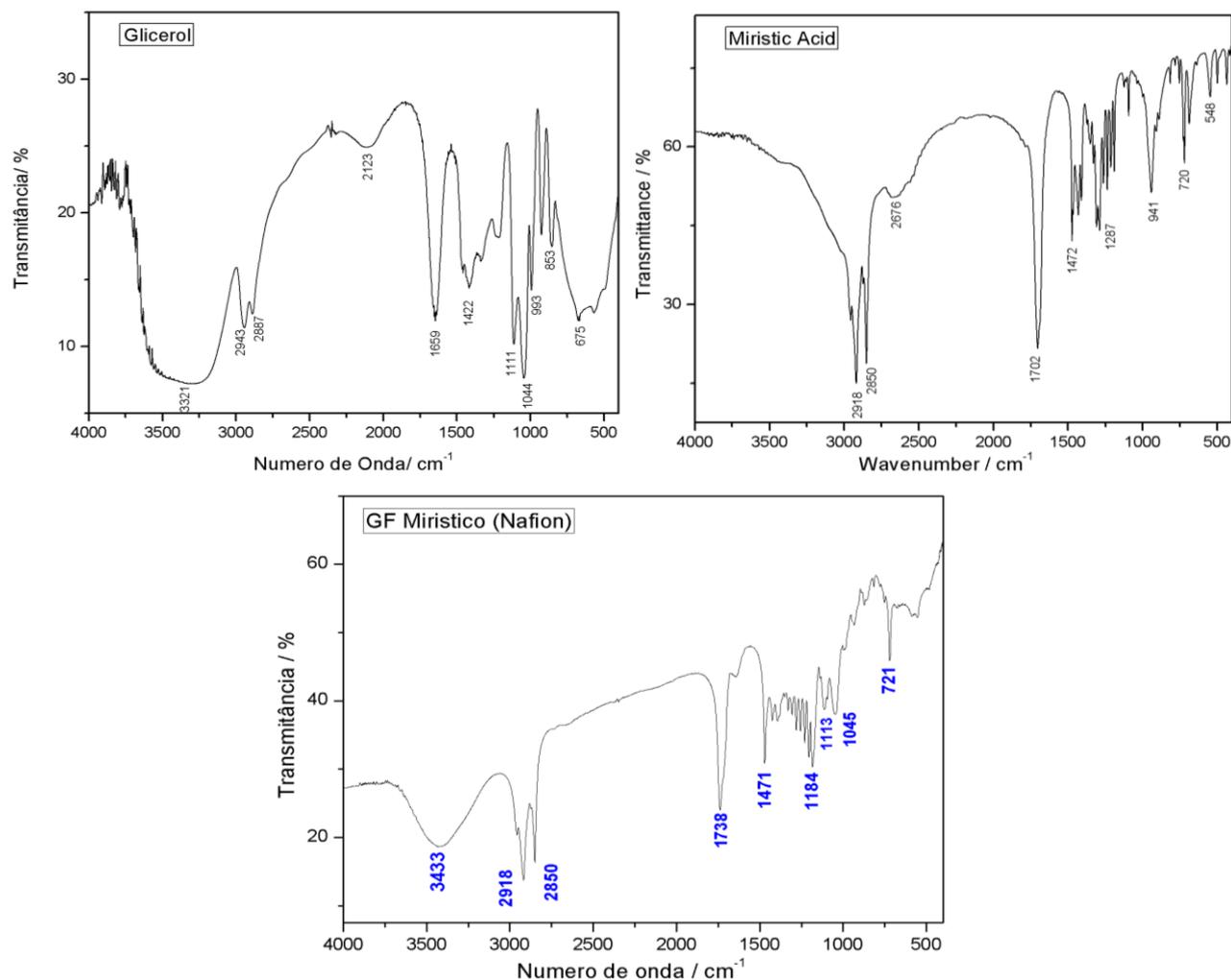
Síntese do Glicerol Funcionalizado

Na síntese de glicerol funcionalizado com ácido mirístico obteve-se um produto sólido, homogêneo e com aspecto de cera. O tempo total de reação foi de 6 horas. Houve uma leve mudança de coloração no sistema de incolor para amarelo claro depois de aproximadamente 3 horas de aquecimento e agitação. Esta cor permaneceu-se até a formação do produto. Próximo ao mesmo período, foi possível observar o início da coleta de água no sistema, evidência de reação química, neste caso, com menores chances de reversibilidade. De acordo com o cálculo estequiométrico teórico esperava-se a coleta de 12 mL de água do meio reacional. O valor real foi de 10 mL, cerca de 83% do almejado. Este percentual é satisfatório e indica que a síntese foi efetiva e passível de padronização para posteriores testes com o produto.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras estão mostrados na Figura 1. O espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do glicerol funcionalizado com ácido mirístico (GF – Ácido Mirístico) apresenta bandas de absorção em 3433 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo O—H de álcool. Os dois picos de absorção observados na região de 2918 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} correspondem ao estiramento C—H, presente tanto nos precursores ácido mirístico e glicerol, mas que também é característico da estrutura esperada do produto final. O pico em 1738 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C=O, sendo observado um deslocamento quando comparado ao mesmo estiramento no ácido mirístico, 1702 cm^{-1} , indicando a formação do grupo éster. O pico intenso em 1184 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C—O de grupo éster, o qual corrobora a ocorrência da reação de esterificação. As absorções em 1113 e 1045 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento C—O de álcool secundário e primário, respectivamente. Comparando essas bandas com as correspondentes bandas de absorção do glicerol (1111 e 1044 cm^{-1}) observa-se que houve alterações na intensidade relativa desses picos. O aumento na intensidade relativa do pico atribuído ao estiramento C—O de álcool secundário indica que houve a diminuição das ligações C—O de álcool primário. Esta característica sugere que a esterificação ocorreu preferencialmente na hidroxila do carbono primário do glicerol. De uma forma geral, os espectros de absorção na região do infravermelho indicam a ocorrência da reação de esterificação, principalmente devido a intensidade e uniformidade da banda de 1738 cm^{-1} , correspondente ao grupo éster, de desejada formação. Estes resultados estão de acordo com aqueles relatados na literatura (DUTRA *et al*, 2017).

Figura 1. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do glicerol, do ácido mirístico, e do produto da reação, o glicerol funcionalizado com ácido mirístico.



Determinação da densidade

Na Tabela 1 estão os resultados das determinações de densidade das amostras de gasolina comercial com glicerol funcionalizado com ácido mirístico a 1, 2, 3, 4, 5 % m/m. As leituras foram realizadas em triplicata. A densidade da gasolina comercial pode se encontrar na faixa de 0,73 a 0,77 g/mL. Sendo assim, é possível concluir com as informações da Tabela 1, que a adição das frações do glicerol funcionalizado com ácido mirístico provocou um discreto aumento na densidade, mas permanecendo dentro do intervalo atribuído à gasolina comercial. Pode-se

inferir que a variação na densidade não é um fator limitante para definir a viabilidade do uso deste produto como aditivo.

Tabela 1. Resultados de densidade para as amostras de misturas de gasolina comercial com glicerol funcionalizado com ácido mirístico a 1, 2, 3, 4 e 5% m/m.

AMOSTRAS	DENSIDADE 1 (g/mL)	DENSIDADE 2 (g/mL)	DENSIDADE 3 (g/mL)	MÉDIA DAS LEITURAS
AMOSTRA 1%	0,7426	0,7426	0,7439	0,74304 ± 0,00075
AMOSTRA 2%	0,7491	0,7494	0,7497	0,7494 ± 0,0003
AMOSTRA 3%	0,7493	0,7499	0,7499	0,7497 ± 0,00035
AMOSTRA 4%	0,7542	0,7546	0,7547	0,7545 ± 0,00026
AMOSTRA 5%	0,7518	0,7521	0,7524	0,7521 ± 0,0003

Determinação da pressão de vapor

Na Tabela 2 seguem os resultados das determinações de pressão de vapor para as amostras de gasolina comercial com glicerol funcionalizado com ácido mirístico a 1, 2, 3, 4, 5 % m/m. As leituras foram realizadas em triplicata. A pressão de vapor da gasolina comercial é de 65,4 KPa. Deste modo, é possível perceber que houve uma redução no valor deste parâmetro nas amostras com porcentagens de glicerol funcionalizado com ácido mirístico. Esta variação aumentou de acordo com o aumento do teor de glicerol funcionalizado na amostra de gasolina comercial. Esta diminuição da pressão de vapor indica boa afinidade dos constituintes químicos da solução, a temperatura ambiente.

Tabela 2. Resultados de pressão de vapor para as amostras de misturas de gasolina comercial com glicerol funcionalizado com ácido mirístico a 1, 2, 3, 4 e 5% m/m.

AMOSTRAS	PRESSÃO DE VAPOR 1 (KPa)	PRESSÃO DE VAPOR 2 (KPa)	PRESSÃO DE VAPOR 3 (KPa)	MÉDIA DAS LEITURAS
AMOSTRA 1%	58,9	59,0	59,5	59,1 ± 0,32146
AMOSTRA 2%	54,2	54,6	55,1	54,6 ± 0,45092
AMOSTRA 3%	55,8	55,7	55,7	55,7 ± 0,05774
AMOSTRA 4%	53,3	54,5	54,7	54,2 ± 0,75719
AMOSTRA 5%	56,5	56,3	56,4	56,4 ± 0,1

Determinação da viscosidade cinemática

Na Tabela 3 seguem os resultados das determinações de viscosidade cinemática para as amostras de gasolina comercial com glicerol funcionalizado com ácido mirístico a 1, 2, 3, 4, 5 % m/m. As leituras foram realizadas em triplicata. As misturas analisadas apresentam maior viscosidade do que a gasolina comercial. Pode-se inferir como motivo o fato de o glicerol funcionalizado ser um material ceroso, com massa molar maior que os constituintes da gasolina, o que influencia no aumento da viscosidade.

Tabela 3. Resultados de viscosidade cinemática para as amostras de misturas de gasolina comercial com glicerol funcionalizado com ácido mirístico a 1, 2, 3, 4 e 5% m/m.

AMOSTRAS	VISCOSIDADE 1 (mm ² /cm)	VISCOSIDADE 2 (mm ² /cm)	VISCOSIDADE 3 (mm ² /cm)	MÉDIA DAS LEITURAS
AMOSTRA 1%	0,6190	0,6577	0,6730	0,6499 ± 0,02783
AMOSTRA 2%	0,6343	0,6422	0,6691	0,6485 ± 0,01824
AMOSTRA 3%	0,6452	0,6507	* -	0,6479 ± 0,00389
AMOSTRA 4%	0,6997	0,6973	0,7221	0,7064 ± 0,01368
AMOSTRA 5%	0,6752	0,6973	0,7225	0,6983 ± 0,02367

*A amostra 3% foi feita em duplicata devido a fatores limitantes no equipamento utilizado.

Determinação do calor de combustão

Na Tabela 4 seguem os resultados das determinações de calor de combustão para as amostras de gasolina comercial com glicerol funcionalizado com ácido mirístico a 1, 2, 3, 4, 5 % m/m. As leituras foram realizadas em triplicata. Devido a limitações técnicas, não foi possível apresentar os resultados das amostras de 2% e 3% para este teste. Os resultados mostram que a adição de glicerol funcionalizado com ácido mirístico na proporção de até 5% m/m não impacta significativamente no poder de combustão da gasolina.

Tabela 3. Resultados de calor de combustão para as amostras de misturas de gasolina comercial com glicerol funcionalizado com ácido mirístico a 1, 4 e 5% m/m.

AMOSTRAS	CALOR DE COMBUSTÃO 1 (J/g)	CALOR DE COMBUSTÃO 2 (J/g)	CALOR DE COMBUSTÃO 3 (J/g)	MÉDIA DAS LEITURAS
AMOSTRA 1%	39844	40601	40222	40222,3 ± 378,5001
AMOSTRA 2%	-	-	-	-
AMOSTRA 3%	-	-	-	-
AMOSTRA 4%	39391	39094	39360	39281,7 ± 163,2615
AMOSTRA 5%	39855	39776	39350	39660,3 ± 271,6437

Considerações Finais

A padronização da síntese do glicerol funcionalizado com ácido mirístico foi estabelecida, uma vez que, na caracterização identificou-se um produto homogêneo e sem acúmulos de matéria-prima. Foram realizados testes físico-químicos para avaliar a miscibilidade e boa interação do produto sintetizado com a gasolina. Por meio dos resultados foi possível perceber que o glicerol funcionalizado com ácido mirístico possui boa miscibilidade na gasolina em percentuais abaixo de 4%. Nas misturas preparadas em percentuais maiores que 3%, foi necessário realizar a solubilização da amostra com agitação. Os resultados dos testes de pressão de



vapor indicaram boa afinidade dos constituintes da mistura e os de viscosidade cinemática demonstraram que a amostra tem a capacidade de aumentar a viscosidade da gasolina. Deve-se estabelecer um estudo de maior minuciosidade destas amostras em relação ao poder calorífero para, enfim, fazer testes das misturas em motores ciclo Otto.

Agradecimentos

A UEG – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas que possibilitou o uso da infraestrutura laboratorial para a execução do projeto.

A CAO A Montadora de Veículos Ltda – Hyundai, fábrica Anápolis, através do Centro de Pesquisa de Eficiência Energética que apoiou e possibilitou o uso da infraestrutura laboratorial para a execução do projeto bem como se prontificou financeiramente.

Referências

DUTRA, G.V.S.; ARAÚJO, O.A.; NETO, W.S.; GARG, V.K.; OLIVEIRA, A.C.; JÚNIOR, A.F.; *Obtaining superhydrophobic magnetic nanoparticles applicable in the removal of oils on aqueous surface*. Materials Chemistry and Physics. p. 207-208, 2017.

SUN, J.; TONG, X.; YU, L.; WAN, J.; *An efficient and sustainable production of triacetin from the acetylation of glycerol using magnetic solid acid catalysts under mild conditions*. Catalysis Today, vol. 264, p. 115-122, 2016.

VALERIO, O.; HORVATH, T.; POND, C.; MISRA, M.; MOHANTY, A.; *Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters*. Industrial Crops and Products, p. 141–147, 2015.

Caracterização de não linearidades em sistemas dinâmicos: Aplicação no sistema de Duffing

Eric Henrique Balduino da Silva^{1*} (IC), Marcelo H. Belonsi² (PQ)

^{1*}Eric_henrique123@hotmail.com

^{1,2}Universidade Estadual de Goiás – UEG Campus Morrinhos

Resumo: Neste trabalho será apresentada a implementação de rotinas computacionais para identificação da ocorrência e evolução do nível de não linearidade em Sistemas dinâmicos, através da equação de Duffing. Para as simulações numéricas foi utilizado o método de Runge-Kutta de quarta ordem, que é um integrador de equação diferencial ordinária de segunda ordem, usando algoritmo de passo variável. A metodologia utilizada foi baseada em extensa pesquisa bibliográfica, a partir de artigos de revistas científicas especializadas e livros; com o desenvolvimento da proposta desenvolveu-se habilidades e competências necessárias para modelar um sistema dinâmico físico bem como aprimorar das técnicas de implementação numérico computacional do sistema dinâmico de Duffing por meio de rotinas e processos computacionais desenvolvidos no ambiente de programa do Matlab. A partir dos resultados obtidos observa-se que o sistema dinâmico produz respostas temporais no sentido de caracterização a evolução do fenômeno não linear a partir de diferentes parâmetros e características físicas.

Palavras-chave: Oscilador. Amortecimento. Matlab. Fourier. Harmônicos. Amplitude.

Introdução

No contexto dos novos desenvolvimentos em vários domínios da atividade produtiva, nota-se a constante busca pela durabilidade, confiabilidade, segurança e conforto de máquinas e equipamentos impulsionados pela modernização de processos e produtos industriais (KOÇER, 2010).

Nesse sentido, outro aspecto importante que deve ser considerado é o desenvolvimento de estruturas cada vez mais finas e moderadamente finas submetidas a perturbações mecânicas e, em decorrência disso a suscetibilidade às vibrações não lineares.

Neste contexto, a característica potencialmente imprevisível de um sistema dinâmico não-linear pode levá-lo com mais facilidade a uma falha catastrófica. Por exemplo, na indústria aeronáutica, os movimentos não-lineares podem ter graves

consequências sobre a vida útil de peças e componentes estruturais como fuselagens e asas. Já na indústria automobilística, os sistemas de freio e suspensão do motor possuem inerentemente um comportamento não-linear.

Assim, para identificar a presença do efeito não linear em um sistema dinâmico por meio da Transformada de Fourier é necessário que a resposta obtida via transformada demonstre a existências de diferentes harmônicos em uma faixa de frequências de interesse, ou a presença de harmônico distorcido, equivalente a existências de diferentes harmônicos em uma pequena vizinhança de uma frequência específica (SOUZA, 2008).

Diante disso, presume-se utilizar a transformada de Fourier na caracterização do fenômeno não linear a partir do sistema dinâmico de Duffing.

Material e Métodos

A metodologia utilizada teve foco em extensa pesquisa bibliográfica a partir, especialmente, em artigos científicos, para a apropriação dos conhecimentos já disponibilizados nas literaturas especializadas (MENDONÇA, 2003).

Nesse sentido, a pesquisa bibliográfica é aquela desenvolvida, exclusivamente, a partir de teorias já elaboradas, principalmente constituídas de livros e artigos científicos. Pode ainda ser definidora de grande parte dos estudos exploratórios (GIL, 2002).

A partir da fase de apropriação dos conteúdos e técnicas necessárias para modelar e representar a equação de sistemas dinâmicos a metodologia deve primar por implementação computacional em ambiente de programação MATLAB.

Resultados e Discussão

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis

Neste plano foi implementado rotinas computacionais para identificar a ocorrência e evolução do nível de não linearidade em sistemas dinâmicos. Para representar um sinal periódico com base na transformada de Fourier. A partir dessa técnica é necessário combinar uma ou mais funções periódicas, afetando assim, a condição de linearidade da aproximação. Portanto, tal combinação se apresenta na transformada de Fourier por meio de diversos harmônicos com o objetivo de representar os coeficientes a_n e b_n (CAETANO, 1992).

$$x(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos\left(\frac{2\pi n t}{T}\right) + b_n \sin\left(\frac{2\pi n t}{T}\right) \quad (1)$$

sendo $a_0 = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t) dt$, $a_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t) \cos(2\pi n t/T) dt$ e $b_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t) \sin(2\pi n t/T) dt$,

em que a_n e b_n representam a composição de $x(t)$ em termos dos harmônicos em $\omega_n = 2\pi n/T$, com $n = 1, 2, 3, \dots$.

Utilizando o método de Runge-Kutta, um integrador de equações diferenciais ordinárias de segunda ordem, usando algoritmo de passo variável, onde consegue visualizar a aproximação da onda feita pela série de Fourier.

A Fig. 1 ilustra a evolução do efeito não linear a partir de diferentes níveis de amplitude de excitação externa. Vela salientar, ainda, que as respostas obtidas foram normalizadas por meio de seus valores máximos.

No intuito de observar a evolução do efeito não linear incorporado ao sistema considerou-se aumento da excitação harmônica externa, por meio do gradativo aumento de amplitude. Assim, a Fig. 1 exhibe os resultados das simulações numéricas considerando acréscimo da excitação não linear, por meio, do aumento da rigidez não linear, neste caso, adotou-se $k_{nl} = 100 N/m$.

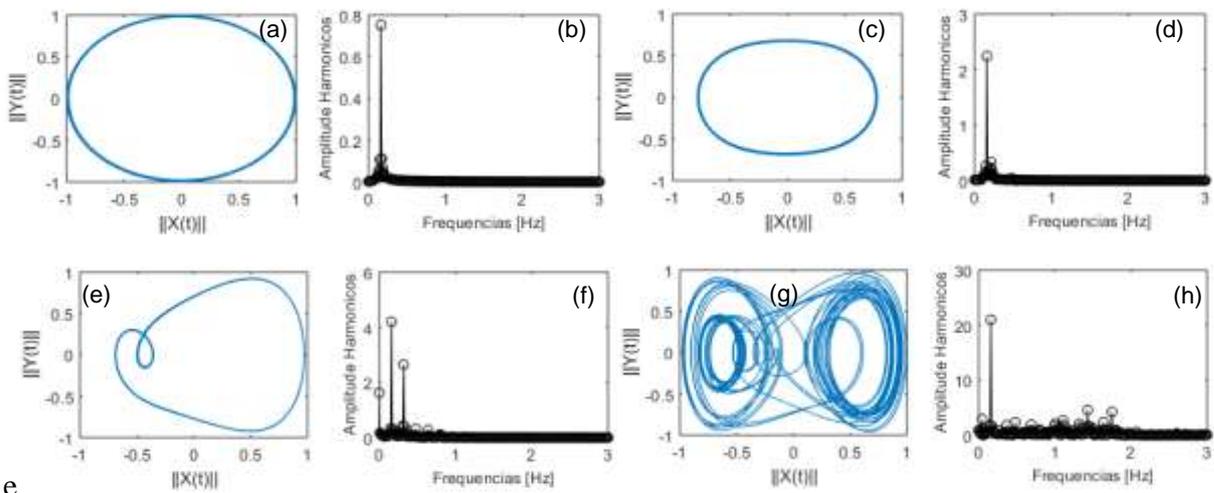


Figura 1 – (a,c,e,f) Diagramas de fases Velocidade x Deslocamento; (b,d,f,h) Harmônicos a partir Transformada de Fourier.

A Fig. 1 (a,b) ilustra a resposta considerando uma amplitude de excitação harmônica igual a 0,1 [N], na Fig. 1 (c,d) instado uma amplitude de 1 [N] e, na Fig. 1 (e,f) e (g,h) foram consideradas amplitudes iguais a 10 e 1000 [N], respectivamente.

Considerações Finais

A partir das simulações numéricas realizadas observa-se que o sistema dinâmico simulado muito rico para representar e incorporar diversas propriedades físicas e matemáticas, em particular, a incorporação do fenômeno não linear a partir da incorporação da excitação não linear.

Por meio das simulações pode inferir que a transformada de Fourier se mostra eficiente no sentido de identificar a influência do fenômeno não linear no sistema dinâmico, por meio da Fig. 1 é possível observar a evolução dos harmônicos tanto em quantidade quanto em amplitude, o que mostra a dependência direta entre causa e efeito.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual de Goiás –UEG pelo apoio,



incentivo e recursos dispensados ao desenvolvimento das atividades propostas no plano de trabalho de iniciação científica.

Referências

CAETANO, E. D. S. **Identificação Experimental de Parâmetros Dinâmicos em Sistemas Estruturais**. Universidade do Porto. Porto, Portugal, p. 234. 1992.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 61. ed. São Paulo: [s.n.], v. 5, 2002. 16-17 p.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2008.

KOÇER, B. **Vibration fatigue analysis of structures under broadband excitation**. Middle East Technical University. [S.l.]. 2010.

MENDONÇA, A. F. D. E. A. **Metodologia científica: guia para elaboração e apresentação de trabalhos acadêmicos**. Goiânia : Faculdades Alves Faria, 2003.

SOUZA, M. G. D. **Identificação e caracterização de não-linearidades em dinâmica estrutural**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.

Caracterização do regime de incêndios no Parque Estadual de Terra Ronca (PETeR), Goiás

Igor Barbosa da Conceição (IC)^{1*}, Patrick Thomaz de Aquino Martins (PQ)²

¹ Universidade Estadual de Goiás, Câmpus Formosa-GO, e-mail: igorrrfsa@gmail.com

² Universidade Estadual de Goiás, Câmpus Formosa-GO, e-mail: patrick.martins@ueg.br

Resumo: A incidência de incêndios antrópicos em Unidades de Conservação (UC) no cerrado é uma problemática que tem recebido grande atenção na última década e representa as consequência da expansão da fronteira agrícola e conflitos por terra. Os estudos sobre esta temática produzidos nos últimos anos constroem uma busca por metodologias que facilitem o combate aos incêndios em áreas isoladas e o uso de registros de regime de incêndio para gerar estratégias que diminuam a presença do fogo como perigo para a UC. Nesse sentido, o trabalho aqui apresentado se utilizou de imagens do programa de satélites Landsat na produção de dados de regime de incêndios do Parque Estadual de Terra Ronca (PETeR), no Estado de Goiás, gerando, no total, 33 anos de dados, sendo possível identificar que houve incêndios em todos os anos, podendo estar associado com conflitos pelo uso da terra.

Palavras-chave: Cerrado. Biota. Landsat. Plano de Manejo.

Introdução

Os dados disponíveis ao conhecimento da história do fogo (e.g. paleoecológico, dendroecológico, aerofotografia) variam em termos de resolução temporal e espacial e na utilidade de descrever diferentes aspectos do regime de incêndios, tais como a frequência, variabilidade, sazonalidade, severidade, extensão e localização (MORGAN et al., 2001).

Sensores abordo de aeronaves e satélites têm sido utilizados como fonte de dados para avaliar, remotamente, as condições ambientais antes, durante e após a ocorrência do fogo, fornecendo um meio para quantificar padrões de variação no espaço e no tempo (LENTILE et al., 2006), sendo útil no mapeamento dos aspectos relacionados ao regime do fogo (WHITE, et al., 1996).

Nas Unidades de Conservação (UCs) do Cerrado, em consequência da

crescente conversão da sua vegetação nativa em áreas agrícolas, assistida nas últimas décadas, têm havido constantes impactos pela ação frequente de incêndios florestais (MEDEIROS; FIEDLER, 2004). O reconhecimento do papel que as UCs possuem na conservação e preservação da natureza, associado às alterações que o fogo pode causar na biodiversidade do Cerrado, vem motivando estudos que abarquem as ocorrências de incêndio nesta classe de áreas protegidas (e.g. MEDEIROS; FIEDLER, 2004, FRANÇA et al., 2007, PRUDENTE; PAULINO; MARTINS, 2016).

Tendo sido criado com o propósito de preservação da flora, da fauna, dos mananciais e das áreas de ocorrência de cavidades naturais, o Parque Estadual de Terra Ronca (PETeR), mesmo sendo criado há 28 anos (GOIÁS, 1989), não possui plano de manejo. A inexistência deste documento dificulta o conhecimento do ecossistema, dos processos naturais, das interferências antrópicas (ICMBio, 2018) e até mesmo do uso do fogo como ferramenta de manejo.

A magnitude e a importância dos impactos dos incêndios das savanas tropicais justifica a necessidade de um monitoramento oportuno e preciso dos padrões espaço-temporais de ocorrência de fogo (PEREIRA, 2003). Considerando a incipiência deste tipo de informação nas UCs do Cerrado, principalmente se observada a disponibilidade/popularização de ferramentas capazes de auxiliar na obtenção destas. Partindo dessa compreensão, esse trabalho apresenta, para o período de 33 anos, uma caracterização do regime de incêndios do Parque Estadual de Terra Ronca.

Material e Métodos

O Parque Estadual de Terra Ronca ou PETeR, é uma Unidade de Conservação (UC) de proteção integral localizada entre os municípios de São Domingos e Guarani, ambos situados no estado de Goiás. Sua área está estimada em aproximadamente 57.000 ha, tem como destaque a sua diversidade de elementos naturais, em especial o complexo de cavidades naturais que está em sua área, caracterizando a grande importância ambiental do PETeR para além dos

elementos vegetais e a fauna, o complexo de cavidades naturais também é importante para o turismo de toda região (JESUS, 2013).

A metodologia de trabalho utilizada nesse estudo tem como principais bases: a obtenção e pré-processamento de imagens de satélite e, a partir desta, identificação e caracterização do regime de queima.

As imagens foram obtidas a partir dos sites EarthExplorer (<https://earthexplorer.usgs.gov/>) e ESPA - EROS Science Processing Architecture (<https://espa.cr.usgs.gov/>), ambos os sites pertencem ao USGS (*United States Geological Survey*), que disponibiliza imagens gratuitas de diversos satélites, além de possuir diversas funções que tornam mais acessível e simples o uso dos produtos gerados por satélites.

Nesse estudo foram utilizadas imagens dos satélites 4, 5 e 8 do programa Landsat. A partir do site EarthExplorer foi possível gerar um arquivo em formato de texto com todas as imagens disponíveis na área de estudo geradas pelos sensores acoplados nos satélites da Landsat, possibilitando que fossem selecionadas apenas as imagens que pertencem aos satélites utilizados na pesquisa e o recorte temporal desejado, que se inicia no mês de maio de 1984 e termina em dezembro de 2018, com exceção das imagens do ano de 2012, que não estão disponíveis, uma vez que o programa Landsat ficou sem satélite ativo na maior parte do referido ano.

O uso do site ESPA teve como principal objetivo a solicitação e obtenção (*download*) das imagens em lote. O arquivo de texto emitido pelo EarthExplorer serviu de base para a realização desta etapa. O uso do ESPA também se justifica pelo facilitamento das etapas iniciais do processamento, pois o site ainda conta com a possibilidade de disponibilização das imagens reprojeta e recortada.

Assim, imagens adquiridas no ESPA encontraram-se no *Datum* WGS 84 / UTM zona 23S (EPSG: 32723) e recortadas, em um retângulo que contivesse a UC aqui estudada (superior esquerda: 323200.00 m Leste e 8533000.00 m Sul; inferior direita: 389000.00 m Leste; 8451000.00 m Sul).

O pré-processamento envolveu a separação das bandas, uma vez que as imagens baixadas através do ESPA contém todas as bandas disponíveis para o satélite.

Segundo França, Neto e Setzer (2007) e Paulino e Martins (2016), as bandas que apresentam melhor desempenho para uso na identificação de cicatrizes de incêndio a partir de imagens do Landsat são as bandas R5G4B3, no sensor TM, satélites Landsat 5 e 7, e R6G5B4, no sensor OLI, presente no Landsat 8. Essa escolha de bandas tem como objetivo facilitar a identificação das feições resultantes das queimadas (cicatrizes) e selecionar as imagens que foram utilizadas no estudo. Para uso na caracterização do regime de incêndios foram identificadas imagens que melhor se enquadrassem nos parâmetros de estudo, que são, a alta qualidade de imagem e ausência de ruídos e nuvens.

Em paralelo a esses processos foi baixado um arquivo vetorial com as Unidades de Conservação do estado de Goiás, do qual se extraiu a área do Parque Estadual de Terra Ronca e foi criado um vetor reprojeto na projeção UTM, zona 23S (EPSG: 32723). Esse vetor serviu à identificação do limite da área de estudo nas imagens obtidas.

Após a fase de catalogação e obtenção de imagens, foi iniciada, em um Sistema de Informação Geográfica (SIG), a identificação e vetorização das cicatrizes, i.e. geração de polígonos compreendendo a área queimada, utilizando o aplicativo QGIS.

A identificação das cicatrizes se desenvolveu a partir do uso de técnicas de interpretação visual de imagens. França, Neto e Setzer (2007) e Paulino e Martins (2016) apontam duas formas de se fazer essa identificação: a primeira acontece através da identificação de áreas escuras causadas pelos restos de cinza e carvão, contrastando com a vegetação ao redor; e a segunda em função do solo exposto se destacando em áreas de vegetação. A Figura 1 apresenta o PETer em dois momentos: uma sem cicatrizes e outra onde pode se notar uma grande mancha característica, na cor roxa, a qual denota área queimada (cicatriz).

Após a fase de delimitação, os dados de área dos polígonos foram tabulados e analisados quanto à caracterização do regime de incêndio.

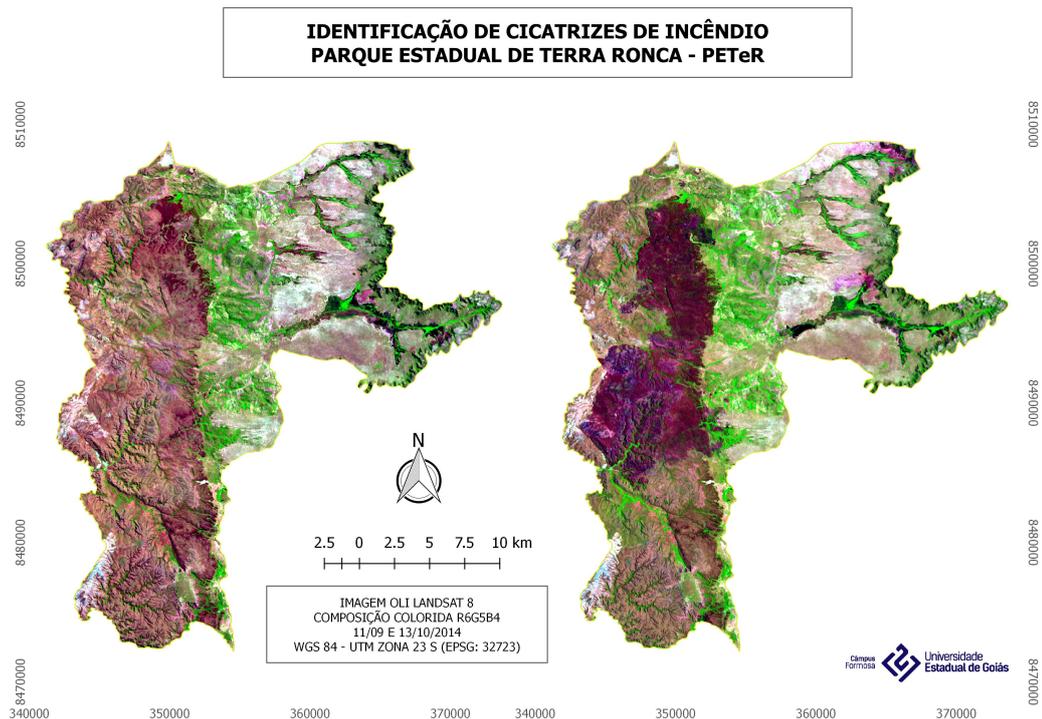


Figura 1: Área de Estudo apresento cicatriz de incêndio e limpa. Fonte: Autor

Resultados e Discussão

A frequência de incêndio no PETeR é anual, com incêndios nos 33 anos analisados (Tabela 1). Em comparação com outros trabalhos, em Unidade de Conservação, Paulino e Martins (2016) apresentaram queimadas em 18 anos, dentre 30 analisados. Magalhães, Lima e Ribeiro (2011) estudaram o Parque Nacional da Serra de Canastra e chegaram a frequência anual em 10 anos.

O PETeR não dispõe de Plano de Manejo, que, segundo Henry-Sila (2005), são documentos que têm o objetivo de definir ações de prevenção e gestão dos impactos que uma Unidade de Conservação pode ter. Por existirem diversas diferenças entre essas áreas, as ações também serão diferentes e os planos de manejo individuais para cada área.

Se somando à falta de plano de manejo, a área do PETeR não foi totalmente regularizada (SEMAD, 2018), o que pode gerar conflitos por terra e resultar no desequilíbrio nos regimes de queima em Unidades de Conservação.

ANO	ÁREA DAS CICATRIZES (HA)
1984	4.531,60
1985	5.182,10
1986	6.254,93
1987	10.344,90
1988	8.471,85
1989	6.843,38
1990	1.033,31
1991	4.534,77
1992	2.675,83
1993	10.721,98
1994	4.777,81
1995	6.408,89
1996	4.899,98
1997	7.584,18
1998	16.152,26
1999	3.691,78
2000	7.355,36
2001	2.198,05
2002	597,29
2003	3.653,79
2004	7.562,16
2005	7,37
2006	4.264,19
2007	15.386,30
2008	2.735,39
2009	982,64
2010	3.511,13
2011	6.124,18
2013	2.560,82
2014	12.321,39
2015	19.039,25
2016	4.059,71
2017	6.180,89
2018	4.415,12

Tabela 1: Dados anuais de extensão de incêndios em hectares.

Fonte: Autor

REALIZAÇÃO



O ano que houve maior queima, em extensão, foi 2015, com cerca de 19.039,25 hectares, e o menor foi em 2005 com 7,37 ha. A Tabela 1 apresenta os valores de queima anuais em hectares e representa o produto final da caracterização. Embora se conheça o quantitativo histórico das ocorrências de incêndio, se faz necessário observar a sua relação com o contexto em que está inserido.

A partir da análise das imagens, foi possível notar que a maioria dos incêndios ocorreram em áreas adjacentes ao Parque, levando a crer que existe uma forte ligação entre os usos de terra ao redor da unidade e seu regime de incêndio. Nesse sentido, se faz necessária a regularização da situação fundiária do Parque concomitante a estratégias de monitoramento da área.

Considerações Finais

A partir dos dados foi possível notar que pode existir uma ligação entre o regime de incêndios ocorridos no entorno com o que decorre dentro do Parque, possivelmente influenciados pelos conflitos por terra causados pela regularização da situação fundiária dentro da UC.

A falta do plano de manejo também é um problema na gestão do PETeR, uma vez que os problemas com regularização fundiária não estão apenas vinculados com valor da terra, mas também com uma falta de compreensão sobre o valor ecológico do Parque, que tem um dos maiores complexos de cavernas do mundo.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de Iniciação Científica (PIBIC) ao primeiro autor.

Referências

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis





FRANÇA, H.; RAMOS NETO, M. B.; SETZER, A. **O fogo no Parque Nacional das Emas. Brasília, DF: MMA, 2007.**

FRANÇA, H.; RAMOS NETO, M. B.; SETZER, A. O Fogo no Parque Nacional das Emas. **Ministério do Meio Ambiente. Série Biodiversidade**, 27, p. 140. 2007.

GOIÁS. **Lei nº 10.879**, de 07 de julho de 1989. Cria o Parque Estadual de Terra Ronca. Disponível em: <http://www.gabinetecivil.go.gov.br/pagina_leis.php?id=5399>. Acesso em 26 mar. 2018

HENRY- SILVA, Gustavo Gonzaga. A IMPORTÂNCIA DAS UNIDADES DE CONSERVAÇÃO NA PRESERVAÇÃO DA DIVERSIDADE BIOLÓGICA. **Revista LOGOS**, n. 12, 2005.

ICMBio. Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. **Planos de Manejo**.<<http://www.icmbio.gov.br/portal/unidadesdeconservacao/planos-de-manejo>>. Acesso em 20 de set. 2019.

JESUS, L. O. **O Parque Estadual de Terra Ronca segundo os turistas, guias de turismo e dos moradores de São Domingos-GO: percepção ambiental e seus desafios**. Monografia (Licenciatura em Geografia) – Universidade de Brasília, 46f. Posse: Universidade de Brasília, 2013.

LENTILE, L. B.; HOLDEN, Z. A.; SMITH, A. M. S.; FALKOWSKI, M. J.; HUDAK, A. T.; MORGAN, P.; LEWIS, S. A.; GESSLER, P. E.; BENSON, N. C. Remote sensing techniques to assess active fire characteristics and post-fire effects. **International Journal of Wildland Fire**, 15, 319–345. 2006.

MEDEIROS, M. B.; FIEDLER, N. C. Incêndios Florestais no Parque Nacional da Serra da Canastra: desafios para a conservação da biodiversidade. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 14, n. 2, p. 157-168. 2004.



MAGALHÃES, Simone Rodrigues de; LIMA, Gumerindo Souza; RIBEIRO, Guido Assunção. Avaliação dos Incêndios Florestais Ocorridos no Parque Nacional da Serra da Canastra- MG. *Cerne*, Lavras, v. 18, n. 1, p. 135-141, jan./mar. 2012.

MORGAN, P.; HARDY, C. C.; SWETNAM, T. W.; ROLLINS, M. G.; LONG, D. G. Mapping fire regimes across time and space: understanding coarse and fine-scale fire patterns. **International Journal of Wildland Fire**, 10, 329–342. 2001

PAULINO, Bruno Gonçalves; MARTINS, Patrick Thomaz de Aquino. Análise Temporal da Ocorrência de Incêndios Florestais no Parque Estadual da Serra de Caldas Novas (PESCAN), Goiás. **Revista Brasileira de Geografia Física**. v, 09. n.5, 1465- 1485, 2016.

PEREIRA, J. M. C. Remote sensing of burned areas in tropical savannas. **International Journal of Wildland Fire**. n. 12, p. 259-270, 2003.

PRUDENTE, Tatiana Diniz; ROSA, Roberto. DETECÇÃO DE INCÊNDIOS FLORESTAIS NO PARQUE NACIONAL DA CHAPADA DOS VEADEIROS E ÁREA DE ENTORNO. **Caminhos da Geografia**. Uberlândia, v. 11, n. 35 p. 209 – 221, Set/2010.

SEMAD. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. **Regularização Fundiária**. 2018. Disponível em: <<http://www.meioambiente.go.gov.br/component/content/article/118-meio-ambiente/unidades-de-conserva%C3%A7%C3%A3o/1168-regulariza%C3%A7%C3%A3o-fundi%C3%A1ria.html?Itemid=101>>. Acesso em: 10 set. 2019.

WHITE, J. D.; RYAN, K. C.; KEY, C. C.; RUNNING, S. W. Remote Sensing of Forest Fire Severity and Vegetation Recovery. **International Journal of Wildland Fire**. n. 6,

VI Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG

**Ciência e Inovação como perspectivas para o
Desenvolvimento Social e Sustentável**

**de 16 a 18/10/2019
Anápolis**



v. 3, p.125-136, 1996.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



**Universidade
Estadual de Goiás**

Caracterização do regime de incêndios no Parque Estadual Serra das Araras, Minas Gerais (PESA)

Marco Túlio Abreu A. Silva¹ (IC)*, Patrick Thomaz de Aquino Martins² (PQ)

¹ Universidade Estadual de Goiás, Câmpus Formosa-GO, e-mail: igorrfsa@gmail.com

² Universidade Estadual de Goiás, Câmpus Formosa-GO, e-mail: patrick.martins@ueg.br

Resumo: As queimadas podem ocorrer tanto por meio de fatores naturais, quanto a partir de causas antrópicas. Técnicas de geoprocessamento, que utilizam imagens de satélites para analisar e averiguar a ocorrência de incêndios em determinado espaço, podem auxiliar no entendimento da dinâmica espacial da ocorrência de incêndios. Na presente pesquisa, foram processados e analisados 34 anos de imagens (1984-2018), dos satélites Landsat 5 sensor TM e Landsat 8, referentes ao Parque Estadual Serra das Araras (PESA). O cenário identificou alta recorrência de incêndios na década de 1990. Os dados aqui apresentados podem colaborar na adoção de planos de prevenção e combate a incêndios, bem como em políticas de manejo integrado do fogo no Parque.

Palavras-chave: Incêndios. Cerrado. Monitoramento. Sensoriamento remoto.

Introdução

Com mais de 300.000 focos de calor e nuvens de fumaça cobrindo milhões de km² que são detectadas, anualmente, por satélites, o Brasil ocupa lugar de destaque como um poluidor e devastador (CPETC, 2007).

As queimadas têm um papel central nas emissões de carbono na região dos trópicos, afetando diretamente o ciclo do carbono, pois perturbam a química atmosférica global através da liberação de gases de efeito estufa e aerossóis, que causam impacto considerável na qualidade do ar, ocasionando problemas de saúde pública (ANDERSON et al., 2005; ARAGÃO et al., 2018; SMITH et al., 2014).

No Cerrado, alterações nos padrões de fogo resultam em perda de biodiversidade (ABREU et al., 2017), tornando-se então de grande importância o estudo a fundo destas queimadas na vegetação do Cerrado, analisado sua

frequência, extensão e possíveis causas.

Os incêndios florestais podem ser classificados de duas formas, de acordo com a sua origem: (1) incêndios naturais, que são causados por descargas atmosféricas (raios) e geralmente ocorrem fora do período de seca; e (2) incêndios antrópicos, que têm sua origem relacionada a causas humanas (SOARES E BATISTA, 2007). Seus impactos dependem do tipo de incêndio (subterrâneo, superficial e de copa), do regime de queima e do comportamento do fogo (MIRANDA et al., 2010).

O monitoramento dos focos de calor e queimadas através da utilização de imagens de satélites é útil para áreas remotas, onde acessos, deslocamento e recursos para detecção não suprem a demanda (INPE, 2013). Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo quantificar as cicatrizes de incêndio identificadas no período de 33 anos no Parque Estadual Serra das Araras (PESA).

Material e Métodos

O Parque Estadual Serra das Araras localiza-se no extremo noroeste do estado de Minas Gerais, nas proximidades da divisa com o estado da Bahia, entre as latitudes 15° 19'S e 15° 31'S e as longitudes 45° 15'O e 45° 24'O. Localizado no município de Chapada Gaúcha, sua superfície está estimada em 11.136,86 ha. (IEF, 2016).

Foram utilizadas imagens de satélite do sensor TM, proveniente do Landsat 5, e do sensor OLI, a bordo do Landsat 8, obtidas a partir da consulta nos sites EarthExplorer (<https://earthexplorer.usgs.gov>) e EROS Science Processing Architecture (<https://espa.cr.usgs.gov/>).

Após o download das imagens, as mesmas foram carregadas no software de Geoprocessamento QGIS e foi feita a triagem referente à visibilidade, incidência de nuvens ou outro meio que possa alterar a qualidade visual da imagem.

A composição utilizada para o presente trabalho foi R4G5B6, para o sensor OLI, e R3G4B5, para o sensor TM, seguindo recomendação de Cândido (2014). Após o processo de composição colorida, foram feitas as triagens das imagens e a

identificação das feições que representam as queimadas, a partir do reconhecimento das cicatrizes de incêndios, criando, por meio destas, polígonos que demonstram a área queimada. Estas feições são interpretadas visualmente, sendo representadas, na imagem, por manchas escuras que contrastam com a vegetação predominante presente nas imagens.

Os polígonos que representam as cicatrizes de incêndio referentes a cada ano foram demarcados manualmente de forma sequenciada, considerando apenas as cicatrizes que se situam dentro da área do limite do parque. Sua extensão foi aferida e analisada.

Resultados e Discussão

Durante a fase do processamento digital, foram feitas as triagens de 613 imagens, sendo 386 imagens do Landsat 5 e 227 do Landsat 8. No período de 34 anos analisados, foram constatados incêndios em 24 anos, os anos, ocorrendo os maiores incêndios nos anos de 1994 (3.118,5 ha), 1998 (2.620,2 ha), 1993 (2.171,4 ha) e 1995 (2.005,9 ha), conforme demonstrada na Figura 1.

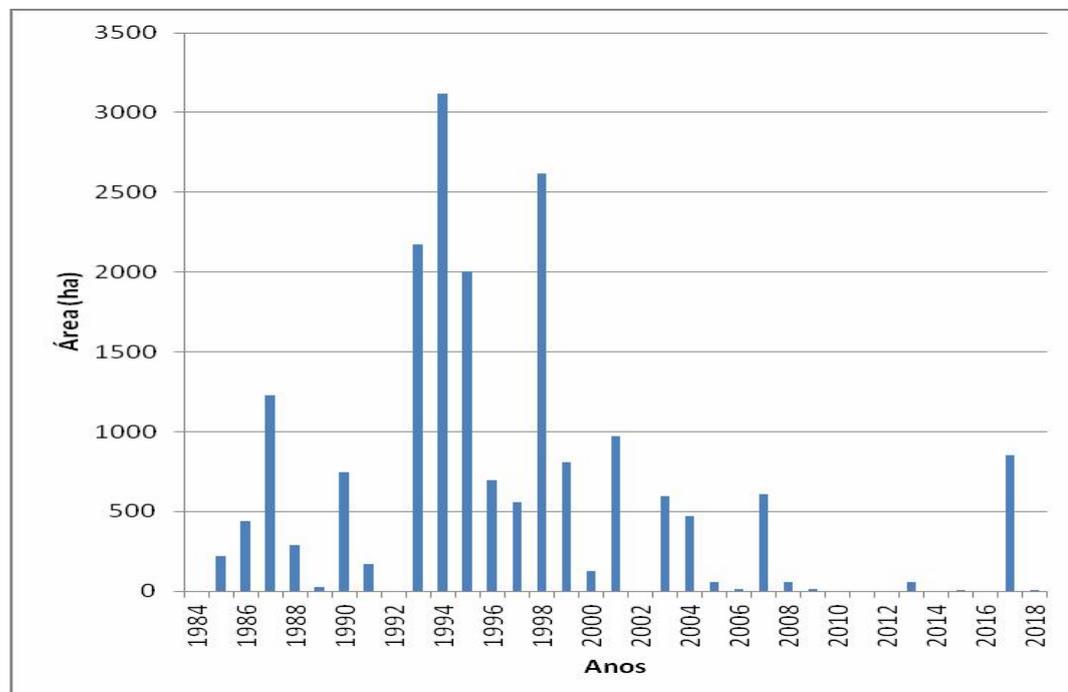


Figura 1 - evolução das queimadas desde 1984 até 2018.

É possível afirmar que houve uma maior recorrência de incêndios durante a década de 90, período em que se registraram as maiores cicatrizes. Após o ano de 1998 percebe-se uma diminuição na ocorrência de incêndios, não havendo incêndios nos anos de 1984, 1992, 2002, 2010, 2011, 2012, 2014, 2015, 2016, 2018.

Considerações Finais

O sensoriamento remoto provou ser uma ferramenta eficaz à quantificação do histórico recente de incêndios no Parque Estadual Serra das Araras. Os dados aqui apresentados, em conjunto com o entendimento do padrão espacial, pode colaborar na adoção de planos de prevenção e combate a incêndios, bem como em políticas de manejo integrado do fogo no Parque.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Goiás (UEG), pela concessão de bolsa de Iniciação Científica (BIC) ao primeiro autor.

Referências

ABREU, R. C. R.; HOFFMANN, W. A.; VASCONCELOS, H. L.; PILON, N. A.; ROSSATTO, D. R.; DURIGAN, G. The biodiversity cost of carbon sequestration in tropical savanna. **Science Advances**, v. 3, n. 8

CÂNDIDO P.A., **Mapeamento de cicatrizes de queimadas na região do Parque Estadual do Jalapão em 2007, 2008 e 2009**. Projeto Cerrado-Jalapão, São José dos Campos, fevereiro de 2014.

CPTEC, **Centro de previsão de tempo e estudos climáticos**. Acesso em: 11 mar. 2019. Online, Disponível em: www.cptec.inpe.br/queimadas/apresentacao.htm.

IEF, **Parque Estadual da Serra das Araras**. Disponível em: <http://www.ief.mg.gov.br/areas-protegidas/209?task=view>. Acessado em: 21 de maio de 2016.

INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2012. **Portal do Monitoramento de Queimadas e Incêndios**. Disponível <http://queimadas.cptec.inpe.br>. Acesso: 01



ago. 2013.

MIRANDA, H.S., BUSTAMANTE, M.M.C., MIRANDA, A.C., 2002. The fire factor. In: Oliveira, P. S., Marquis, R. J. (Ed.). **The cerrados of Brazil: ecology and natural history of a neotropical savana**. Columbia University Press, pp. 51-68.

PAULINO, B.G., MARTINS, P.T.A., Análise temporal da ocorrência de incêndios florestais no Parque Estadual da Serra de Caldas Novas (PESCaN), Goiás. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v.09, n.05 (2016) 1465-1485.

SMITH, L. T.; ARAGÃO, L. E. O. C.; SABEL, C. E.; NAKAYA, T. Drought impacts on children's respiratory health in the Brazilian Amazon. **Scientific reports**, v. 4, p. 3726, jan. 2014.

Cálculo das Propriedades Elétricas de um derivado de Chalcona em meio Solvente.

Leonardo de Oliveira Borges¹(IC)*, Clodoaldo Valverde²(PQ).

¹Graduando em Engenharia Agrícola (PBIC/UEG) – Universidade Estadual de Goiás – CCET Anápolis/Goiás – (leosundher@gmail.com), ²Docente – Universidade Estadual de Goiás – CCET Anápolis/Goiás..

Os compostos orgânicos possuem vantagem sobre os materiais inorgânicos pois, as propriedades ópticas não-lineares (NLO) podem ser manipuladas, mudando os substituintes e os grupos funcionais nos reagentes de partida. O interesse na investigação de compostos orgânicos que exibem propriedades NLO vem crescendo nos últimos anos, motivados pela sua importância tecnológica para aplicações em dispositivos fotônicos. Neste trabalho vamos utilizar o estudo de propriedades geométricas da molécula que nos ajudam a ter uma compreensão melhor sobre o comportamento estrutural da molécula quando localizada em diferentes solventes e também de orbitais moleculares que são uma ferramenta poderosa quando o assunto é reatividade química em nível atômico. Dentre os orbitais de uma molécula destacam-se os orbitais de fronteira, HOMO (Orbital Molecular Ocupado de maior energia) e o LUMO (Orbital Molecular Desocupado de menor energia). Com base nessas informações realizamos um estudo utilizando a Teoria do Funcional Densidade (DFT), para obtermos os valores dos orbitais de fronteira, Gap de energia, Máxima Distância entre átomos, e Desvio Padrão comparativo entre estruturas moleculares. E assim compreender melhor a estrutura eletrônica e geométrica do Derivado de Chalcona NPTT.

Palavras-chave: Teoria do Funcional Densidade. Compostos Orgânicos. NLO.

Introdução

Materiais orgânicos conjugados com intensas propriedades ópticas não-lineares (NLO) formam uma importante classe de materiais eletrônicos com interessantes características para aplicações fotônicas [1, 2]. Nos últimos anos estudos teóricos e experimentais têm sido direcionados visando à obtenção de novas moléculas NLO com características desejadas para aplicações em tecnologia fotônica. Moléculas conjugadas são caracterizadas por apresentar um padrão de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos, onde os elétrons de valência

devem ocupar os orbitais moleculares do tipo π . Na presença de campos elétricos elevados, as intensas respostas não-lineares de compostos orgânicos estão relacionadas à deslocalização dos elétrons- π . A polarização não ressonante dos elétrons- π pode apresentar tempos de respostas ultracurtos; uma característica importante para aplicações em dispositivos de chaveamento totalmente óptico [3 - 4]. Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades caracterizam o grau de distorção da nuvem eletrônica molecular resultante da aplicação de um campo elétrico externo. A determinação de tais propriedades é essencial, dentre outras, para uma compreensão mais aprofundada das forças de dispersão e indução intermoleculares de longo alcance.

O cristal escolhido rac-2-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydro-4H-1,3-thiazin-4-one (NPTT) para coleta de dados tem moléculas apenas com (2S) quiralidade, isto é o resultado da resolução espontânea durante a cristalização, pois a síntese produz uma mistura racêmica. Um cristal com moléculas (2R) também foi encontrado no mesmo frasco de cristalização. O anel tiazina de seis membros exibe uma conformação de envelope com o átomo de S formando o aba. Os anéis arílicos em ambas as estruturas adotam uma forma aproximada em V com ângulos entre seus planos de 58,37°. As moléculas formam camadas no plano ab.

A resolução espontânea de uma solução racêmica por meio de cristalização para formar um conglomerado, uma mistura mecânica de cristais homoquirais separados, é incomum, mas bem conhecido fenômeno, reconhecido pela primeira vez por Pasteur em 1848 (Pasteur, 1848; Jacques et al., 1981; Eliel e Wilen, 1994; Peérréz García & Amabilino, 2007). Ele tem sido usado até mesmo na produção de ingredientes farmacêuticos ativos quirais (Bredikhin & Bredikhina, 2017). No entanto, as razões pelas quais isso ocorre com uma minoria de moléculas que não são bem compreendidas (Peérréz-Garcia & Amabilino, 2007) e ainda não cedeu a tentativas de prever a ocorrência (D'Oria, Karanertzanis & Price, 2010; Perez-Garcia & Amabilino, 2007).

A NPTT uma estrutura monoquiral, as ligações de hidrogênio C-HO entre o átomo de carbono quiral e o átomo de 4-oxigênio no anel vizinho de tiazina resulta em uma cadeia ao longo da direção do eixo b. A segunda ligação de hidrogênio volta

para a segunda molécula na direção inversa da mesma cadeia. É observado que o átomo de 6 carbonos do anel de tiazina interage com o grupo fenil em uma interação do tipo C-H.

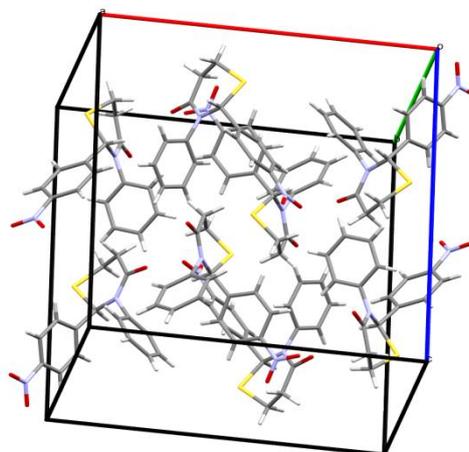


Figura 1 – Cella unitária da NPTT

O principal objetivo deste projeto é utilizar o método supramolecular e um processo iterativo para simular o efeito de polarização do meio sobre as propriedades elétricas de alguns cristais de moléculas orgânicas. Desta forma, a obtenção do momento de dipolo, HOMO-LUMO, polarizabilidade linear, primeira e segunda hiperpolarizabilidades da unidade assimétrica constituinte do cristal serão obtidas sub rodeadas por um domínio de polarização devido às demais moléculas tratadas como cargas pontuais. Este procedimento de polarização é baseado no fato de que as interações intermoleculares dominantes são de natureza eletrostática e leva em conta os efeitos eletrostáticos de longo alcance. Uma abordagem iterativa semelhante tem sido aplicada com sucesso para o estudo da polarização do meio nos estudos das propriedades de óptica não-linear de cristais [3 - 7]. Neste trabalho iremos estudar a molécula NPTT em meio solvente [7]. Além disso, usando um modelo dímero, nós investigaremos como a incorporação deste efeito de polarização do meio modifica o efeito das interações intermoleculares nas propriedades elétricas

Material e Métodos

REALIZAÇÃO

O procedimento para se incluir o efeito de polarização do meio sobre as propriedades da unidade assimétrica do cristal de NPTT em meio solvente, é descrito pelo seguinte pseudocódigo:

- I. Realizar cálculo de cargas atômicas (CHELPG) para a unidade assimétrica isolada;
- II. Na posição de cada correspondente átomo nas celas geradas, substituir o átomo pela sua carga, calculada no item (i);
- III. Calcular as propriedades elétricas estáticas (momento de dipolo, polarizabilidade linear e primeira e segunda hiperpolarizabilidade), bem como as novas cargas da unidade assimétrica;
- IV. Voltar ao item (ii) e repetir todo o procedimento até que haja a convergência nas propriedades;
- V. Após esta etapa, já com o efeito de polarização do meio simulado, estudar as propriedades do dímero (caso seja) e calcular as propriedades dinâmicas.
- VI. Será construída uma rotina de Fortran para efetuar as etapas anteriores;
- VII. Todos os cálculos serão realizados usando o programa Gaussian 09;
- VIII. As propriedades elétricas serão calculadas usando o método analítico CPHF (coupled-Hartree-Fock) e o método numérico de Campo Finito;

□

Resultados e Discussão

Estudos das orbitais de fronteira têm diversas funções e uma delas serve como uma medida da excitabilidade da molécula. O HOMO que se encontra na banda de valência, região ocupada por elétrons semilivres e o LUMO na banda de condução parcialmente preenchida. Para transitar entre esses orbitais o elétron precisa obter ou liberar uma determinada energia que é definida como energia de Gap ou Gap de energia. Para o cálculo dessas propriedades utilizamos a Teoria do Funcional Densidade (DFT) com o uso do funcional B3LYP juntamente com a base 6-311++G(d,p). Os resultados dos cálculos estão representados abaixo em (eV) na tabela 1.

Solvente	HOMO	LUMO	GAP
1-butanol	-6,8370	-3,1654	3,6716
Acetone	-6,8343	-3,1682	3,6660
Argon	-6,8691	-3,1311	3,7380
Chloroform	-6,8780	-3,1215	3,7565
Chlorobenzene	-6,9723	-3,0285	3,9438
Dichloroethane	-6,8488	-3,1528	3,6961
Dichloromethane	-6,8525	-3,1489	3,7036
Dimethylsulfoxide	-6,8256	-3,1772	3,6484
Ethanol	-6,8316	-3,1710	3,6606
Formamide	-6,8216	-3,1813	3,6403
Formicacid	-6,8250	-3,1778	3,6472
Heptane	-6,9419	-3,0560	3,8859
Methanol	-6,8286	-3,1741	3,6545
Tetrahydrofuran	-6,8586	-3,1423	3,7162
Toluene	-6,9227	-3,0748	3,8479
Water	-6,8228	-3,1801	3,6427

Tabela 1 – Solventes, HOMO LUMO GAP

Ao analisar estes dados percebe-se que os valores de Homo, Lumo e Gap, são muito próximos, dados os diferentes solventes em que a molécula do NPTT foi simulada. Mas ainda sim consegue-se ter o solvente em que foi obtido o maior e o menor valor para as orbitais e o Gap.

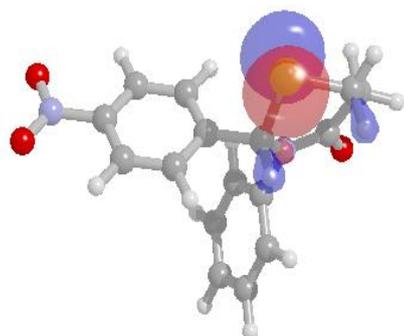


Figura 2 – HOMO Chlorobenzene

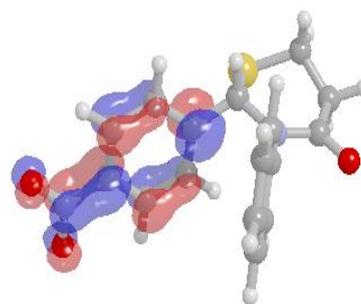


Figura 3 – LUMO Chlorobenzene

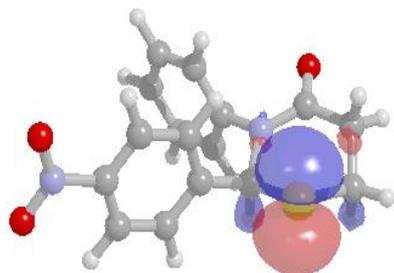


Figura 4 – HOMO Formamide

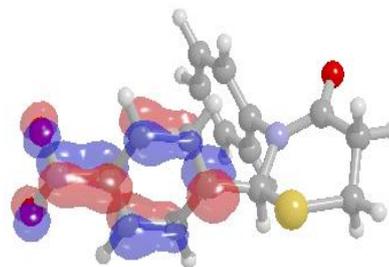


Figura 5 – LUMO Formamide

O maior valor obtido foi encontrado no cálculo realizado com o solvente Chlorobenzene, onde se pode ver o Gap com valor de 3,9438 eV. E o menor valor no solvente Formamide em que o valor de Gap foi de 3,6403. Outro estudo foi feito, dessa vez comparando os parâmetros geométricos que a estrutura da molécula NPTT sofre em diferentes meios solventes. Disposta a seguir está a tabela 2 contendo os dados de Desvio Padrão (RMSD) e as Distâncias máximas obtidas entre os átomos da molécula em seu Input e otimizada em diferentes solventes.

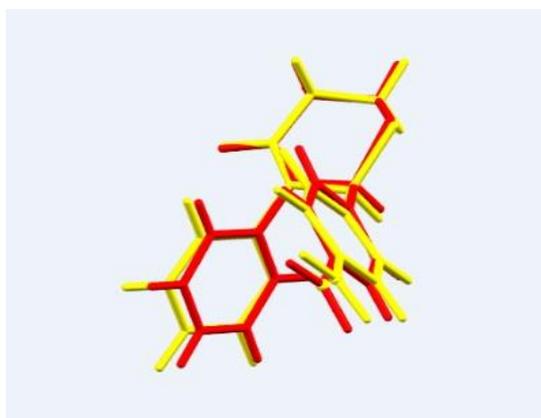


Figura 5 - Overlay (Input-Methanol)

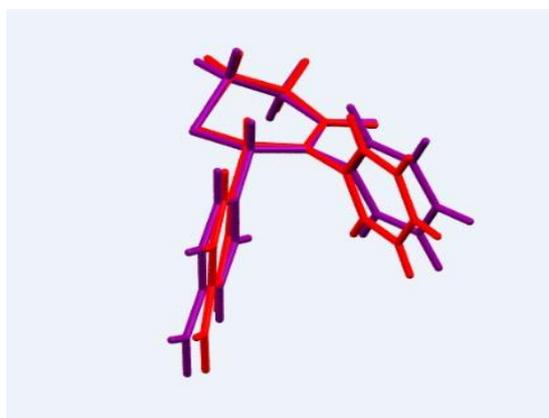


Figura 6 - Overlay (Input-Argon)

Solvente	RMSD	Máx. D
1-Butanol	0,3244	0,6570
Acetone	0,3244	0,6570
Argon	0,3295	0,6684
Chloroform	0,3255	0,6581
Chlorobenzene	0,3252	0,6574
Dichloroethane	0,3245	0,6565
Dichloromethane	0,3248	0,6568
Dimethylsulfoxide	0,3242	0,6572
Ethanol	0,3242	0,6567
Formamide	0,3244	0,6580
Formicacid	0,3242	0,6573
Heptane	0,3278	0,6638
Methanol	0,3240	0,6566
Tetrahydrofuran	0,3248	0,6569
Toluene	0,3270	0,6617
Water	0,3243	0,6577

Tabela 2 - RMSD e Máx. Dist. dos Overlays

Vimos que o overlay (sobreposição do input com meio solvente) com Argon apresentou o maior RMSD e em contrapartida o solvente methanol apresentou o menor, e quanto à Máxima distância o Argon também apresentou maior valor, porém, o solvente dichloroethane apresentou menor valor.

Considerações Finais

Os resultados obtidos através do método da teoria do funcional densidade (DFT) nos levaram a uma interpretação dos orbitais de fronteira. O conceito de orbitais de fronteira nos traz informações relevantes sobre propriedades elétricas da molécula, em que nota-se que a molécula sofre alterações nos Gaps de energia quando alterado o meio em que se realizou o cálculo. E também se mostra o quão evidente os parâmetros geométricos de uma estrutura molecular sofrem alteração em diferentes meios solventes. Esse fato agrega muito aos nossos estudo em relação às propriedades ópticas não-lineares dos cristais juntamente com a relevância de utilizar cálculos computacionais no estudo de desenvolvimento de

novos dispositivos aplicados à óptica não-linear.

Agradecimentos

Ao fornecimento do programa de iniciação científica da UEG, pela bolsa PBIC/UEG, à UEG por fornecer a estrutura para pesquisa.

Referências

- Chmla, D. S.; J. Zyss *Nonlinear, Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, (1987), Vols. 1-2.;
- Bosshard, Ch.; Suter, K.; Prêtre, Ph.; Hulliger, J.; Flörsheimer, M.; Kaatz, P.; Gunter, P.; *Organic Nonlinear Optical Materials*, Gordon and Breach: Basel, (1995).
- Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; *Chem. Rev.* **94**, 195 (1994);
- Verbiest, S.; Houbrechts, M.; Kauranen, K.; Clays, A.; Persoons, J.; *Mater.Chem.* **11**, 2175 (1997).
- T. L. Fonseca, J. R. Sabino, M. A. Castro and H. C. Georg, *J. Chem. Phys.* **133**, 144103 (2010).
- [R.F.N. Rodrigues, C. Valverde, B. Baseia e H.C.B. de Oliveira, *Rev. Proc. Químicos*, **9**, 213 (2015)
- Yennawar, Hemant P., et al. "Spontaneous resolution and crystal structure of (2S)-2-(3-nitrophenyl)-3-phenyl-2, 3, 5, 6-tetrahydro-4H-1, 3-thiazin-4-one; crystal structure of rac-2-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-2, 3, 5, 6-tetrahydro-4H-1, 3-thiazin-4-one." *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications* **74.4** (2018): 454-457.

Comparação das médias de profundidade de semeadura na emergência de rabanete (*Raphanus sativus*) com diferentes testes estatísticos.

Nandialla Ama Deus Lima* (IC) Stela Mares Corrêa¹ (PQ) *nandiallaad@outlook.com

¹ Rua S-7, s/n Setor Sul, Palmeiras de Goiás - GO, 76190-000.

Nos tempos de hoje, existem várias dificuldades com relação a escolha do teste de comparação de médias. Conforme Normando (2010, p.101) a escolha dos métodos estatísticos apropriados para uma determinada análise, muitas vezes é complexa, principalmente para estudantes de graduação, pós-graduação e pesquisadores no início de sua trajetória acadêmica.

*O experimento foi conduzido no Campus Palmeiras de Goiás, da Universidade Estadual de Goiás. Foi utilizado sementes de rabanete (*Raphanus sativus*), para a obtenção de dados na escolha do teste mais adequado para o tipo de variável. A avaliação do efeito da profundidade de semeadura foram determinados pelo índice de velocidade de emergência e estande final. Os resultados gerados pelo teste de Tukey e teste de Fisher, mostraram que a profundidade de semeadura de 1 a 1,5 cm possibilitou maiores velocidades de emergência e estande final, diferindo estatisticamente das demais estudadas.*

Com a identificação dos fatores em conceitos estatísticos foi possível a aplicação com êxito das variáveis em testes apropriados.

Palavras-chave: Escolha de testes. Velocidade de germinação. Métodos estatísticos. Software.

Introdução

O rabanete (*Raphanus sativus* L.) é uma Brassicaceae, da mesma família da Brassica oleracea (couve, brócolis, repolho e couve-flor), só que diferente destas a parte consumida é uma raiz tuberosa. Planta de porte reduzido, originária da região do mediterrâneo, produz raízes globulares de variadas colorações, sendo a coloração escarlate-brilhante com polpa branca a mais aceita pelos consumidores (FILGUEIRA, 2007).

Esta cultura se adapta melhor ao plantio em locais com incidência de temperaturas baixas, tolerando bem o frio e geadas leves, com desenvolvimento melhor em dias curtos (SOUZA; REZENDE, 2006). A cultura do *R. sativus* é intolerante ao transplante, por isso necessita ser semeada diretamente no canteiro

definitivo, com um ciclo médio entre 20 a 30 dias é a hortaliça de ciclo mais rápido, comercializando-se as plantas inteiras atadas em maços (FILGUEIRA, 2007).

A profundidade de semeadura, em qualquer tipo de cultivo, é condição exigida para se ter boa germinação e emergência de plântula, e conseqüentemente, a garantia da obtenção de um estande uniforme de plantas. Para isto os atributos das sementes (genéticos, físicos, fisiológicos e sanitários) e as condições edafoclimáticas (tipo de solo, temperatura, armazenamento de água, etc.), são fatores importantes (MARÇAL et al., 2005).

A profundidade no solo em que uma semente é capaz de germinar e produzir plântulas é variável entre as espécies e apresenta importância ecológica e agrônômica (GUIMARÃES et al., 2002). A velocidade de germinação e emergência são aspectos limitantes para qualquer cultura, geralmente uma germinação rápida associada à emergência uniforme, são duas características de grande importância para alcançar altas produtividades de grãos com a cultura do milho, em função da baixa capacidade de compensação de espaços e da alta eficiência de conversão da energia luminosa características da cultura (TOLLENAAR, 1999 apud SOUZA et al., 2013).

Conforme Normando (2010, p.101) a escolha dos métodos estatísticos apropriados para uma determinada análise, muitas vezes é complexa, principalmente para estudantes de graduação, pós-graduação e pesquisadores no início de sua trajetória acadêmica. Nos tempos de hoje, existem várias dificuldades com relação a escolha do teste de comparação de médias.

Segundo Kronka (2018, p.3) existem, com frequência, casos em que após a realização do experimento, o estatístico verifica que não se pode chegar em conclusão alguma, com respeito aos dados obtidos, devido a falhas na escolha do delineamento adequado, ou que as hipóteses básicas necessárias para tal validade não foi atendida. Nestes casos, recomenda-se repetir o experimento para que não haja perda de tempo e de recursos. Portanto é fundamental, por parte do pesquisador, ter conhecimento sobre delineamento experimental, conhecimento sobre os tipos de fatores, variáveis respostas, tratamentos, teste de comparação de médias, dentre outros.

O experimento realizado irá avaliar a profundidade de semeadura na emergência de Rabanete (*Raphanus sativus*) fazendo uso dos testes estatísticos e testes de comparação de médias. Com o presente trabalho busca-se um melhor entendimento no uso e escolha destes testes.

Conceitos Estatísticos

A interpretação e descrição dos dados é crucial na estatística, porque eles podem ser de diferentes tipos e sendo assim necessitam ser tratados com métodos estatísticos diferentes. Os dados são apresentados como quantitativos e qualitativos.

Dados quantitativos são aqueles que são numericamente mensuráveis, portanto a variável é expressa por meio de números com todas as suas propriedades. Elas se dividem em discretas e contínuas. Quantitativa discreta resultam de uma operação de contagem por essa razão são sempre números inteiros. Quantitativa contínua resultam numa operação de medição, então elas podem ser expressadas por qualquer valor real. Nos fatores quantitativos o correto é utilizar a análise de regressão, que explica a variação da variável dependente pela variação da variável independente.

As variáveis qualitativas são aquelas que se baseiam em qualidades e não podem ser mensuradas numericamente, ou seja, não podem ser medidas numericamente. Elas se dividem em nominais ou ordinais. Nominais são os tipos mais simples de variável, apenas classificar sem nenhum tipo de ordenação. Ordinais é distribuída em categorias que se apresentam organizadas segundo uma ordem lógica.

Os fatores qualitativos também podem ser divididos em dois subgrupos: estruturados e não estruturados. Os qualitativos estruturados são para comparação entre grupos que constituem o trabalho. Os qualitativos não estruturados são para comparação de médias entre todos os níveis do fator experimental.

Um dos testes de fundamental importância para a análise de dados é a normalidade destes. Normalidade dos dados é toda variável aleatória que assume

uma determinada distribuição de frequência na amostra e que podem ter formas variadas. A distribuição de valores variáveis levará em consideração o valor central e seu desvio padrão, principalmente as variáveis quantitativas. Quando os valores são distribuídos em torno do valor central e possuem um desvio padrão baixo, quando comparado com outra variável, tem-se os dados normais ou homogêneos. Estes apresentam uma forma semelhante a uma curva em sino, quando os dados contínuos estiverem dispostos em uma curva de distribuição. Quando os valores são distribuídos dispersos do valor central e o desvio padrão é mais alto tem-se então o contrário, que são dados não normais ou heterogêneo.

Considera-se amostras independentes quando os elementos de uma amostra não se relacionam com os elementos da outra amostra. As amostras são dependentes quando existe uma relação com a outra amostra, as quais são chamadas também de amostras emparelhadas.

Para se chegar ao teste de comparações de médias, é necessário a formulação de hipóteses com os dados obtidos, para a verificação de existência ou não de diferenças entre o parâmetro estudado.

A análise de variância também denominada como ANOVA é aplicada para comparações de vários grupos de interesse, pois possibilita testar as hipóteses, ou seja, aceitar ou rejeitar a hipótese nula, H_0 .

Ao se realizar o teste da ANOVA e verificar se houve significância entre os tratamentos, adota-se os teste de comparações de médias para averiguar qual(is) são diferentes entre si. Para dados qualitativos têm-se os testes que comparam médias duas a duas: teste de Fisher (LSD), teste de Tukey (HSD), teste de Bonferroni, Contraste, entre outros.

O teste Tukey é um dos testes de comparação de médias mais utilizados por ser bastante rigoroso e de fácil aplicação e é utilizado para testar toda e qualquer diferença entre duas médias do tratamento, e é exato quando as médias têm o mesmo número de repetições. Já o teste de Bonferroni é usado para comparações de médias de duas a duas, com dados balanceados ou não. O método de Fisher é utilizado para comparar todos pares de médias, esse método controla a taxa de erro ao nível de significância para cada comparação dois a dois, mas não controla a taxa



de erro do experimento. O Contraste é um teste usado para comparação entre médias de tratamento por combinação ou por pares de médias.

Para os estudos de fatores quantitativos, deve-se aplicar a análise de regressão.

Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Campus Palmeiras de Goiás, da Universidade Estadual de Goiás, sob as coordenadas geográficas 16° 49' 20.20''S e 49° 55'29.02''O. Altitude de 632 metros, clima tropical com estação seca (classificação climática de Köppen-Geiger: Aw). Foram utilizadas embalagens plásticas de polietileno preto (17x22) e cultivar ALEGRO da empresa Feltrin. O solo utilizado no experimento foi um latossolo vermelho e substrato inerte. Utilizou-se três sementes por embalagem. Como profundidade de semeadura foram adotadas: T1: 1 cm (testemunha), T2: 1,5 cm, T3: 2,0 cm e T4: 3,0 cm. Com regas diárias duas vezes ao dia. A avaliação se iniciou ao 1º dia após a semeadura (D.A.S), assim realizando avaliações diárias até o 8º dia após semeadura (D.A.S).

A avaliação do efeito da profundidade de semeadura foram determinados pelo índice de velocidade de emergência e estande final. O índice de velocidade de emergência foi calculado através da somatória do número de plântulas emergidas por dia, dividindo pelo dia após a semeadura (MARCOS FILHO et, 1967). No 8º dia, avaliou-se o estande final que é a quantidade total emergida de plântulas em cada repetição.

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado com quatro tratamentos e dez repetições com 3 sementes por cada repetição. Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA), para verificar o quão distante a média de cada grupo está da média global. Após, foram feitas as comparações entre as médias dos tratamentos, e comparações entre os resultados gerados pelos testes, o teste de Tukey (HSD), o teste de Fisher (LSD) e o teste de Bonferroni ao nível de 5% de probabilidade.

Resultados e Discussão

Variáveis classificadas como qualitativas, nominais, não estruturadas, independentes. Segundo o teste de Shapiro-Wilk não há normalidade nos dados dos resíduos. O resultado da ANOVA mostrou que há grupos com médias distintas, sendo que $Pr > F_c$: 0.00893 é abaixo de 0.05.

Os resultados gerados pelo teste de Tukey e teste de Fisher, mostraram que a profundidade de semeadura de 1 a 1,5 cm possibilitou maiores velocidades de emergência e estande final (tabela1) diferindo estatisticamente das demais estudadas.

MAKISHIMA (1993) indica para sementes de rabanete uma profundidade de semeadura de 1 a 2 cm, concordando com o resultado deste trabalho, dado que a profundidade 2 cm de acordo com os testes não se diferiu do tratamento T4 (3 cm), embora considerada a menor média analisada, em vista do IVE e estande final.

TABELA 1 - Velocidade de emergência e estande final de plântulas de rabanete obtidas à diferentes profundidades de semeadura.

Profundidade (cm)	Velocidade de Emergência (Índice)	Estande Final (%)
1,0	5,25 a	81 ab
1,5	5,35 a	90 a
2,0	3,20 ab	72 ab
3,0	2,65 b	57 b
CV (%)	21,4	18,3

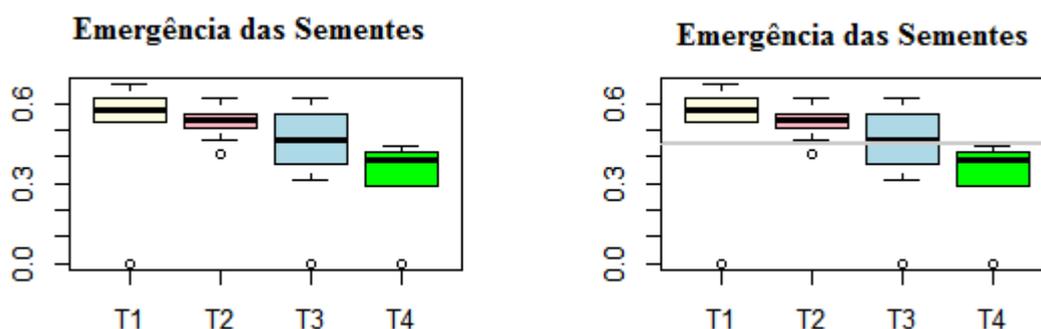
Médias seguidas da mesma combinação de letra e número, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey e teste Fisher ao nível de 5% de probabilidade.

Verificou-se uma tendência de redução na velocidade de emergência e estande com o aumento da profundidade de semeadura a partir de 2 cm, nos testes Tukey e Fisher. Porém o teste de Bonferroni não acusou diferenças estatisticamente significativa na variável estande final.

O aumento da profundidade de semeadura também reduziu significativamente a velocidade de emergência de plântulas de *bidens pilosa* L. (MUNIZ FILHO et al., 2004).

As caixas do boxplot não contém a média global (linha), logo as médias dos grupos são diferentes.

Figura 1 – Boxplot dos dados de emergência



Considerações Finais

Com a identificação dos fatores em conceitos estatísticos foi possível a aplicação com êxito das variáveis em testes apropriados.

A profundidade de 1 a 1,5 cm são as mais indicadas para a semeadura de rabanete, segundo o teste de Tukey, teste de Fisher (LSD), por proporcionar maiores índices de velocidade de emergência.

Na variável estande final, apenas os testes de Tukey e Fisher alegaram diferenças estatísticas entre as médias analisadas, sendo que nas profundidades de semeadura 1,0 cm e 1,5 cm possibilitou mais número de plântulas normais estabelecidas. Já o teste de Bonferroni, não acusou diferenças estatisticamente significativa para esta variável.

Referências

FILGUEIRA, F.A.R. **Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**. 3 ed. rev. e ampl. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2007. 421p;



GUIMARÃES, S.C., SOUZA, I.F. e PINHO, E.V.R.V. Emergência de *Tridax procumbens* em função da profundidade de semeadura, do conteúdo de argila no substrato e da incidência de luz na semente. **Planta Daninhas**, Viçosa, v. 20, n. 3, p.413-419, dez. 2002.

KRONKA, S. N. **Estatística Experimental**. Disponível em <http://www.abhorticultura.com.br/eventosx/trabalhos/ev_1/MINI01.pdf>. Acesso em: 24 de mar 2018;

MARCOS FILHO, J.; CÍCERO, S.M. & SILVA, W.R. Testes de vigor. In: MARCOS FILHO, J.; CÍCERO, S.M.; SILVA, W.R. **Avaliação da qualidade das sementes**. Piracicaba: FEALQ, 1987. p.149-201.

MARÇAL, Fábio Ferreira et al. **PROFUNDIDADE DE SEMEADURA DE ALGODÃO NA CONDIÇÃO DE CERRADO**. Disponível em <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/algodao/publicacoes/trabalhos_cba5/422.pdf>. Acesso em: 11 out. 2018.

MUNIZ FILHO, A.; CARNEIRO, P.T.; CAVALCANTI, M.L.F.; ALBUQUERQUE, R.C. **Capacidade de emergência de picão-preto em diferentes profundidades de semeadura**. Revista de Biologia e Ciência da Terra, Campina Grande, v. 4, n. 1, 2004.

NORMANDO, D., TJADERHANE, L., QUINTAL, C.C.A. **A escolha do Teste Estatístico – um tutorial em forma de apresentação em PowerPoint**. Dental Press J. Orthod. V.15, n.1, p.101-106, Jan/Fev 2010;

SOUZA, Paulo Henrique Nascimento de et al. **EFEITO DA PROFUNDIDADE DE SEMEADURA NA EMERGÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO LONGITUDINAL DO MILHO (*Zea mays*) EM SISTEMA DE PLANTIO DIRETO**. Disponível em: <<http://www.cpa0.embrapa.br/cds/milhosafrinha2013/PDF/49.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2018.

SOUZA, J.L & RESENDE, P. **Manual de Horticultura Orgânica**. 2 ed. Viçosa: Aprenda Fácil, 2006. 560p;

Determinação da atividade antibacteriana das frações de *Cyperus rotundus* Linn. , utilizando um sistema por injeção em fluxo contínuo.

Bianca de Souza Campos¹ (IC)*, Geovanna Kelly Chagas¹ (IC), Mateus Lima Ramos¹ (IC) Júlio Cézar de Jesus Silva¹ (IC) Jonas Alves Vieira¹ (PQ) *bianca7scampos@gmail.com

¹ Universidade Estadual de Goiás – Câmpus de Ciências Exatas e Tecnológicas. Br 153 nº 3.105 - Fazenda Barreiro do Meio - Caixa Postal: 459. CEP: 75.132-903

Resumo: Uma técnica de processamento analítico de amostras pouco conhecida, é o sistema de injeção em fluxo contínuo (FIA), este equipamento traz algumas vantagens quando comparado a outras técnicas, a alta frequência de amostragem, baixo custo, praticidade, além da redução de resíduos ao meio ambiente. A *Cyperus rotundus*, é uma planta daninha, conhecida pela sua sobrevivência em cultivos agrícolas de cana-de-açúcar e algodão, sendo muito usada na área alimentícia, têxtil e principalmente medicinal. Apresenta diversas atividades farmacológicas como: antioxidante adstringente, diaforética, diurética, emenagoga, sedativa, vermífuga, tônico e antibacteriana. O objetivo deste trabalho foi empregar o sistema de injeção em fluxo contínuo, para analisar as frações das folhas e rizomas da planta, inoculado com a bactéria *Escherichia coli*, através da detecção espectrofotométrica e condutométrica. Para isso, a partir do extrato bruto etanólico, realizou-se o fracionamento por partição líquido-líquido. Os testes foram realizados no sistema, com 6 amostras em duplicata, tanto das folhas quanto dos rizomas: o branco, a referência, DMSO e as frações com o inóculo, sendo as leituras realizadas de 1 em 1 hora, durante 24 horas. Os resultados demonstraram que a fração de acetato de etila dos rizomas na concentração de 144 mg/mL⁻¹ possui ação antimicrobiana sobre o inóculo, indicando a presença de metabólitos com afinidade mais apolar.

Palavras-chave: Tiririca, *Escherichia coli*, Sistema em fluxo, Antimicrobiana.

Introdução

Com o aumento da demanda da realização de análises qualitativas e quantitativas de amostras em diversas áreas como a de medicamentos, alimentos, clínicas e toxicológicas, torna-se primordial o desenvolvimento e aprimoramento de novas metodologias com alta performance principalmente em um curto período. O sistema de injeção em fluxo é uma técnica alternativa, na qual consiste em um procedimento analítico automatizado (B.F. REIS et al., 1989; MOREIRA, 2014;

REALIZAÇÃO

TOLEDO et al., 2019).

Tem como princípio a injeção de uma amostra que durante o seu percurso analítico se dispersa e entra em contato com uma solução transportadora podendo estar apta a sofrer reações químicas, de se separar ou se concentrar, resultando em um produto a ser detectado. Apresenta como vantagens o baixo custo, a rapidez (tempo de 20 a 50 s) a praticidade e versatilidade, alta frequência de amostragem, já que permite maior reprodutibilidade, menor risco de exposição do analista a substâncias tóxicas, e pouco consumo de reagentes, contribuindo para a redução na geração de resíduos no meio ambiente. Além de ser munida a adaptações, em suas estruturas, para controlar o volume, a vazão de amostragem ou para adquirir diferentes tipos de detecção como condutométrica, espectrofotométrica, potenciométrica, amperométrica, entre outras. (B.F. REIS et al., 1989; DOS SANTOS et al., 2011, MOREIRA, 2014; TOLEDO et al., 2019).

Devido ao aumento da resistência dos microrganismos aos fármacos, vem se buscando novos princípios ativos, uma das contribuições, é a química de produtos naturais na qual estuda-se substâncias propiciadas a partir de plantas medicinais para a sua aplicação ou até mesmo síntese (coopera para a manutenção da biodiversidade vegetal) em medicamentos, herbicidas, fertilizantes, fitocosméticos, nutracêuticos, etc. Neste trabalho foram analisadas as amostras das frações da espécie vegetal frente a bactéria *Escherichia coli*, empregando o sistema em fluxo contínuo, tendo como método indireto de contagem de microrganismos o turbidimétrico.

A planta escolhida é bastante conhecida por ser uma erva daninha, resistente a ação de diversos herbicidas, a *Cyperus rotundus* Linn. ou tiririca/Junça aromática, é nativa da Índia e amplamente cultivada pelo mundo. Pertencente à família Cyperaceae, com cerca de 20-40 cm de altura é composta por inflorescências, folhas basais de coloração verde-brilhante e inervação paralelinérvea, caule de haste triangular e caule subterrâneo (rizoma), com raízes que terminam em tubérculos ovalados e negros. O fato de sobreviver a consequência de efeitos químicos advém especialmente dos seus tubérculos, que possuem grande quantidade de amido ficando dormentes por longos períodos, e acabam ajudando na

sua reprodução e dispersão (JAKELAITIS A. et al, 2003; ARANTES, 2005; AZANIA, C.A.M et al, 2006).

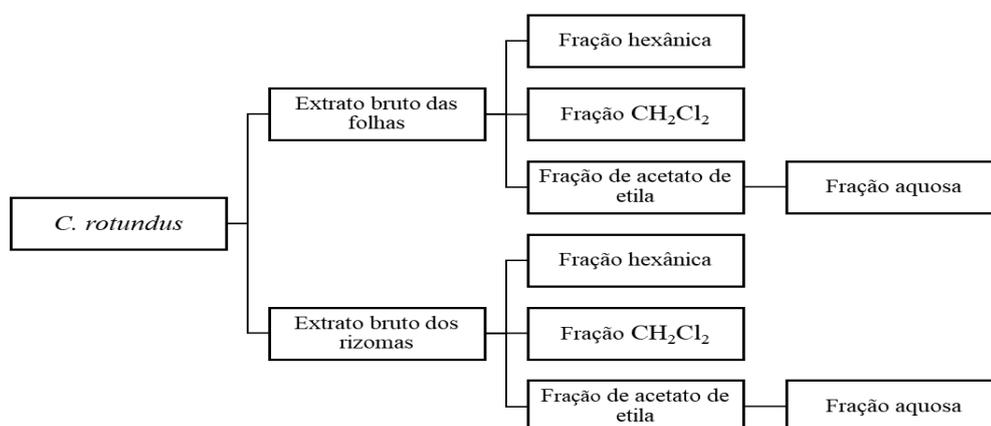
Os estudos fitoquímicos da *C. rotundus* revelou a presença de flavonóides, taninos, glicosídeos, furocromonas, monoterpenos, sitosterol, alcalóides, saponinas, terpenóides, amido, óleos essenciais, e outros metabólitos secundários. Estes dão propriedades biológicas como adstringentes, diaforéticos, diuréticos, aromáticos, emenagogos, sedativos, vermífugos, tônicos e antibacterianos (AL-SNAFI, 2016).

A propriedade antimicrobiana da *C. rotundus* já foi demonstrada por meio da técnica de disco difusão, resultaram que os óleos essenciais da planta, apresentam atividade contra a *Escherichia coli*, bactéria gram-negativa e contra bactérias gram-positivas (AL-SNAFI, 2016). Assim espera-se obter resultados positivos com a planta usando o proposto pela metodologia.

Material e Métodos

A partir do extrato bruto etanólico (EBE) da planta *Cyperus rotundus*, realizou-se extrações de partição líquido-líquido, com solventes de polaridade crescente, para condicionar às frações conforme *figura 1*. Adicionou-se cerca de 0,5 g de sulfato de sódio anidro para retirar o excesso de água usada durante a extração. Em seguida, concentrou-se no evaporador rotativo QUIMIS® modelo 34482 variando-se a temperatura de 40 a 45° C para a eliminação de solventes orgânicos.

Figura 1 - Fluxograma do fracionamento do Extrato Bruto Etanólico da *Cyperus*



REALIZAÇÃO

rotundus. Fonte : Criado pelo autor, 2019.

Empregou-se o sistema de injeção em fluxo contínuo (FIA), usando-se como detector o espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 440 nm e o condutivímetro. Utilizou-se a solução de $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$ de H_2SO_4 como solução transportadora pelo o percurso analítico do sistema passando pelos detectores, indo até o descarte.

O meio de cultura utilizado foi o meio Mínimo: pesou-se 7 g de K_2HPO_4 ; 3 g de KH_2PO_4 ; 1 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,1 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,5 g de citrato de sódio, em seguida solubilizou-se e diluiu-se a cerca de 800 mL de água destilada. Ajustou-se o pH para 7,2 com solução de KOH. E aqueceu-se a solução a 121°C por 15 minutos) e em seguida resfriou-se a aproximadamente 70°C , quando então adicionou-se cerca de 200 mL de solução previamente fervida contendo 20 g de glicose. Armazenou-se em frasco estéril. Analisou-se as amostras das frações de hexano, diclorometano e de acetato de etila dos rizomas e das folhas. As análises biológicas foram realizadas usando um conjunto de soluções preparadas conforme o seguinte :

- Solução em branco : 25 mL do meio de cultura;
- Solução de DMSO (Dimetilsulfóxido) : 20,5 mL do meio de cultura + 4 mL da solução de DMSO (4 mL de DMSO para 50 mL de água deionizada) + 0,5 mL da solução dopada com a *E.coli* ;
- Solução de referência : 24,5 mL do meio de cultura + 0,5 mL da solução dopada com a *E.coli* ;
- Solução da fração hexano 105 mg/mL^{-1} : 23 mL do meio de cultura + 1,3 mL da solução com a fração hexânica de $2,08 \text{ mg/mL}^{-1}$ (pesou-se 104 mg da fração, solubilizou-se em 4 mL de DMSO e completou-se para 50 mL com água deionizada) + 0,5 mL da solução dopada com a *E.coli* ;
- Solução da fração de diclorometano 105 mg/mL^{-1} : 23 mL do meio de cultura + 1,3 mL da solução com a fração de diclorometano de $2,08 \text{ mg/mL}^{-1}$ (pesou-se 104 mg da fração solubilizou-se em 4 mL de DMSO e completou-se para 50 mL com água deionizada) + 0,5 mL da solução

dopada com a *E.coli* ;

- Solução da fração de Acetato de etila 144 mg/mL^{-1} : 22,2 mL do meio de cultura + 1,8 mL da solução com a fração de AcEt de 2 mg/mL^{-1} (pesou-se 100 mg da, fração solubilizou-se em 5 mL de DMSO e completou-se para 50 mL com água deionizada) + 0,5 mL da solução dopada com a *E.coli* ;

Logo após a preparação das soluções fez-se a leitura inicial das mesmas no denominado de tempo zero, em seguida, todos os frascos das soluções foram submersos em um banho-maria a 37° C para favorecer o desenvolvimento da bactéria. Na sequência, as amostras foram injetadas no sistema em fluxo de 1 em 1 hora durante 24 horas, realizou-se duas leituras de cada amostra e calculada sua média.

Resultados e Discussão

Pela representação na Figura 1 (gráfico 1) pode-se observar que depois de 24 horas a referência foi maior que as frações, porém houve a contaminação do branco, além disso a fração de diclorometano por ter uma coloração mais esverdeado teve um sinal inicial maior de absorbância. Conforme a Figura 2, a proliferação dos microrganismos não foi o suficiente para gerar um sinal considerável no condutivímetro, a pequena variação ocorrida, foi provavelmente causada pela troca da água deionizada ou pela mudança da temperatura ambiente, sendo que alto valor a partir das 5 horas pode corresponder ao tempo de estabilização do aparelho.

Figura 1 – Leitura das soluções das frações de diclorometano e de hexano no sistema de injeção em fluxo com o espectrofotômetro UV/VIS como detector. Eixo x : tempo (horas); Eixo y : Absorbância.

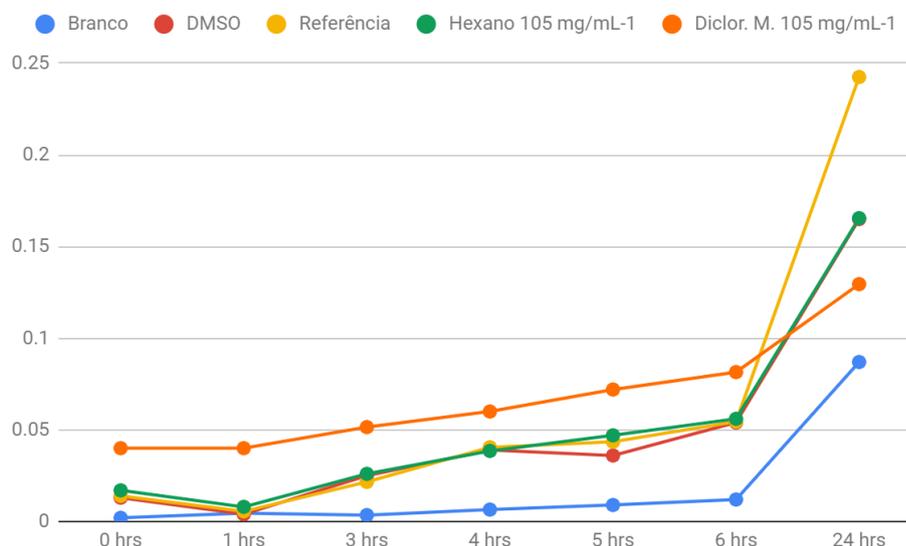


Figura 2 - Leitura das frações de diclorometano e de hexano no sistema de injeção em fluxo com o condutivímetro como detector. Eixo x : tempo (horas); Eixo y : sinal de condutividade - $\mu\text{mhos/cm}$.

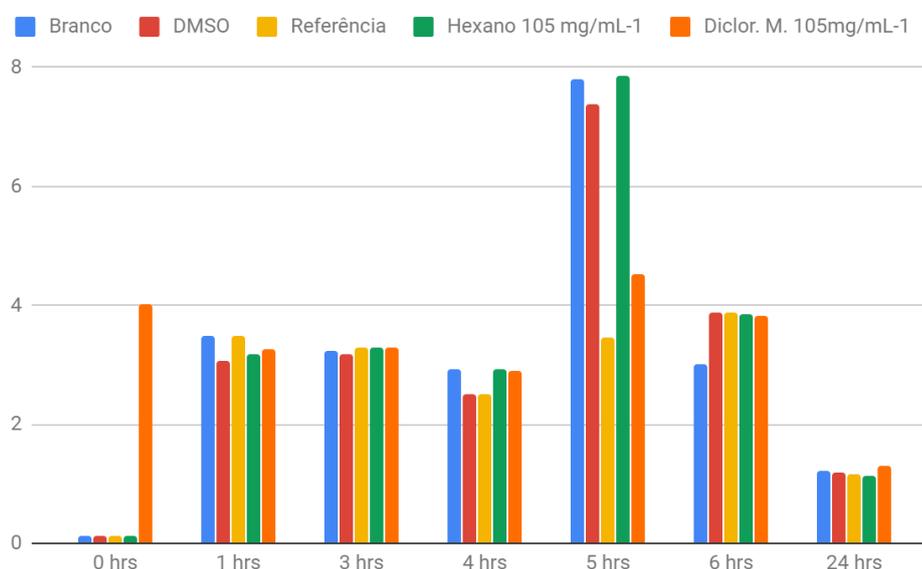


Figura 3 –Teste biológico com o detector espectrofotométrico realizado com a fração de acetato de etila das folhas e raízes na concentração de 144 mg/mL^{-1}

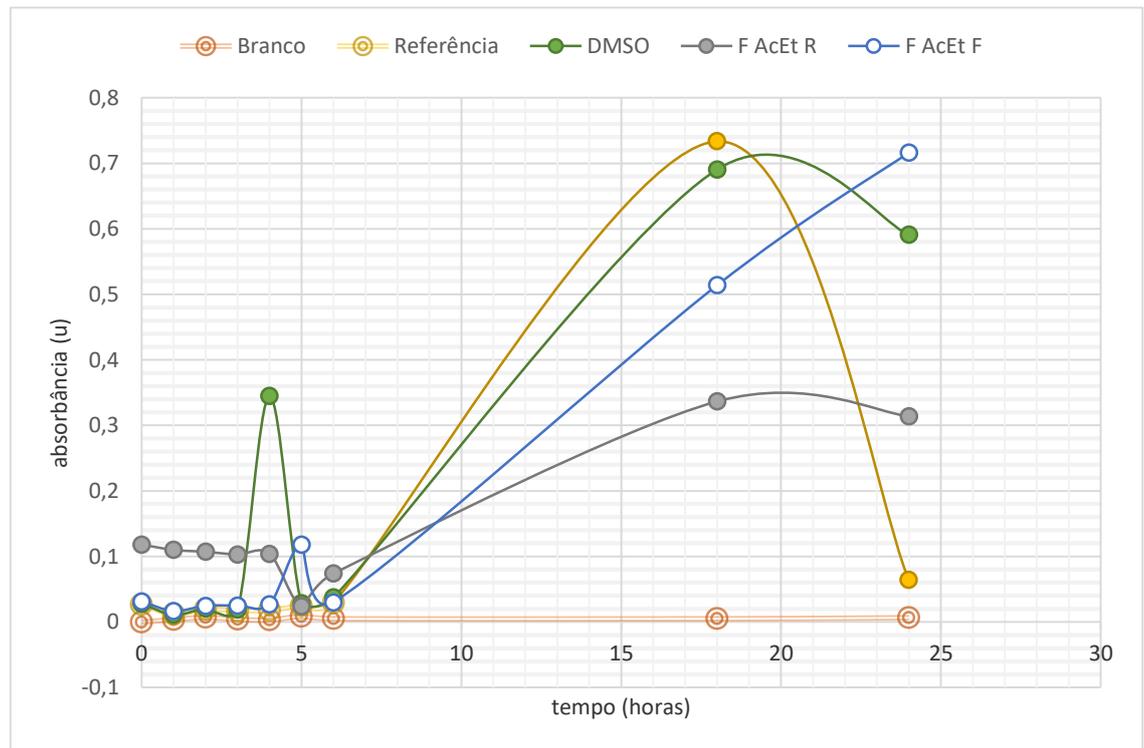
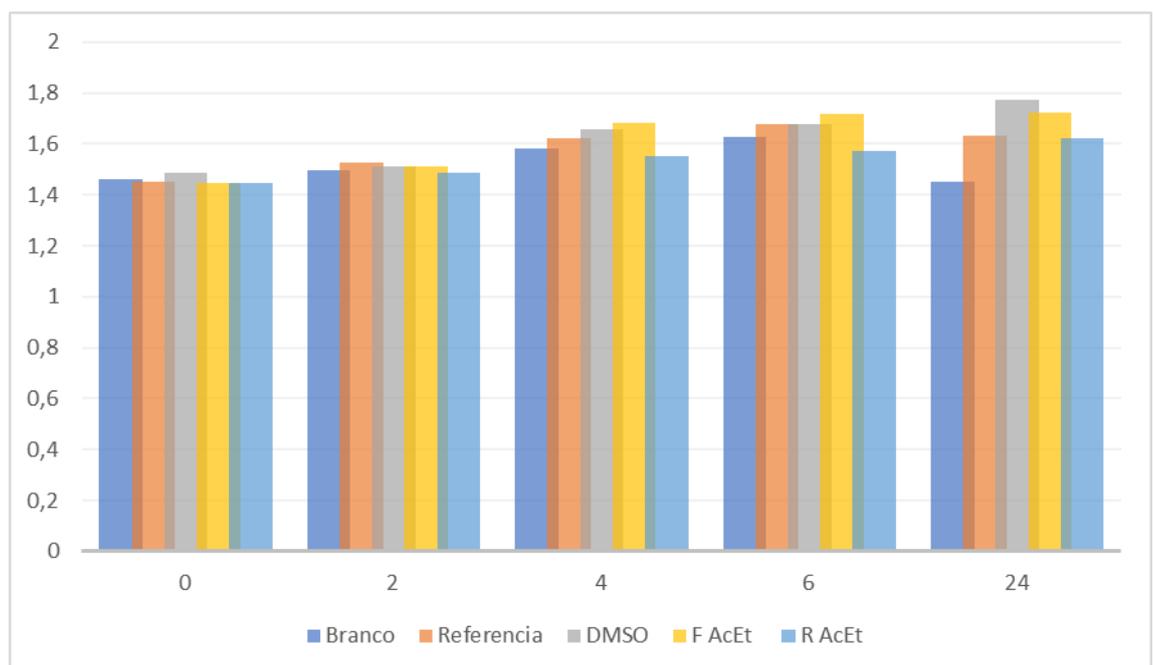
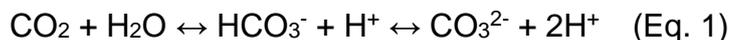


Figura 4 – Leitura das amostras no sistema de injeção em fluxo com o condutivímetro UV/VIS como detector. Fração de acetato de etila 144 mg/mL⁻¹. Eixo x : tempo (horas); Eixo y : sinal de condutividade - μmhos/cm .



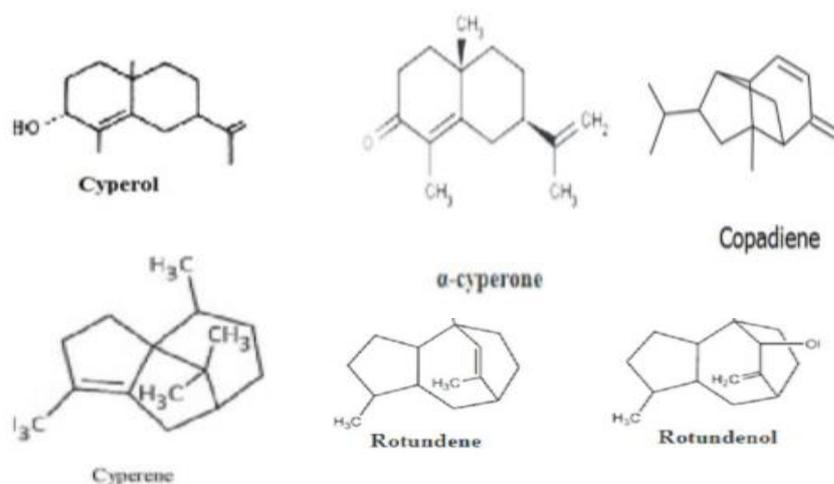
Assim, por conseguinte o equipamento mostrou-se uma alternativa eficaz, no monitoramento do desenvolvimento ou inibição da bactéria. Com o crescimento do microrganismo, ocorre a produção CO_2 , este gás em contato com a água deionizada é convertido em íons (Eq. 1).



Na câmara de separação do sistema em fluxo, o CO_2 é separado da solução da amostra, intercalando-se em água deionizada (solução aceptora), onde sofre ionização pelo processo de hidrólise, sendo que os íons são monitorados na célula de condutividade, gerando um sinal proporcional a concentração dos mesmos.

Em um estudo os rizomas de *C. rotundus* foi submetido a análise por GC-MS mostrando um perfil altamente complexo; contendo cerca de dez componentes de alcalóide e aproximadamente vinte e cinco componentes pertencem aos fenóis (ABO-ALTEMEN et al , 2019). Kamala et al, 2018, fizeram uma revisão sistemática na qual encontraram mais de 30 estruturas nos rizomas da espécie, figura 5.

Figura 5 – Fórmulas estruturais dos rizomas da *C. rotundus*. Adaptado de Kamala, 2018.



Considerações Finais

O sistema de injeção em fluxo contínuo, foi eficiente na monitoração da proliferação da bactéria e na leve inibição destas pelo o extrato bruto etanólico dos rizomas da *Cyperus rotundus*. Sendo que, a melhor fração que apresentou atividade

antibacteriana foi a de acetato de etila na concentração de 144 mg/mL^{-1} , possivelmente por ser mais apolar, provável que contenha outros metabólitos com maior presença do que as outras fases, como a saponina, pois ao realizar as soluções, notou-se a formação de espuma. Nosso estudo, possibilitou confirmar a presença de diversos metabólitos secundários, como os taninos, os flavonóides, saponinas, alcalóides, antraquinonas, e terpenos é possível atribuir aos rizomas da *Cyperus rotundus*, uma iminente atividade antimicrobiana e que, a planta tem um vasto potencial farmacológico, que merece ser alvo de novas pesquisas científicas, seja para a aplicação como matéria-prima, no desenvolvimento de um fitoterápico, ou no auxílio para a síntese de novos fármacos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças à medida que os obstáculos surgem. A minha família pelo apoio. Agradeço também ao meu orientador pelo conhecimento, dedicação e pela oportunidade, aos meus colegas de pesquisa pela companhia e auxílio, à UEG, aos técnicos, aos professores, aos alunos de mestrando no laboratório de química. À todos, que contribuíram para minha formação tanto acadêmica como pessoal, meus sinceros agradecimentos.

Referências

ABO-ALTEMEN, Russell A.; AL-SHAMMARI, Ahmed Majeed; SHAWKAT, Muayed S. GC-MS Analysis and Chemical Composition identification of *Cyperus rotundus* L. from Iraq. **Energy Procedia**, v. 157, p. 1462-1474, 2019.

AL-SNAFI, Ali Esmail. A review on *Cyperus rotundus*: A potential medicinal plant. **IOSR Journal Of Pharmacy**, v. 6, n. 7, p. 32-48, 2016.

ARANTES, Maria do Carmo Batista. Estudo farmacognóstico do *Cyperus rotundus*. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 2, n. 2, 2007.

AZANIA, C. A. M. et al. Desenvolvimento da tiririca (*Cyperus rotundus*) influenciado pela presença e ausência de palha de cana-de-açúcar e herbicidas. **Planta**

Daninha, Viçosa, MG, v. 24, n. 1, p. 29- 35, 2006.

B.F. Reis, M.F. Giné, E.A.M. Kronka, A análise química por injeção em fluxo contínuo, *Química Nova* 1989, 12 (1), 82.

DOS SANTOS, Wallans Torres Pio et al. Análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos: Potencialidades e aplicações. **Química nova**, v. 34, n. 10, p. 1753-1761, 2011.

KAMALA, Arunagiri; MIDDHA, Sushil Kumar; KARIGAR, Chandrakant S. Plants in traditional medicine with special reference to *Cyperus rotundus* L.: a review. **3 Biotech**, v. 8, n. 7, p. 309, 2018.

MOREIRA, Bruna CS et al. Desenvolvimento de um sistema de análise por injeção em fluxo utilizando materiais alternativos de baixo custo para fins didáticos. **Química Nova**, v. 37, n. 9, 2014.

SANTOS, Ana Lúcia Mendes dos. Estudo químico e biológico de *Cyperus rotundus* L. aclimatada no Amazonas. 2014. 157 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2014.

SINGH, N. et al. Phyto-pharmacotherapeutics of *Cyperus rotundus* Linn.(Motha): an overview. **Indian Journal of Natural Products and Resources**, vol.3, p. 467- 476, 2012.

TOLEDO, Mônica Alves; ALMEIDA, Verediana Fiorentin Rosa de; CUNHA, Ananda Helena Nunes; COSTA Maísa Borges; CAMPOS, Bianca de Souza; VIEIRA, Jonas Alves. "Reuse of sanitizing solution in tomato hygienization (*Lycopersicon esculentum* mill) in industrial kitchens", **International Journal of Development Research**, 09, (05), 27423-27427, 2019.

TREVISAN, Rafael; DE ABREU FERREIRA, Pedro Maria; BOLDRINI, Ilsi Iob. A família Cyperaceae no Parque Estadual de Itapuã, Viamão, Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 6, n. 3, 2008.

Obtenção de Distratores Quânticos e Análise Estatística em 48 compostos de dihipirimidinonas

Luciano Ribeiro (PQ)*(Iribeiro@ueg.br), Renato Gonçalves Pereira (IC).

Universidade Estadual de Goiás

Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo

Endereço: BR 153 nº 3.105 - Anápolis - GO - Caixa Postal: 459. CEP: 75.132-903

Resumo: Por meio da técnica de quimiometria dados estatísticos de distratores quânticos obtidos de estrutura eletrônica vem sendo usados para separar os compostos de dihidropirimidinonas que apresentam ou não atividade antimoral. Esses compostos foram publicados pela pesquisadora Luciana Machado Ramos e colaboradores de 2013. Por meio de um software de análise conformacional, juntamente com método mecânica molecular MM+, alguns compostos da dihidropirimidinonas foram analisados. Foi selecionado, dentre de todas as conformações, a geometria de menor energia na análise conformacional. Essa geometria foi levada ao programa Gaussian 09, para uma otimização de geometria. Portanto, todas os compostos foram reotimizadas com o nível de teoria M062X e função de base triple zeta com correção de difusão e polarização de 6-311+G*. Com a geométrica otimizada as propriedades geométricas e eletrônicas dessas estruturas, por meio do pacote Gaussian 09 foram obtidas. Os resultados parciais da teoria do funcional da densidade com o funcional de troca e correlação híbrido M062X e o conjunto de base 6-311+G* mostraram-se adequados na determinação dos descritores geométricos, estéricos e eletrônicos dos derivados análogos da dihipirimidinonas. Por fim, aplicar a análise de principal componente para discriminar os descritores dos análogos ativos dos inativos.

Palavras-chave; Quimiometria. Geometria. Análise conformacional

Introdução

O trabalho publicado pela pesquisadora Luciana Machado Ramos e colaboradores (RAMOS et al., 2013) mostraram que num total de 37 derivados de dihidropirimidinonas (DHPMs) por meio de reações de Biginelli (GUIDO et al., 2015; RAMOS et al., 2013) se mostraram eficazes quando avaliados em testes biológicos.

Por meio da técnica de quimiometria esse plano de trabalho vem realizando o tratamento de dados estatísticos de origem da estrutura eletrônica. Esse plano de trabalho tem tratado do sinergismo entre quimiometria e distratores quânticos para separar os compostos de

REALIZAÇÃO

dihidropirimidinonas em ativas e em inativas (KIAMETIS et al., 2013; MUNIZ FILHO et al., 2010; NASCIMENTO et al., 2008).

Diidropirimidinona é uma classe de compostos que apresentam atividade sobre diversos sistemas biológicos. Baseado em inúmeras atividades biológicas e do conhecimento prévio de várias viabilidades sintéticas, este trabalho tem o objetivo de obter os distratores quânticos e fazer uma análise estatística em 6 compostos de diidropirimidinonas.

Compostos heterocíclicos do tipo pirimidinona são bastante conhecidos na terapêutica pelo seu enorme potencial farmacológico como antiviral, antitumoral, anti-inflamatória, antibiótica e entre outras.

Reações de heterociclização que permitem a obtenção dessa classe de compostos são bastante discutidas. Diante disto, a reação de Biginelli tem recebido uma significativa atenção e tornou-se uma alternativa sintética para síntese de diidropirimidinonas.

A reação de Biginelli foi desenvolvida a mais de um século (1893) pelo químico italiano Pietro Biginelli e trata-se de um dos primeiros relatos de reação do tipo MCR na história. A reação original consistia na obtenção de diidropirimidinonas a partir de compostos β -dicarbonílicos, ureia e aldeídos aromáticos utilizando HCl como catalisador da reação. Apesar de se tratar de um procedimento simples e elegante para obtenção de heterociclos complexos e de alto valor agregado, as condições originais de Biginelli levavam a baixos rendimentos reacionais, mesmo sendo utilizados longos tempos de reação e condições fortemente ácidas.

Gostaríamos de destacar, que inicialmente o plano de trabalho propunha-se realizar a análise de 48 compostos sintetizados por Ramos e colaboradores. Ao iniciar essas análises identificamos, que no prazo de 12 meses, não seria possível a obtenção da geometria e propriedades eletrônicas. A análise estatística dessas propriedades, juntamente com a discussão de todos os compostos. Pois, muitos desses possuem substituintes diferentes. Nesse certame, ficou decidido que iríamos avaliar apenas os substituintes em torno das posições meta, orto e para o anel benzênico, descrito na Figura 1.

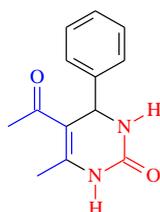


Figura 1 – Estrutura geral da diidropirimidinonas. Iremos analisar os substituintes que estão em orto,

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
GraduaçãoPRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-GraduaçãoPRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis

meta e para no anel benzênico.

Material e Métodos

No artigo científico *Chemistry European Journal* em 2013 (RAMOS et al., 2013) os pesquisadores sintetizaram 48 compostos de dihipirimidinonas e fizeram testes in vivo nesses. Na Tabela 1 as estruturas estudadas são apresentadas as 28 estruturas avaliadas nesse trabalho.

Foi avaliado 28 compostos da dihidropirimidinonas em um software de análise conformacional através do método mecânica molecular MM+.

Foi selecionado, dentre de todas as conformações a geometria de menor energia nas análises conformacionais. Essa geometria foi levada ao programa Gaussian 09 para uma otimização geometria final e obtenção por seguinte a obtenção de propriedades eletrônicas.

Inicialmente, essas otimizações foram realizadas com a teoria do funcional da densidade e usando o funcional de troca e correlação híbrido B3LYP com a função de base 3-21g. Ao termino dessa etapa, que chamamos de pré-otimização, todas as moleculares foram re-otimizadas com o nível de teoria M062X e função de base *tríplo zeta* com correção de difusão e polarização 6-311++G(dp).

Os procedimentos adotados nesse plano de trabalho foram os mesmos adotados na referência de (CAMARGO et al., 2003). Todas essas propriedades foram calculadas no Gaussian 09 (SCHMID et al., 2012)

Resultados e Discussão

Conforme objetivamos construímos a estrutura das moléculas e otimizamos as suas geometrias, como descritos na seção anterior. As moléculas estudadas estão apresentadas na Tabela 1.

Foram calculadas várias propriedades geométricas e eletrônicas dessas estruturas, por meio, ainda do pacote Gaussian 09. Foram obtidas são: momento dipolo (μ), orbitais HOMO e LUMO, energia do Gap (Δ), dureza (η), área de

REALIZAÇÃO

superfície, volume, refratividade, ângulos internos (A), cargas (C) e ordens de ligação (B), distância, ângulos e torções das estruturas estudadas.

A Figura 2 mostra o gráfico das duas primeiras componentes principais, em destaque uma linha contínua vertical traçada, a partir da origem separa os compostos azuis (ativos) dos compostos em vermelhos (inativos).

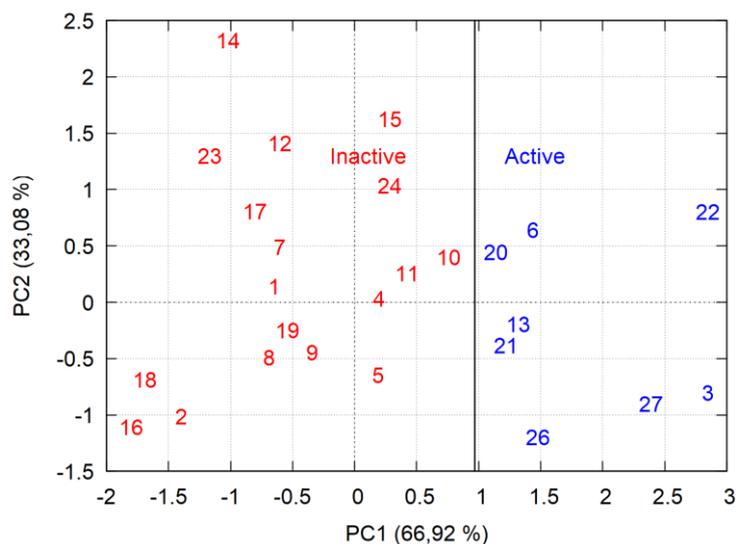


Figura 2 - Gráfico de escores para as moléculas ativas e inativas da *Staphylococcus aureus*.

Considerações Finais

O estudo teórico estrutura-atividade utilizando cálculos de mecânica quântico molecular realizado usando a teoria do funcional da densidade, por meio do funcional de troca e correlação híbrido M062X e utilizando do conjuntos de base 6-311++G(dp) se mostrou eficaz na descrição qualitativa quanto aos descritores geométricos e eletrônicos das moléculas análogas da dihidropirimidinonas.

A análise dos componentes principais demonstrou graficamente os descritores de maior importância para a atividade biológica. A partir daí, foi possível visualizar que tanto parâmetros geométricos quanto os de natureza eletrostática são de grande importância para prever a atividade da molécula.

Através dos dados obtidos e das equações dos componentes principais, foi feita uma análise que possibilitou a previsão do comportamento das variáveis para a

melhor atividade da molécula.

Agradecimentos

Os autores agradecem a PrP pela bolsa PIBIC-UEG.

Referências

- CAMARGO, A. J. et al. A study of neolignan compounds with biological activity against *Paracoccidioides brasiliensis* by using quantum chemical and chemometric methods. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 5, p. 809–814, out. 2003.
- DE PAIVA, R. et al. Synthesis, Antimicrobial Activity and Structure-Activity Relationship of Some 5-Arylidene-thiazolidine-2,4-dione Derivatives. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 00, n. 0, p. 1–9, 2018.
- GUIDO, B. C. et al. Impact of kinesin Eg5 inhibition by 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one derivatives on various breast cancer cell features. *BMC Cancer*, v. 15, n. 1, p. 283, 14 dez. 2015.
- KIAMETIS, A. S. et al. Acetylcholinesterase inhibitors: Modeling potential candidates. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 113, n. 10, p. 1461–1466, 15 maio 2013.
- MUNIZ FILHO, R. C. D. et al. Theoretical Study of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Epoxides. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, n. 15, p. 5187–5194, 22 abr. 2010.
- NASCIMENTO, É. C. M. et al. Theoretical study of classical acetylcholinesterase inhibitors. *Chemical Physics Letters*, v. 458, n. 4–6, p. 285–289, jun. 2008.
- RAMOS, L. M. et al. The Biginelli Reaction with an Imidazolium-Tagged Recyclable Iron Catalyst: Kinetics, Mechanism, and Antitumoral Activity. *Chemistry - A European Journal*, v. 19, n. 13, p. 4156–4168, 25 mar. 2013.
- SCHMID, M. et al. References. *Cytogenetic and Genome Research*, v. 138, n. 2–4, p. 341–367, 2012.

Estudo das propriedades geométricas e elétricas do cristal 4 - [1-hydroxy-2-(methylamino)ethyl]phenol.

Vitória Eduarda Gomes da Silva (IC)^{1*}, Clodoaldo Valverde² (PQ).

¹Graduando em Licenciatura em Física (CNPq) – Campus CCET Anápolis – (vitoriaegoms@hotmail.com), ²Docente – Universidade Estadual de Goiás – CCET Anápolis/Goiás.

A óptica não linear é o estudo da interação da luz com um sistema material, modificando suas propriedades ópticas. A óptica linear tem aplicação em processamento óptico de informação, tecnologia em laser, telecomunicações e em matérias. Neste trabalho estudamos o efeito do solvente polar na estrutura geométrica do 4-[1-hidroxi-2- (metilamino)etil]fenol} (Sinefrina), de fórmula estrutural $C_9H_{13}NO_2$ podendo notar então, que as propriedades geométricas de uma molécula se modificam em diferentes meios solventes. O cristal $C_9H_{13}NO_2$ foi otimizado pelo método de DFT (Teoria do Funcional da Densidade), usado para descrever o efeito de muitos corpos com formalismo de uma única partícula. Usamos o funcional B3LYP e a base 6-311++G(d,p), esse nível realiza cálculos precisos sem dificuldades computacionais, tratando o solvente por meio de constantes dielétricas (ϵ), onde cada solvente possui constantes dielétricas em valores distintos. Os cálculos foram realizados numericamente baseado no método dos campos finitos. O objetivo é calcular o RMSD (desvio padrão) distância máxima que existe entre os átomos mais distantes das moléculas comparadas. Calculamos também o HOMO orbital molecular mais alto ocupado e o LUMO orbital molecular mais baixo desocupado, obtendo também o gap de energia. Com os resultados percebemos que, propriedades geométricas e elétricas de uma molécula se modificam em diferentes meios solventes, concluindo ainda que a mudança também ocorre decorrente da variação das constantes dielétricas dos meios solventes que foram envolvidos.

Palavras-chave: **Óptica Não Linear. Teoria do Funcional da Densidade. Solvente.**

Introdução

O interesse pelo estudo de fenômenos ópticos vem se desenvolvendo há algum tempo, destacando a busca por materiais com maiores propriedades ópticas não lineares que podem ser utilizados para o desenvolvimento de dispositivos ópticos e fotônicos [1-3]. Os materiais orgânicos são mais atraentes e se sobressaem em relação ao material inorgânico devido suas propriedades ópticas elétricas que podem

REALIZAÇÃO

ser ajustadas por modificações estruturais, alterando os substituintes e os grupos funcionais nos reagentes de partida. A estrutura fundamental dos materiais ópticos não lineares orgânicos é baseada no sistema de ligações π . As respostas não-lineares de compostos orgânicos estão relacionadas à posição dos elétrons- π , quando na presença de campos elétricos intensos [4-10].

Ao início de nosso projeto de propriedade ópticas não lineares, iremos estudar o efeito do solvente na estrutura do *4-[1-hydroxy-2-(methylamino)ethyl]phenol* (RS-SYN), de fórmula estrutural ($C_9H_{13}NO_2$), derivado de sinefrina. Sinefrina (SYN) é um dos alcaloides derivados da L-tirosina e L-triptofano. O SYN tem três estruturas diferentes isômeros, isto é, o-SYN, m-SYN e p-SYN. O p-SYN sintético também é usado em combinação com a cafeína como suplemento dietético para perda de peso, semelhante à efedrina. Existem dois enantiômeros do p-SYN, sendo (S)- e (R)-p-SYN, ou como a mistura racêmica (RS-SYN), onde neste trabalhamos analisaremos a estrutura do RS-SYN em meio solvente [10]. Através do método de DFT (Teoria do Funcional da Densidade) que é usado para calcular a energia e as propriedades das moléculas pelo cálculo da densidade eletrônica, o objetivo é calcular o RMSD (desvio padrão) e a distância máxima que existe entre os átomos mais distantes das moléculas comparadas. Vamos calcular também HOMO, LUMO e Gap de Energia.



Figura 1: na estrutura do *4-[1-hydroxy-2-(methylamino)ethyl]phenol*

O HOMO e LUMO estão relacionadas com o índice de afinidade eletrônica e capacidade de ionização, O HOMO mede a capacidade de doar elétrons, já o LUMO é a capacidade de receber elétrons. Sendo HOMO orbital molecular mais alto ocupado e o LUMO orbital molecular mais baixo desocupado. Para transitar entre esses orbitais

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
GraduaçãoPRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-GraduaçãoPRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis Universidade
Estadual de Goiás

o elétron precisa obter ou liberar Gap de energia. O gap de energia HOMO - LUMO explica as possíveis interações de transferência de carga que ocorrem na molécula. [3,11]

Material e Métodos

O cristal $C_9H_{13}NO_2$ foi otimizado pelo método de DFT (Teoria do Funcional da Densidade), usado para descrever o efeito de muitos corpos com formalismo de uma única partícula. Esse método utiliza a densidade eletrônica que é responsável por fornecer a função de onda de muitos corpos, nos trazendo diversas propriedades moleculares, levando em consideração a interação entre os elétrons em um sistema, além disso possui vantagem em velocidade computacional. Usamos o funcional B3LYP que contém um termo de troca desenvolvido por Becker, um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr e três parâmetros empíricos escolhidos para otimização e a base 6-311++G(d,p), esse nível realiza cálculos precisos sem dificuldades computacionais, tratando o solvente por meio de constantes dielétricas (ϵ), onde cada solvente possui constantes dielétricas em valores distintos. Os meios solventes polares utilizados são Acetona ($\epsilon = 20,49$), água ($\epsilon = 78,35$), diclorometano ($\epsilon = 8,93$), dimetilsulfóxido ($\epsilon = 46,82$), tetraidrofurano ($\epsilon = 7,42$) e a fase gás. Os cálculos foram realizados numericamente baseado no método dos campos finitos. O objetivo é calcular o RMSD (desvio padrão) e a distância máxima que existe entre os átomos mais distantes das moléculas comparadas. Calculando também energia HOMO, LUMO e Gap. Todos os cálculos serão realizados usando o programa Gaussian 09. Para simular o efeito solvente, utilizamos um modelo de solvatação contínua, IEF-PCM. No método (PCM), o solvente é tratado como um material dielétrico, o qual é caracterizado por parâmetros macroscópicos, principalmente a constante dielétrica (ϵ).

Resultados e Discussão

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis

Universidade
Estadual de Goiás

Os diferentes meios solventes têm constantes dielétricas em valores distintos. Na tabela 1 será apresentado as alterações nos parâmetros geométricos da estrutura do cristal em diferentes meios solventes. Nota-se que o menor valor de RMSD e distância máxima se encontra na fase gás e o maior valor no meio solvente água. Na tabela 2 temos os valores de HOMO, LUMO e gap, notando-se um maior valor no meio solvente água e o menor valor na fase gás.

Na figura 2 apresentamos a sobreposição do INPUT e molécula em meio solvente água sendo o maior valor de RMSD e distância máxima e a figura 3 a sobreposição do INPUT e molécula na fase gás sendo o menor valor. As figuras 4 e 5 destacam as regiões do HOMO e LUMO em meio solvente água, onde há o maior gap de energia. Já as figuras de 6 e 7, destacam as regiões do HOMO e LUMO da molécula na fase gás, onde temos o menor gap de energia.

Concluindo neste trabalho que, há uma mudança nos valores das propriedades geométricas e nos valores dos orbitais quando este cristal se encontra em diferentes meios solvente, concluindo ainda que a mudança também ocorre decorrente a variação das constantes dielétricas dos meios solventes que foram envolvidos.

Solventes	RMSD	Distância Máxima
Acetona	0,1170	0,1805
Água	0,1185	0,1817
Diclorometano	0,1151	0,1792
Dimetilsulfóxido	0,1181	0,1813
Tetraidrofurano	0,1144	0,1788
Fase Gás	0,1033	0,1739

Tabela 1 – RMSD e Distância Máxima

Solventes	HOMO	LUMO	GAP
Acetona	-6,3737	-0,6906	5,6831
Água	-6,3884	-0,6936	5,6948
Diclorometano	-6,3460	-0,6857	5,6602
Dimetilsulfóxido	-6,3852	-0,6928	5,6923
Tetraidrofurano	-6,3359	-0,6840	5,6518

Fase Gás	-6,1215	-0,6781	5,4434
----------	---------	---------	--------

Tabela 2 – HOMO e LUMO

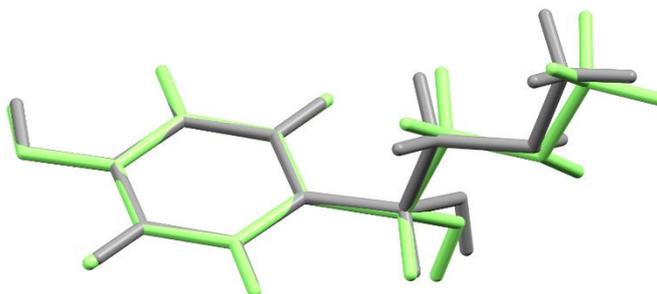


Figura 2: Sobreposição entre input (cinza) e meio solvente água (verde).

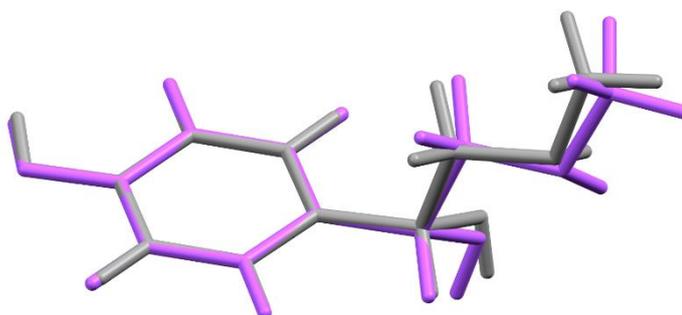


Figura 3: Sobreposição entre input (cinza) e meio fase gás (roxo).

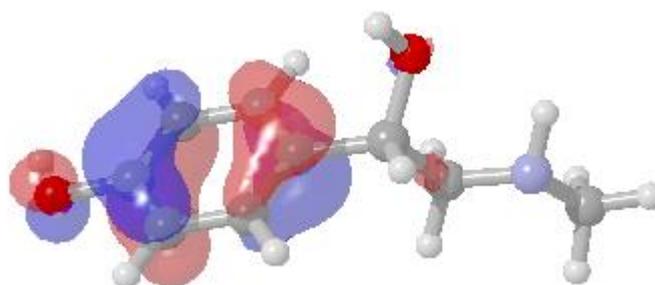


Figura 4: HOMO – Fase Gás

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás

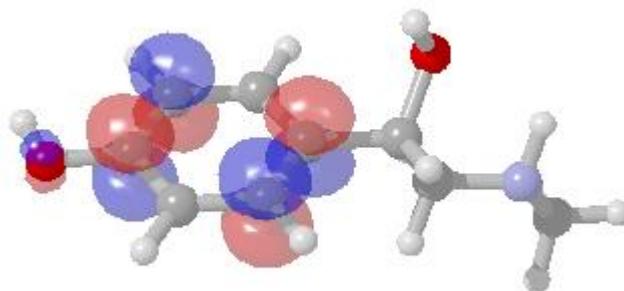


Figura 5: LUMO – Fase Gás

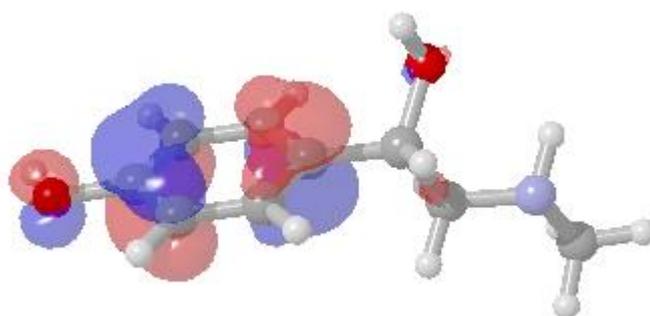


Figura 6: HOMO – Solvente Water

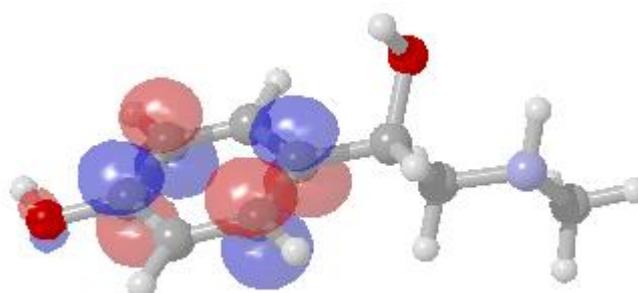


Figura 7: LUMO – Meio Solvente Água

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq pelo auxílio financeiro e ao Laboratório de Modelagem Molecular Aplicada e Simulação (LaMMAS) pelo apoio.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis

Referências

- [1] Dr. Nicholas J. Long, **Organometallic Compounds for Nonlinear Optics**, January 16, 1995.
- [2] J. Custodio, C. Moreira, C. Valverde, G. de Aquino, B. Baseia, H. Napolitano, **Hirshfeld Surfaces and Nonlinear Optics on Two Conformers of a Heterocyclic Chalcone**, J. Braz. Chem. Soc. 168 (2017).
- [3] A.N. Castro, L.R. Almeida, M.M. Anjos, G.R. Oliveira, H.B. Napolitano, C. Valverde, B. Baseia, **Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties and structural characterization of 3-Acetyl-6-Bromocoumarin**, Chem. Phys. Lett. **653**, 122 (2016).
- [4] R. Kumar, A. Kumar, V. Deval, A. Gupta, P. Tandon, P.S. Patil, P. Deshmukh, D. Chaturvedi, J.G. Watve, **Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT Raman, UV, NMR and THz) investigation and hyperpolarizability studies of 3-(2-Chloro-6-fluorophenyl)-1-(2-thienyl) prop-2-en-1-one**, J. Mol. Struct. **1129**, 292 (2017).
- [5] T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, **FEATURE ARTICLE Secondorder nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design**, *7*, 2175 (1997).
- [6] A. Arendt, R. Kołkowski, M. Samoc, S. Szafert, **Spectral dependence of nonlinear optical properties of symmetrical octatetraynes with p-substituted phenyl end-groups**, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 13680 (2015).
- [7] D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, **Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects**, Chem. Rev. **94**, 195 (1994).
- [8] U. Gubler, M.Y. Balakina, J. Cornil, R.E. Martin, F. Diederich, **Scaling law for second-order hyperpolarizability in poly (triacetylene) molecular wires**, **24**, 1599 (1999).
- [9] A.N. Castro, F.A.P. Osório, R.R. Ternavisk, H.B. Napolitano, C. Valverde, B. Baseia, **Theoretical investigations of nonlinear optical properties of two crystalline acetamides structures including polarization effects of their environment**, Chem. Phys. Lett. **681**, 110 (2017).
- [10] Isao Fujii, **Crystal structures of racemic and enantiopure synephrine correlated with physicochemical properties from IR spectroscopy and thermal analysis**, Acta Cryst. **74**, 1531 (2018).



[11] A. Arroio, K. M. Honório, A.B.F. da Silva, **Propriedades Químico-Quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade**, *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 3, 694-699, (2010)

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás

Estudo Metodológico Visando a Síntese de Tioidantoínas

Anna Paula S. Romão¹ (IC)*, Maísa B. Costa² (PQ).

1: apstromao@yahoo.com – UEG/CCET

2: maisabc@gmail.com – UEG/CCET

Resumo:

Nos últimos anos uma característica para a síntese de compostos orgânicos, com potencial farmacológico e/ou biológico, é a ausência de solventes, principalmente por estar associada com os princípios da química verde que objetiva minimizar os impactos ambientais provocados pela não preocupação com o uso e descarte dos sub-produtos e rejeitos das reações químicas antes não tratadas. Como exemplo, destaca-se a síntese das tioidantoínas, que vem despertando o interesse de grupos de pesquisa por apresentar vantagens em relação a métodos convencionais de síntese, tais como aquecimento, purificação, a redução do tempo de reação e a apresentação de bons rendimentos (HASHMI et al., 2010). Vislumbrando a aplicação de novas metodologias sintéticas para a obtenção de tioidantoínas N,N-substituídas, este trabalho desenvolveu este estudo metodológico para a obtenção destes compostos, com o objetivo de traçar novas rotas sintéticas e modificar alguns dos compostos para fins de análise química e posterior avaliação de seu potencial biológico/farmacológico.

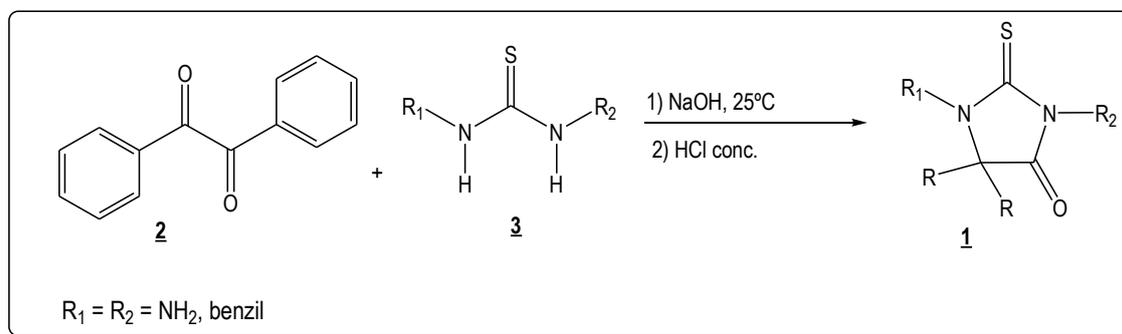
Palavras-chave: Síntese. Propriedades Farmacêuticas. Compostos Nitrogenados.

Introdução

As tioidantoínas **1** destacam-se por estarem presentes em várias moléculas bioativas (MIOLO, 2013), e por possuírem atividade biológica variada devido a sua reatividade química e afinidade por biomacromoléculas (OLIVEIRA et al., 2008). Como exemplos de atividades biológicas, temos a atividade, anti-inflamatória, antiarrítmica, anticâncer, antiviral, anticonvulsivante (HASHMI et al., 2010).

Pesquisas científicas, com relação a síntese de tioidantoínas, evidenciam na literatura que a metodologia sintética mais comum é a condensação de compostos 1,2-difeniletano-1,2-dionas **2** com tioureias **3** (Esquema 1). Entretanto, com pouca variação de grupos funcionais doadores e retiradores de elétrons, tanto nas tioureias, quanto nos compostos dicetônicos, sendo este último apenas representado por grupos benzil e a reação desenvolvida em meio alcalino.

REALIZAÇÃO

Esquema 1 - Metodologia geral para a síntese de tioidantoínas 1

O presente estudo objetivou contribuir a literatura, propondo novas metodologias sintéticas, variando o substituinte dicetônico, a fim de aumentar o espectro de tioidantoínas disponíveis para análises biológicas, e as condições reacionais, tais como temperatura e estado físico dos reagentes utilizados.

Material e Métodos

A parte experimental foi executada na Universidade Estadual de Goiás – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, no Laboratório de Síntese, Isolamento e Modificação de Compostos Orgânicos (LabSIMCO).

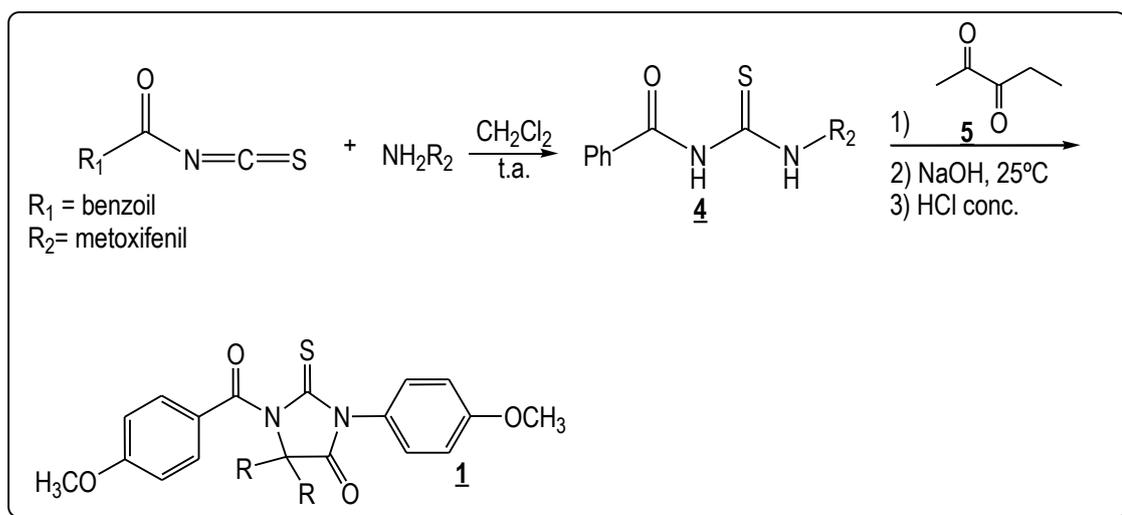
Os reagentes e solventes P. A. foram utilizados sem purificação prévia. A Cromatografia em Camada Delgada (CCD) foi realizada em placa de alumínio com 0,20 mm de sílica gel 60 com indicador de fluorescência UV₂₅₄ (Macherey-Nagel). Os espectros de infravermelho (IV) foram registrados no espectrômetro Spectrum Frontier (Perkin Elmer).

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio ¹H (unidimensional) foram obtidos no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ/UFG), no qual usado o espectrômetro Bruker Avance III (500 MHz para RMN ¹H, 11,7T), com sondas utilizadas (ATB e SW), 5 mm de diâmetro interno, à temperatura ambiente e com pulso de 45° para hidrogênio e carbono. Os deslocamentos químicos (δ) no RMN ¹H e de ¹³C, com dimetilsulfóxido deuterado ((CD₃)₂SO), foram referenciados com tetrametilsilano (TMS) e com o resíduo de DMSO (δ 2,49), respectivamente. As multiplicidades foram definidas de modo usual,

s (simpleto), d (dupletto), dd (duplo dupletto), t (tripletto), q (quadrupletto), m (multipletto).

Metodologia para a obtenção de tioidantoinas: - Para a síntese dos compostos desejados aplicou-se a metodologia descrita abaixo (Esquema 2), no qual a síntese das tioureias foi adaptada da metodologia proposta por Cunha e colaboradores (2001).

Esquema 2 – Proposta metodológica para a síntese de tioidantoinas



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS TIOIDANTOÍNAS – PROPOSTA I – Em um balão de fundo redondo com capacidade para 10 mL adicionou-se a 2,3 pentadiona. Em seguida, a tioureia, o hidróxido de sódio (NaOH), sem a presença de solventes. A mistura reacional permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 24h, acompanhada pela análise em cromatografia em camada delgada (CCD) com eluição em hexano/acetato de etila 20%. Após o término da reação, para o isolamento da reação, adicionou-se 50 mL de água destilada na reação e 0,3 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado. A fase orgânica foi extraída e submetida à extração descontínua com acetato de etila (3 X 10 mL); solução aquosa de NaHCO₃ (2 x 10 mL). O composto foi seco e caracterizado por análise espectroscópica.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS TIOIDANTOÍNAS – PROPOSTA II - Em um balão de fundo redondo com capacidade para 10 mL, sob banho de silicone, adicionou-se a 1,5 mmol da tioureia **4**. Em seguida, após a fusão da tioureia foram

adicionados, 1 mmol de 2,3-pentadiona e 8 mmol de hidróxido de sódio sem a presença de solventes. A mistura reacional permaneceu sob agitação a 120°C, acompanhada pela análise em cromatografia em camada delgada (CCD) com eluição em hexano/acetato de etila 20%, por 5 horas. Após o término da reação, para o isolamento da reação, adicionou-se 50 mL de água destilada na reação e 0,3 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado. A fase orgânica foi extraída e submetida à extração descontínua com acetato de etila (3 X 10 mL); solução aquosa de NaHCO₃ (2 x 10 mL). O composto foi seco e caracterizado por análise espectroscópica.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS TIOIDANTOÍNAS – PROPOSTA III – Em um balão de fundo redondo, com capacidade para 25 mL, adicionou-se a tioureia e a pentadiona, na proporção 1,5 mmol de cada, e o sistema foi colocado em banho de etanol e nitrogênio líquido para que a temperatura atingisse -78°C. Com a temperatura estabelecida, adicionou-se a base Diisopropilamida de lítio (LDA). A temperatura de -78°C foi mantida por uma hora e em seguida por mais 3 horas sob agitação a temperatura ambiente e foi monitorada pela análise em cromatografia em camada delgada (CCD) com eluição em hexano/acetato de etila 40%. Após o término da reação, para o isolamento do produto, adicionou-se 50mL de solução de cloreto de amônio e em seguida submeteu-se o sistema à uma extração descontínua com acetato de etila (3 X 15 mL). O composto foi seco e caracterizado por análise espectroscópica.

Resultados e Discussão

Este estudo visou o desenvolvimento e aplicação de uma nova metodologia para a síntese de tiodantoínas, substância que apresenta diversas propriedades farmacêuticas, destacando-se o poder anticonvulsivante.

Após uma análise em metodologias descritas na literatura, foi possível observar que a aplicação de 2,3-dicetonas diferentes, bem como a variação de substituintes nas tioureias visaram a avaliação da influência estereo-eletrônicas destes substituintes nestes materiais de partida.

Na proposta I apresentada, o tempo reacional foi maior do que 24 horas e

análise espectroscópica por ressonância magnética nuclear de carbono unidimensional (RMN ^{13}C) evidenciou a formação da tioidantoínas, por apresentar principalmente picos de carbono característicos do carbono quaternário ligado aos grupos alquil (65,8 ppm). Entretanto, ainda foi possível notar a presença de matéria-prima mesmo após esse longo período reacional e as técnicas utilizadas para a purificação do produto em análise.

Já na proposta II, obtivemos como vantagem o menor tempo reacional, bem como a fusão da tioureia para auxiliar na homogeneidade dos reagentes no meio reacional. O rendimento bruto foi de 50%. A análise espectroscópica por ressonância magnética nuclear de carbono unidimensional (RMN ^{13}C) foi positiva quanto à formação do produto esperado, entretanto, também apresentou traços de matéria-prima.

Contudo, a proposta metodológica III, evidenciou um curto tempo reacional, com um rendimento bruto de 55%, superior as análises anteriores, bem como a análise espectroscópica por ressonância magnética nuclear de carbono unidimensional (RMN ^{13}C) demonstrou a formação de produto, porém ainda com traços de matéria-prima. Nesta proposta metodológica, a base utilizada foi diferente das demais, pois é uma base onde se obtém um maior controle termodinâmico reacional, favorecendo a formação do produto esperado.

Neste estudo, apenas um substrato foi aplicado com o objetivo de variar as condições reacionais, para que a análise de dados fosse precisa com uma comparação de menores variáveis, desta forma, foi possível propor mais de uma proposta metodológica. Entretanto, não foi possível determinar se os traços de matéria-prima aparentes em todas as análises espectroscópicas são referentes a técnica empregada ou ao substrato (tioureia 1) utilizada.

Considerações Finais

Após a comparação entre as três propostas metodológicas, é possível dizer que é viável a síntese de tioidantoínas com ausência de solventes, bem como com temperaturas elevadas ou extremamente baixas, alterando pouco os reagentes



utilizados. A ausência de solvente, além de permitir essa variação na temperatura do meio reacional, segue os princípios da química verde.

Agradecimentos

A minha orientadora pelo conhecimento transmitido e dedicação à este trabalho e a UEG pela bolsa de iniciação científica concedida.

Referências

CUNHA, S. D.; COSTA, M. B.; NAPOLITANO, H. B.; LARIUCCI, C.; VENCATO, I., **Tetrahedron**, V. 57, p. 1671-1675, 2001.

HASHMI, I. A.; ASLAM, A.; ALI, S. K.; AHMED, V.; ALI, F. I., Synthesis of hydantoins, thiohydantoins, and glycoyamidines under solvent-free conditions. **Synthetic Communications**, 2009.

MIOLO, L. M. F.; Síntese de Tiazolidina-2-tio-hidantoína e seus derivados e estudo de suas propriedades farmacológicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul Departamento de Química Programa de Graduação em Química, 2013.

OLIVEIRA, S. M.; SILVA, J. B., Estrutura, Reatividade e Propriedades Biológicas de Hidantoínas. **Química Nova**, V.31, P. 614-622, 2008.

SOUZA, S. A. Síntese e Caracterização de Novas Imidazolidinas-2,4-diona e 2-tio-4-ona com Potencialidade para Atividade Biológica, Dissertação de Mestrado Universidade federal da Paraíba, 2010.

REALIZAÇÃO



VI Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG

Ciência e Inovação como perspectivas para o
Desenvolvimento Social e Sustentável

de 16 a 18/10/2019
Anápolis



Estudos Sintéticos e Avaliação Biológica da δ -decalactona e Derivados

Anderson Silva Feliciano^{1*} (IC), Máisa Borges Costa² (PQ)

*andersonsilvafeliciano@outlook.com.br

^{1, 2} Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas, Anápolis – GO.

Resumo: A indústria farmacêutica é uma das grandes potências da atualidade, sendo ela responsável por grande parte da pesquisa de fármacos. O desenvolvimento de novos fármacos acontece a partir da constatação de um princípio ativo natural que passa por estudos para a realização de uma nova rota sintética viável para a sua produção. Tendo este processo como objetivo, o presente trabalho utiliza de relatos presentes na literatura sobre as propriedades farmacológicas da *Aeollantus suaveolens*, no tratamento de convulsões, o que orienta esta pesquisa para o estudo de uma nova rota sintética capaz de produzir a δ -decalactona, com a utilização do ácido 4-acetilbútrico como precursor. A rota sintética proposta baseou-se principalmente, na reação de condensação aldólica com controle de temperatura para o favorecimento do produto termodinâmico, com butiraldeído como fonte de carbono, e o LDA como base, na ciclização do produto condensado, e com sua posterior redução para a obtenção do produto e seus derivados.

Palavras-chave: *Aeollantus suaveolens*. Atividade biológica. Síntese de fármacos.

Introdução

Uma das maiores indústrias na atualidade, com acentuado crescimento com relação aos demais ramos, é a farmacêutica. Esta que vem investindo de forma exponencial na pesquisa e desenvolvimento (P&D) de novos medicamentos durante os séculos XX e XXI, sendo que seu ápice foi registrado no ano de 2017 (DUGGER; PLATT; GOLDSTEIN, 2018; LIOTTA; PAINTER, 2018).

Os novos medicamentos são, em geral, desenvolvidos com base em substâncias de origem natural, com propriedades farmacológicas conhecidas. Um dos exemplos mais famosos é o ácido acetilsalicílico (aspirina®), um importante analgésico desenvolvido pela Bayer em 1899 (DUGGER; PLATT; GOLDSTEIN, 2018; LIOTTA; PAINTER, 2018; MONTANARI; BOLZANI, 2001).

Os materiais detectados como potenciais fármacos passam por uma fase de

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis





estudos no qual se determina seu princípio ativo para que então se desenvolva uma rota sintética viável para sua produção em larga escala (DUGGER; PLATT; GOLDSTEIN, 2018; MONTANARI; BOLZANI, 2001). Este processo de determinação de princípio ativo foi realizado com a *Aeollanthus suaveolens* nos trabalhos de Elisabetsky (2007) e Souza, et al (1997), e, portanto, este trabalho abordará a sua via sintética.

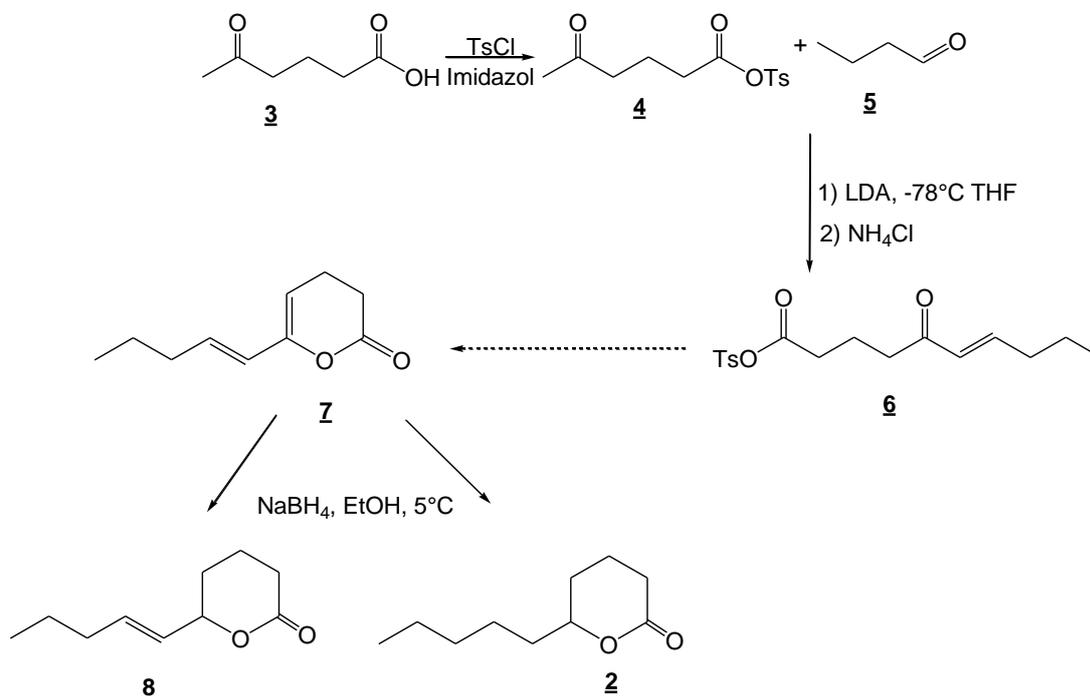
A *Aeollanthus suaveolens* é uma planta nativa da região tropical do continente africano que se naturalizou bem no norte e nordeste do Brasil, sendo comumente conhecida como “catinga de mulata” ou “macassá” (TRUCKER; MACIARELLO; ALKIRE, 2001; ALBUQUERQUE, 2007). Oliveira et al (2003) descrevem-na como possuindo uma estatura de 40 cm de altura, com folheações pecioladas revestidas com tricomas que contém essência aromática em sua pré-floração.

A utilização da *Aeollanthus suaveolens* é realizada pelos nativos da região norte e nordeste brasileiro em mistura com outras plantas para o tratamento de ataques epiléticos, e pura para o tratamento de asma, tosse, hipertensão, constipação e etc (ELISABETSKY, 2007; ALBUQUERQUE, 2007).

Sabe-se que as substâncias responsáveis pelo tratamento da epilepsia são as lactonas presente no extrato da planta e no linalol 1 (ELISABETSKY, 1999). O desenvolvimento de uma rota sintética para esses compostos oferece ao mercado uma nova opção para o tratamento da epilepsia. Portanto este trabalho visa o desenvolvimento da rota sintética para obtenção da δ -decalactona 2 utilizando como precursor o ácido 4-acetilbutírico 3.

Material e Métodos

A rota sintética proposta para obtenção da δ -decalactona 2 está representada no esquema 1, no qual cada etapa do procedimento reacional está apresentada em sequência.

**Esquema 1 - Rota sintética para a produção da δ -decalactona **2** e seus derivados.****Reação de proteção do ácido 4-acetil butílico**

Em um balão de 50 mL foram adicionados 10 mmol (1,31 mL) de ácido 4-acetilbutírico **3**, e solubilizado com 20 mL de acetonitrila. À mistura reacional foi adicionado 12 mmol (2,29 g) de cloreto de tosila e 2,5 mmol (0,18 g) de imidazol. A mistura reacional foi acompanhada por análise em CCD, com eluição em hexano/acetato de etila 50% (V/V). Permaneceu sob agitação por 1 dia

Após o fim da reação o solvente foi evaporado e o sólido submetido a recristalização com 5 mL de acetato de etila e 6 gotas de hexano. Os sólidos formados foram secos e caracterizados por análise em RMN ^1H e na região do infravermelho. Obtendo uma produção de 1,7215 g de ácido 4-acetilbutírico protegido **4**, com um rendimento de 60,21%.

Reação de obtenção do (*E*)-ácido-5-oxo-7-decenoico protegido **6**

Em um balão de 50 mL, sob atmosfera de $\text{N}_2(\text{g})$, foram adicionados 5 mmol (1,42 g) de ácido 4-acetilbutírico protegido **4** solubilizado com 20 mL de THF. A mistura reacional foi mantida sob agitação em temperatura controlada de -78°C . Em



seguida, foi adicionado 2,5 mmol (2,5 mL) de LDA. A mistura reacional permaneceu sob agitação a -78°C por 2 horas. Após esse período adicionou-se 5 mmol (0,46 mL) de butiraldeído (**5**). A reação foi mantida sob agitação até atingir a temperatura ambiente. Ao atingir esta temperatura, 30 mL de NH_4Cl foram adicionados, e a agitação se manteve por 40 minutos. A reação foi acompanhada por CCD com eluição em hexano/Acetado de etila 40% (V/V).

Ao fim da reação realizou-se a extração da mistura reacional com 3 porções de éter etílico, a fração orgânica formada foi tratada com 3 lavagens de 15 mL de solução de HCl 1% (V/V), 2 porções de 20 mL de solução 5% de NaHCO_3 e seca com Na_2SO_4 . Posteriormente, realizou-se a sua filtragem e evaporação dos solventes.

O produto concentrado foi purificado em coluna cromatográfica com diâmetro de 1,55 cm e 39 cm de altura, no qual foi empacotada 32 g de sílica gel 60 de 230-400 mesh. A eluição ocorreu com aumento crescente na polaridade da mistura de solventes hexano/acetato de etila. Os produtos obtidos das frações foram secos e elucidados estruturalmente a partir das técnicas espectroscópicas de IV e RMN ^1H .

Resultados e Discussão

Proteção do ácido 4-acetilbutírico **3**

A proteção do ácido 4-acetilbutírico **3**, trata-se da reação inicial necessária para obtenção do produto **2**. Para se determinar a melhor reação de proteção foram realizados vários ensaios e testes que estão reunidos no Quadro 1.

As reações A.1 a A.9 foram realizadas sobre controle de temperatura, entretanto notou-se que a baixa temperatura estava inibindo a obtenção do produto. As reações A.10 e A.11 foram realizadas em temperatura ambiente repetindo o procedimento da reação A.7 e aumentando o tempo de reação para um dia.



**Quadro 1** - Principais reações testadas para a proteção do ácido 4-acetilbutírico **3**.

Reações	Quant. dos reagentes	Condições reacionais	Rendimento
A.1	Ác= 10 mmol TsCl= 12 mmol DMAP= 15 mmol	T=-5°C; tempo de reação= 4 h 15 min.; extração com éter etílico, água e solução salina; recristalização= acetato de tila e éter de petróleo.	38,98%
A.5	Ác= 2 mmol TsCl= 2,4 mmol DMAP= 0,2 mmol Et ₃ N= 6 mmol	T=5°C; tempo reacional= 35 min.; recristalização= acetato de etila e hexano; lavagem dos cristais com acetato de etila gelado.	89,1%*
A.6	Ác= 2 mmol TsCl= 2,4 mmol Imidazol= 0,2 mmol Et ₃ N= 6 mmol	T=5°C; tempo reacional= 1 h e 6 min.; recristalização= acetato de etila e hexano; lavagem dos cristais com acetato de etila gelado.	71,9%*
A.7	Ác= 2 mmol TsCl= 2,4 mmol Imidazol= 0,5 mmol	T=1°C; tempo reacional= 38 min.; recristalização= acetato de etila e hexano.	31,8%

Todas as reações utilizaram acetonitrila como solvente; *Os produtos obtidos não eram os desejados

A reação A.10 forneceu o resultado mais satisfatório para a obtenção do ácido 4-acetilbutírico **4** a partir do emprego de imidazol (2,5 mmol) em temperatura ambiente e em acetonitrila, no qual obteve-se 60,2% de rendimento.

O produto **4** teve a sua estrutura elucidada a partir da análise espectroscópica vibracional de absorção na região do infravermelho, bem como em ressonância magnética nuclear de ¹H unidimensional (RMN ¹H - Figura 1).

O espectro de RMN ¹H elucidou a estrutura do composto **4**, pois evidencia os seguintes prótons presentes na estrutura do produto **4**: A presença dos hidrogênios desblindados do anel aromático do grupo protetor, com 7.94-7.41 ppm; a presença dos grupos metilênicos mais desblindados (ligados aos grupos carbonilas da cetona e do éster) em 2.56-2.53 ppm; o grupo metila ligado à carbonila em 2.16 ppm e, por fim a presença do grupo metila mais desblindado (ligado ao anel



separação por coluna cromatográfica. Os produtos isolados foram elucidados por teste em espectroscopia na região do infravermelho e RMN ^1H .

As frações coletadas com polaridades inferiores à do acetato de etila apresentaram espectro de RMN ^1H característicos de cloreto de tosilato indicando que houve a desproteção do ácido durante a reação de condensação aldólica. Os espectros de RMN ^1H dos produtos coletados na fração correspondente a polaridade do acetato de etila indicaram a presença do produto **6**, entretanto ainda com presença de contaminantes.

Portanto, os resultados evidenciam que devido à demora durante a etapa de purificação do produto bruto por coluna cromatográfica, o produto desejado, possivelmente sofreu reação com a sílica, no qual houve decomposição e recuperação de cloreto de tosilato nestas frações. Sendo assim, afim evitar que esse comportamento se repetisse, optou-se pela utilização da técnica de cromatografia em camada delgada preparativa (CCDP) para a purificação das novas reações.

Os resultados obtidos com a nova reação, e com a purificação por CCDP ainda estão em fase de caracterização por espectroscopia de RMN ^1H . Devido a isto, até a data deste trabalho ainda não possuímos dados conclusivos sobre essa nova abordagem.

Considerações Finais

No presente trabalho foi abordado a proposta de uma nova rota sintética para a produção da δ -decalactona **2** com a utilização do ácido 4-acetilbutírico **3** como precursor.

Os atuais estudos apresentam bons resultados para a rota sintética proposta, o que demonstra a viabilidade desta. A etapa de condensação aldólica da síntese ainda se encontra em estudos para a determinação da melhor metodologia de purificação. Os atuais testes indicaram que a utilização da coluna cromatográfica não é adequada a esse processo devido à decomposição causada pelo longo tempo de residência na fase estacionária.



VI Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG

Ciência e Inovação como perspectivas para o
Desenvolvimento Social e Sustentável

de 16 a 18/10/2019
Anápolis



Agradecimentos

A Universidade Estadual de Goiás, pela bolsa oferecida através do programa PBIT/UEG.

Referências

ALBUQUERQUE, U. P.; MONTEIRO, J. M.; RAMOS, M. A.; DE AMORIM, E. L. C. Medicinal and magic plants from a public Market in northeastern Brazil. **Journal of ethnopharmacology**. n. 110, p. 76-91, 2007.

DUGGER, S. A.; PLATT, A.; GOLDSTEIN, D. B. Drug development in the era of precision medicine. **Nature Reviews**. p. 183-196, 2018.

ELISABETSKY, E. Phytotherapy and the new paradigm of drugs mode of action. **Scientia et Technica**. n. 33, p. 459-464, 2007.

ELISABETSKY, E.; SOUZA, G. P. C. Anticonvulsant properties of linalool and γ -decanolactone in mice. **Acta Hort**. n. 501, p. 227-234, 1999.

LIOTTA, D. PAINTER, G. Academic drug development: the DRIVE model. **Medicinal chemistry letters**. v. 9, n. 5, p. 403-407, 2018.

MONTANARI, C. A.; BOLZANI, V. S. Planejamento racional de fármacos baseado em produtos naturais. **Química nova**. v. 24, n. 1, p. 105-111, 2001.

OLIVEIRA, A. S. C.; FAVACHO, A. C.; SOUZA, E. L. C. **Estudo morfológico da catinga de mulata (aeollanthus suaveolens)**. CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA. Belém, 54, 2003.

SOUZA, G. P. C.; ELISABETSKY, E.; NUNES, D. S.; RABELO, S. K. L.; NASCIMENTO, D. S. M. Anticonvulsant properties of decanolactone in mice. **Journal of ethnopharmacology**. n. 58, p. 175-181, 1997.

TRUCKER, A. O.; MACIARELLO, M. J.; ALKIRE, B. H. Essential oil of aeollanthus suaveolens mart. ex spreng. (Lamiaceae). **Journal of essential oil research**. n. 13, p. 198-199, 2001.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás

Estudo teórico da reação entre óxido de formaldeído e água sob efeito da temperatura utilizando a dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP)

Rafaella Gonçalves dos Santos¹ (IC)*, Solemar Silva Oliveira¹ (PQ)

¹ Universidade Estadual de Goiás, Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas - Henrique Santillo.

* Email: rafaellagsantos@outlook.com.br

Resumo: O intermediário de Criegee é resultante da ozonólise de alcenos e é representado genericamente por R_1R_2COO . Assim, o óxido de formaldeído (CH_2OO) é o intermediário de Criegee mais simples e após a publicação de estudos sobre a decomposição de alcenos na troposfera por meio da ozonólise tornou-se um tópico de interesse dos pesquisadores. Além disto, o CH_2OO assume um importante papel na oxidação e na reatividade da atmosfera, posto que este impulsiona a formação de ácido sulfúrico, aerossóis atmosféricos, ácidos orgânicos e hidroperóxidos na troposfera. Dentre os componentes químicos da atmosfera, a reação do óxido de formaldeído com a água destaca-se como uma das mais relevantes, devido à alta concentração de vapores de água. Tendo em vista a grande dificuldade de realizar medições diretas com o intermediário de Criegee, o estudo teórico assume papel fundamental no avanço das pesquisas. Desta forma, este estudo emprega a dinâmica molecular de Car-Parrinello para a realização da simulação reacional envolvendo a água e o CH_2OO . Ao fim, obteve-se a formação de cinco produtos nas três temperaturas distintas empregadas, os quais são investigados aplicando a função de distribuição radial de pares e o tempo médio de residência.

Palavras-chave: Intermediário Criegee; função de distribuição radial de pares; tempo médio de residência.

Introdução

O intermediário Criegee traz o nome do químico Rudolf Criegee devido ao mecanismo da ozonólise de alcenos proposto pelo mesmo na década de 50. O óxido de carbonila, representado genericamente por R_1R_2COO , é uma das moléculas formadas ao longo da ozonólise e é denominada como o intermediário de Criegee (NAKAJIMA e ENDO, 2013).

O óxido de formaldeído (CH_2OO) é o intermediário Criegee mais simples e

tornou-se um tópico de interesse, especialmente, após a publicação de Atkinson e Arey (2003) sobre a decomposição de alcenos na troposfera por meio da ozonólise. Deste modo, estudos foram redirecionados ao entendimento dos produtos resultantes e a sua relação com a química atmosférica.

Além disto, o estudo de Mauldin *et al.* (2012) designa ao intermediário de Criegee estabilizado uma função importante na oxidação e na reatividade da atmosfera, posto que este impulsiona a formação de ácido sulfúrico e por conseguinte, aerossóis atmosféricos. Para mais, o intermediário de Criegee também assume um papel relevante na formação de ácidos orgânicos e hidroperóxidos na troposfera (TAATJES *et al.*, 2008).

De acordo com Hatakeyama e Akimoto (1994), o intermediário Criegee estabilizado reage com várias espécies químicas que compõem a atmosfera, como: H₂O, SO₂, NO, NO₂ e CH₃CHO. Dentre estas, a reação com o H₂O é considerada como uma das mais importantes, tendo em vista a elevada concentração de vapor de água na troposfera, bem como, a possível formação de ácidos orgânicos e peróxido de hidrogênio por meio desta (RYZHKOVA e ARIYA, 2004; JOHNSON e MARSTON, 2008).

Considerando a enorme dificuldade na medição direta das reações com o intermediário Criegee, conforme afirmado por Weltz *et al.* (2012), o emprego de cálculos teóricos torna-se substancial para o avanço das pesquisas redirecionadas a este estudo.

Segundo Aguiar *et al.* (2009), a dinâmica molecular encarrega-se do estudo teórico de um sistema de partículas que interagem entre si em função do tempo. Os dados obtidos nesta pesquisa são resultantes da dinâmica molecular *ab initio* Car-Parrinello (DMCP), sendo esta proveniente da fusão entre mecânica clássica e mecânica quântica a fim de analisar coerentemente os núcleos atômicos e elétrons.

A partir dos dados obtidos com DMCP, é possível prever a existência de interações intermoleculares formadas na simulação por meio da distribuição radial de pares (FDRP). Assim, define-se FDRP como a

“razão entre a probabilidade de se encontrar um átomo da espécie *j* a certa distância radial do átomo *i* e a probabilidade de se encontrar esse par de átomos em um sistema aleatoriamente distribuído com densidade similar” (MARTINS; CAMARGO, 2012, p. 28).

A fim de comprovar a existência de interações intermoleculares, obteve-se também o tempo médio de residência (MRT), isto é, o tempo médio em que um átomo se mantém ligado a uma molécula durante a simulação.

Desta forma, objetiva-se constatar os produtos formados na reação entre o óxido de formaldeído e água sob as temperaturas de 100, 300 e 500 K, a partir dos dados teóricos obtidos com o emprego da DMCP.

Material e Métodos

Inicialmente, elaborou-se uma estrutura do sistema com todas as coordenadas atômicas definidas para um conjunto de átomos a serem inseridos em uma caixa cúbica. Neste estudo, o conjunto de átomos resultava em duas moléculas de CH_2OO e doze moléculas de H_2O . Em seguida, efetuou-se a otimização geométrica a fim de minimizar a energia do sistema. Para isto, empregou-se o algoritmo *Steepest Descent* para o subsistema eletrônico e *Damp* para o subsistema iônico. A simulação foi realizada utilizando-se o algoritmo *Verlet* para ambos os subsistemas.

Posteriormente, os dados estruturais da molécula foram redirecionados ao pacote de programas *Quantum ESPRESSO* para efetuar novamente uma minimização no estado das novas condições do sistema. Para tanto, utilizou-se os algoritmos *Damp* para o relaxamento nas posições dos caroços iônicos e otimização dos estados eletrônicos, e *Steepest Descent*, para certificar que os elétrons atinjam o mínimo global de energia, isto é, a superfície de Born-Oppenheimer. Na simulação da DMCP utilizou-se o algoritmo *Verlet*. Os cálculos foram realizados para um valor superior a 300.000 passos, ou para um tempo da ordem de 30 ps, tendo em vista que o tamanho do passo de simulação foi de 0,12 fs.

A fim de tornar constante a adiabaticidade do sistema utilizou-se uma massa fictícia μ de 400 u.a. e para a expansão das funções de onda do sistema foram empregadas ondas planas com energia de corte de 25 Ry.

Utilizou-se os pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt, em conjunto com as ondas planas, para os átomos envolvidos na simulação com o intuito de reduzir o cálculo para o subsistema eletrônico. Quanto a temperatura do subsistema iônico,

esta foi mantida constante durante toda a simulação devido ao emprego dos termostatos de Nosé-Hoover.

Para a visualização da DMCP, os arquivos até então obtidos foram tratados pela rotina computacional *gqtea* e em seguida, foram conduzidos ao programa Visual Molecular Dynamics (VMD). Além do tratamento dos arquivos, a rotina computacional *gqtea* foi empregada para a determinação do FDRP e do MRT.

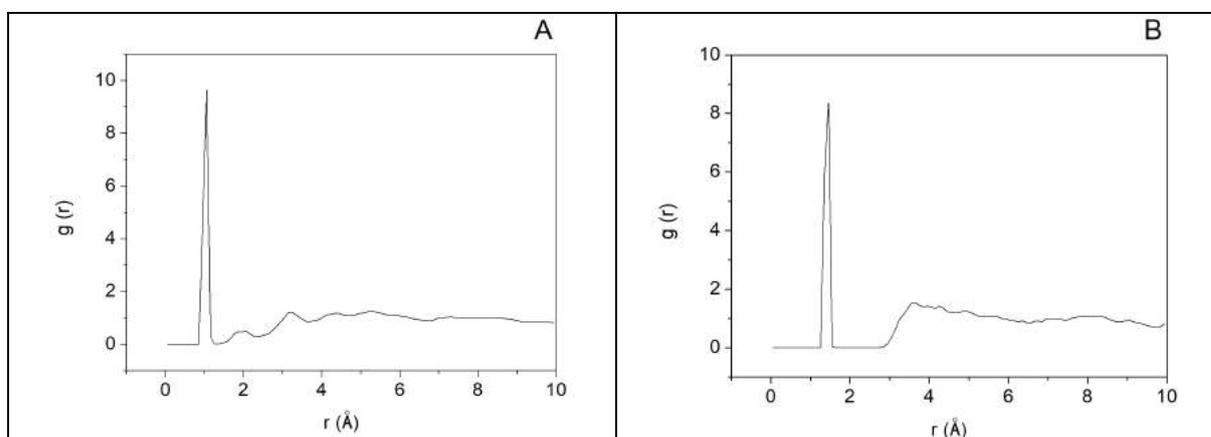
Resultados e Discussão

Os produtos obtidos descritos na Tabela 1 abaixo, com as suas respectivas numerações.

Tabela 1 – Produtos formados nas três temperaturas utilizadas no DMCP.

Temperatura	Produto	Ligação
100 K	A	O2-H29
	B	C18-O13H40
300 K	C	O4-H37 C18-O10H34
	D	C17-O9H31
500 K	E	C18-H21 (rompimento) O4-H41

Como dito anteriormente, o FDRP foi calculado para constatar quantitativamente a existência das novas interações intermoleculares dos produtos visualizados no VMD. Na Figura 1, estão dispostos a representação bidimensional do FDRP para cada um dos produtos. No caso do produto C e E, obteve-se dois gráficos tendo em vista a formação de duas novas ligações para ambos.



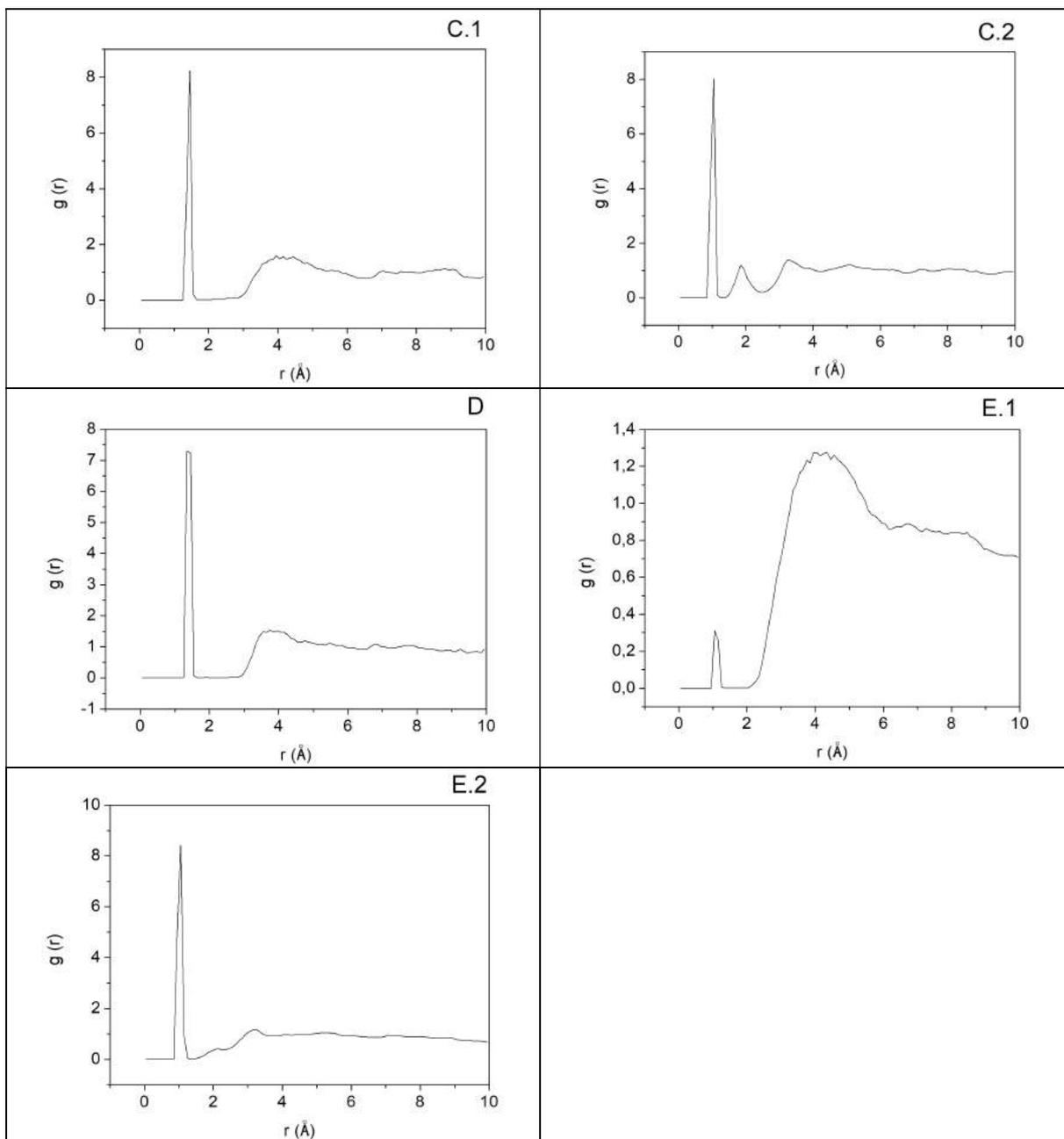
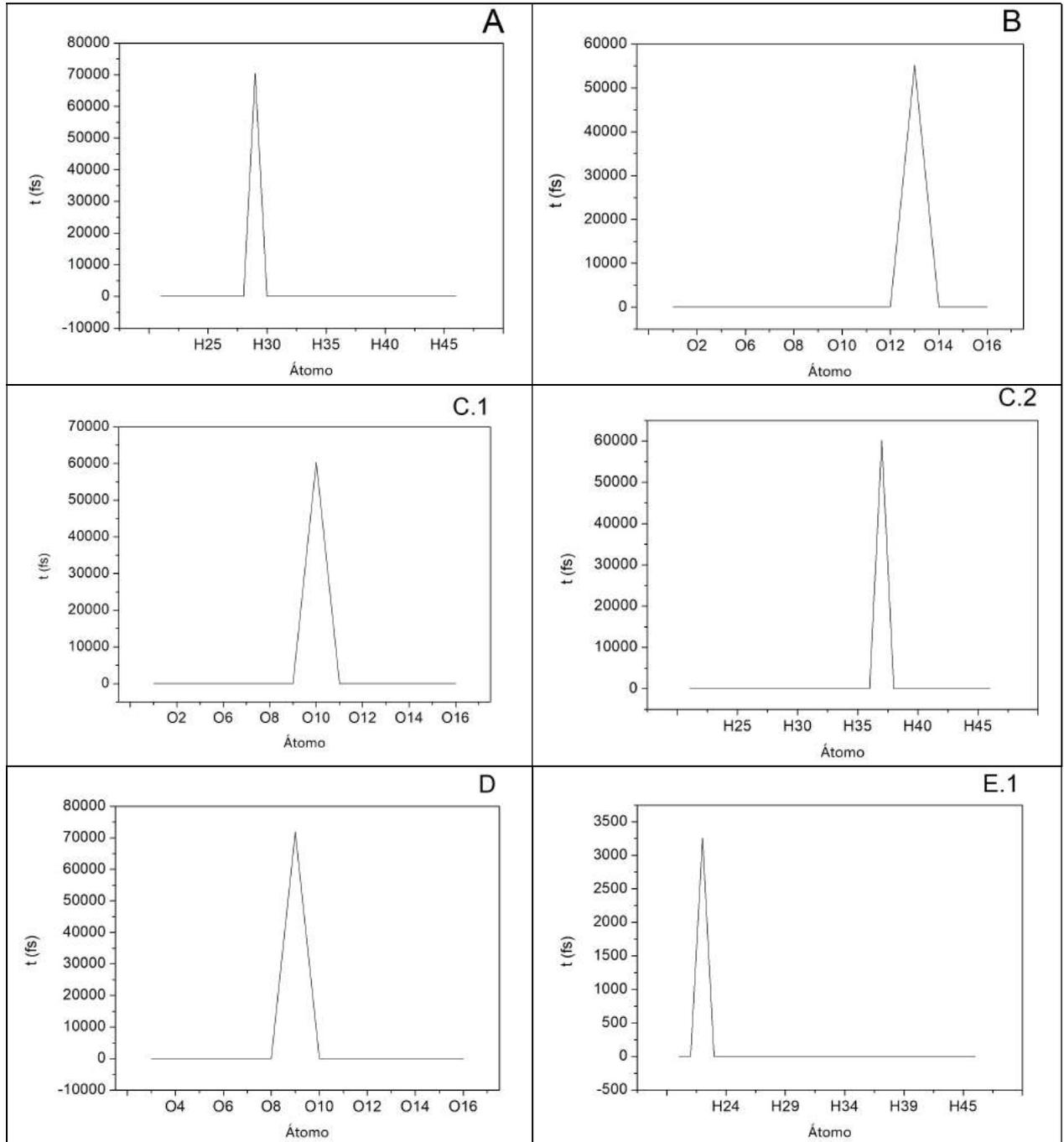


Figura 1 – Para todos acima, o FDRP foi calculado em torno dos átomos constituintes do CH_2OO . O pico indica a distância que um átomo esteve do outro. Desta forma, temos a distância entre: A) O2-H29; B) C18-O13H40; C.1) C18-O10H34; C.2) O4-H37; D) C17-O9H31; E.1) C18-H21; E.2) O4-H41.

A partir de dados obtidos no FDRP, calculou-se o tempo médio de residência para cada uma das ligações formadas, conforme exposto na Figura 2. O tempo total de simulação para todos foi de 72808.41 (fs).



REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis

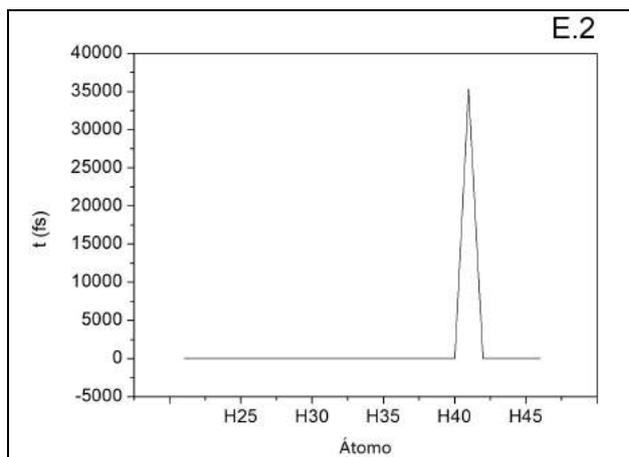


Figura 2 – Além de indicar o tempo que determinado átomo esteve ligado à molécula, também confirma a numeração dos átomos envolvidos na ligação. A) O elevado MRT comprova a ligação formada entre o O2-H29; B) Apesar de menor quando comparado ao produto A, obteve-se alto MRT e assim, a confirmação da ligação entre C18-O13H40. C.1) Da mesma forma, o elevado MRT corrobora a formação da ligação entre C18-O10H34; C.2) Assim como, a ligação entre O4-H37; D) Bem como a ligação formada entre o C17-O9H31; E.1) Contrariamente, o baixo MRT nos indica o rompimento da ligação C18-H21, conforme visto no VMD; E.2) Neste caso, o baixo MRT indica a pequena permanência da ligação O4-H41, assinalando uma possível instabilidade.

Em relação as hidroxilas ligadas ao carbono do CH₂OO (produto B, C e D), efetuou-se o cálculo do FDRP e MRT a fim de constatar quantitativamente a existência da ligação O-H. De acordo com os resultados obtidos, comprova-se a ligação do carbono com a hidroxila e não apenas ao O.

Considerações Finais

A partir dos resultados obtidos, constatou-se a formação de cinco produtos. Na simulação a 100 K, houve a formação de dois produtos: A) o oxigênio do CH₂OO capturou um hidrogênio da água e B) uma hidroxila proveniente da água se ligou ao carbono do CH₂OO.

Na simulação a 300 K, também foram obtidos dois produtos: C) um hidrogênio da água foi capturado pelo oxigênio do óxido de formaldeído e além disto, uma hidroxila proveniente da água se ligou ao carbono do CH₂OO. D) Assim como em B, uma hidroxila proveniente da água se ligou ao carbono do CH₂OO.

Quanto a simulação a 500 K, obteve-se o rompimento da ligação C-H do óxido do formaldeído e a ligação do oxigênio com um hidrogênio proveniente da



água.

Agradecimentos

Redireciono meus agradecimentos para minha família, amigos e professores. Bem como, para a Universidade Estadual de Goiás.

Referências

AGUIAR, S. N. *et al.* Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. **Revista Processos Químicos** p. 59-72. 2009.

ATKINSON, R. AREY, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. **Chem. Rev.**, v. 103, n. 12, p. 4605-4638. 2003.

HATAKEYAMA, S. AKIMOTO, H. Reactions of criegee intermediates in the gas phase. **Res. Chem. Intermed.**, v. 20, n. 3/4/5, p. 503-524. 1994.

JOHNSON, D. MARSTON, G. The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 4, p. 699-716. 2008.

MARTINS, G. R. CAMARGO, A. J. Uso da dinâmica molecular na descrição das propriedades de sistemas líquidos. **Revista Processos Químicos**, p. 28-34. 2012.

MAULDIN, R. L. *et al.* A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide. **Nature**, v. 488, p. 193-196. 2012.

NAKAJIMA, M. ENDO, Y. Communication: Determination of the molecular structure of the simplest Criegee intermediate CH₂OO. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, n. 10. 2013.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás



TAATJES, C. A. *et al.* Direct observation of the gas-phase Criegee Intermediate (CH_2OO). **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 36, p. 11883-11885. 2008.

RYZHKOV, A. B. ARIYA, P. A. A theoretical study of the reactions of parent and substituted Criegee intermediates with water and the water. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, p. 5042-5050. 2004.

WELTZ, O. *et al.* Direct kinetic measurements of Criegee intermediate (CH_2OO) formed by reaction of CH_2I with O_2 . **Science**, v. 335, n. 6065, p. 204-207. 2012.



IDENTIFICAÇÃO DE NÃO LINEARIDADE EM SISTEMAS DINÂMICOS. APLICAÇÃO NO SISTEMA DINÂMICO DE DUFFING

Thaynara A. Duarte^{1*} (IC), Marcelo H. Belonsi² (PQ)

^{1*}thaynaraalvesds@gmail.com

^{1,2}Universidade Estadual de Goiás - GO

Resumo: A análise de sistemas dinâmicos possui forte interesse no estudo de vibrações mecânicas, em especial, na análise de vibrações incorporando não linearidades. O fenômeno não linear, em geral, pode influenciar, sobremaneira, a análise dinâmica, acarretando sobretudo a vida útil de um sistema mecânico, podendo ocasionar diversas fontes de problemas que vão desde falha por fadiga até um colapso estrutural. Este trabalho visa analisar um sistema dinâmico não linear com vistas de caracterizar a evolução da atuação do fenômeno não linear incorporado à estrutura mecânica. Para fins de estabelecer uma metodologia que atenda aos objetivos será utilizado a técnica de transformada de Fourier para análise do sinal de resposta do sistema. Diante disso, a partir do sinal de resposta temporal do sistema dinâmico os resultados evidenciam uma caracterização de dependência da evolução do fenômeno não linear com a resposta espectral do sinal da equação de estado de primeira ordem do sistema a partir da técnica da transformada de Fourier.

Palavras-chave: Transformada de Fourier, Dinâmica, Análise de Vibrações, Não linearidade.

Introdução

Durante as etapas de investigação dinâmica de sistemas mecânicos envolvendo a concepção, projeto, análise e teste pressupõe aplicação de procedimentos de modelagem matemática e implementação computacional para prever os níveis de vibrações nestes sistemas. Diante disso, os trabalhos de Duvaut e Lions (1972), Jiang, Pierre e Shaw (2005), Ohayon (2006) dentre outros que tratam do estudo de vibrações em sistemas mecânicos visam considerar muitas vezes os sistemas mecânicos somente em comportamento linear, de forma a delimitar regiões de operação para os sistemas de forma que os efeitos das vibrações mecânicas não sejam suficientemente elevado a fim de produzir nestes sistemas os efeitos não lineares.

Apesar de existirem trabalhos dedicados ao estudo de vibrações em sistemas mecânicos deve-se levar em consideração que a tendência cada vez maior de utilização de estruturas

REALIZAÇÃO

mais extensas e leves e do aumento considerável da velocidade de operação das máquinas e equipamentos, agravam sobremaneira os problemas de vibração e ruído, de forma observar o surgimento de fenômenos que não obedecem a uma relação linear entre os fatores de causa e efeito, delineando a ocorrência dos fenômenos não lineares, neste caso pode-se mencionar o trabalho de Lima *et al.* (2015).

Nestas situações, os fenômenos não lineares que são, muitas vezes, correntes nestes sistemas, sendo o comportamento linear de tal sorte, uma exceção (GERGES, 2013; LIMA *et al.* 2015). Além disso, a característica potencialmente imprevisível de um sistema dinâmico não linear pode levá-lo com mais facilidade a uma falha catastrófica (CASTILLO e CRUCHAGA, 2012). Por exemplo, na indústria aeronáutica, os movimentos não lineares podem ter graves consequências sobre a vida útil de componentes estruturais como fuselagens e asas. Já no setor automobilístico, os sistemas de freio e suspensão do motor possuem inerentemente um comportamento não linear. Diante disso, uma das diretrizes desse trabalho consiste na consideração do efeito não linear no sistema mecânico de Duffing.

Nesse sentido, as não linearidades podem apresentar-se sob diversas formas em um sistema dinâmico, por exemplo elas podem ter origem geométrica, no comportamento do material, podem estar associadas à presença de esforços não lineares, ou ainda, devido às condições de contorno mecânicas e a junção entre as peças de uma estrutura. Assim, no que diz respeito às não linearidades geométricas, elas estão associadas ao movimento do sistema, podendo ser causadas por grandes deslocamentos e rotações (SAVI, 2006), podendo ser caracterizadas de natureza local ou global. Nos dois casos, o comportamento não linear pode se manifestar como resultado do deslocamento aplicado.

Por outro lado, as não linearidades locais aparecem em pontos particulares de uma estrutura e a relação entre o esforço e o deslocamento é normalmente modelada por um polinômio de ordem dois ou três. Um exemplo clássico é o oscilador de Duffing ilustrado na Fig. 1. Neste sistema de um grau de liberdade, o termo não linear está

associado a uma rigidez que assume comportamento linear para pequenos deslocamentos e não linear à medida que os deslocamentos aumentam (SAVI, 2006).

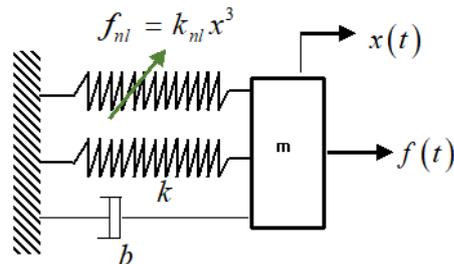


Figura 1 – Ilustração de um sistema de um grau de liberdade com a presença de força restauradora não linear (adaptado de Savi (2006)).

Georg Duffing (1861-1944) engenheiro alemão idealizador do sistema dinâmico, modelado matematicamente por uma equação diferencial ordinária não-linear de segunda ordem. Caracterizado por osciladores forçados e amortecidos em que o fenômeno não linear pode ser representado em diversas formas e, com sob diferentes origens. No caso deste trabalho especial atenção será dada à não linearidade do tipo cúbica agregada ao sistema dinâmico.

Diante disso, este trabalho visa implementar programas computacionais e realizar simulações numéricas de sistemas dinâmicos não lineares, utilizando técnicas de perturbação para o tratamento do efeito não linear do sistema e método de resolução das equações de estado via método de Newmark, tendo como foco a caracterização da evolução do nível de não linearidade incorporada ao sistema mecânico a partir da evolução (crescente/decrescente) do fator de não linearidade cúbica associada.

Material e Métodos

A base metodológica centrou-se em extensa pesquisa bibliográfica, utilizando-se de artigos científicos, especialmente nos avanços e contribuições que estes proporcionam em relação ao objeto foco de estudo deste trabalho. A partir da fase de apropriação dos conteúdos e técnicas necessárias para modelar e representar a

REALIZAÇÃO

equação de sistemas dinâmicos a metodologia deve primar pela implementação computacional em ambiente de programação Matlab®.

Para fins de obtenção dos resultados desenvolveu-se a implementação de rotinas computacionais baseando-se em técnicas de resoluções de equações diferenciais de 2 ordem tal como o Método de Runge-Kutta de quarta ordem, bem como procedimentos de análise de sinais periódicos por meio de transformada de Fourier.

Este trabalho teve seu foco na análise do sistema mecânico de Duffing ilustrado na Fig. 1 por ser um sistema dinâmico de um grau de liberdade que permite a representação da força não linear como uma perturbação do sistema conservativo (SAVI, 2006). Ele verifica a equação do movimento (1), onde k_{nl} representa a rigidez não linear, podendo ser negativa ou positiva.

Resultados e Discussão

Nesta seção, são apresentados os principais resultados das simulações numéricas realizadas a partir do modelo numérico determinístico implementado. Todos os procedimentos computacionais próprios foram implementados em ambiente de programação MATLAB® e comparados, quando necessário, com os resultados disponíveis nas literaturas especializadas para efeito de validação da modelagem determinística.

O sistema de Duffing é modelo matematicamente por meio da Eq. (1):

$$m\ddot{x}(t) + b\dot{x}(t) + kx(t) + k_{nl}x^3(t) = f(t) \quad (1)$$

sendo K_{nl} a rigidez não linear [N/m³], b o fator de amortecimento [N.m]; $x(t)$ o deslocamento [m], $f(t)$ a força de excitação harmônica externa [N]; m a massa do objeto [kg], $\dot{x}(t)$ é a velocidade [m/s] e $\ddot{x}(t)$ é aceleração [m/s²].

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis

Universidade
Estadual de Goiás

As Figs. 2 a 6 exibem algumas relações que corroboram a partir de uma mesma figura e, entre si, no sentido de apresentar o efeito não linear no sistema não linear a partir de um cenário específico do fator que influencia diretamente o fenômeno não linear no modelo. Vale ainda, dizer que as Figs. 2 a 6 (a,b) foram normalizadas $x/\max(x)$ e $\dot{x}/\max(\dot{x})$. Dessa forma, tais figuras exibem (a) Resposta temporal do deslocamento nos primeiros 100 [s] de operação; (b) Diagrama de fase Velocidade x Deslocamento; (c) *Fast Fourier Transform* - FFT do sinal do deslocamento, a partir de diferentes cenários de rigidez não linear, k_{nl} .

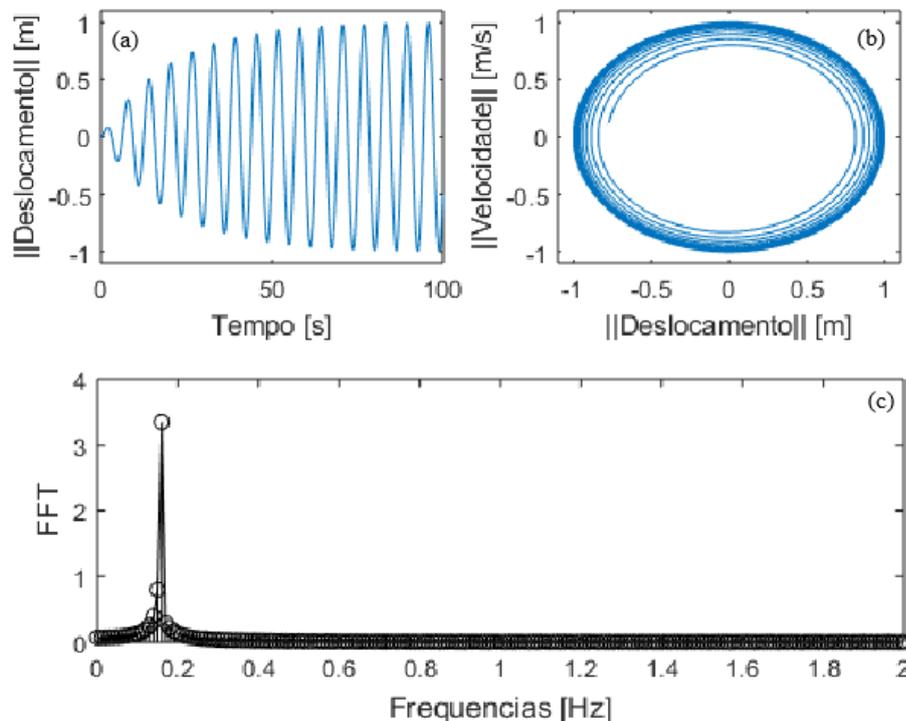


Figura 2: Cenário de rigidez não linear $k_{nl} = 0 \text{ N/m}$ (a). (a) Resposta temporal do deslocamento nos primeiros 100 [s] de operação; (b) Diagrama de fase Velocidade x Deslocamento; (c) FFT do sinal do deslocamento.

A Fig. 2 exibe o sistema os resultados numéricos em um contexto puramente linear, ou seja, considerando nulo o fator de indução da força não linear incorporada ao sistema mecânico. A Fig. (a, b) exibe o cenário de linearidade no sistema a partir de uma excitação harmônica externa. A Fig. 2 (c) exibe o sinal da FFT do sinal de

deslocamento para a consideração de linearidade simulada, observa-se neste caso a presença de um único harmônico dominante em uma mesma frequência, sugerindo-se a resposta de um sistema puramente linear.

As Figs. 3 a 6 consideram gradativamente a evolução do fator não linear incorporado ao sistema não linear. Especificamente, a Fig. 3 exibe um cenário de baixo efeito não linear, ao considerar uma rigidez não linear de 1 [N/m].

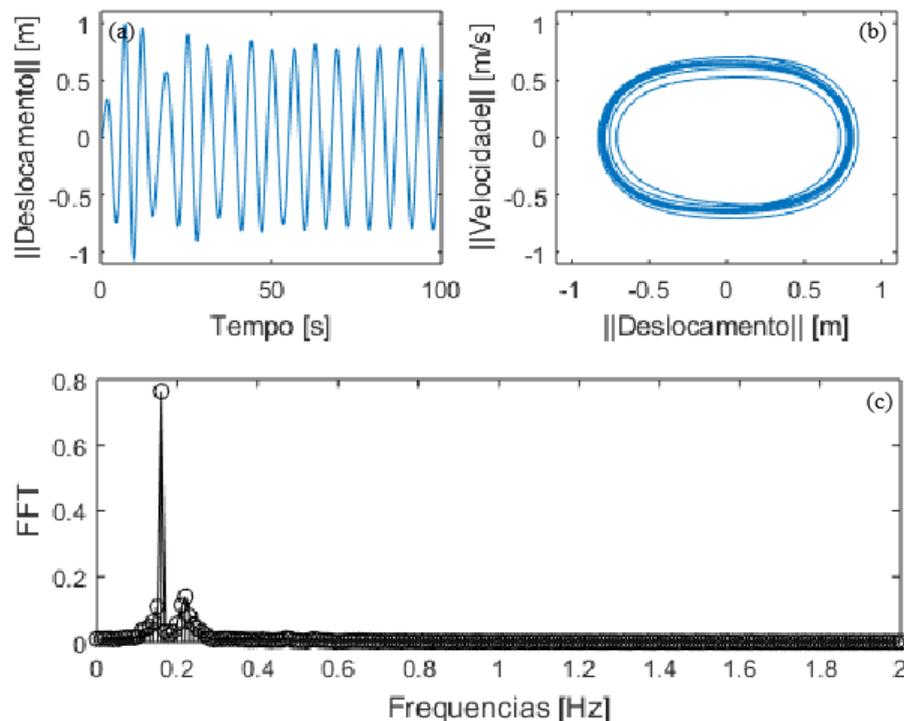


Figura 3 - Cenário de rigidez não linear $k_{nl} = 1 \text{ N/m}$ (a). (a) Resposta temporal do deslocamento nos primeiros 100 [s] de operação; (b) Diagrama de fase Velocidade x Deslocamento; (c) FFT do sinal do deslocamento.

A partir da Fig. 3 (c) é possível afirmar que apesar do baixo fator de não linearidade considerado neste cenário de simulação a metodologia de identificação, por meio da FFT do sinal de deslocamento mostrou-se eficiente quando observa-se a presença de mais de um harmônico na banda de frequência analisada.

A Fig. 4 exibe os resultados das simulações numéricas considerando acréscimo da excitação não linear, por meio, do gradativo aumento da rigidez não linear, neste caso, adotou-se $k_{nl} = 10 \text{ N/m}$.

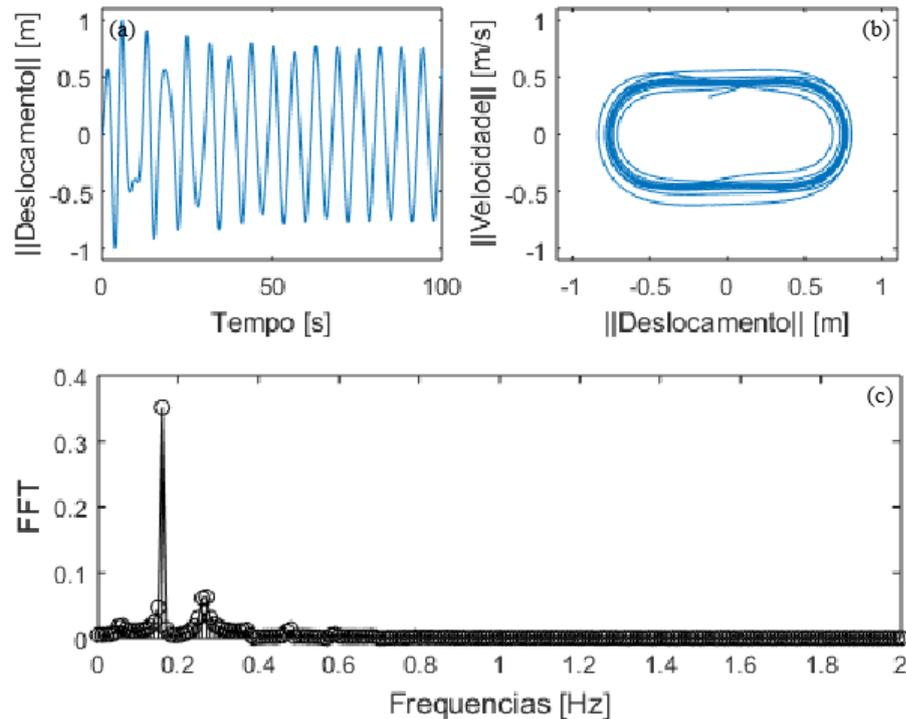


Figura 4 - Cenário de rigidez não linear $k_{nl} = 10 \text{ N/m}$ (a). (a) Resposta temporal do deslocamento nos primeiros 100 [s] de operação; (b) Diagrama de fase Velocidade x Deslocamento; (c) FFT do sinal do deslocamento.

Apesar da Fig. 4 (a,b) não permitir, claramente, a identificação do efeito não linear atuante no sistema, é possível perceber, de forma, mais preeminente na Fig 4 (c) essa influência a partir da presença de pelo menos quarto harmônicos na faixa de frequência de 0 a 0,6 Hz.

Visando observar a evolução do efeito não linear incorporado ao sistema considerou-se o aumento da excitação não linear, por meio do acréscimo da rigidez não linear. Assim, a Fig. 4 exibe os resultados das simulações numéricas considerando acréscimo da excitação não linear, por meio, do aumento da rigidez não linear, neste caso, adotou-se $k_{nl} = 100 \text{ N/m}$.

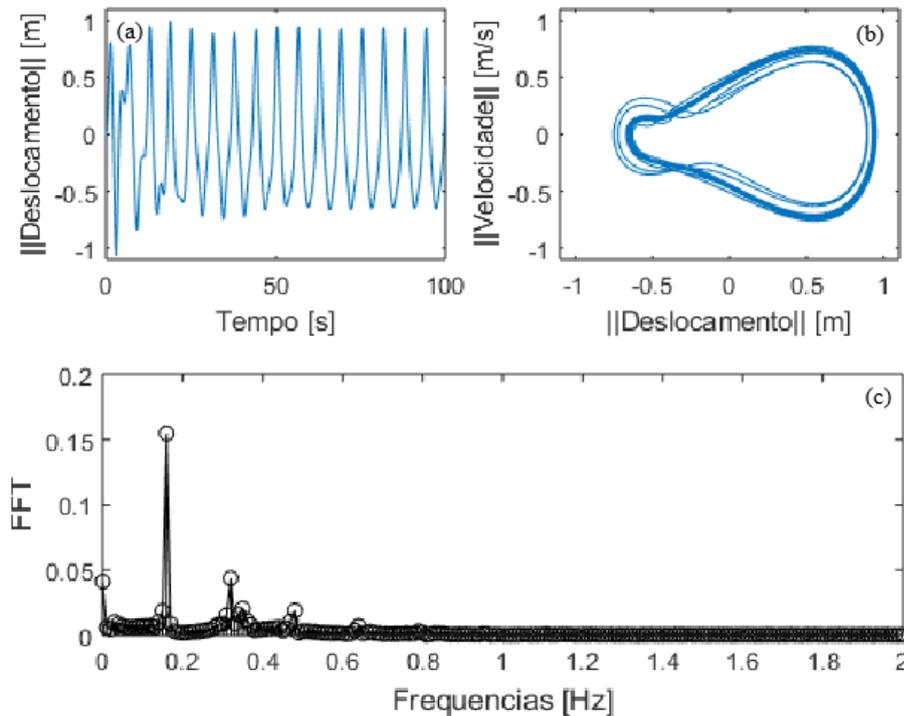


Figura 5 - Cenário de rigidez não linear $k_{nl} = 10^2 \text{ N/m}$ (a). (a) Resposta temporal do deslocamento nos primeiros 100 [s] de operação; (b) Diagrama de fase Velocidade x Deslocamento; (c) FFT do sinal do deslocamento.

A partir de cenário de não linearidade é possível observar o efeito não linear atuante no sistema a partir da Fig. 5 (b) e, de forma também evidente na Fig. 5 (c). No caso, específico da Fig 5(c) é possível observar a presença mais proeminente quando comparado à Fig. 4(c).

Finalmente, a Fig. 6 exhibe os resultados da simulação considerando uma rigidez não linear igual 10^5 [N/m] .

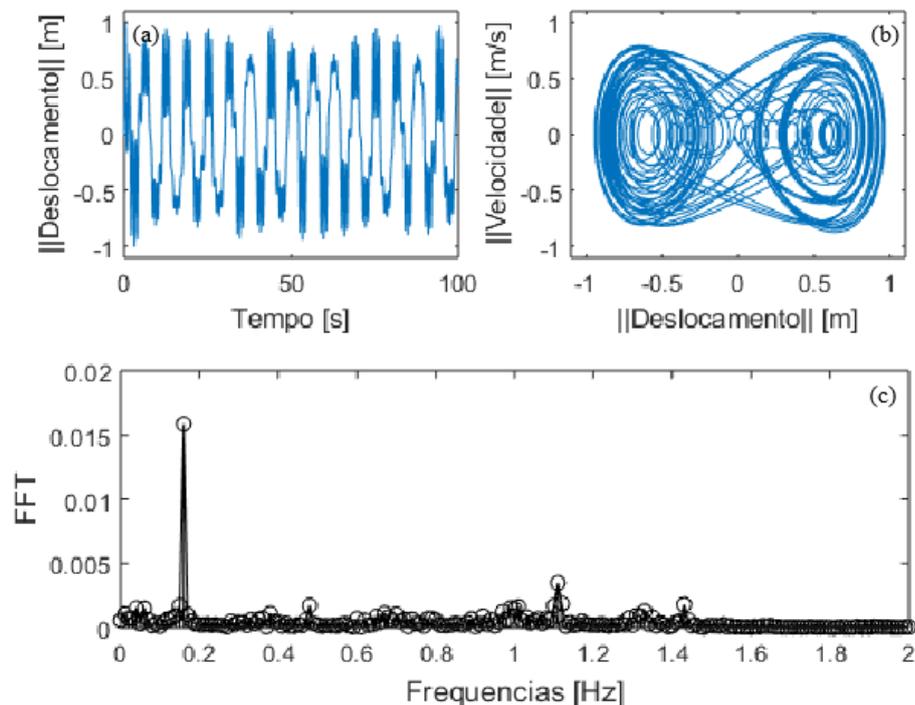


Figura 6 - Cenário de rigidez não linear $k_{nl} = 10^5 N/m$ (a). (a) Resposta temporal do deslocamento nos primeiros 100 [s] de operação; (b) Diagrama de fase Velocidade x Deslocamento; (c) FFT do sinal do deslocamento.

A partir de cenário de não linearidade é possível observar o efeito não linear atuante no sistema a partir da Fig. 6 (a,b) e, de forma também evidente na Fig. 6 (c). No caso, específico da Fig 6(c) é possível inferir que o efeito não linear incorporado ao sistema por meio da excitação não linear é notadamente forte e muito superior aos demais casos analisados, Figs. 2 a 5. Isso é notório quando se observa a presença de diversos harmônicos na faixa de frequência considerada.

Considerações Finais

A partir das simulações numéricas realizadas observa-se que o sistema dinâmico de simulado é um modelo físico muito rico para representar e incorporar diversas propriedades físicas e matemáticas, em particular, a incorporação do fenômeno não linear a partir da incorporação da excitação não linear. Por meio das simulações

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis

 Universidade
Estadual de Goiás



observa-se que à medida que o fator de não linear evolui é possível perceber que a metodologia de caracterização do efeito não linear a partir da resposta do sistema se mostra eficiente quando ilustra aumento gradativo de harmônicos na faixa de frequência de interesse.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Goiás –UEG pelo apoio financeiro, por meio da bolsa de iniciação científica e incentivo dispensados ao desenvolvimento das atividades propostas no plano de trabalho de iniciação científica.

Referências

CASTILLO, E. F.; CRUCHAGA, M. A. Experimental vibration analysis for a 3D scaled model of a three-floor steel structure. **Latin American Journal of Solids and Structures**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 5, 2012.

DE LIMA, A. F. R.; DE LIMA, A. M. G.; BORGES, R. A. SIMULAÇÃO NUMÉRICO-COMPUTACIONAL DE PLACAS FINAS EM GRANDES DESLOCAMENTOS. **Blucher Mathematical Proceedings**, 1, 2015. 886-893.

DUVAUT, G.; LIONS, J. **Les Inéquations em mécanique et en physique**. [S.I.]: [s.n.], 1972.

GERGES, Y. **Méthodes de reduction de modèles en vibroacoustique non-linéaire**. Besançon: [s.n.], 2013.

JIANG, D.; PIERRE, C.; SHAW, S. W. Nonlinear normal modes for vibratory systems under harmonic excitation. **Journal of Sound and Vibration**, v. 288, p. 791-812, 2005.

OHAYON, R. Linear vibrations of structures coupled with an internal fluid. **Eccomas School**, 3, 2006.

SAVI, M. A. **Dinâmica Não-Linear e Caos**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-pappers, 2006.

SEVERINO, A. J. **Metodologia do trabalho científico**. [S.I.]: Cortez, 2017.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



IDENTIFICAÇÃO DE NÃO LINEARIDADES EM SISTEMAS DINÂMICOS: APLICAÇÃO NO SISTEMA DE LORENZ

Joviana R. do Carmo^{1*} (IC), Marcelo H. Belonsi² (PQ)

¹jrc.fafich@gmail.com

^{1,2}Universidade Estadual de Goiás – UEG Campus Morrinhos

Resumo: O trabalho aborda a importância do comportamento não linear no sistema dinâmico de Lorenz, através de condições iniciais como velocidade, temperatura entre elementos e desvios de temperatura e parâmetros como gradiente de temperatura, fator geométrico e viscosidade e condutividade térmica, gerando sistemas caóticos lineares e não lineares. Pressupõe-se o estreitamento da técnica de resolução de equações diferenciais e a transformada de Fourier. Com o objetivo de desenvolver rotinas computacionais para a identificação da ocorrência de não linearidades em sistemas dinâmicos não lineares, utilizando o método Runge-Kutta na resolução das equações de estado. Após extensa pesquisa pode-se observar que alguns parâmetros oferecem maior influência do fenômeno não linear ao sistema dinâmico. A metodologia proposta na identificação de não linearidade no sistema dinâmico proposto se mostrou eficiente, na medida que em cenários de predominância linear do sistema a metodologia apresentou respostas determinísticas lineares e como metodologia implementação computacional em ambiente de programação Matlab[®].

Palavras-chave: Velocidade. Viscosidade. Condutividade. Gradiente. Equilíbrio. Temperatura.

Introdução

O presente trabalho aborda a identificação do fenômeno de não linearidade no sistema dinâmico de Lorenz por meio da técnica de Transformada Rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform* – FFT). Para a resolução do sistema de equações do estado utilizou-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem, tendo como metodologia implementação computacional em ambiente de programação Matlab[®].

Neste plano de trabalho foi implementado o sistema dinâmico de Lorenz ilustrado na Fig. 1, por ser um sistema dinâmico de relativa facilidade de implementação computacional e, principalmente, por ser um sistema dinâmico muito suscetível ao fenômeno de não linearidades a partir de diferentes aspectos como: condições iniciais e alterações em parâmetros.

REALIZAÇÃO

Vale salientar que este sistema produz um mapa caótico rico, qualitativamente, de informações no que se refere à não linearidades. Trata-se de um sistema não-linear, tridimensional, determinístico que exhibe comportamento caótico com estabilidade em dois diferentes pontos de singularidade.

Os pontos de singularidades mencionados são atratores, de comportamentos característicos para o qual evolui o sistema dinâmico independentemente do ponto de partida; que ocorre em um sistema simplificado de equações descrevendo o fluxo bidimensional de um fluido.

$$\begin{cases} X = \sigma(Y - X) \\ Y = \rho X - Y - XZ \\ Z = XY - \beta Z \end{cases} \quad (1)$$

sendo X proporcional à velocidade de circulação do fluido, Y a diferença de temperatura entre elementos de fluidos ascendentes e descendentes e, Z proporcional aos desvios da temperatura vertical desde o valor de equilíbrio, de forma que σ é um parâmetro associado ao Número de Prandtl, que relaciona viscosidade e condutividade térmica, β relacionado com o gradiente de temperatura, enquanto ρ é representa um fator geométrico.

A Fig. 1 apresenta a solução do sistema de Eq. (1) considerando a condição inicial $X(0)=0$, $Y(0)=1$, bem com os parâmetros $\sigma = 10$, $\beta = 8/3$ e $\rho = 28$.

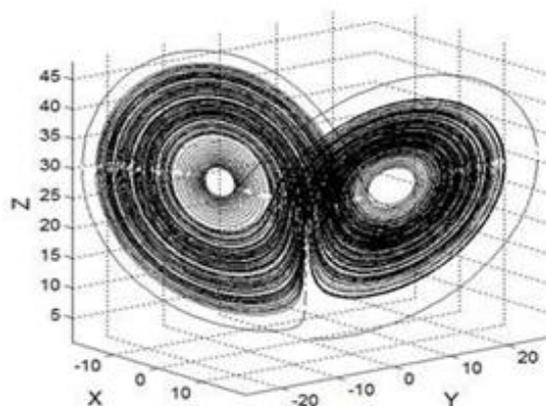


Figura 1 – Atrator de Lorenz

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis

Universidade
Estadual de Goiás



Segundo Lorenz (1993), este é um sistema dinâmico altamente suscetível ao efeito não linear ao qual se associa a imprevisibilidade e sensibilidade às condições iniciais. Além disso, este sistema possui um comportamento dinâmico muito rico, com várias possibilidades de respostas, possuindo infinitas trajetórias periódicas e não periódicas, além de uma possibilidade infinita de atratores.

Diante disso, Viana (2011) estabelece que sistema dinâmicos determinísticos não lineares determinístico tem sua previsibilidade do comportamento futuro agravado intensamente. Dessa forma, não se pode prever o comportamento futuro do sistema, pelo menos para um tempo arbitrariamente longo, a partir de condições iniciais ligeiramente próximas.

Nesse sentido, buscou-se desenvolver implementações computacionais que visem além de resolver o sistema dinâmico de Lorenz, meio de identificar a influência do fenômeno não linear incorporado ao sistema, a partir da alteração das condições de contorno quanto das constantes físicas associadas ao sistema.

Material e Métodos

A metodologia, inicialmente, perpassa por uma extensa pesquisa bibliográfica a partir, especialmente, em artigos científicos, para a apropriação dos conhecimentos já disponibilizados nas literaturas especializadas (MENDONÇA, *et al*, 2003). Por “abranger toda a bibliografia em relação ao tema de estudo, tendo como finalidade colocar o pesquisador em contato direto com tudo o que foi escrito e pesquisado” (MARCONI e LAKATOS, 2010, p. 166).

Nesse sentido, Manzo (1971, p. 32) considera a pesquisa bibliográfica um meio para definir, resolver, não somente problemas já conhecidos, como também explorar novas áreas onde os problemas não se cristalizaram suficientemente.

REALIZAÇÃO

Diante disso, pressupõe-se o estreitamento da técnica de resolução de equações diferenciais e a transformada de Fourier.

Resultados e Discussão

A Fig. 2 a 4 (a-d) exibem a resposta temporal da velocidade de um fluido no período de 1 a 5 segundos; a relação entre a diferença de temperatura entre elementos do fluido ascendentes e descendentes e suas velocidades; a FFT do sinal da velocidade do fluido; atratores de Lorenz, considerando os parâmetros $\sigma = 10$, $\beta = 8/3$ e $\rho = 28$.

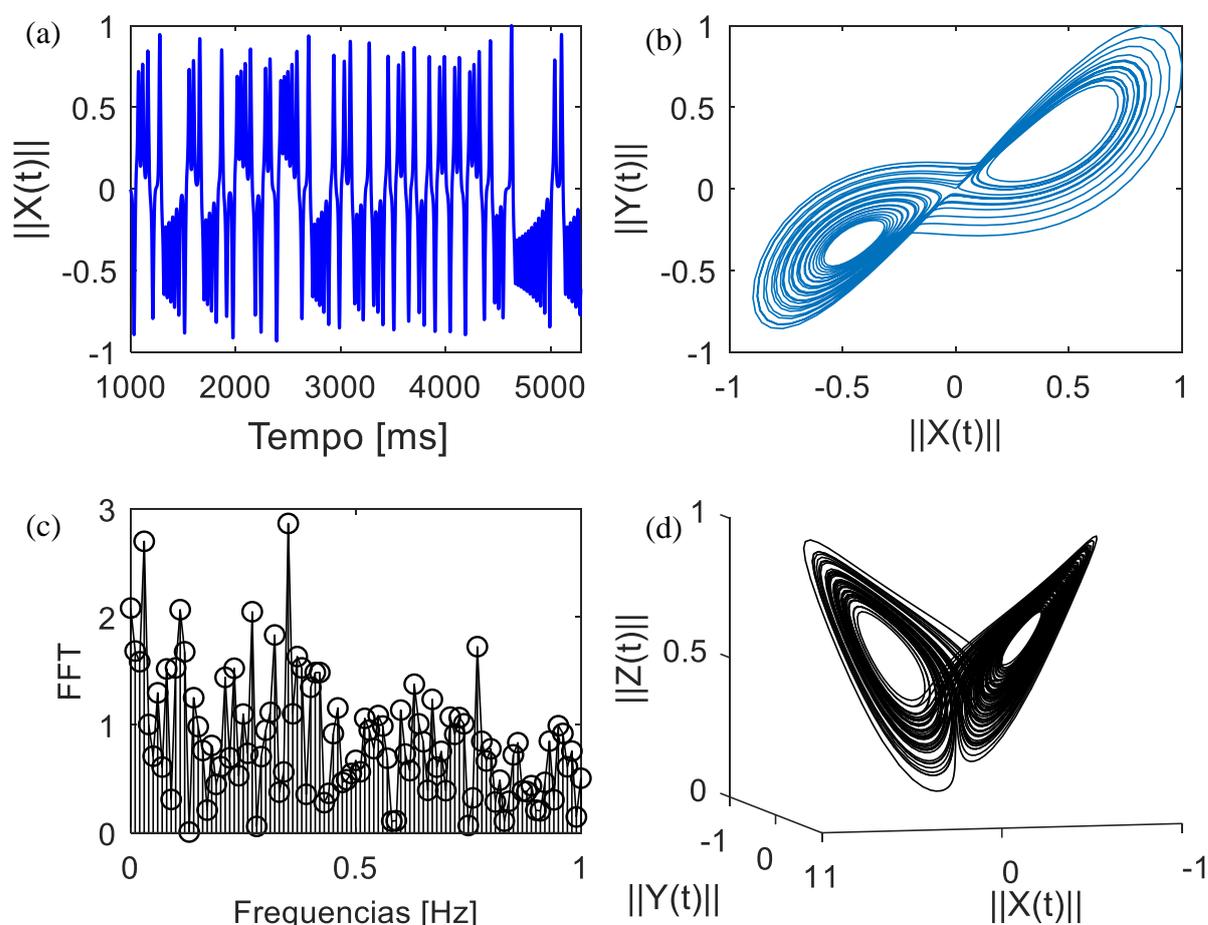


Figura 2 – (a) Relação da velocidade de circulação do Fluido com o Tempo; (b) Relação da diferença de temperatura entre elementos de fluidos ascendentes e descendentes com a velocidade de circulação do Fluido (c) FFT a partir da velocidade de escoamento do fluido e (d) Atrator de Lorenz. Condições de contorno $x(0)=0$, $y(0)=1$, $Z(0)=0$.

REALIZAÇÃO

A partir da Fig. 2(c) é possível observar a presença de diversos harmônicos sugerindo, assim, forte influência do fator de não linearidade no sistema dinâmico.

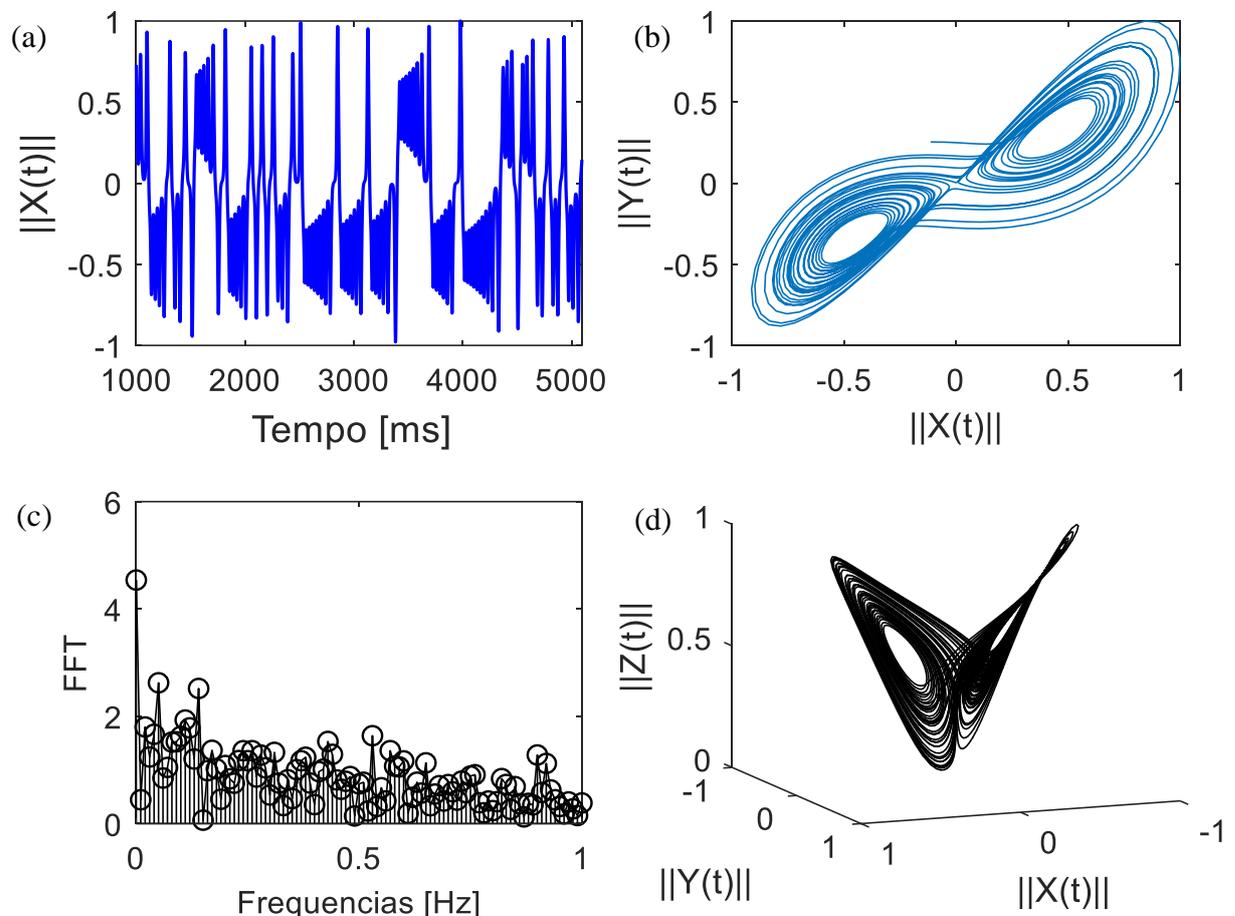


Figura 3: (a) Relação da velocidade de circulação do Fluido com o Tempo; (b) Relação da diferença de temperatura entre elementos de fluidos ascendentes e descendentes com a velocidade de circulação do Fluido (c) FFT a partir da velocidade de escoamento do fluido e (d) Atrator de Lorenz. Condições de contorno $x(0)=10$, $y(0)=1$, $Z(0)=0$.

A partir das simulações realizadas e exemplificadas nas Fig. 2(c) e 3(c) observa-se que o sistema de Lorenz possui forte ascendência do fenômeno de não linearidade independentemente das condições de contorno impostas.

Visando analisar a influência do fenômeno não linear em relação ao parâmetro, α , representando o número de Prandtl. A Fig. 4 exibe os resultados numéricos da simulação do sistema de Lorenz considerando as mesmas condições estabelecidas no caso obtido na Fig. 2, excetuando o parâmetro $\alpha=1$. Observando-se as Figs 2 e 4

observa-se repostas suntuosamente divergentes em relação à incorporação do fenômeno não linear no sistema dinâmico analisado.

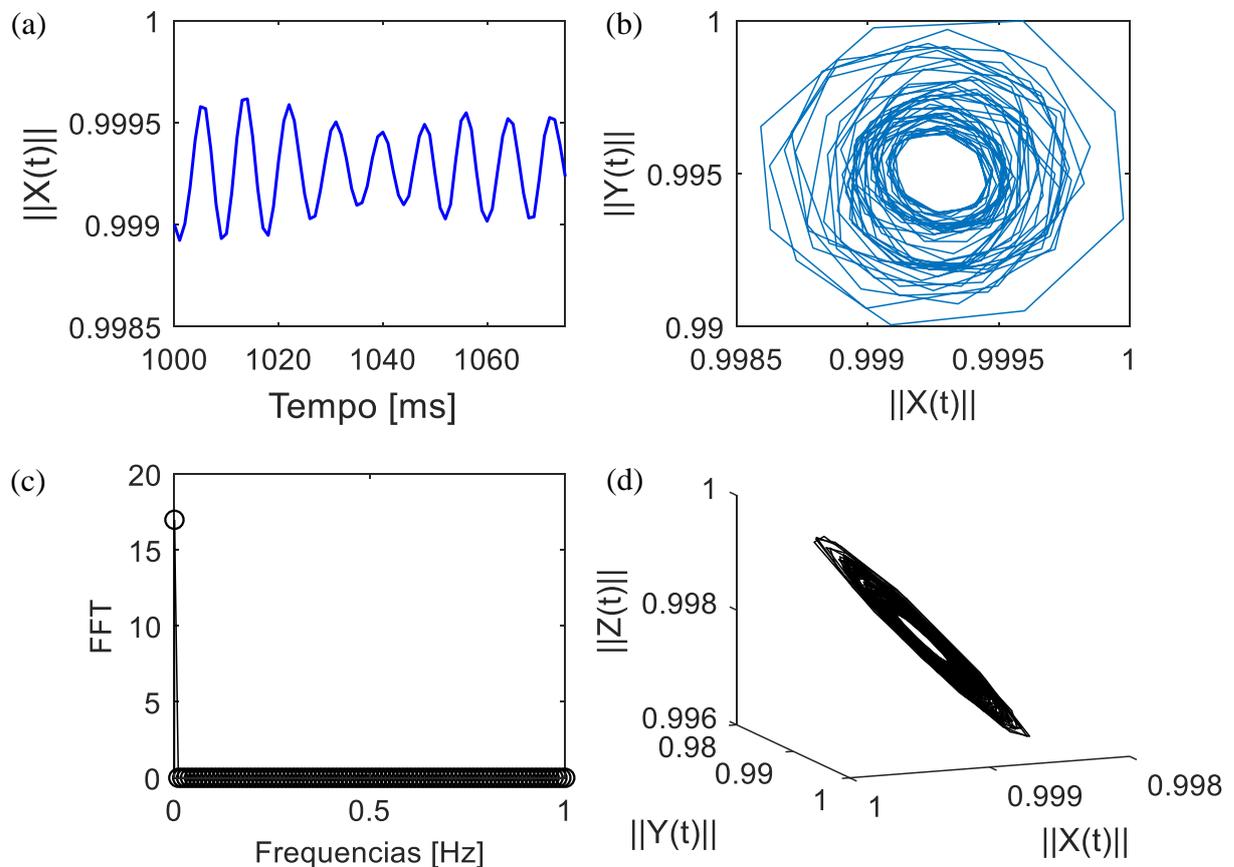


Figura 4: (a) Relação da velocidade de circulação do Fluido com o Tempo; (b) Relação da diferença de temperatura entre elementos de fluidos ascendentes e descendentes com a velocidade de circulação do Fluido (c) FFT a partir da velocidade de escoamento do fluido e (d) Atrator de Lorenz. Condições de contorno $x(0)=0$, $y(0)=1$, $Z(0)=0$ e $\alpha=1$.

As Figs. 2 e 4 (d) exibem claramente dois e um atrator, respectivamente, de forma complementar a Fig. 4(c) exibe a fraca influência do fenômeno não linear, enquanto a Fig. 2 (c) o caso oposto.

Considerando da análise do fenômeno de não considerando o parâmetro de proporcionalidade β representado no sistema de Eq. (1). As Fig. 5 e 6 exibem os resultados das simulações do sistema de Lorenz considerando as mesmas condições estabelecidas no caso obtido na Fig. 2, excetuando o parâmetro β .

Observando-se as Figs 2 e 5 e 6 observa-se de forma similar dois atratores e, a presença do fenômeno não linear em ambas as respostas simuladas. Porém, a Fig 5 (c) exibe uma influência mais branda do fenômeno de não linearidade no sistema dinâmico. O que mostra que o parâmetro β além de influenciar no efeito não linear também é responsável por apresentar diferentes cenários de não linearidade ao sistema.

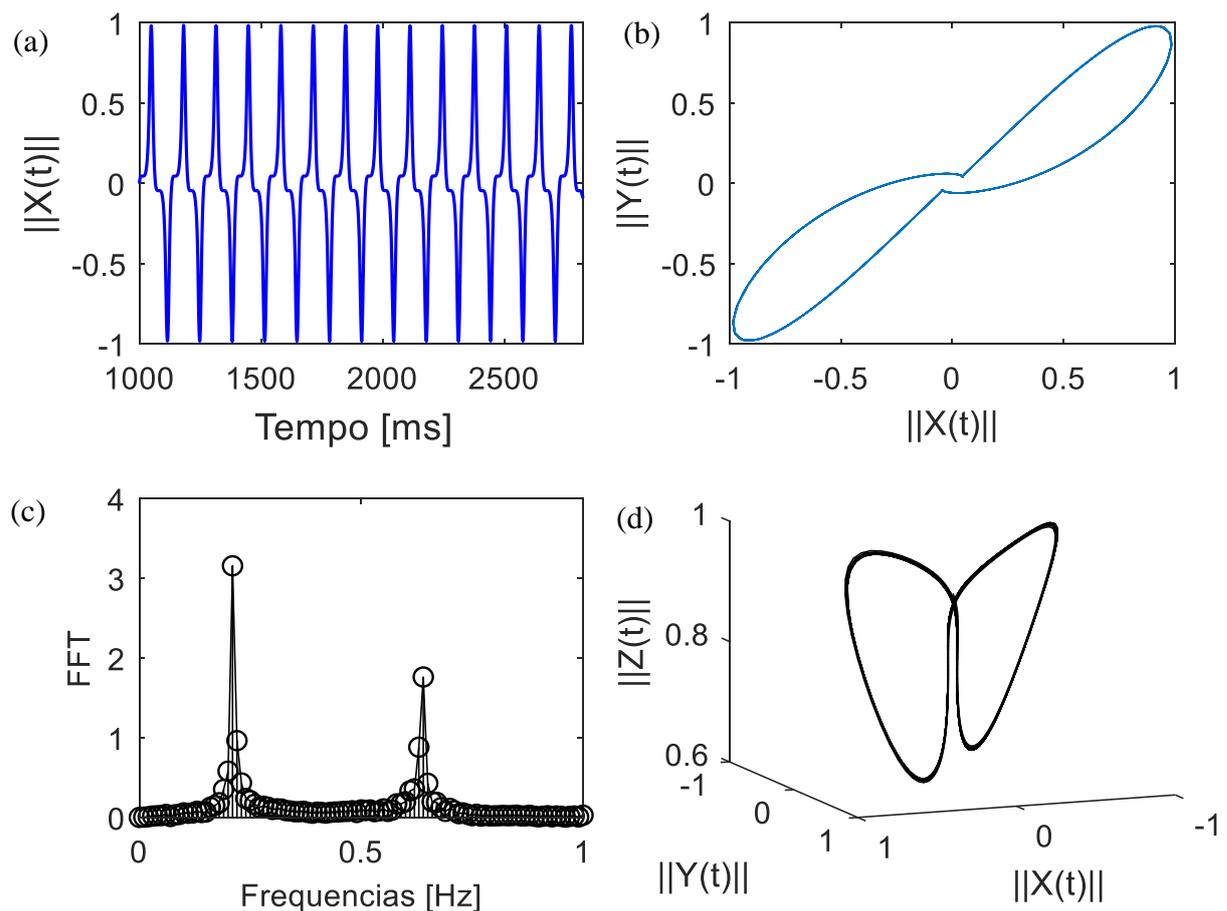


Figura 5: (a) Relação da velocidade de circulação do Fluido com o Tempo; (b) Relação da diferença de temperatura entre elementos de fluidos ascendentes e descendentes com a velocidade de circulação do Fluido (c) FFT a partir da velocidade de escoamento do fluido e (d) Atrator de Lorenz. Condições de contorno $x(0)=0$, $y(0)=1$, $Z(0)=0$ e $\beta=1/3$.

A Fig. 6 a simulação numérica do sistema considerando $\beta=18/3$, neste cenário observa-se a predominância linear da resposta do sistema dinâmico, vide Fig. 6 (c).

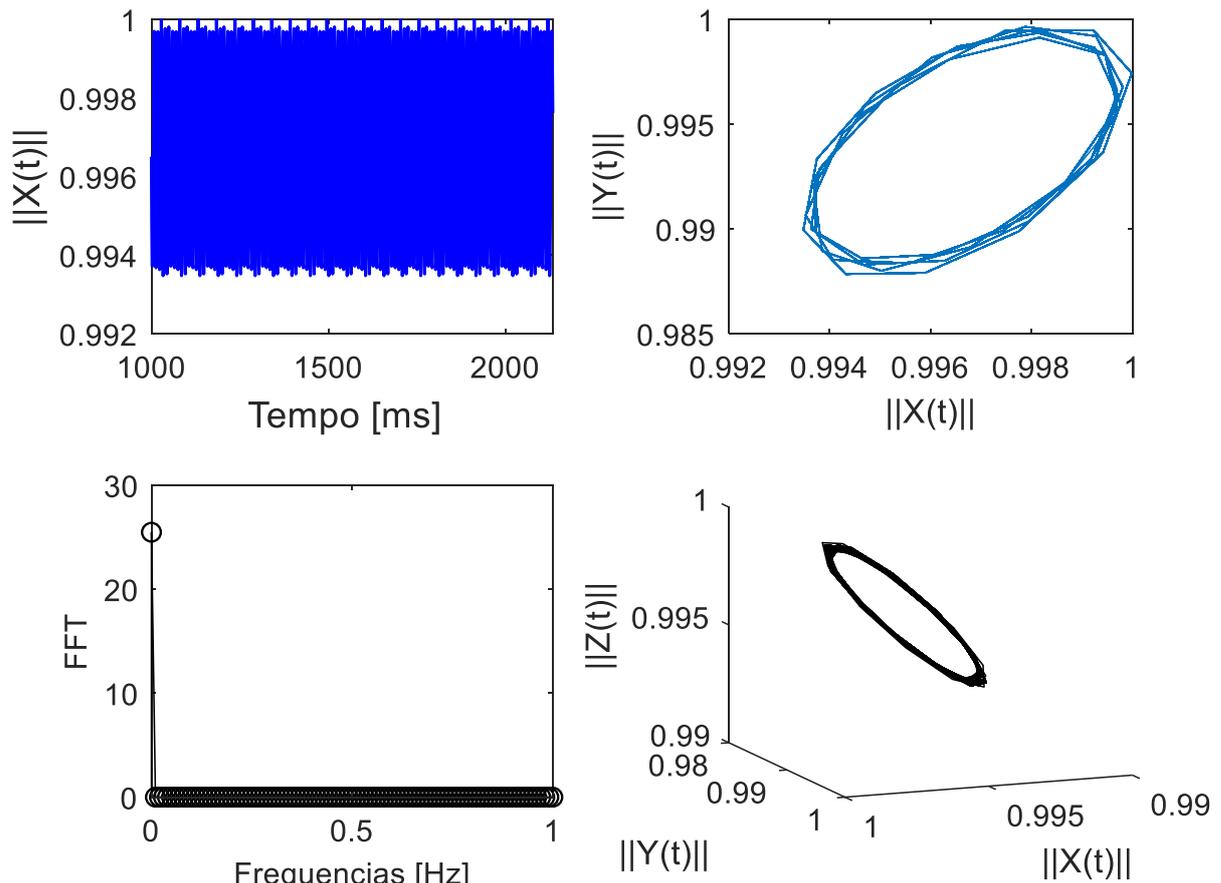


Figura 6: (a) Relação da velocidade de circulação do Fluido com o Tempo; (b) Relação da diferença de temperatura entre elementos de fluidos ascendentes e descendentes com a velocidade de circulação do Fluido (c) FFT a partir da velocidade de escoamento do fluido e (d) Atrator de Lorenz. Condições de contorno $x(0)=0$, $y(0)=1$, $Z(0)=0$ e $\beta=18/3$.

Considerações Finais

A partir das simulações numéricas realizadas observa-se que o sistema dinâmico de Lorenz é um modelo físico muito rico para representar e incorporar diversas propriedades físicas e matemáticas, em particular, a incorporação do fenômeno não linear a partir dos parâmetros α , β , ρ e/ou condições de contorno. Por meio das simulações observa-se que alguns parâmetros oferecem mais suscetibilidade influência do fenômeno não linear ao sistema dinâmico. Vale ainda, considerar que a metodologia proposta na identificação de não linearidade no sistema dinâmico proposto se mostrou eficiente, na medida que em cenários de predominância linear do sistema a metodologia apresentou respostas determinísticas lineares. Contudo,

REALIZAÇÃO



maiores estudos se mostram necessários para analisar a evolução do fenômeno não linear.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual de Goiás –UEG pelo apoio, incentivo e recursos dispensados ao desenvolvimento das atividades propostas no plano de trabalho de iniciação científica. Agradecem também ao apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- LORENZ, E. **A Essência do Caos**. 1. ed. Brasília: UnB, 1993.
- MANZO, A. J. **Manual para a preparação de monografias**. Buenos Aires: Humanitas, 1971.
- MARCONI, M. de A. LAKATOS, E. M. **Metodologia Científica**. 5ª ed. São Paulo: Atlas, 2010.
- MENDONÇA, A. F. D. E. A. **Metodologia científica: guia para elaboração e apresentação de trabalhos acadêmicos**. Goiânia: Faculdades Alves Faria: [s.n.], 2003.
- NEWMARK, N. A method of computation for structural dynamics. **Journal of Vibration Acoustics**, v. 85, p. 67-94, 1959.
- RUGGIERO, M. A. G.; LOPES, V. L. R. **Cálculo Numérico- Aspectos Teóricos e Computacionais**. 2. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1997.
- SEVERINO, A. J. **Metodologia do Trabalho Científico**. 23. ed. São Paulo: Cortez, 2007.
- VIANA, R. L. **Introdução à Dinâmica Não-Linear e Caos**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 269. 2011.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Investigação das reações de condensação entre o glicerol e os ácidos hexanoico e hexanodioico

Matias Rafael Domingues da Silva (IC)*¹, Olacir Alves Araújo (PQ)¹, Maísa Borges Costa (PQ)¹

¹Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológica Henrique Santillo (CCET) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).

O biodiesel, alternativa renovável para os combustíveis de origem fóssil que são os mais produzidos hoje em dia, está cada vez mais em foco no mercado devido ao apelo ambiental crescente nos dias atuais. O aumento no interesse para esse ramo de mercado causou um grande aumento em sua produção, o que aumentou também a geração do principal resíduo decorrente da reação de transesterificação que leva ao produto final: o glicerol. Este produto era vendido para empresas de cosméticos majoritariamente, mas esse mercado não conseguiu dar vazão à produção alavancada do material, que acabou sendo tratado como resíduo devido à queda em seu preço, acarretando ainda mais problemas ambientais. Tendo isso em vista novas pesquisas passaram a ser desenvolvidas para agregar valor ao mesmo e permitir sua destinação a novos mercados. Uma dessas pesquisas é a de utilizar o glicerol como aditivo para combustíveis a partir de reações de esterificação deste, atribuindo novas características ao glicerol, assim tornando-o funcionalizado.

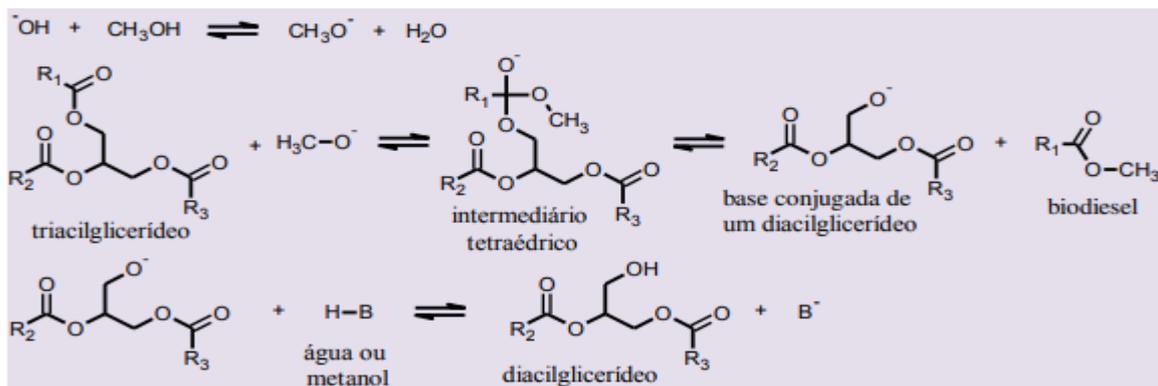
Biodiesel. Esterificação. Glicerol

Introdução

O termo “biodiesel” pode ser aplicado à combustíveis oriundos de fontes renováveis que são adequados para uso em motores de ciclo-diesel. Devido à diminuição das reservas mundiais de petróleo e os problemas ambientais provocados pela liberação dos gases provenientes de combustíveis derivados do petróleo, o biodiesel tem sido, na última década, objeto de grande interesse como combustível renovável e ambientalmente favorável. Pelo fato de ser produzido inteiramente a partir de óleos vegetais ou gordura animal, é renovável, benéfico ao meio ambiente, biodegradável, contém pouca quantidade de enxofre e não contém hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ou resíduos de óleo cru. O processo dominante de produção do biodiesel, a transesterificação, envolve a reação de um álcool alquílico (geralmente metanol) com o óleo vegetal ou gordura animal, na presença de um catalisador para produzir o éster alquílico (biodiesel) e glicerol (ou glicerina) como subproduto, conforme demonstrado na Figura 1 (ATAYA *et al*, 2007; CHONGKHONG *et al*, 2007; DeMELLO *et al*, 2007; RAMOS *et al*, 2017; TIWARI *et al*, 2007; SANTACESARIA *et al*, 2007; FARAHANI *et al*, 2015; ARDI *et al*, 2015; CONTRERAS-ANDRADE *et al*, 2015).

Figura 1: Esquema demonstrando a conversão de um triacilglicerídeo em um diacilglicerídeo e uma molécula de biodiesel. O processo é repetido por mais duas vezes gerando um glicerol e 3 moléculas

de biodiesel



(Fonte: Ramos, L. P. et al.)

Esperava-se que a produção mundial de biodiesel em 2016 superasse 140 bilhões de litros, com uma projeção de crescimento de 42% ao ano. Com esta produção, estimava-se que a quantidade de glicerol, produzida como subproduto da trans-esterificação, ultrapassasse a marca dos 15 bilhões (GARLAPATI *et al*, 2016). Com o grande aumento na produção de biodiesel e, conseqüentemente, o aumento na purificação e venda do glicerol, houve também o crescimento da oferta deste produto, o que resultou na diminuição do seu preço. Assim, pequenos produtores simplesmente descartam o glicerol como resíduo nos mananciais aquáticos, o que pode tornar-se um sério problema ambiental. O glicerol como subproduto representa aproximadamente 10% da massa total de biodiesel produzido e, portanto, pode ser utilizado para melhorar a rentabilidade do processo. Assim, a conversão do glicerol em outro produto de valor agregado é altamente desejável (VALERIO *et al*, 2013).

O Glicerol gerado na produção do biodiesel é utilizado como ingrediente na indústria de cosméticos. Entretanto, com o crescente aumento na produção de biodiesel, este setor da economia sozinho não conseguirá esgotar a oferta de glicerol. Algumas estratégias de conversão do glicerol em produtos com aplicação em outros setores da economia têm sido utilizadas. Por exemplo, a conversão microbiana do glicerol em 1,3- propanodiol, que é usado largamente como ingrediente básico na produção de poliésteres, cosméticos, alimentos, lubrificantes e medicamentos e o uso do glicerol na produção de gás hidrogênio e etanol, como fontes de energia limpa (QUISPE *et al*, 2013).

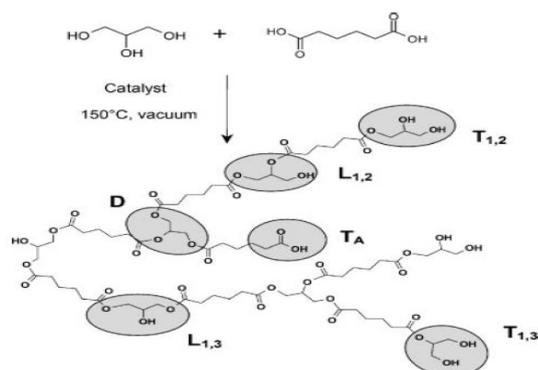
O glicerol é o tipo de monômero apropriado para processos de

formação de polímeros, pois apresenta funcionalidade igual a três para reações de policondensação, ou seja, possui três sítios (três grupos hidroxila) que podem reagir com outras moléculas, sob condições específicas, dando origem a reações de polimerização. O glicerol pode reagir com ácidos orgânicos di-carboxílicos, dando origem a poliésteres, que são, dentre os polímeros sintéticos, os mais versáteis quanto ao uso comercial podendo dar origem a fibras (tecidos), artigos plásticos e revestimentos. Dependendo da estrutura química também podem ser biodegradáveis.

Existem na literatura alguns trabalhos citando a obtenção de poliésteres a partir do glicerol e diácidos orgânicos, a maior parte envolvendo o uso de processos catalisados por enzimas. Por exemplo, a obtenção de poliésteres e copolímeros de glicerol com ácido adípico, 1,8-octanodiol e ácido succínico, usando lipase como catalisador (IGLESIAS *et al*, 1999; KULSHRESTHA *et al*, 2005; KALLINTERI *et al*, 2005). Por outro lado, os derivados de glicerol com ácidos monocarboxílicos, genericamente denominados de glicerol funcionalizado, podem ser utilizados também como possíveis aditivos de combustíveis.

Assim, o uso eficiente do glicerol está se tornando, na atualidade, um ramo de pesquisa promissor. Os derivados de glicerol, tais como ésteres de glicerol, acetil glicerol e glicerol acetal, têm um bom potencial para a aplicação como aditivos de combustível que ajudam na diminuição de emissão de partículas, de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e emissão de aldeídos não regulados. Conforme ilustrado na Figura 2, a acetilação de glicerol contém três etapas principais, envolvendo formações consecutivas de mono, di e triacetilas por meio de reações de esterificação na presença de agentes de acetilação (SUN *et al*, 2016). Quando a acetilação é conduzida usando ácido acético (ácido monocarboxílico com 2 átomos de carbono) ou anidrido acético, forma-se monoacetina, diacetina e triacetina. Entretanto, outros ácidos monocarboxílicos com cadeias carbônicas maiores podem ser usados, originando diferentes derivados do glicerol, cujas propriedades ainda devem ser exploradas.

Figura 2. Esquema mostrando a reação de esterificação do Glicerol com o ácido Adípico.



(Fonte: STUMBÉ, J. F., BRUCHMANN, B.)

Material e Métodos

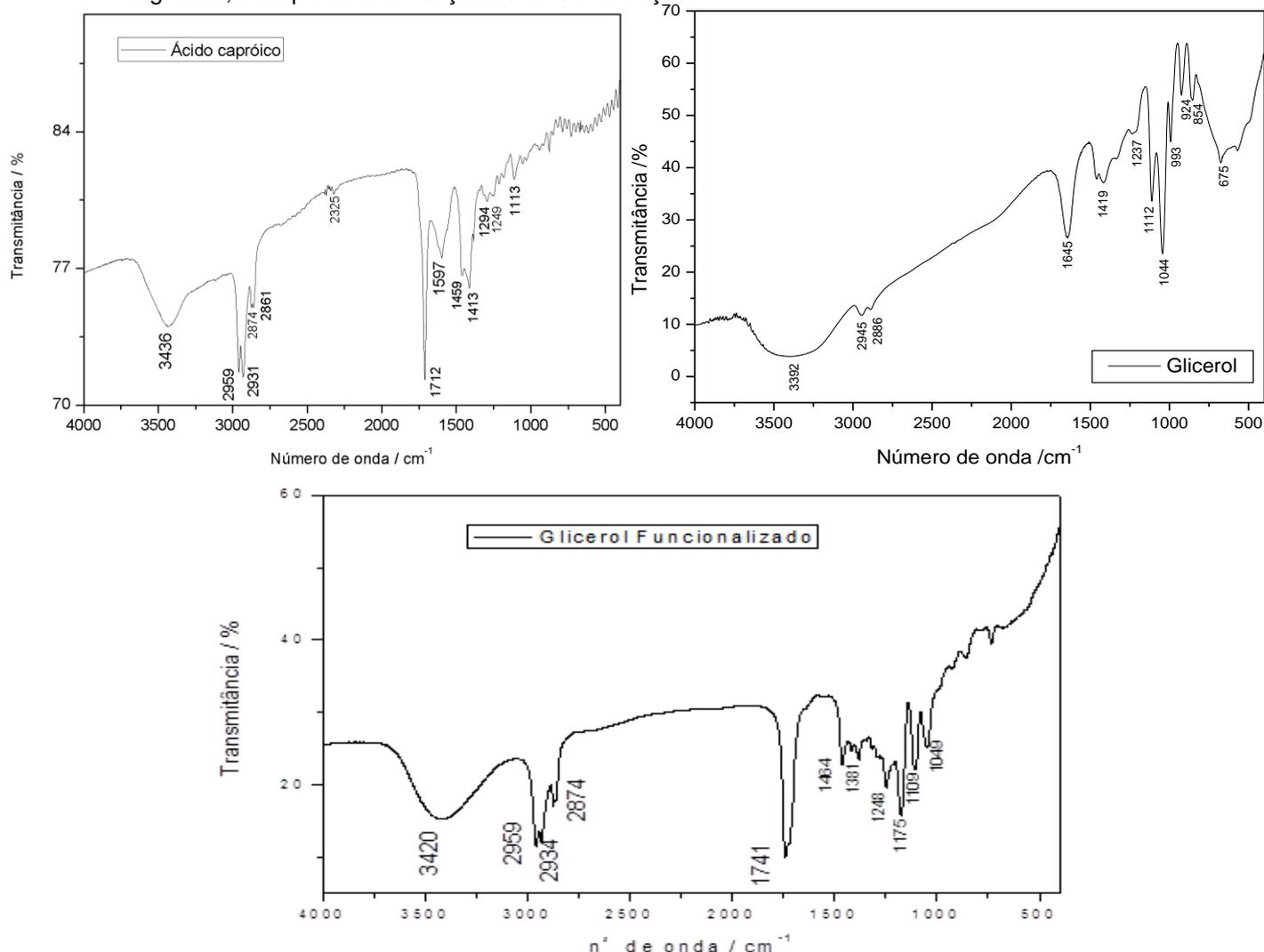
Todas as reações foram conduzidas no laboratório da UEG, campus CCET em sistema de refluxo utilizando um reator do tipo Kettle de 1,0 L, com um tubo de Dean Stark acoplado. As proporções utilizadas para conduzir os experimentos tiveram como base 25 mL de glicerol. Para a reação de funcionalização do glicerol, ou seja, a condensação entre o glicerol e o ácido hexanoico, foram adicionados ao sistema os 25 mL de glicerol, e ácido hexanoico nas proporções molares de 1:1, 1:75, 1:0,05 de glicerol:ácido. O sistema reacional foi aquecido em manta aquecedora mantendo a temperatura em até 150 °C. O aquecimento foi mantido por 5 horas, até se observar a diminuição da coleta de água. Com o produto dessas sínteses (glicerol funcionalizado) foram realizadas posteriores reações com o ácido hexanodioico. As reações de policondensação do glicerol funcionalizado com o ácido hexanoico foram realizadas subsequentemente à cada funcionalização, mantendo as condições reacionais semelhantes. O ácido hexanodioico foi adicionado ao sistema nas proporções molares de 1:1 e 1:0,75 de glicerol:ácido. O aquecimento foi mantido a 150°C por 5 horas, até se observar a diminuição da coleta de água ou a polimerização total do sistema.

Resultados e Discussão

A funcionalização do glicerol tem como finalidade promover a condensação de uma molécula de ácido caproico com uma das hidroxilas do glicerol, dessa maneira tornando aquela hidroxila inativa. Essa inativação de uma das hidroxilas permite que a reação seguinte de policondensação ocorra sem a formação de polímero reticulado (borracha), que não é de interesse da pesquisa.

A figura 3 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ácido caproico, do glicerol e do produto da reação, chamado de glicerol funcionalizado. O espectro vibracional de absorção no infravermelho do ácido caproico mostra picos de absorção bem característicos como o de 3436 cm^{-1} , atribuído ao estiramento O-H do grupo carboxílico, os picos em 2959 e 2861 cm^{-1} , foram atribuídas ao modo de estiramento C-H de carbonos secundários e primários respectivamente. O pico de absorção presente em 1707 cm^{-1} é característico de ácidos carboxílicos por ser associado ao estiramento da ligação C=O do grupo carboxílico (STUART, 2004). O glicerol é caracterizado pela banda de absorção larga em 3392 cm^{-1} , típico do estiramento da ligação O-H de álcoois. A absorção em 1635 cm^{-1} corresponde à deformação angular do grupo O—H, corroborando a presença de hidroxila de álcool. As absorções em 1112 e 1044 cm^{-1} correspondem aos estiramentos C-O de álcool secundário e primário, respectivamente (STUART, 2004). O espectro do produto da reação, denominado glicerol funcionalizado, mostra as bandas na região de 3420 cm^{-1} , indicando que ainda há a presença de hidroxilas do glicerol. O deslocamento da banda de absorção em 1712 cm^{-1} no ácido, para 1741 cm^{-1} no produto, é um indicativo de que houve a formação do grupo éster. (STUART, 2004).

Figura 3. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho dos reagentes, ácido capróico e glicerol; e do produto da reação de funcionalização.

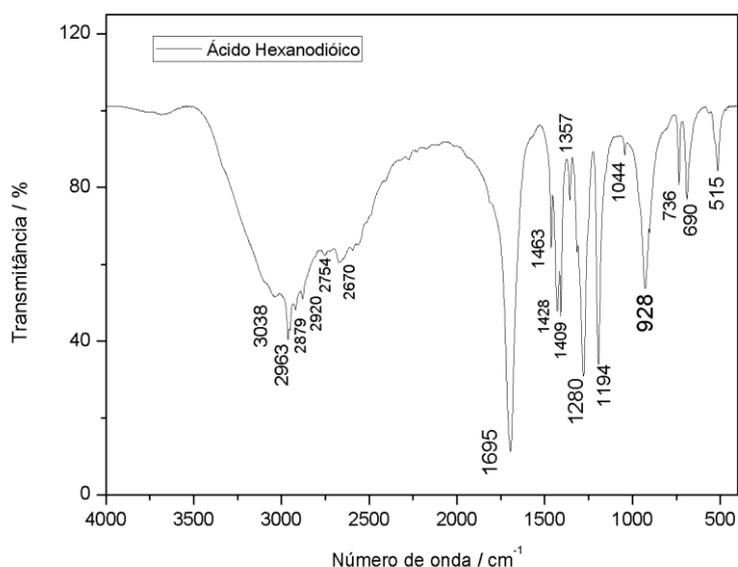


As reações que se seguiram tiveram como finalidade a reação de polimerização do glicerol para o crescimento da cadeia carbônica. STUMBÉ & BRUCHMANN, 2004, propuseram condições reacionais a fim de polimerizar o glicerol diretamente com o ácido adípico (hexanodioico), no entanto a rota sintética proposta para esse trabalho foi diferente para se evitar a formação de polímeros reticulados na ausência de condições reacionais semelhantes.

Após a funcionalização do glicerol nas proporções 1:1, 1:0,75 e 1:0,5 (glicerol/ácido hexanodioico), o ácido adípico foi adicionado nas proporções 1:1 e 1:0,75 (glicerol/ácido hexanodioico). Os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido hexanodioico é mostrado na figura 4 abaixo. O espectro vibracional de absorção no infravermelho do ácido hexanodioico mostra uma banda

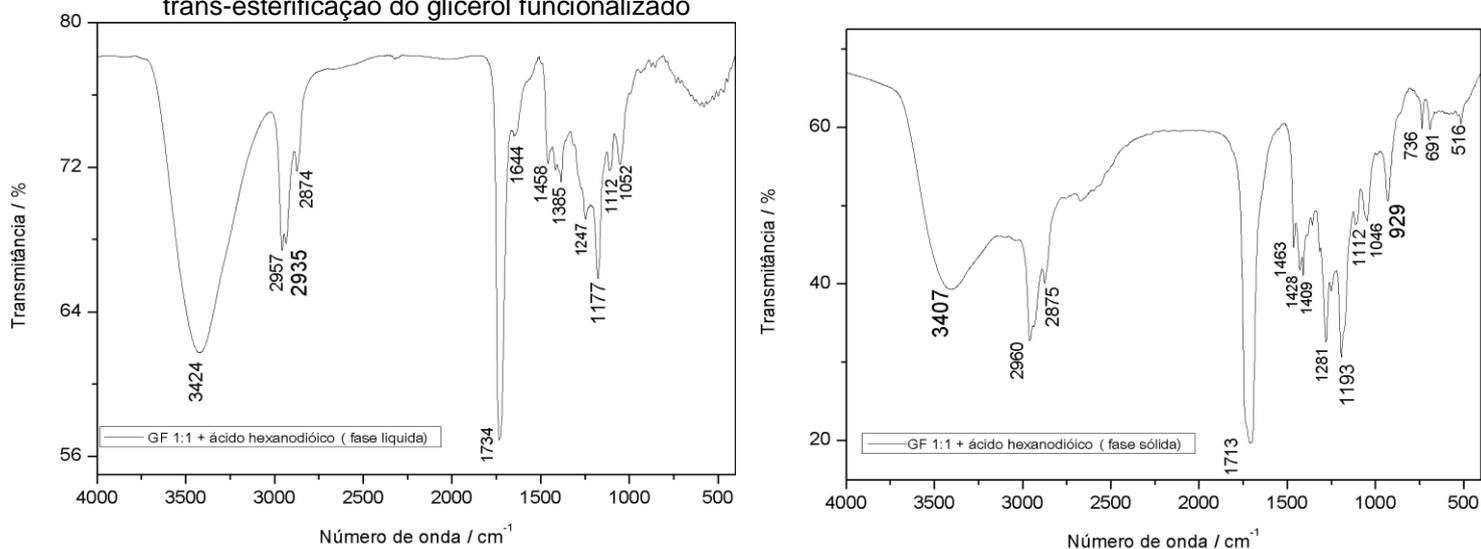
em 3038 cm^{-1} correspondente ao estiramento O—H do ácido carboxílico. A absorção em 1694 cm^{-1} deve-se ao estiramento C=O do grupo carboxílico. Essas foram as absorções utilizadas como referência para ocorrência das reações de esterificação (STUART, 2004).

Figura 4. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ácido hexanodióico



O produto da trans-esterificação na proporção de 1:1 depois de atingir temperatura ambiente apresentou duas fases, uma líquida viscosa e uma fase semi-sólida de cor bege pálida. Os espectros de absorção na região do infravermelho das duas fases estão representados na figura 5.

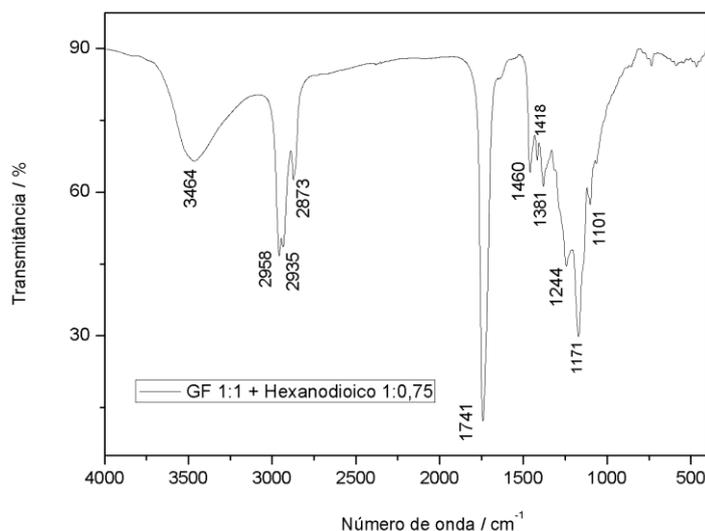
Figura 5. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do produto da reação de trans-esterificação do glicerol funcionalizado



Nota-se que a banda de absorção do estiramento da ligação O-H está presente em ambos os espectros, em 3424 e 3407 cm^{-1} respectivamente (STUART, 2004). No entanto ao compararmos a amostra da fase sólida com o espectro de absorção do ácido caproico, a larga banda presente na região de 3500-2400 cm^{-1} , assim como o pico de absorção do estiramento C=O em 1713 cm^{-1} , são indicativos da presença ainda de ácido hexanoico na amostra. Já no espectro obtido a partir da análise da fase líquida, podemos notar que a banda de absorção do O-H é mais discreta, característica da hidroxila dos álcoois, e o pico de absorção em 1734 cm^{-1} é típico do estiramento da ligação C=O de ésteres. A absorção em 1644 cm^{-1} corresponde à deformação angular do grupo O—H, corroborando a presença de hidroxila de álcool, proveniente do glicerol. Isto indica que a fase líquida pode apresentar um maior grau de esterificação do que a sólida, mas que ainda contém teor de glicerol que não reagiu.

A reação de trans-esterificação utilizando a proporção de 1:0,75 de ácido hexanodioico resultou em um líquido escuro viscoso, cujo espectro vibracional de absorção está mostrado na figura 6.

Figura 6. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do produto da reação de trans-esterificação do glicerol funcionalizado na proporção de 1:0,75



Nota-se o pico de absorção em 1741 cm^{-1} , característico do estiramento da ligação C=O de ésteres indicando que a reação de esterificação ocorreu, no entanto ainda há a presença de hidroxilas no meio reacional, indicado pela banda de absorção em 3464 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação O-H de álcoois.

Considerações Finais

Por meio dos espectros de absorção na região do infravermelho foi possível confirmar a formação de poliésteres não reticulados a partir da reação do glicerol funcionalizado com o ácido hexanoico. Durante a etapa de funcionalização, foi notado que houve a esterificação do glicerol formando o intermediário desejado. Foi possível também a realização da policondensação a partir de várias proporções molares para se determinar a melhor proporção reacional. A funcionalização do glicerol nas proporções menores do que 1:1 resultaram em poliéster reticulado durante a reação seguinte, de policondensação..

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Goiás pela concessão da bolsa PIBIT.

Referências

- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; AWANISHASHIN, N.; **Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews***, p. 1164–1173, 2015.
- ATAYA, F.; DUBÉ, M. A.; TERNAN, M.; **Acid-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Biodiesel under Single- and Two-Phase Reaction Conditions. *Energy & Fuels***, vol. 21, p. 2450-2459, 2007.
- CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C.; **Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy***, vol. 31, p. 563–568, 2007.
- CONTRERAS-ANDRADE, I.; AVELLA-MORENO, E.; SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, C. A.; SODRÉ, J. R.; **Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by H NMR. *Fuel Processing Technology***, p. 99–104, 2015.
- DeMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; NELSON, R. K.; AREY, J. S.; REDDY, C. M.; **Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. *Marine Pollution Bulletin***, vol. 54, p. 894–904, 2007.
- FARAHANI, S. K.; HALEK, F. S.; HOSSEINI, S. M.; **Physico-chemical characterization, morphology and performance of polyethersulfone based**

membrane for glycerol removal from biodiesel produced through transesterification of waste cooking oils. *Korean J. Chem. Eng.*, p. 2097-2102, 2015.

GARLAPATI, K.; SHANKAR, U.; BUDHIRAJA, A.; **Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial. *Biotechnology Reports***, p. 9–14, 2016.

IGLESIAS, L. E.; FUKUYAMA, Y.; NONAMI, H.; ERRA-BALSELLS, R.; BALDESSARI, A.; **A simple enzymatic procedure for the synthesis of a hydroxylated polyester from glycerol and adipic acid, *Biotechnology Techniques***, vol. 13, p. 923–926, 1999.

KULSHRESTHA, A. S.; GAO, W.; GROSS, R. A.; **Glycerol Copolyesters: Control of Branching and Molecular Weight Using a Lipase Catalyst. *Macromolecules***, vol. 38, p. 3193-3204, 2005.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A.; **Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews***, p. 475–493, 2013.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA. M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S.; **Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Revista Virtual de Química***, vol. 9, p. 317-369, 2017.

SANTACESARIA, E.; TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; GAETANO, D.; AGREDA, G.; **Kinetics and Mass Transfer of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in a Tubular Packed Bed Reactor: A Key Pretreatment in Biodiesel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.***, vol. 46, p. 5113-5121, 2007.

STUART, Barbara. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals Applications**. EUA: WILEY, 2004.

STUMBÉ, J. F.; BRUCHMANN, B. **Hyperbranched Polyesters Based on Adipic Acid and Glycerol. *Macromolecular Rapid Communications***, 2004.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H.; **Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process, *Biomass and Bioenergy***, vol. 31, p. 569–575, 2007.

VALERIO, O.; HORVATH, T.; POND, C.; MISRA, M.; MOHANTY, A.; **Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. *Industrial Crops and Products***, p. 141–147, 2015.