

Adriana Freitas Neves
Maria Helena de Paula
Petrus Henrique Ribeiro dos Anjos
(organizadores)
Amanda Gabrielle da Silva
(organizadora de área)

Estudos Interdisciplinares em Ciências Exatas e da Terra

Blucher

Estudos Interdisciplinares em Ciências Exatas e da Terra

© 2016 Adriana Freitas Neves, Maria Helena de Paula, Petrus Henrique Ribeiro dos Anjos,
Amanda Gabrielle da Silva (organizadores)

Editora Edgard Blücher Ltda.

Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão

Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 – São Paulo – SP – Brasil

Tel 55 11 3078-5366

contato@blucher.com.br

www.blucher.com.br

Segundo Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed.
do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*,
Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer
meios, sem autorização escrita da Editora.

Todos os direitos reservados pela Editora
Edgard Blücher Ltda.

FICHA CATALOGRÁFICA

Estudos interdisciplinares em ciências exatas e da
Terra / organizado por Adriana Freitas Neves... [et al].
– São Paulo: Blucher, 2016.

148 p. : il.

Bibliografia

ISBN 978-85-8039-163-3 (e-book)

ISBN 978-85-8039-164-0 (impresso)

Open Access

1. Ciências exatas 2. Geociências I. Neves, Adriana
Freitas

16-0426

CDD 001

Índice para catálogo sistemático:

1. Conhecimentos gerais

DIRIGENTES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

Prof. Dr. Orlando Afonso Valle do Amaral – Reitor

Prof. Dr. Manoel Rodrigues Chaves – Vice-Reitor

Prof. Dr. Luiz Mello de Almeida Neto – Pró-Reitor de Graduação

Prof. Dr. José Alexandre Felizola Diniz Filho – Pró-Reitor de Pós-Graduação

Prof.^a Dr.^a Maria Clorinda Soares Fioravanti – Pró-Reitora de Pesquisa e Inovação

Prof.^a Dr.^a Giselle Ferreira Ottoni Candido – Pró-Reitora de Extensão e Cultura

Prof. Dr. Carlito Lariucci – Pró-Reitor de Administração e Finanças

Prof. Dr. Geci José Pereira da Silva – Pró-Reitor de Desenvolvimento Institucional e Recursos Humanos

Técnico de Laboratório Elson Ferreira de Moraes – Pró-Reitor de Assuntos da Comunidade Universitária

REGIONAL CATALÃO

Prof. Dr. Thiago Jabur Bittar – Diretor

Prof. Dr. Denis Rezende de Jesus – Vice-Diretor

Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo – Coordenador de Graduação

Prof.^a Dr.^a Maria Helena de Paula – Coordenadora Geral de Pesquisa e Pós-Graduação

Prof.^a Dr.^a Renata Alessandra Evangelista – Coordenadora de Extensão e Cultura

Prof.^a Dr.^a Élide Alves da Silva – Coordenadora de Administração e Finanças

COMISSÃO CIENTÍFICA

Prof.^a Dr.^a Cláudia Tavares do Amaral

Prof.^a Dr.^a Cristiane da Silva Santos

Prof.^a Dr.^a Débora Machado Corrêa

Prof. Dr. Ed Carlo Rosa Paiva

Prof.^a Dr.^a Eliane Martins de Freitas

Prof.^a Dr.^a Fernanda Barros

Prof.^a Dr.^a Heliana Batista de Oliveira

Prof.^a Dr.^a Janaina Cassiano Silva

Prof.^a Dr.^a Luciana Borges

Prof. Dr. Lucio Aurélio Purcina

Prof. Dr. Luiz do Nascimento Carvalho

Prof. Dr. Maico Roris Severino

Prof. Me. Manoel Messias de Oliveira

Prof.^a Dr.^a Maria Rita de Cássia Santos

Prof.^a Dr.^a Neila Coelho de Sousa

Prof.^a M.^a Priscilla de Andrade Silva Ximenes

Prof. Dr. Solon Bevilacqua

Prof. Dr. Thiago Porto de Almeida Freitas

Prof. Dr. Wender Faleiro da Silva

Sobre os organizadores

Os organizadores gerais deste livro são professores da Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão (UFG-RC), atuando em áreas distintas do conhecimento. A professora Adriana Freitas Neves é doutora em Genética e Bioquímica, trabalhando principalmente com marcadores moleculares para aplicação no diagnóstico e terapêutica de doenças que acometem a saúde humana e animal. A professora Maria Helena de Paula, doutora em Linguística e Língua Portuguesa, atua na área de teoria e análise linguísticas, com ênfase em estudos na interface língua e cultura, especialmente sobre o léxico do português. O professor Petrus Henrique Ribeiro dos Anjos, doutor em Física-Matemática, atua no desenvolvimento de resultados rigorosos em Mecânica Estatística e Mecânica Quântica.

A organizadora de área deste livro, Amanda Gabrielle da Silva, é mestra em Química pela UFG-RC e doutoranda pelo Programa de Ciências Exatas e Tecnológicas pela UFG-RC, desenvolvendo projeto de pesquisa com foco no uso da biologia e biotecnologia para estudo de doenças virais.

Apresentação

Convidamos você a acessar este compilado de trabalhos atuais, que englobam os *Estudos Interdisciplinares em Ciências Exatas e da Terra*, apresentados durante o III Seminário de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (III SPPGI), na Regional Catalão da Universidade Federal de Goiás (UFG-RC), cujas publicações foram viabilizadas pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG). Os trabalhos completos apresentados se agrupam nas áreas de física, matemática e química, e vão desde as suas aplicações teóricas até as práticas.

O primeiro capítulo, “Controle sem fio por dispositivos móveis de prótese biônica de mão”, aborda a construção de um aplicativo para dispositivos móveis, que objetivou enviar sinais de controle, via Bluetooth, a uma prótese de mão de baixo custo, na qual cada um dos cinco dedos da prótese possui servomotores de movimento de flexão e extensão. Uma placa Arduino atuou como mediadora entre os comandos de dispositivo móvel e a prótese biônica de mão. No Capítulo 8, também está disponível um trabalho semelhante sobre a “Introdução ao estudo da plataforma Arduino para desenvolvimento de aplicações em integridade estrutural”, em que os autores desenvolveram comunicação via Bluetooth e conexão com um aplicativo de *smartphone* Android utilizando a plataforma Arduino.

O Capítulo 2, intitulado “Desenvolvimento de sensores ativos para identificação de gases poluentes do ar atmosférico na cidade de Catalão-GO”, demonstra a avaliação da presença de poluentes gasosos como dióxido de enxofre (SO₂) e amônia (NH₃), na cidade de Catalão-GO. Para realizar esse trabalho, os autores monitoraram a qualidade do ar mediante metodologia de amostragem ativa acoplada a um sensor químico constituído de materiais alternativos.

A “Determinação das equações do movimento de máquinas móveis do tipo Jansen” (Capítulo 3) trata de um método para a modelagem de mecanismo cinético de locomoção criado pelo físico Theo Jansen.

Diante da importância do “Estudo de materiais vegetais como adsorventes para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de

solução aquosa”, os autores do Capítulo 4 realizaram uma análise de materiais obtidos a partir de fontes naturais renováveis quanto à capacidade de remoção de determinados agrotóxicos de amostras de água, para que possam ser empregados na descontaminação de matrizes aquosas reais.

“Estudos envolvendo modificação estrutural do ácido 5-aminossalicílico (5-ASA) para síntese e caracterização de compostos de coordenação para avaliar a atividade biológica associada a doenças cólicas” foram apresentados no Capítulo 5, em que os autores propõem modificações estruturais do fármaco Mesalazina[®] (ácido 5-aminossalicílico), com o objetivo de obter um composto de coordenação que possua uma ação farmacológica superior à do princípio ativo livre frente a doenças inflamatórias intestinais, bem como possuir uma ação antibacteriana contra linhagens de cepas resistentes ao ligante etilenodiamina.

O Capítulo 6, sobre o “Formalismo hamiltoniano para a cadeia de Toda”, trouxe uma revisão sobre o modelo de Toda, em que os autores utilizaram duas formulações diferentes, Lax e Hamilton, para o modelo, visando reescrever uma função hamiltoniana alternativa.

A “Identificação estrutural e avaliação antioxidante de compostos fenólicos isolados de *Eriotheca pubescens* (Malvaceae)” foram apresentadas no Capítulo 7. Para o estudo químico do extrato etanólico do caule de *E. pubescens*, os autores isolaram, purificaram e caracterizaram os metabólitos secundários, bem como realizaram uma avaliação do potencial antioxidante dos compostos isolados.

Ao final do livro, no Capítulo 9, “Determinação de uma solução aproximada da equação de Duffing por meio de algoritmo genético”, os autores buscaram investigar uma abordagem do Algoritmo Genético (GA) para a determinação de uma solução aproximada da equação de Duffing, a fim de obter resultados significantes e abrangentes no espaço dos parâmetros, sendo maiores do que os resultados obtidos através dos métodos de perturbação.

Esperamos que a disponibilização destes trabalhos possa contribuir no avanço das pesquisas desenvolvidas em âmbito regional e nacional, bem como colaborar efetivamente no crescimento científico nas áreas das ciências exatas e da Terra. Desejamos a todos uma excelente leitura!

Os organizadores

Sumário

CAPÍTULO 1 – CONTROLE SEM FIO POR DISPOSITIVOS MÓVEIS DE PRÓTESE BIÔNICA DE MÃO	15
1 INTRODUÇÃO	16
2 ARDUINO.....	17
3 PADRÕES DE COMUNICAÇÃO	19
4 PRÓTESES DE MÃO	23
5 EXPERIMENTO.....	26
6 RESULTADOS E CONCLUSÕES	22
REFERÊNCIAS.....	27
CAPÍTULO 2 – DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ATIVOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE GASES POLUENTES DO AR ATMOSFÉRICO NA CIDADE DE CATALÃO-GO	29
1 INTRODUÇÃO	31
1.1 Poluentes derivados de enxofre	32
1.2 Poluentes derivados de nitrogênio.....	33
1.3 Amostragem.....	33
1.4 Sensores.....	34
2 OBJETIVO	35
3 METODOLOGIA	35

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS	41

CAPÍTULO 3 – DETERMINAÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MOVIMENTO DE MÁQUINAS MÓVEIS DO TIPO JANSEN.....	43
1 INTRODUÇÃO	44
2 MÁQUINAS MÓVEIS	45
2.1 Mecanismos de Theo Jansen.....	46
2.2 Modelo matemático proposto.....	47
3 RESULTADOS	54
4 CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS.....	56

CAPÍTULO 4 – ESTUDO DE MATERIAIS VEGETAIS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DOS AGROTÓXICOS TRIFLURALINA, CLORPIRIFÓS E α-ENDOSSULFAM DE SOLUÇÃO AQUOSA	57
1 INTRODUÇÃO	59
1.1 Agrotóxicos e meio ambiente.....	59
1.2 Definição e classificação dos agrotóxicos.....	59
1.3 Processo de adsorção	60
1.4 Técnicas analíticas para determinação de resíduos de agrotóxicos.....	61
2 OBJETIVO	63
3 METODOLOGIA	63
3.1 Materiais e reagentes.....	63
3.2 Preparo dos adsorventes	64
3.3 Extração em fase sólida (SPE).....	64
3.4 Ensaios de adsorção	64

3.5 Condições cromatográficas.....	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1 Extração em fase sólida (SPE).....	65
5 CONCLUSÃO.....	68
REFERÊNCIAS.....	68

CAPÍTULO 5 – ESTUDOS ENVOLVENDO MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO ÁCIDO 5-AMINOSSALICÍLICO (5-ASA) PARA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO PARA AVALIAR A ATIVIDADE BIOLÓGICA ASSOCIADA A DOENÇAS CÓLICAS	71
1 INTRODUÇÃO	73
2 OBJETIVOS.....	78
2.1 Objetivo geral.....	78
2.2 Objetivos específicos.....	78
3 METODOLOGIA	79
3.1 Síntese.....	79
3.2 Métodos de caracterização.....	80
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
5 CONCLUSÃO.....	84
REFERÊNCIAS.....	84

CAPÍTULO 6 – FORMALISMO HAMILTONIANO PARA A CADEIA DE TODA	87
1 INTRODUÇÃO	88
1.1 Redes não lineares e o problema de Fermi-Pasta-Ulam.....	89
1.2 Sistemas integráveis e os sólitons.....	89
2 METODOLOGIA	90
2.1 Cadeia de Toda.....	91

2.2	Formulação de Lax para a cadeia de Toda	91
2.3	Formulação hamiltoniana	93
3	RESULTADOS	95
4	DISCUSSÃO.....	98
5	CONCLUSÃO.....	101
	REFERÊNCIAS.....	102

CAPÍTULO 7 – IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL E AVALIAÇÃO ANTIOXIDANTE DE COMPOSTOS FENÓLICOS ISOLADOS DE *ERIOTHECA PUBESCENS* (MALVACEAE) 103

1	INTRODUÇÃO	104
2	OBJETIVOS.....	106
3	METODOLOGIA	107
3.1	Coleta do material vegetal.....	107
3.2	Preparo do extrato etanólico.....	107
3.3	Isolamento de metabólitos secundários	107
3.4	Identificação estrutural das substâncias isoladas.....	107
3.5	Ensaio antioxidante	108
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	109
4.1	Identificação estrutural do ácido p-hidroxibenzoico (I)	109
4.2	Identificação estrutural do ácido 3,4-diidroxibenzoico (II).....	111
4.3	Identificação estrutural do ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico (III) ...	113
4.4	Identificação estrutural do ácido 3-metoxi-4-hidroxibenzoico (IV)	114
4.5	Identificação estrutural do flavonoide quercetina (V).....	116
4.6	Atividade antioxidante	117
5	CONCLUSÃO.....	119
	REFERÊNCIAS.....	120

CAPÍTULO 8 – INTRODUÇÃO AO ESTUDO DA PLATAFORMA ARDUINO PARA DESENVOLVIMENTO DE APLICAÇÕES EM INTEGRIDADE ESTRUTURAL	123
1 INTRODUÇÃO	124
2 OBJETIVOS.....	127
3 MÉTODOS	127
3.1 Plataforma Arduino.....	127
3.2 Aplicativo no <i>smartphone</i>	131
4 RESULTADOS.....	133
5 DISCUSSÃO.....	134
5 CONCLUSÃO.....	135
REFERÊNCIAS.....	135

CAPÍTULO 9 – DETERMINAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO APROXIMADA DA EQUAÇÃO DE DUFFING POR MEIO DE ALGORITMO GENÉTICO.....	137
1 INTRODUÇÃO	138
2 EQUAÇÃO DE DUFFING	139
3 RUNGE-KUTTA DE 4º ORDEM	139
4 MÉTODO DA MUDANÇA DE VARIÁVEL.....	139
4.1 Mudança de variável da equação de Duffing	140
4.2 Octave	140
4.3 Aplicando o Método de Runge-Kutta de 4º ordem.....	141
4.4 Resultados gráficos do Runge-Kutta de 4º ordem	142
5 APLICANDO O ALGORITMO GENÉTICO	142
5.1 Algoritmos evolucionários	142
5.2 O que são algoritmos genéticos?	143
5.3 Esquema de um GA	143
6 APLICAÇÃO DO ALGORITMO GENÉTICO	144

7	RESULTADOS.....	145
7.1	Algoritmo organizador.....	145
8	CONCLUSÃO.....	146
	REFERÊNCIAS.....	147

CONTROLE SEM FIO POR DISPOSITIVOS MÓVEIS DE PRÓTESE BIÔNICA DE MÃO

Lísias Camargo¹

Marcelo Stoppa¹

Agradecimentos: Os autores agradecem o suporte financeiro do CNPq por meio do edital MCTI-SECIS-CNPq-84-2013, proc. 458649/2013-9.

Resumo: Este artigo apresenta etapas da construção de um aplicativo para os Sistemas Operacionais Android e, posteriormente, iOS, com o intuito de enviar sinais de controle por meio de comunicação sem fio a uma prótese de mão de baixo custo produzida em impressora 3D. O tráfego de dados de controle ocorre via Bluetooth entre dispositivo móvel e o hardware de controle da prótese. A prótese utilizada é dotada de cinco dedos, cada um deles comandados por servomotores,

¹ Unidade Acadêmica Especial de Matemática e Tecnologia, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, Brasil.

em movimento de flexão e extensão, num total de 17 graus de liberdade. Por meio do dispositivo móvel, o usuário envia dados ao controlador, composto por uma placa Arduino e um módulo Bluetooth, que os interpreta e aciona os servomotores, produzindo o movimento dos dedos na prótese.

Palavras-chave: Tecnologia assistiva. Aplicativos. Sistemas embarcados móveis. Prótese de mão.

Abstract: This article presents the application construction stages for Android and later iOS operating systems, those send signals of control via wireless communication to a low-cost hand prosthesis produced by 3D printer. The control data traffic takes place via Bluetooth between the mobile device and prosthesis control hardware. The used prosthesis is equipped with five fingers, each of which, controlled by servomotors in flexion and extension movements, a total of 17 degrees of freedom. Through the mobile device, the user sends data to the controller, composed of an Arduino Shield and Bluetooth card who plays this and triggers the servomotors, producing the movement of the fingers on the prosthesis.

Keywords: Assistive Technology. Applications. Mobile embedded systems. Hand prosthesis.

1 INTRODUÇÃO

As redes sem fio mudaram a maneira como se manipula os dados virtuais. Observa-se que o seu surgimento não é novo: essa comunicação, como aponta Tanenbaum (2003), surgiu na Inglaterra em 1901 com contribuição do físico Italiano Guglielmo Marconi, que demonstrou como funcionava um telégrafo sem fio através da transmissão de informações de um navio até o litoral no Canadá.

Segundo Kurose e Ross (2010), posterior a esse período, em 1969 iniciou-se um projeto de Ciência de Computadores no Advanced Research Projects Agency – Agência de Projetos de Pesquisa Avançada (ARPA), liderado por J. C. R. Licklider e Lawrence Roberts, que foi considerado a primeira rede de computadores. Esse projeto conectava quatro nós em rede, e sua primeira utilização foi através de um *login* remoto entre o sistema da Universidade da Califórnia em Los Angeles e o Instituto de Pesquisas de Stanford, o que mais tarde permitiu o surgimento da internet.

As contribuições de Marconi, Licklider e Roberts levaram à evolução da comunicação sem fio, possibilitando hoje que uma pessoa consiga se conectar à internet em uma grande variedade de lugares e aparelhos utilizados.

A comunicação sem fio trouxe avanços em diversas áreas do conhecimento. Dentre elas pode-se citar a Tecnologia Assistiva (TA). O termo *Assistive Technology*, traduzido no Brasil como Tecnologia Assistiva, foi criado em 1988 como importante elemento jurídico dentro da legislação norte-americana conhecida

como *Public Law* 100-407 e foi renovado em 1998 como *Assistive Technology Act* (SARTORETTO; BERSCH, 2014).

A Tecnologia Assistiva, dentre outros aspectos, assume grande importância no contexto de desenvolvimento de próteses, facilitando a vida das pessoas que possuem algum tipo de deficiência motora. A deficiência, de modo geral, é marcada pela perda de uma das funções do ser humano, seja ela física, psicológica ou sensorial (SCHIRMER et al., 2007).

De acordo com Hunold et al. (2014), a TA é a área do conhecimento que envolve desenvolvimento de serviços e produtos com o objetivo fundamental de incluir a pessoa com deficiência na sociedade. Imerso nos estudos sobre TA, o objetivo do presente trabalho é demonstrar as etapas da criação de um aplicativo que será disponibilizado nas plataformas Android e iOS para controle de uma prótese biônica de mão.

Como dispositivo de controle, é utilizada uma placa Arduino, que, devido às suas características e funcionalidades, é peça-chave na comunicação. O *hardware*, por meio de comunicação sem fio, envia sinais de controle via protocolos específicos aos servomotores da prótese. São apresentados os resultados parciais, as dificuldades encontradas durante a implementação e propostas de melhorias futuras.

2 ARDUINO

Para a realização deste trabalho, foi utilizada uma placa Arduino Uno, que atua como mediadora entre os comandos de dispositivo móvel e a prótese biônica de mão.

O Arduino é uma pequena placa microcontrolada (ATMega) e porta de conexão Universal Serial Bus (USB) que permite a ligação com um computador. Além disso, possui diversos outros terminais que permitem a conexão com dispositivos externos, como motores, relés, sensores luminosos, LEDs e alto-falantes, dentre outros (MONK, 2013). Essa placa foi proposta em 2005 no Interaction Design Institute, na cidade de Ivrea, na Itália, pelo professor Banzi e pelo pesquisador Cuartielles para que seus alunos pudessem utilizá-la em projetos. O intuito era desenvolver um microcontrolador com custo reduzido e uma plataforma utilizada facilmente por qualquer pessoa (EVANS; NOBLE; HOCHENBAUM, 2013).

De acordo com Bastos, Borges e D' Abreu (2010), o *software* do Arduino é baseado no *Processing*, sendo utilizada uma linguagem semelhante à linguagem de programação C, mas desenvolvida no Massachusetts Institute of Technology – Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT).

Para McRoberts (2011), a maior vantagem do Arduino sobre outras plataformas de desenvolvimento de microcontroladores é a facilidade de sua utiliza-

ção, sobre a qual o autor ressalta que pessoas que não são da área técnica podem, rapidamente, aprender o básico e criar seus próprios projetos em um intervalo de tempo relativamente curto. Além disso, o software de programação é multiplataforma, o que significa que pode ser executado em Windows, Linux ou iOS.

Outro fato interessante do Arduino é que ele é um projeto gratuito. Margolis (2011) enfatiza que o *software* é *open source*, o que facilita a sua disseminação, uma vez que qualquer pessoa pode alterar sua estrutura e até mesmo sua programação. Uma grande vantagem está no custo de aquisição da placa, que é relativamente baixo, além do fato de existir uma comunidade ativa online de apoio acessível em todo o mundo através dos fóruns de discussão.

Assim, desenvolvedores e técnicos podem solucionar problemas de forma mais rápida e criar soluções acompanhando a realidade de projetos atuais. A Figura 1 exibe a placa Arduino Uno utilizada no controle da prótese biônica de mão.



Figura 1. Arduino Uno. Fonte: Margolis (2011).

Por outro lado, o Arduino apresenta algumas limitações. Como exemplo, em relação à programação, Lima e Villaça (2012) criticam que um programa escrito em seu Ambiente de Desenvolvimento – Integrated Development Environment (IDE) – consome mais memória que um programa escrito puramente em linguagem C através de outro ambiente.

Outro fator diz respeito à facilidade para pirataria de *hardware* com a produção de placas paralelas no mercado, uma vez que é um projeto *open source*, como explica Simões (2015). Isso significa que a placa pode ser adaptada, porém, é necessário utilizar a licença General Public License (GPL) de empresas licenciadas.

Banzi (2013) ressalta que, para apoiar o projeto Arduino, os clientes devem estar cientes de que placas paralelas não contribuem em termos financeiros ou em documentação de *software*, e ressalta ainda que os fabricantes oficiais atuais são SmartProjects, na Itália, Sparkfun, nos EUA, e DogHunter, em Taiwan/China. Para ele, esses são os únicos fabricantes que têm permissão para usar o logotipo do Arduino em suas placas.

3 PADRÕES DE COMUNICAÇÃO

Quando surgiram as redes de computadores, não havia uma padronização para o compartilhamento de dados. Torres (2001) destaca que pelo fato de no início não ser possível realizar a comunicação entre redes de fabricantes distintos, a International Standards Organization (ISO) desenvolveu um modelo para facilitar a conexão de sistemas de computadores.

A solução proposta pela ISO foi nomeada como Open Systems Interconnection (OSI), e seu intuito principal era que os fabricantes pudessem criar protocolos a partir desse modelo. O modelo OSI foi proposto em sete camadas com o objetivo de padronizar o envio e recebimento de informações, conforme ilustra a Figura 2.

7	Aplicação
6	Apresentação
5	Sessão
4	Transporte
3	Rede
2	Link de dados
1	Física

Figura 2. O modelo OSI proposto pela ISO. Fonte: Torres (2001).

Entre as comunicações que surgiram com o desenvolvimento e a padronização das redes de computadores propostas pela ISO, destacam-se as sem fio: Bluetooth, ZigBee e infravermelho – *Infra Red* (IR). Santos et al. (2012) descreveram o Bluetooth como sendo um protocolo de comunicação sem fio projetado para baixo consumo de energia e baixo alcance, com o propósito de eliminar as conexões físicas entre dispositivos de diferentes fabricantes. Em relação à tecnologia ZigBee, Brito, Oliveira e Caetano (2009) apontam que esta foi desenvolvida pela ZigBee Alliance e objetiva um conceito de transmissão de dados para redes de sensores sem fio de curta distância. Já o infravermelho, de acordo com Lucas (2015), é um tipo de radiação eletromagnética, como ondas de rádio, radiação ultravioleta, raios X e micro-ondas. Esse tipo de comunicação é muito encontrado em televisores, controles remotos e equipamentos eletrônicos.

Santos et al. (2012) realizaram uma pesquisa com os tipos de comunicação citados anteriormente, onde propuseram o desenvolvimento de um protótipo de veículo teleoperado por aplicativo móvel. A partir daí, os autores puderam comparar as tecnologias sem fio Bluetooth, ZigBee e infravermelho e apontaram algumas vantagens do ZigBee em relação às outras duas, como a

quantidade de dispositivos em rede, o alcance em metros e o monitoramento e controle de dados transmitidos. No entanto, os autores puderam concluir que a comunicação Bluetooth apresenta maior amplitude de aplicação, devido ao grande número de aparelhos no mercado que oferecem suporte a essa tecnologia, ressaltando que há uma carência de dispositivos móveis com interface para ZigBee e IR.

Além disso, o IR tem a desvantagem de perda de dados diante de obstáculos físicos. Os dados da pesquisa de Santos et al. (2012) são exibidos na Tabela 1. Brito et al. (2009) também destacaram que o Bluetooth possui taxa de transferência, capacidade de armazenamento e consumo de energia mais altos, já que visam aplicações em dispositivos pessoais com tamanhos maiores do que os utilizados pelas redes ZigBee.

Tabela 1. Comparativo entre as tecnologias sem fio ZigBee, Bluetooth e infravermelho

	ZigBee	Bluetooth	IR
Dispositivos em rede	~65.000	7	0
Transmissão de dados (kbps)	250	1000	10
Alcance (m)	100	10 – 100	5
Características de aplicação	Monitoramento e controle	Transmissão de dados sem fio	Transmissão de dados sem fio
Consumo (dias)	100 – 1000	1 – 7	100 – 1000

Fonte: adaptada de Santos et al. (2012).

Diante do exposto, optou-se pela utilização da tecnologia Bluetooth para controle da prótese biônica de mão, que se aponta como a melhor opção até o presente momento quando se trata da comunicação sem fio entre aplicações móveis e interface física.

Pode-se descrever a arquitetura da tecnologia Bluetooth, conforme afirma Priess et al. (2003); a banda base da arquitetura é a camada física do Bluetooth, que é responsável, entre outras funções, pela criação das *piconets* e dos enlaces. Os autores descrevem que uma rede composta de várias *piconets* representa uma *scatternet*, em que a *piconet* se refere a um conjunto de até oito integrantes ativos, e estes compartilham a mesma região de frequência. Um dos dispositivos assume o papel de mestre e os outros se comportam como escravos (Figura 3).

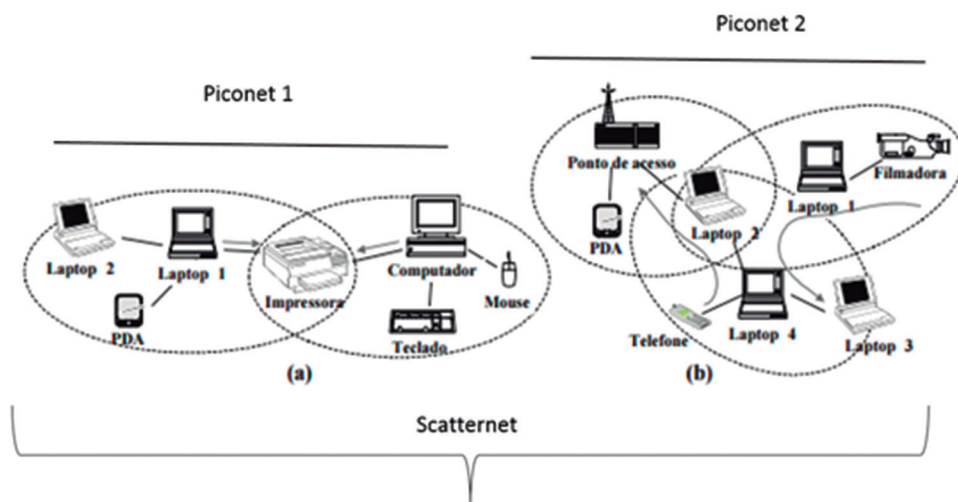


Figura 3. Exemplos de cenários de *scatternets*. Fonte: adaptada de Priess et al. (2003).

4 PRÓTESES DE MÃO

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de implementar próteses biônicas, e seu uso não é novo. Desde a antiguidade, de acordo com Hunold et al. (2014), elas vêm sendo utilizadas na tentativa de dar aos indivíduos que não têm um ou mais membros uma melhor aparência e ajudar em algumas tarefas do dia a dia. Os egípcios foram os pioneiros no uso de tecnologia de próteses, sendo que os membros protéticos eram feitos de fibras, e tinham uma função mais psicológica do que estética.

Norton (2007) afirma que a primeira prótese foi descoberta em uma múmia egípcia: uma prótese do dedo do pé, datada por volta de 300 a.C. Aponta também que, em 1858, foi descoberta uma perna artificial de bronze e ferro em Cápua, na Itália, a qual possuía um núcleo de madeira, aparentemente para um amputado abaixo do joelho.

Ainda de acordo com Norton (2007), foi no período da Renascença que as próteses evoluíram. Esse período marcou o início de novas perspectivas de arte, filosofia, ciência e medicina. As próteses eram geralmente feitas de ferro, aço, cobre e madeira, mas ainda assim tinham função mais estética do que funcional.

O que se percebe é que o uso de próteses continuará evoluindo, pois de acordo com Dellon e Matsuoka (2007), na década de 1950, apenas 4,9% da população atingia a idade de 65 anos. Em 2007, quase 20% tinha mais de 65 anos, e esse cenário está previsto para ser superior a 35% em 2050. Assim, a assistência por dispositivos robóticos para suprir as necessidades dessas pessoas tende a ser

maior nos próximos anos. Com essa demanda, projetistas de robótica buscam adequar a realidade dos indivíduos com necessidades especiais.

Weir (2004) aponta que, com o tempo, as próteses passaram por mudanças, mas o desafio é criar meios que possibilitem que as mesmas estejam acessíveis e disponíveis a uma grande quantidade de pessoas. Mesmo com essa preocupação e com o surgimento dessa grande demanda, nota-se que, comercialmente, existe disponibilização de próteses funcionais, mas com alto custo.

Como exemplo, na Escócia foi desenvolvida, pela companhia Touch Bionics, uma prótese biônica de mão chamada I-Limb[®]. Essa prótese possui, em sua estrutura, motores que permitem a mão dobrar as articulações de cada dedo, e também voltar a posição normal depois de um tempo de inatividade (Figura 4).



Figura 4. Prótese I-Limb. Fonte: www.touchbionics.com.

A empresa disponibiliza também um aplicativo móvel denominado Biosim[®] para controle de sinais via celular iPhone[®]. Contudo, o que se observa é o alto custo para aquisição da prótese, dificultando a obtenção desta pela maioria da população. Segundo Webster (2013), da CNN, incluindo a instalação e treinamento, a prótese I-Limb[®] custa hoje em torno de US\$ 100.000.

Outra prótese disponibilizada comercialmente é a Michelangelo[®], que é uma prótese biônica desenvolvida pela empresa Otto Bock no Canadá. Segundo Amorim e Garrido (2010), ela é consequência de mais de dez anos de pesquisa e é controlada por meio de dois eletrodos de contato cutâneo colocados nos músculos tensor e extensor que, quando contraídos, enviam um potencial de ação em um milionésimo de segundo à placa processadora. Internamente, a mão é construída de aço e duralumínio de alta resistência que substituem a estrutura endoesquelética dos ossos e das articulações humanas. Externamente, é recoberta por macios elastômeros de silicone, assim como outros plásticos de alta tecnologia que plasmam os músculos e os tendões.

Por outro lado, Hunold et al. (2014) descrevem que mesmo as próteses mais caras não conseguem reproduzir todos os movimentos necessários para a realização de algumas tarefas do dia a dia, como, por exemplo, abrir e fechar uma torneira. Para os autores, esses fatos limitam a autonomia e a independência da pessoa com amputação.

Assim, é necessário repensar novas formas de criação voltadas à realidade do amputado. Para Weir (2004), a questão analisada pelos projetistas de robótica é como interligar uma prótese à pessoa e como esse braço pode ser controlado. Para ele, os braços artificiais precisam ser o mais leves possível, ou então eles podem simplesmente ser deixados de lado pelo usuário.

5 EXPERIMENTO

Com o intuito de viabilizar o acesso a próteses biônicas de mão, este trabalho aponta resultados de pesquisas que envolvem a criação de próteses de baixo custo. Primeiramente, foi construída uma prótese de mão em uma impressora modelo Cubex, da 3D Systems (Figura 5), utilizando material polímero PLA. A movimentação dos dedos é realizada por meio de um par de cabos (um para flexão e outro para extensão) acionados por cinco servomotores de alto torque (12,5kg/cm) tipo MG946R da TowardPro. Esses servos recebem sinais de controle de um aplicativo móvel via Bluetooth. Cada um deles é responsável pelos movimentos de um dedo específico.

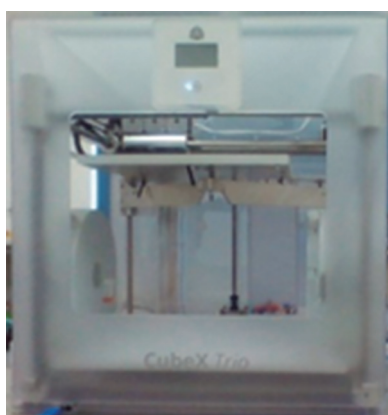


Figura 5. Impressora 3D Cubex.

Foi desenvolvido um aplicativo para o dispositivo móvel para gerenciar os sinais de controle enviados à prótese. Para a construção desse aplicativo foi necessário utilizar uma plataforma Software Development Kit (SDK), denominada Eclipse, específica para desenvolvimento de aplicativos Android.

Lecheta (2013) descreve que o Android é uma nova plataforma de desenvolvimento para aplicativos móveis, baseada em um sistema operacional Linux, com diversas aplicações já instaladas, e, ainda, um ambiente de desenvolvimento bastante poderoso, ousado e flexível. A linguagem Java é utilizada na implementação do aplicativo em sistema Android, por possuir recursos disponíveis em multiplataformas, atendendo eficientemente a dispositivos móveis.

O componente de *hardware* usado para possibilitar a comunicação sem fios é um módulo Bluetooth HC-06 (Figura 6), conectado à placa Arduino para mediar a comunicação entre o dispositivo móvel e a prótese de mão.



Figura 6. Módulo Bluetooth HC-06 utilizado.

A linguagem de programação Java possibilita o desenvolvimento de recursos acessíveis por módulo Bluetooth, utilizados para permitir o envio de sinais para a placa HC-06, por meio das seguintes bibliotecas: *BluetoothAdapter*, *BluetoothDevice* e *BluetoothSocket*.

Santos et al. (2012) explicam que o *BluetoothAdapter* representa, em linguagem de programação, o dispositivo físico no qual a aplicação está rodando, e o *BluetoothDevice* representa o dispositivo com o qual a aplicação deseja enviar sinais. Já o *BluetoothSocket* permite abrir uma conexão com dispositivos, possibilitando o início da comunicação para o envio de sinais.

Após a implementação em Java, foi acoplado ao Arduino um circuito eletrônico simplificado, composto por um diodo emissor de luz – Light Emitting Diode (LED) – e um resistor. Isso foi utilizado para testar a abertura da comunicação com a placa via Bluetooth por interface de dispositivo móvel. Na sequência, o próximo passo foi implementar um protótipo de tela em Java com dois botões que enviassem como sinal os caracteres ‘A’ ou ‘B’ (Figura 7).

Os botões implementados permitiam acender e apagar um LED. Como consequência da verificação de conexão de abertura da porta de comunicação, foi possível acoplar e controlar, simultaneamente, um servomotor teste de 5,5 V e adicionar uma barra de progresso para envio de rotação ao motor.



Figura 7. Interface do aplicativo de controle de prótese utilizado no experimento.

No caso do servomotor, o botão no aplicativo enviava os sinais de modo análogo ao caso dos primeiros botões, com a diferença de que, nesse caso específico, foram ajustados os ângulos de giro do servo por meio dos sinais enviados. Os passos de comunicação estão exibidos no fluxograma da Figura 8.

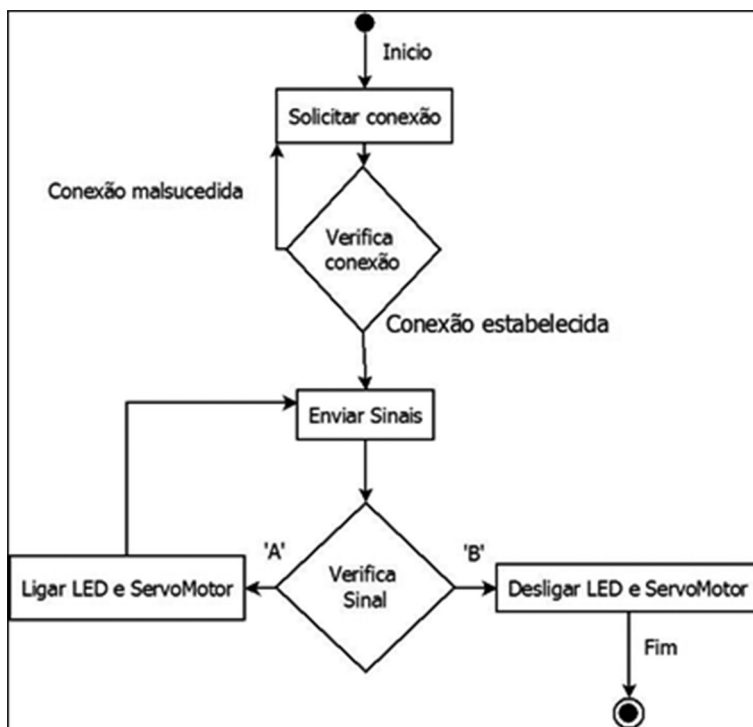


Figura 8. Passos da comunicação.

A Figura 9 exhibe a prótese utilizada e todo aparato de controle sem fio para os movimentos dos dedos, conforme descrito anteriormente.

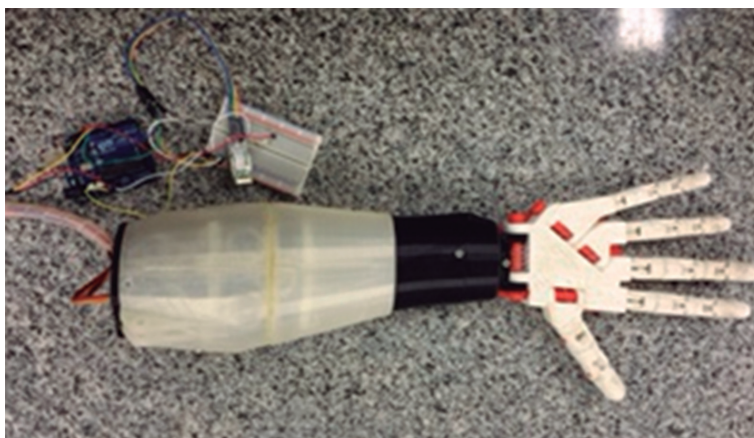


Figura 9. Prótese e demais componentes utilizados no experimento.

6 RESULTADOS E CONCLUSÕES

A conexão via Bluetooth, Arduino e dispositivo móvel apresentou resultado satisfatório no que diz respeito à comunicação entre interface física móvel e placa Arduino.

Com a utilização dos recursos *BluetoothAdapter*, *BluetoothDevice* e *BluetoothSocket*, foi possível capturar o endereço físico da placa Bluetooth HC-06, e assim utilizar esse endereço para a interface do aplicativo, o que permitiu o envio de sinais para a prótese.

Uma dificuldade encontrada durante a pesquisa foi a realização de carregamento e compilação do código do *software processing* para a placa Arduino. Ao usar os pinos 0 e 1 no Arduino para conexão dos terminais RX e TX da placa HC-06, o código não era compilado. Para resolver esse problema, foram definidas as portas 10 e 11 do Arduino para conexão com a placa Bluetooth. Assim foi possível liberar o carregamento do código.

Os testes realizados sugerem que o modelo desenvolvido apresenta características suficientes para a comunicação dos sistemas embarcados em dispositivos móveis para o controle de próteses Biônicas de mão. O próximo passo da pesquisa é implementar os mesmos recursos na linguagem Swift que permita ao usuário o controle de movimento por envio de sinais através de comandos de voz.

De acordo com a Apple (2015), o Swift é uma nova linguagem de programação intuitiva, desenvolvida pela empresa para a criação de aplicativos para dispositivos com iOS e MacOS.

Novas implementações serão propostas com o objetivo de desenvolver barras de progresso na interface do aplicativo móvel para controle de dedos da prótese, possibilitando a implementação de uma aplicação para as plataformas Android e iOS, de modo a controlar de maneira eficaz os movimentos da prótese de mão.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, M.; GARRIDO, L. **Mão biônica permite movimentos similares aos humanos**. ADS. Disponível em: <http://professionals.ottobock.com.br/cps/rde/xbcr/ob_br_pt/081204_Michelangelo.pdf> Acesso em: 16 jul. 2015.
- APPLE. **Swift**. Uma linguagem aberta e poderosa, para todo mundo criar apps incríveis. Disponível em: <www.apple.com/br/swift>. Acesso em: 2 mai. 2015.
- BANZI, M. **Send in the clones**. 2013. Disponível em: <<https://blog.arduino.cc/2013/07/10/send-in-the-clones/>>. Acesso em: 4 set. 2015.
- BASTOS, B. L.; BORGES, M.; D'ABREU, J. **Scratch, Arduino e o construcionismo: ferramentas para a educação**. In: I STED – Seminário de Tecnologia Educacional de Araucária “Desafios e possibilidades para tecnologia educacional”. Araucária, 2010. Anais.
- BRITO, V. A; OLIVEIRA, S. G.; CAETANO, J. L. **Uma análise da implementação ZigBee pela tecnologia Sun SPOT**. In: XXIX Congresso Da Sociedade Brasileira De Computação. Bento Gonçalves, 2009. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Computação, 2009. v. 1.
- DELLON, B.; MATSUOKA, Y. **Prosthetics, exoskeletons, and rehabilitation**. *IEEE Robotics & Automation Magazine*, v. 14, n. 1, p. 30-34, 2007.
- EVANS, M.; NOBLE, J.; HOCHENBAUM, J. **Arduino em ação**. São Paulo: Novatec, 2013.
- HUNOLD, M. et al. **Protótipo de prótese de mão robótica de Lego controlada por sistema Android para bi-amputado**. XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica – CBEB, 2014.
- KUROSE, J. F.; ROSS, K. W. **Redes de computadores e a internet: uma abordagem top-down**. 5. ed. Tradução de Opportunity Translations, revisão técnica de Wagner Zucchi. São Paulo: Addison Wesley, 2010.
- LECHETA, R. R. **Google Android: aprenda a criar aplicações para dispositivos móveis com o Android SDK**. 3. ed. São Paulo: Novatec, 2013.
- LIMA, C. B.; VILLAÇA, M. A. M. **Avr e Arduino**. 2. ed. Florianópolis: Editora dos Autores, 2012.
- LUCAS, J. **What Is a Infrared**. *LiveScience*. 2015. Disponível em: <<http://www.livescience.com/50260-infrared-radiation.html>>. Acesso em: 16 maio 2015.
- MARGOLIS, M. **Arduino Cook-book**. 2. ed. Sebastopol: O’ Reilly Media, 2011.
- McROBERTS, M. **Arduino básico**. Tradução de Rafael Zanolli. São Paulo: Novatec, 2011.

MONK, S. **Programação com Arduino: começando com Sketches**. Tradução de Anatólio Laschuk. Porto Alegre: Bookman, 2013.

NORTON, K. M. A Brief History of Prosthetics. **InMotion**, vol. 17, nov./dez. 2007. Disponível em: <http://www.amputee-coalition.org/inmotion/nov_dec_07/history_prosthetics.html>. Acesso em: 7 jul. 2015.

PRIESS, W. et al. **Um mecanismo de escalonamento parametrizável para Scatternets Bluetooth**. XXI Simpósio Brasileiro de Redes de Computadores, 2003.

SANTOS, D. et al. **Controle de sistemas embarcados por sistema operacional móvel Android via Bluetooth**. VII Conepi – Congresso Norte e Nordeste de Pesquisa e Inovação. Palmas, 2012.

SARTORETTO, L.; BERSCH, R. O que é Tecnologia Assistiva. **Assistiva Tecnologia e Educação**, 2014. Disponível em <<http://www.assistiva.com.br/tassistiva.html>>. Acesso em: 15 maio 2015.

SCHIRMER, C. et al. **Formação continuada a distância de professores para o atendimento educacional especializado**. SEESP/SEED/MEC, 2007. Disponível em: <http://portal.mec.gov.br/seesp/arquivos/pdf/ae_df.pdf>. Acesso em: 30 abr. 2015.

SIMÕES, L. **Arduino Original**. Quando a pirataria começa? Quais os limites da OpenSource? Disponível em: <http://luizsimoes.com.br/pages/Artigos/Arduino_3.html>. Acesso em: 4 set. 2015.

TANENBAUM, A. S. **Redes de computadores**. Tradução de Vandenberg D. de Souza. 4. ed. Amsterdam: Campus, 2003.

TORRES, G. **Redes de computadores**. 2. ed. Rio de Janeiro: Novaterra, 2001.

WEBSTER, G. **The bionic hand with the human touch**. 2003. Disponível em: <<http://edition.cnn.com/2013/02/01/tech/bionichand-ilimb-prosthetic/>>. Acesso em: 8 maio 2015.

WEIR, R. Design of artificial arms and hands for prosthetic applications. In: **Standard Handbook of Biomedical Engineering and Design**. Nova York: McGraw-Hill, 2004.

2

CAPÍTULO

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ATIVOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE GASES POLUENTES DO AR ATMOSFÉRICO NA CIDADE DE CATALÃO-GO

Nara Line da Silva Sousa¹

Francielle Campos Lima¹

Rafaela Souza Santos¹

Mariana de Fátima Serafim²

Stephane Cristina Naves de Matos²

Ivana Cristina Goulart Bueno²

Leonardo Santos Andrade¹

Lincoln Lucílio Romualdo¹

1 Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, Brasil.

2 Colégio Estadual Anice Cecílio Pedreiro, Catalão, Brasil.

Agradecimentos: Universidade Federal de Goiás/Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química (UFG-RC), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Programa Petrobrás – Meninas e Jovens Fazendo Ciências Exatas, Engenharia e Computação.

Resumo: A poluição é um grande problema ambiental que preocupa autoridades há algum tempo. As principais fontes de poluentes na atmosfera são a queima de combustíveis, emissões industriais, agricultura etc. Diante disso, *vê-se necessário o monitoramento do ar na cidade de Catalão-GO*, com o objetivo de avaliar a presença de poluentes gasosos, como dióxido de enxofre (SO_2) e amônia (NH_3), partindo de uma metodologia de amostragem alternativa. A presença de SO_2 no ar é evidenciada pela mudança de cor da matriz em virtude de um processo de oxirredução. A presença de NH_3 é identificada utilizando-se o princípio de troca de um ligante lábil (aquoso) em compostos de coordenação, fazendo com que a matriz contendo o complexo mude de coloração. Para análise das matrizes contendo SO_2 , utilizou-se a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva, obtendo a composição elementar das amostras, enquanto que, para NH_3 , utilizou-se a *técnica de espectroscopia na região do ultravioleta visível*, pelo deslocamento batocrômico das bandas de absorção do complexo. A obtenção do sensor alternativo para compostos de enxofre foi alcançada. Em relação ao sensor de gás amônia, ao contrário, nada pode ser afirmado, pois não ocorreu a identificação do gás nas matrizes amostradas.

Palavras-chave: Qualidade do ar. Poluentes gasosos. Sensores. Amostradores ativos.

Abstract: Pollution is a major environmental problem that worries authorities for some time. The major sources of pollutants in the atmosphere are the burning of fuels, industrial emissions, agriculture, etc. Thus it is seen necessary air monitoring in the city of Catalão-GO, in order to assess the presence of gaseous pollutants such as sulfur dioxide (SO_2) and ammonia (NH_3), starting from an alternative sampling methodology. The presence of SO_2 in air is shown by color change of the matrix due to a redox process. The presence of NH_3 is identified using the principle of a labile exchange ligand (aqueous) in coordination compounds, causing the switch matrix containing the complex staining. For the analysis of matrices containing SO_2 it was used the technique of X-ray fluorescence spectrometry by dispersive energy obtaining the elemental composition of the samples, while for NH_3 it was used spectroscopy in the visible ultraviolet region, by the bathochromic shift of the bands absorption. The alternate sensor for obtaining sulfur compounds was achieved. Contrary to this, nothing can be stated with respect to ammonia gas sensor, since the identification has not occurred in the gas sampled matrices.

Keywords: Air quality. Gaseous pollutants. Sensors. Active samplers.

1 INTRODUÇÃO

As elevadas e crescentes taxas de urbanização, observadas principalmente nas duas últimas décadas, contribuíram de forma assustadora para o aumento da degradação dos recursos naturais, afetando de maneira negativa a qualidade de vida da população. A ausência ou carência de planejamento provocou sérios problemas ambientais, como a poluição do ar e das águas, as enchentes, erosões e deslizamentos, que trazem consequências ao dia a dia da população (BELLO, 1998).

Sendo assim, programas de monitoramento e controle da poluição do ar têm surgido em todo o mundo. A Organização Mundial da Saúde (OMS), em seu Guia da Qualidade do Ar (WHO, 2005), determina padrões de qualidade do ar para material particulado, ozônio, dióxido de nitrogênio e dióxido de enxofre, bem como descreve os possíveis agravos à saúde causados por tais poluentes. Esse guia é utilizado por países do mundo todo na elaboração de suas legislações.

No Brasil, o órgão que regulamenta os padrões de qualidade do ar é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), pela Resolução 03/1990, que dispõe sobre padrões primários e secundários de concentrações de alguns poluentes do ar.

Conforme a Resolução CONAMA nº 3, de 28/06/1990, considera-se

poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tomem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e a flora ou prejudicial a segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade. (CONAMA, 1990, p. 15.937)

Os padrões de qualidade do ar descritos nessa resolução são mostrados na Tabela 1, a seguir.

Esses poluentes têm ganhado atenção principalmente por seus potenciais riscos à saúde humana. Uma das evidências perceptíveis mais comuns da poluição atmosférica é a ocorrência do mau odor (BUNDY, 1992).

As principais fontes antropogênicas de lançamento desses poluentes na atmosfera são a queima de combustíveis, o uso de solventes, a combustão em fontes móveis e estacionárias, emissões fugitivas e descargas em processos industriais, refino de óleo, aterro de resíduos, agricultura, entre outros (SOUSA, 2002).

Tabela 1. Padrões nacionais de qualidade do ar

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas ⁽¹⁾	240	150
	MGA ⁽²⁾	80	60
Dióxido de enxofre (SO ₂)	24 horas	365	100
	MAA	80	40
Monóxido de carbono (CO)	1 hora ⁽¹⁾	40000	40000
		35 ppm	35 ppm
	8 horas	10.000 (9 ppm)	10.000 (9 ppm)
Ozônio (O ₃)	1 hora ⁽¹⁾	160	160
Fumaça	24 horas ⁽¹⁾	150	100
	MAA ⁽³⁾	60	40
Partículas inaláveis (MP ₁₀)	24 horas ⁽¹⁾	150	150
	MAA ⁽³⁾	50	50
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	1 hora ⁽¹⁾	320	190
	MAA ⁽³⁾	100	100

⁽¹⁾ Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

⁽²⁾ Média geométrica anual.

⁽³⁾ Média aritmética anual.

Fonte: CONAMA (1990).

1.1 Poluentes derivados de enxofre

Existem diversos compostos de enxofre, em estados de oxidação que variam de -2 a +6, compondo a atmosfera. Os principais compostos voláteis na forma reduzida do enxofre são: dióxido de enxofre (SO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S), sulfeto de carbonila (COS), dissulfeto de carbono (CS₂) e sulfeto de metila (CH₃SH), dentre outros conhecidos por compostos reduzidos de enxofre (CRE). Nas últimas décadas, a demanda referente à determinação de compostos de enxofre no ambiente tem sido crescente devido à preocupação com a qualidade ambiental (PITTS; PITTS JR, 2000).

Um dos principais poluentes atmosféricos derivados de enxofre é o dióxido de enxofre (SO_2), que pode ser introduzido no ambiente em grandes quantidades e por diferentes fontes, dentre as quais se destacam a queima de combustíveis fósseis, fontes industriais como fundição de minérios não ferrosos, além de outros processos, tais como produção de ácido sulfúrico e de papel (CULLIS; HIRSCHLER, 1980).

Logo, o dióxido de enxofre é um gás irritante, fortemente hidrofílico, muito solúvel na mucosa nasal e no trato respiratório superior. Os principais efeitos sobre a saúde, associados com a exposição a altas concentrações deste gás, incluem doenças respiratórias, alterações nas defesas pulmonares causando bronquite e enfisema, e o agravamento de doenças cardiovasculares. Algumas plantas são muito sensíveis ao SO_2 , tendo suas folhas amareladas, ou mesmo morrendo, quando expostas a concentrações mais baixas que as que afetam a saúde humana (WHO, 1979).

1.2 Poluentes derivados de nitrogênio

O gás nitrogênio é o principal componente em proporção do ar atmosférico. Além dele, várias outras espécies químicas que pertencem ao ciclo do nitrogênio são encontradas na forma de gás na atmosfera, sendo consideradas as principais os óxidos de nitrogênio e a amônia. Atividades humanas, principalmente as relacionadas com indústrias e agricultura, têm aumentado o aporte de compostos de nitrogênio para a biosfera criando distúrbios no ciclo natural do nitrogênio (LOGAN, 1983; SINGH, 1987).

O dióxido de nitrogênio é um gás castanho-avermelhado, de cheiro forte e irritante, muito tóxico, formado por nitrogênio e oxigênio. É um sério agente poluidor em áreas urbanas, reagindo com resíduos provenientes da combustão parcial da gasolina e formando nitratos que irritam aos olhos e os pulmões e que são nocivos às plantas (CETESB, 2006).

A principal fonte de nitrogênio do ambiente é proveniente da espécie amônia, que é um gás incolor à temperatura ambiente e com odor muito forte. O produto da combustão de amônia é, na maioria das vezes, nitrogênio, água, nitrato de amônio e dióxido de nitrogênio, sendo que este último, quando gerado, acaba se tornando um agravante à qualidade do meio ambiente (CASTRO et al., 2011).

1.3 Amostragem

Um dos principais problemas relacionados ao monitoramento da qualidade do ar está relacionado à amostragem de seus componentes. Além de serem encontrados em quantidades traços – em parte, por causa dos processos de dispersão e

diluição que esses poluentes estão sujeitos no meio –, o sistema tem características heterogênea e multifásica, constituída de gases, material líquido e particulado, os quais são dispostos no meio de forma variável espacialmente e temporalmente, o que dificulta qualquer amostragem representativa (CAMEL; CAUDE, 1995).

A exigência por técnicas confiáveis e sensíveis para o monitoramento de componentes atmosféricos tem proporcionado o surgimento de várias técnicas de amostragem. Um sistema ideal de amostragem de ar deve apresentar um procedimento de amostragem simples, que possa ser expansível e utilizável em locais remotos. Deve ser o mais representativo possível da matriz, compatível com o tamanho da amostra obtida e com a sensibilidade do método analítico. Não pode permitir a ocorrência de quaisquer que sejam as perdas e/ou degradação da amostra durante o período de amostragem ou durante o tempo entre a amostragem e a análise. A escolha inadequada dos métodos pode levar à obtenção de falsos positivos, causando perda na confiabilidade da utilização do seu método (CAMEL; CAUDE, 1995; NAMIESNIK, 1988).

Dentre os métodos de amostragem utilizados para compostos atmosféricos, temos tradicionalmente e de forma mais difundida a aplicação de técnicas de amostragens passiva e ativa. A amostragem passiva envolve dispositivos capazes de capturar amostras a uma taxa controlada por processos físicos, não envolvendo o movimento ativo de ar pelos amostradores (BROWN et al., 1984). Na amostragem ativa, o ar é succionado para dentro do dispositivo de amostragem com o auxílio de uma bomba. Essa técnica tem a necessidade de determinação de alguns parâmetros referentes ao funcionamento da bomba, tais como fluxo e volume de ar succionado, objetivando a melhor descrição, reprodutibilidade e confiabilidade do método.

1.4 Sensores

Nos últimos anos, muitos pesquisadores têm investigado o desenvolvimento de equipamentos e aplicações dos vários tipos de sensores e têm produzido sensores de todos os tipos, semelhantes aos órgãos dos sentidos como visão, audição e tato. Os pesquisadores estudam uma forma de melhorar e ajustar o sensor para que ele não perca a sensibilidade quando for exposto por muito tempo a algumas substâncias (RIUL JR, 2003; SHEVADE et al., 2003; KISH et al., 2000).

O desenvolvimento desses sensores tem ganhado destaque em vários âmbitos da ciência, principalmente na química. A capacidade de determinar quase que instantaneamente a presença, e muitas vezes a quantidade, de uma infinidade de substâncias é a principal característica desses materiais.

Um sensor é geralmente definido como um dispositivo que recebe e responde a um estímulo ou um sinal e é capaz de detectar variações físicas e/ou químicas de um sistema (ROSA et al., 2005; PETTY, 2007).

Os sensores químicos possuem características peculiares que os distinguem de métodos instrumentais de grande porte. Em geral, são mais sensíveis e seletivos, mas, por vezes, não permitem a obtenção de informações *in situ* e em tempo real.

Algumas características vantajosas inerentes ao uso de sensores podem ser relacionadas à portabilidade, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização e baixo custo operacional e aquisitivo.

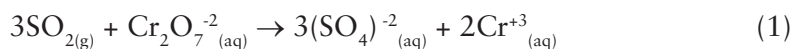
2 OBJETIVO

Avaliar a presença dos poluentes gasosos da atmosfera, como dióxido de enxofre (SO₂) e amônia (NH₃), partindo de uma metodologia de amostragem ativa acoplada a um sensor químico constituído por materiais alternativos.

3 METODOLOGIA

Foi desenvolvida uma metodologia de amostragem dos gases SO₂ e NH₃ atmosféricos por meio de sensores alternativos, objetivando a determinação desses poluentes em áreas urbanas com influência industrial e fazendo um comparativo com supostas áreas de menor impacto ambiental, como a zona rural. O sensor foi desenvolvido com base em conceitos básicos de química e de amostragem ativa. Foram utilizados materiais de baixo custo e de fácil aquisição.

A detecção de SO₂ pelo sensor utiliza a propriedade redutora desse gás, que, ao entrar em contato com uma solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), provoca a redução do íon Cr⁺⁶ para Cr⁺³, enquanto o enxofre passa do estado de oxidação +4 para +6, conforme a reação a seguir:



A captação de NH₃ foi realizada pelo borbulhamento do ar atmosférico em uma solução contendo o complexo *cis-bis*-(oxalato) diaquacromato (III) de potássio diidratado K[Cr(ox)₂(OH₂)₂].2H₂O. A presença do gás no ar atmosférico será identificada pela técnica de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível. O princípio envolvido na manutenção do gás está relacionado com a substituição do grupo aquo (H₂O) por outro grupo ligante – no caso, o grupo ligante NH₃. Essa caracterização baseia-se na observação das bandas de transições *d-d* do íon (Cr⁺³), com uma separação caracterizada pela força do parâmetro de desdobramento do campo ligante (SHIVER; ATIKINS, 2008).

A diferença muitas vezes observada nos espectros de complexos de um mesmo metal é proveniente dos diferentes ligantes presentes, que, por vezes, possuem diferentes labilidades. A labilidade ou inércia é a capacidade de troca ou perma-

nência, respectivamente, de um ligante no complexo. Essas variáveis são dadas de acordo com a tendência apresentada na série espectroquímica ($I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < ox^{2-} < ONO^- < H_2O < SCN^- < EDTA^+ < NH_3 \sim py < en < NO_2^- < CN^- \sim CO \sim PR_3$), a qual apresenta uma menor influência, em relação à troca, dos ligantes $I^- \ll PR_3$. No caso específico do trabalho, a possível captura do NH_3 pelo complexo de cromo $K[Cr(ox)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ é dada por meio da troca entre os ligantes devido à maior influência do desdobramento do campo cristalino do ligante NH_3 em relação ao ligante aquo.

A troca dos ligantes esperada para o composto de coordenação é representada pela equação geral:



A construção do sensor baseou-se na montagem de um *kit* composto com compressor de ar portátil e seringas contendo as matrizes esponjosas (esponjas compostas de poliuretano) umedecidas com agente oxidante dicromato de potássio e complexo de cromo, conforme a Figura 1.

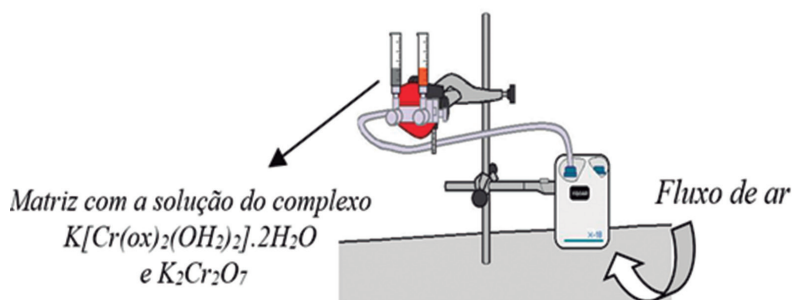


Figura 1. Esquema do kit montado com materiais alternativos.

A presença de dióxido de enxofre no ar que passa pela matriz é evidenciada pela mudança de cor do alaranjado para azul negro devido à redução do cromo presente na forma de $K_2Cr_2O_7$, enquanto a presença de amônia, em virtude da troca do ligante aquo do composto de coordenação, faz com que a matriz adquira um aspecto esverdeado.

Os sensores foram testados em laboratório e, após a comprovação da sua eficiência, os *kits* foram utilizados para amostragem em campo, conforme a Tabela 2. Recomenda-se que as amostragens sejam realizadas no mesmo horário durante todos os dias, uma forma de avaliar a variação da presença do agente oxidante ao longo dos dias, criando uma rotina. Amostragens livres (AL) também foram recomendadas, ao passo que, em qualquer hora do dia em que o mau cheiro fosse

percebido, seria interessante realizar o monitoramento, visto que há uma suspeita da relação entre a presença de enxofre e amônia e o mau cheiro.

Tabela 2. Informações gerais para o experimento em campo

Relatório de Campo					
Data	Início	Término	Ocorrência de chuvas	Percepção de mau odor	Obs.
	17 h	19 h			
	17 h	19 h			
	17 h	19 h			
	17 h	19 h			
	17 h	19 h			AL

Além da comprovação visual da presença de SO_2 , foram realizadas análises das matrizes embebidas em $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ antes e depois de se passar o fluxo desse gás. A técnica utilizada foi a espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva, que dá a composição elementar de cada amostra e possibilita ainda uma análise semiquantitativa. O equipamento utilizado foi um EDX-7000 (Shimadzu), localizado nas dependências da UFG/RC. A comprovação da presença de NH_3 foi verificada por experimentos em espectroscopia no ultravioleta visível (Varian, Cary 50 Conc), em que, por meio da interpretação dos espectros, pôde-se perceber a presença ou ausência do ligante no complexo por meio do deslocamento das bandas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostragens em campo para a determinação de SO_2 são apresentadas nos gráficos das Figuras 2, 3 e 4, onde se tem o comparativo entre a análise antes e depois e de diferentes regiões amostradas, zona rural e urbana, respectivamente. Dessa forma, é possível a melhor visualização entre as diferenças percentuais dos elementos amostrados, bem como a influência do local de amostragem.

Um número menor de amostragens foi obtido na região urbana em virtude de eventualidades que ocorreram ao longo do trabalho, no entanto as poucas amostragens realizadas já foram úteis para propor uma explicação e tendência quando comparadas às amostragens realizadas na zona rural. Por esse fato, os gráficos para os resultados da zona rural foram divididos em dois e por datas, onde o primeiro (Figura 2) coincide com as mesmas datas do gráfico plotado (Figura 4) para a zona urbana, de modo a permitir a comparação destes.

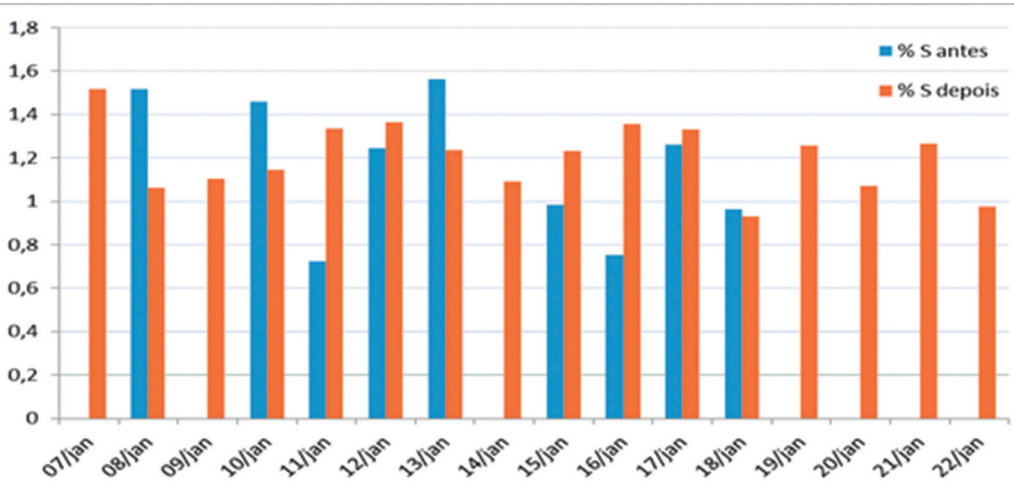


Figura 2. Quantidade de enxofre após a amostragem (janeiro de 2015), em zona rural, da matriz com dicromato de potássio.

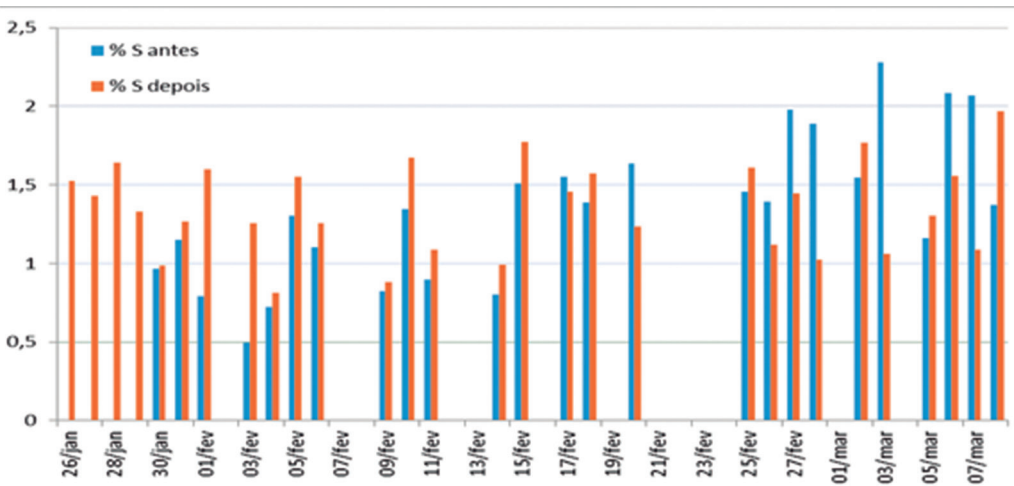


Figura 3. Quantidade de enxofre após as amostragens (janeiro a março de 2015), em zona rural, da matriz com dicromato de potássio.

Com base nos resultados, é notória a diferença percentual entre os níveis de S antes e depois da amostragem em ambas as regiões. No entanto, o que se percebe é um maior percentual de enxofre absorvido pelas amostras da região urbana (Figura 4), o que já era esperado em virtude da maior presença de poluentes oriundos do intenso tráfego de veículos, atividade industriais e mineradoras presentes nesta região.

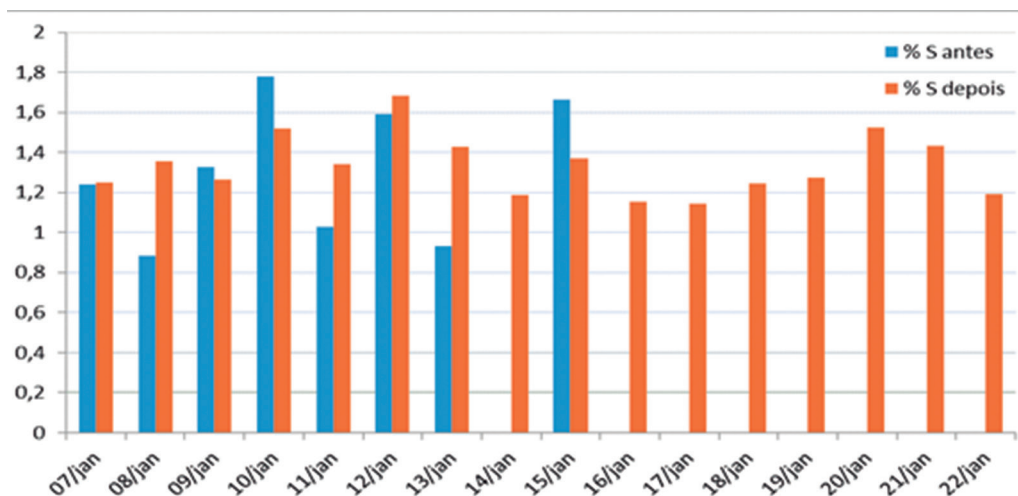


Figura 4. Quantidade de enxofre após a amostragem (janeiro de 2015), em zona urbana, da matriz com dicromato de potássio.

A tendência observada para a segunda parte das amostragens na zona rural (Figura 3) é um crescente percentual de enxofre absorvido, no entanto, em menor quantidade quando comparado às amostras antes da passagem do fluxo de ar, o que de certa forma é esperado, em virtude da melhor qualidade do ar no campo.

Em relação à presença de outros elementos, tais com Cr, Ca, K, Fe, Ti, Sr, Si, Cu, presentes em parte nas caracterizações por EDX, podem ser relacionados ao material particulado presente na atmosfera, que, por meio da sucção do compressor de ar portátil, ficaram incrustadas na matriz no momento após a amostragem. Esse material particulado é oriundo do próprio ar, ressuspensão dos solos e emissões veiculares, que, por meio dos ventos e/ou mesmo pressão do compressor de ar portátil de sucção, são absorvidos pelos sensores. A presença de enxofre na amostra pela qual não foi passado o fluxo de SO_2 pode ser atribuída a possíveis impurezas do reagente $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilizado para fazer a solução, ou mesmo da composição da matriz utilizada. Porém, a maior quantidade identificada na amostra em que se passou o fluxo de SO_2 fornece a comprovação da eficiência do sistema.

Os resultados referentes à captura de amônia são apresentados na Figura 5, onde se tem a sobreposição das bandas para todas as amostras analisadas, objetivando uma melhor observação da presença ou ausência do deslocamento das bandas, em virtude da captura ou não de amônia.

Como já elucidado, essa separação entre as bandas de transições $d-d$ é influenciada através do desdobramento do campo ligante, sendo diretamente alterado de acordo com o ligante coordenado ao metal, uma vez que cada um exerce uma influência diferente no desdobramento do campo, isso em virtude até mesmo da tendência, já apresentada, da série espectroscópica.

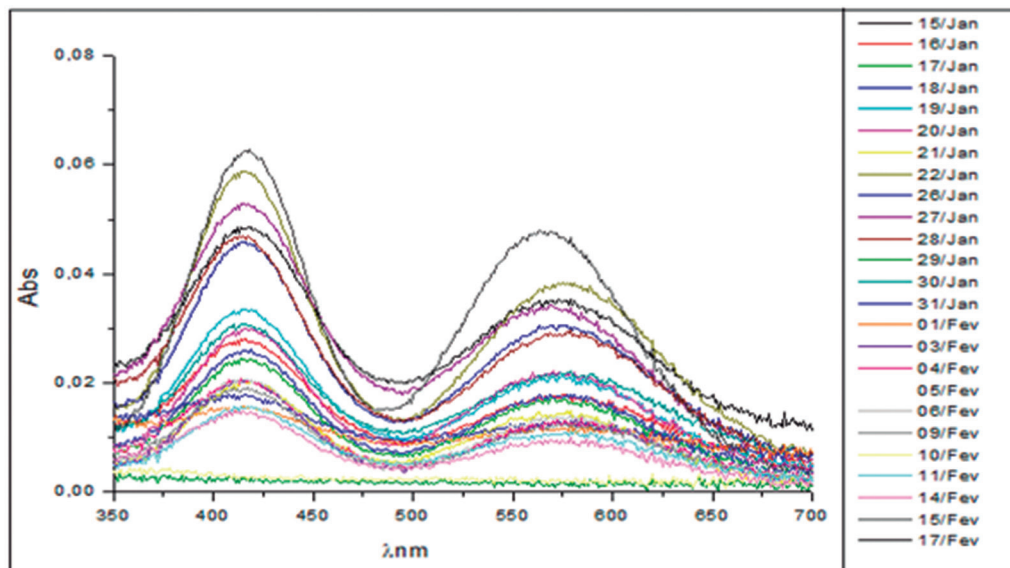


Figura 5. Resultados das absorções na região do ultravioleta visível, um comparativo do padrão vs. esponjas amostradas.

Nos resultados da caracterização realizada (Figura 5), percebe-se que não houve variação no deslocamento das bandas, apenas nas intensidades, o que pode ser explicado pela diferença de concentração das soluções. A tendência observada no espectro infere duas possíveis discussões, dentre elas a não captura de amônia pelo composto de coordenação em questão, ou os baixos níveis de concentração de amônia dispersos no meio, dificultando a captura por meio do compressor de ar portátil, uma vez que se esperava a mudança dessa tendência em relação ao padrão, em prol da troca dos ligantes do complexo pelo poluente gasoso.

Dentre os possíveis interferentes do resultado, a não detecção ou a ausência de tal poluente pode estar associada com as condições meteorológicas, como, por exemplo, as chuvas, que fazem com que o poluente não seja capturado em razão da dispersão e/ou interação deste com água. Em relação a velocidade e direção dos ventos, estes podem fazer com que o gás seja disperso para longe do amostrador, contribuindo para a sua não detecção e indicando um falso negativo. As demais interferências, tais como as condições geográficas, tendo em vista o local escolhido para a realização das amostragens, também podem ser um fator primordial no resultado e detecção do poluente, uma vez que a escolha do local de amostragem deve levar em consideração a maior representatividade do todo.

5 CONCLUSÃO

Foi possível indicar a presença ou ausência dos poluentes gasosos SO_2 e NH_3 na atmosfera por meio de uma metodologia de amostragem ativa acoplada a um sensor

constituído por material alternativo, fundamentado em princípios de química básica. Além da consolidação de uma nova metodologia, os resultados permitiram observar que, em áreas urbanas, obtém-se uma maior absorção do gás SO₂ pela influência industrial e pelo maior fluxo de veículos em comparação com a área rural.

REFERÊNCIAS

- BELLO, C. V. V. ZERI – Uma proposta para o desenvolvimento sustentável com enfoque na qualidade ambiental voltada ao setor industrial. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 1998. 116 p.
- BROWN, R. H. et al. A diffusive sampler evaluation protocol. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, p. 67, 1984.
- BUNDY, D. S. Odor issues with wastes. In: **National livestock poultry and aquaculture waste management**. St. Joseph: American Society of Agricultural Engineers (ASAE), 1992.
- CAMEL, V.; CAUDE, M. Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. **Journal Chromatography A**, v. 3-19, p. 710, 1995.
- CASTRO, J. R. M. et al. Determinação de amônia no ar utilizando piezelétrico de quartzo. **Revista Eclética Química**, v. 36, n. 2, 2011.
- CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Secretaria do Meio Ambiente (SMA). **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2005**. São Paulo: CETESB, 2006.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 03, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 22 ago. 1990. p. 15.937-15.939.
- CULLIS, C. F.; HIRSCHLER, M. M. Atmospheric sulphur: Natural and man-made sources. **Atmospheric Environment**, v. 14, p. 1263-1278, 1980.
- KISH, L. B.; VAJTAL, R.; GRANQVIST, C. G. Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 71, p. 55-59, 2000.
- LOGAN, J. A. Nitrogen oxides in the troposphere global and regional budgets. **Journal of Geophysical Research**, v. 88, p. 10785-10807, 1983.
- NAMIESNIK, J. Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere. **Talanta**, v. 35, p. 567-587, 1988.
- PETTY, M. C. **Molecular electronics: from principles to practice**. Chichester: John Wiley & Sons, LTD, 2007.
- PITTS, B. J. F.; PITTS JR., J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere – theory, experiments and applications**. San Diego: Academic Press, 2000.
- RIUL JR., A. A. Ciência Imitando o Corpo Humano. **Physica E**, n. 3, p. 39-46, 2003.
- ROSA, R. M. et al. Conducting polymer-based chemiresistive sensor for organic vapours. **Macromolecular Symposia**, v. 229, p.138-142, 2005.

SHEVADE, A. V. et al. Molecular modeling of polymer composite-analyte interactions in electronic nose sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 93, p. 84-91, 2003.

SHRIVER, D. F; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SINGH, H. B. Reactive nitrogen in the troposphere. **Environmental Science Technology**, v. 21, p. 320, 1987.

SOUSA, K. R. P. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002. 193 p.

WHO. World Health Organization. **Air Quality Guidelines**. 1979.

_____. **Air Quality Guidelines**. 2005.

3

CAPÍTULO

DETERMINAÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MOVIMENTO DE MÁQUINAS MÓVEIS DO TIPO JANSEN

José Salviano Borges¹
Marcelo Henrique Stoppa¹
Marcos Napoleão Rabelo¹

Agradecimentos: Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq, IMTec-UFG/RC, CAPES, e à FAPEG pela concessão de bolsa de mestrado, viabilizando o andamento desta pesquisa.

¹ Unidade Acadêmica Especial de Matemática e Tecnologia, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, Brasil.
E-mail de contato: jsborges@live.com; mhstoppa@pq.cnpq.br; rabelo@dmate.ufpe.br

Resumo: Este trabalho apresenta um método para a modelagem de mecanismo cinético de locomoção criado pelo físico holandês Theo Jansen. Esse mecanismo é formado por onze barras, com seis pontos móveis e dois pontos fixos, em que o movimento é realizado por meio de uma manivela com centro em um dos pontos fixos. A determinação das equações do movimento, por meio da obtenção recursiva dos pontos de interconexão das barras, é possível por meio de conceitos trigonométricos. Por sua vez, a equação geral do modelo, sendo uma função de complexidade reduzida, permite a utilização de métodos de otimização para vários fins, como a maximização do passo.

Palavras-chave: Máquinas móveis. Mecanismos Jansen. Modelagem matemática.

Abstract: This work presents a modelling method to a kinetic move mechanism created by Theo Jansen. This mechanism is composed by eleven bars, six moving points and two fixed points, commonly named nodes, in which the movement is performed by a crank centered in one of the fixed nodes. The determination of movement equations is performed in a recursive way in each of bars intersection points, using trigonometric concepts. In turn, the general equation of the model, with reduced complexity function, allows the use of optimization methods for various purposes, for example, the maximization step.

Keywords: Walking machines, Jansen mechanisms, Mathematical modelling.

1 INTRODUÇÃO

Desde as eras mais primitivas, os movimentos, como correr, andar, nadar ou voar, sempre instigaram a curiosidade humana. Essa inquietude levou à criação da roda, que é considerada uma das maiores invenções humanas. Porém, esta apresenta certas limitações de uso, por exemplo, pelas dificuldades de locomoção em terrenos irregulares e macios, além de exigirem um contato contínuo com o solo, carecendo da presença de estradas (INGRAM, 2004).

A roda contribui enormemente para a evolução da humanidade, porém, tomando suas limitações, é necessário desenvolver um mecanismo que se adapte a situações que são desfavoráveis às rodas. Esses mecanismos, geralmente denominados máquinas móveis, se locomovem com movimentos que imitam o movimento de pernas (INGRAM, 2006).

Em 1990, o físico holandês Theo Jansen criou um mecanismo, resultado de um estudo de cerca de dez anos, que resultou na construção de estruturas complexas, batizadas por ele de Strandbeest (animais de praia) (HOFLAND; JANSEN, 2001). Essas estruturas foram construídas inicialmente apenas com tubos amarelos e fita adesiva (Figura 1). As Strandbeest de Jansen são exemplos de máquinas móveis baseadas em uma estrutura de locomoção similar a uma perna.

As Strandbeest são compostas por inúmeros conjuntos de pernas, movidas apenas pela força do vento, por um intrincado mecanismo de transmissão de movimento.

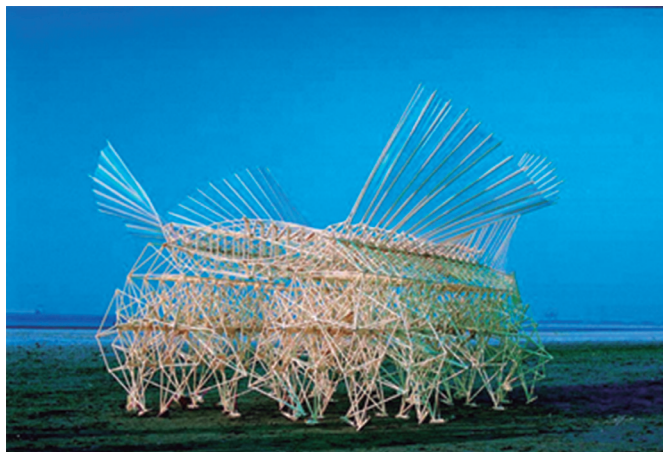


Figura 1. Strandbeest de Theo Jansen. Fonte: ARTFUTURA, 2005.

Suas criações partiram de algoritmos computacionais, e o maior desejo de Jansen é que tais estruturas, um dia, sejam capazes de evoluir naturalmente, podendo continuar suas vidas como qualquer outro organismo, sujeito aos ciclos da vida (ARTFUTURA, 2005).

Nesse contexto, este trabalho apresenta a modelagem dos mecanismos de locomoção propostos por Jansen, por meio de uma abordagem recursiva e trigonométrica.

2 MÁQUINAS MÓVEIS

A evolução equipou a maioria dos animais terrestres com pernas, sendo que as mesmas possuem uma grande adaptabilidade em seus movimentos devido a juntas rotativas (DAWKINS, 1977). Pernas possibilitam escalar, saltar, rastejar, nadar, dentre outros movimentos.

Com base na praticidade apresentada pelas pernas, com o intuito, principalmente, de reduzir as limitações oriundas da locomoção por rodas – que não fizeram parte da evolução locomotiva de qualquer animal (DAWKINS, 1977) –, têm sido propostos protótipos, comumente denominados de máquinas móveis, inspirados no sistema de locomoção dos insetos. Esses animais apresentam uma evolução mais rápida que os mamíferos, apresentando juntas esféricas que permitem um movimento tridimensional relativo, uma vez que as pernas são compostas por quatro ou mais segmentos, interligados por articulações e uma complexa

musculatura, permitindo uma enorme flexibilidade no movimento (ALEXANDER; GOLDSPIK, 1977).

Contudo, protótipos com essas características apresentam limitações práticas na construção, dado que possuem um grande número de graus de liberdade, considerando as pernas como uma cadeia de segmentos interconectados (KNOX, 1997).

2.1 Mecanismos de Theo Jansen

O mecanismo de locomoção das pernas nas máquinas móveis, proposto por Jansen, é composto por onze barras interligadas numa disposição específica (no plano) e seis nós móveis (A, B, D, E, F e G), e dois nós fixos (C e H). O movimento é efetuado por meio de uma manivela, com centro em H, e os demais componentes da estrutura são apoiados no ponto fixo C, conforme exibido na Figura 2.

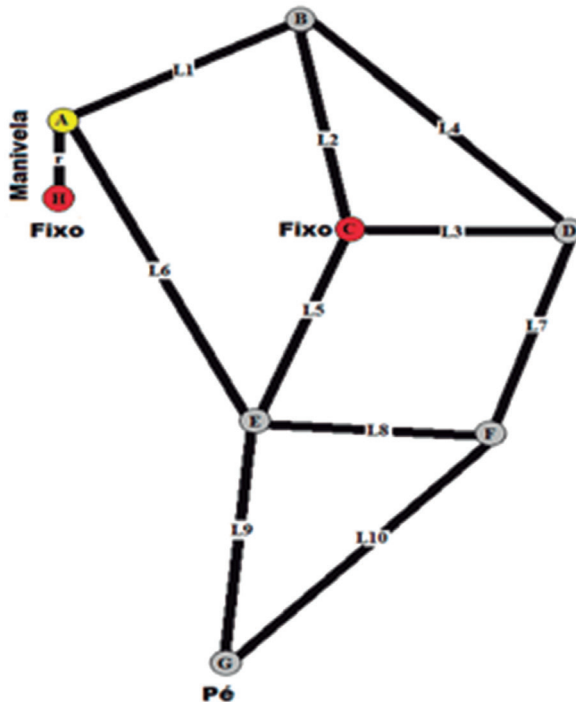


Figura 2. Disposição geométrica de uma perna em mecanismo Jansen.

Essa disposição geométrica das barras e interconexão pelos nós (juntas rotacionais) faz com que o conjunto se movimente, de modo satisfatório, como uma perna (HOFLAND; JANSEN, 2001). Deve-se ressaltar que a estrutura completa é composta por conjuntos de pares de pernas, dispostos simetricamente e movidos pela mesma manivela (Figura 3).

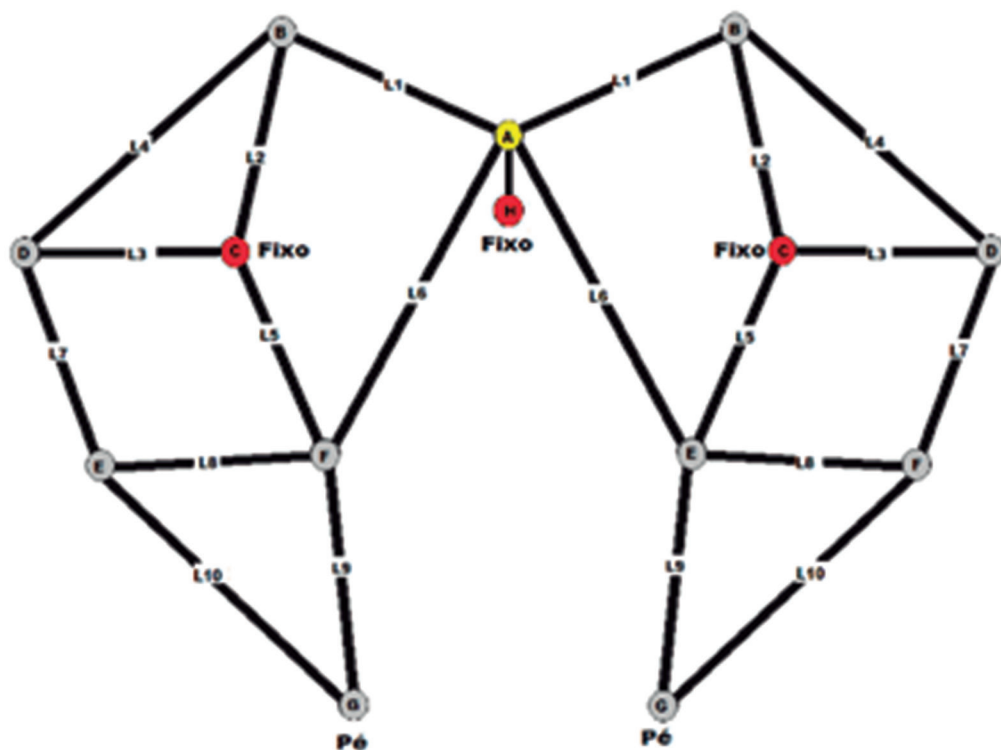


Figura 3. Disposição simétrica de pernas Jansen.

2.2 Modelo matemático proposto

Os processos de modelagem de mecanismos utilizados em máquinas móveis, em geral, utilizam métodos geométricos para a determinação das equações do movimento. Esse trabalho, em particular, utiliza unicamente relações trigonométricas para a determinação das trajetórias, recursivamente, para cada um dos componentes do mecanismo. Outro procedimento, também recursivo, porém puramente geométrico, tomando por base a determinação dos pontos de interseção de dois círculos e posterior uso da fórmula de Heron para calcular a área de um triângulo, foi proposto por Geus e Stoppa (2012).

Para realizar a modelagem do mecanismo de locomoção, torna-se necessário determinar as coordenadas de cada um dos nós de interligação das barras, em função dos pontos fixos e comprimentos das barras, tomados como parâmetros de entrada do sistema, para cada ângulo da manivela.

O sistema de coordenadas cartesianas é posicionado sobre o mecanismo, de forma que o ponto fixo da manivela (H) esteja sobre o eixo y e o ponto fixo da estrutura (C) esteja sobre o eixo x, como mostra a Figura 4.

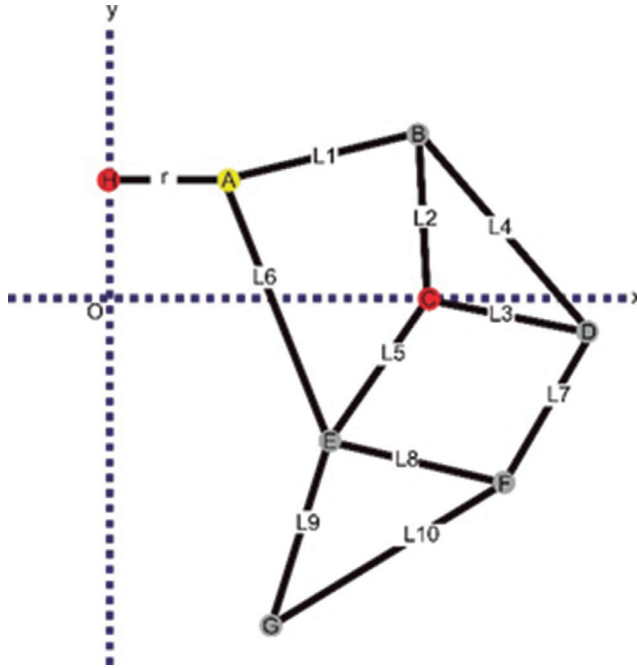


Figura 4. Posicionamento do sistema de referência no mecanismo Jansen.

Conhecidas as variáveis de projeto – comprimento das barras L_i ($i = 1, 2, \dots, 10$) e coordenadas dos pontos $H(x_h, y_h)$ e $C(x_c, y_c)$ – e consideradas as características geométricas do modelo, determina-se de formação recursiva as equações para as coordenadas de cada um dos nós móveis, conforme descrito a seguir. O nó A descreve uma trajetória circular, e sua posição varia segundo um ângulo θ (Figura 5).

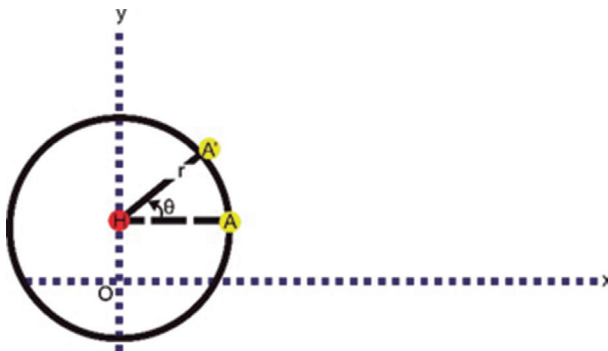


Figura 5. Trajetória do nó A.

De modo que o ponto A pode ser escrito segundo suas coordenadas polares, obtendo assim:

$$A: \begin{cases} x_A = x_H + r \cos(\theta) \\ y_A = y_H + r \sin(\theta) \end{cases} \quad (1)$$

A Figura 6 exibe a configuração geométrica considerada para a determinação do nó B:

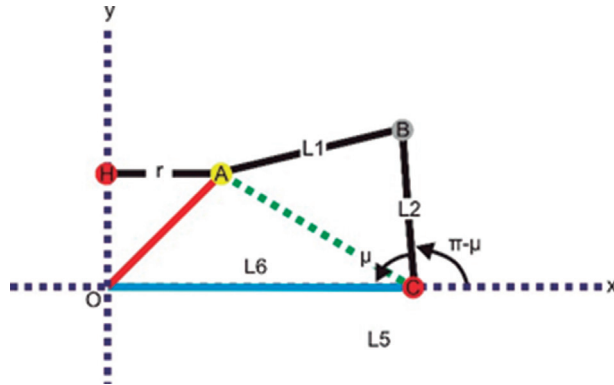


Figura 6. Trajetória do nó B.

Seja o quadrilátero OABC, de forma que o segmento de reta OA corresponde à distância cartesiana do ponto O (origem do sistema de coordenadas) ao ponto A – uma distância que varia de acordo com o ângulo θ –, enquanto o segmento de reta azul representa a distância da origem ao ponto C – uma distância invariável e de comprimento x_c .

Para determinar as coordenadas do nó B, é necessário determinar o ângulo μ . Em posse desse ângulo, considerando L_2 como raio de uma circunferência centrada no ponto C, as coordenadas de B são dadas por:

$$B: \begin{cases} x_B = x_C + L_2 \cos(\pi - \mu) \\ y_B = y_C + L_2 \sin(\pi - \mu) \end{cases} \quad (2)$$

Na sequência, a determinação das coordenadas do nó D é realizada considerando a disposição exibida na Figura 7.

Observa-se que o ângulo entre L_2 e o eixo x é dado por $\pi - \mu$, e BCD é um triângulo, sobre o qual é possível determinar o ângulo \hat{C} .

Nessas condições, o ângulo ζ é dado por $\zeta = \hat{C} + \mu - \varpi$.

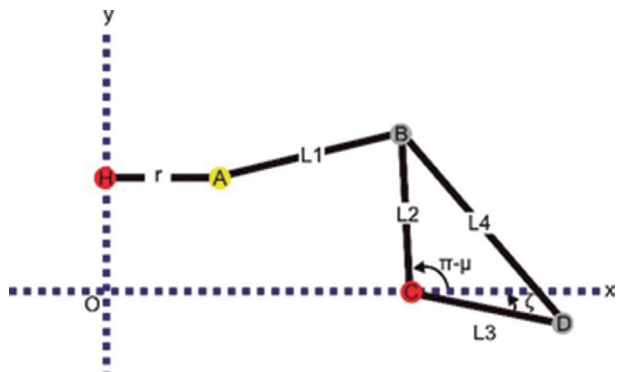


Figura 7. Trajetória do nó D.

Agora, considerando L_3 como sendo o raio de uma circunferência centrada em C, as coordenadas de D são dadas por:

$$D: \begin{cases} x_D = x_C + L_3 \cos(\xi) \\ y_D = y_C + L_3 \sin(\xi) \end{cases} \quad (3)$$

A Figura 8 exibe a configuração geométrica utilizada para a determinação das coordenadas do nó E.

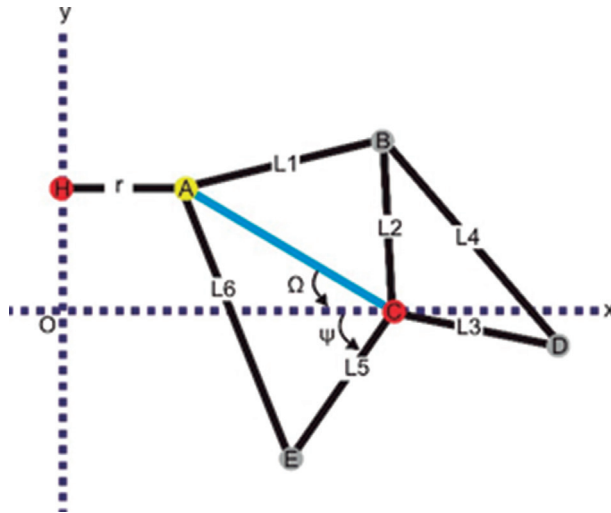


Figura 8. Trajetória do nó E.

O segmento AC possui uma distância variável, dependente do ângulo Ω , conhecido da construção das coordenadas do nó B. O ângulo \hat{C} do triângulo ACE é dado por:

$$\psi = \begin{cases} \hat{C} - \odot y_a \geq 0 \\ \hat{C} + \odot y_a < 0 \end{cases}$$

Portanto, considerando L_5 como sendo o raio de uma circunferência centrada em C, as coordenadas do nó E escrevem-se como:

$$E: \begin{cases} x_E = x_C + L_5 \cos(\pi + \psi) \\ y_E = y_C + L_5 \sin(\pi + \psi) \end{cases} \quad (4)$$

Para determinar as coordenadas do nó E, foi utilizada a configuração geométrica exibida na Figura 9.

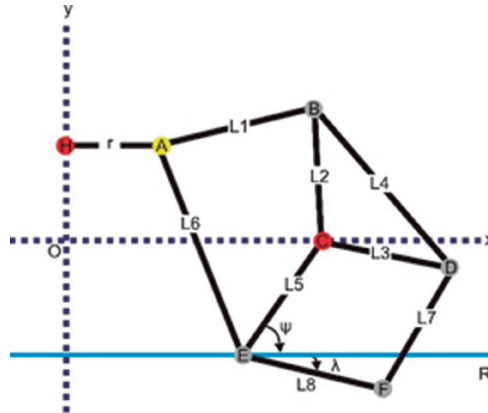


Figura 9. Trajetória do nó F.

Seja uma reta r paralela ao eixo x . Pelo lema dos ângulos alternos internos, o ângulo entre L_5 e r é dado por ψ .

O ângulo \hat{E} no quadrilátero $CDEF$ pode ser obtido a partir da expressão $\lambda = \psi - \hat{E}$.

Assim, as coordenadas do nó F são dadas pelas Equações (5), considerando L_8 como raio das circunferências para cada posição assumida pelo nó E :

$$F: \begin{cases} x_F = x_E + L_8 \cos(\lambda) \\ y_F = y_E + L_8 \text{sen}(\lambda) \end{cases} \quad (5)$$

Finalmente, as coordenadas do nó G são determinadas considerando-se a disposição exibida na Figura 10.

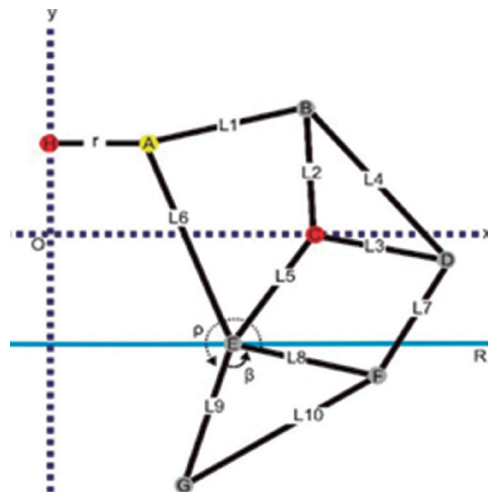


Figura 10. Trajetória do ponto G.

Nesse caso, observa-se que as barras L_8 e L_9 têm mesma variação angular e $-\beta + \rho = 2\varpi$, ou seja, $\rho = 2\varpi - \beta$.

Então, considerando L_8 como raio das circunferências para cada posição assumida pelo nó E, as coordenadas de G são obtidas por:

$$G: \begin{cases} x_G = x_E + L_9 \cos(\lambda + \rho) \\ y_G = y_E + L_9 \sin(\lambda + \rho) \end{cases} \quad (6)$$

Uma vez conhecida as equações do movimento de cada nó móvel, pode-se determinar a equação que descreva a trajetória do pé (ponto G). Substituindo as Equações (1), (2), (3), (4) e (5) na Equação (6), e realizando algumas operações trigonométricas e algébricas, chega-se nas seguintes equações do movimento para o pé:

$$x_G = x_c + L_9 \cos \left(-\cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{L_8^2 + L_9^2 - L_{10}^2}{L_8 L_9} \right) + \ddot{\cdot} \right) - L_5 \cos \ddot{\cdot} \quad (7)$$

$$y_G = y_c + L_9 \sin \left(-\cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{L_8^2 + L_9^2 - L_{10}^2}{L_8 L_9} \right) + \ddot{\cdot} - \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} A \right) - \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} B \right) \right) - L_5 \sin \ddot{\cdot} \quad (8)$$

Com:

$$A = \frac{\left[L_3 \cos \left(\mu + \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{L_2^2 + L_3^2 - L_4^2}{L_2 L_3} \right) \right) - L_5 \cos \ddot{\cdot} \right]^2 - L_3^2 + L_5^2 + \left[L_3 \sin \left(\mu + \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{L_2^2 + L_3^2 - L_4^2}{L_2 L_3} \right) \right) + L_5 \sin \ddot{\cdot} \right]^2}{L_5 \sqrt{\left[L_3 \cos \left(\mu + \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{L_2^2 + L_3^2 - L_4^2}{L_2 L_3} \right) \right) - L_5 \cos \ddot{\cdot} \right]^2 + \left[L_3 \sin \left(\mu + \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{L_2^2 + L_3^2 - L_4^2}{L_2 L_3} \right) \right) + L_5 \sin \ddot{\cdot} \right]^2}}$$

$$B = \frac{\left[L_3 \cos \left(\mu + \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{L_2^2 + L_3^2 - L_4^2}{L_2 L_3} \right) \right) - L_5 \cos \right]^2 - L_7^2 + L_8^2 + \left[L_3 \sin \left(\mu + \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{L_2^2 + L_3^2 - L_4^2}{L_2 L_3} \right) \right) + L_5 \sin \right]^2}{L_8 \sqrt{\left[L_3 \cos \left(\mu + \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{L_2^2 + L_3^2 - L_4^2}{L_2 L_3} \right) \right) - L_5 \cos \right]^2 + \left[L_3 \sin \left(\mu + \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{L_2^2 + L_3^2 - L_4^2}{L_2 L_3} \right) \right) + L_5 \sin \right]^2}}$$

Sendo:

Para $y_a \geq 0$:

$$\mu = \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 - r^2 \cos^2 \theta + x_c^2 + (x_c - r \cos \theta)^2 - (y_H + r \sin \theta)^2}{x_c \sqrt{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}} \right) + \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 - L_1^2 + L_2^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}{L_2 \sqrt{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}} \right) \quad (9)$$

$$\Psi = \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 + L_2^2 \theta - L_6^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}{L_5 \sqrt{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}} \right) - \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 - r^2 \cos^2 \theta + x_c^2 + (x_c - r \cos \theta)^2 - (y_H + r \sin \theta)^2}{x_c \sqrt{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}} \right) \quad (10)$$

Para $y_a < 0$:

$$\mu = \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 - r^2 \cos^2 \theta + x_c^2 + (x_c - r \cos \theta)^2 - (y_H + r \sin \theta)^2}{x_c \sqrt{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}} \right) - \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 - L_1^2 + L_2^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}{L_2 \sqrt{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}} \right) \quad (11)$$

$$\Psi = \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 + L_2^2 \theta - L_6^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}{L_5 \sqrt{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}} \right) + \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 - r^2 \cos^2 \theta + x_c^2 + (x_c - r \cos \theta)^2 - (y_H + r \sin \theta)^2}{x_c \sqrt{(y_H - y_c + r \sin \theta)^2 + (x_c - r \cos \theta)^2}} \right) \quad (12)$$

Sendo as Equações (7) e (8), sujeitas às Equações (9), (10), (11) e (12), as equações que descrevem o movimento final do modelo.

3 RESULTADOS

Uma vez obtidas as equações para o modelo, de forma recursiva, utilizando do comprimento das barras propostos por Theo Jansen, que são valores obtidos via métodos de otimização (GEUS; STOPPA, 2012), é possível descrever as trajetórias de todos os nós móveis do mecanismo, sob a variação do ângulo da manivela (segmento HA). A Figura 11 descreve estas trajetórias para uma volta completa da manivela:

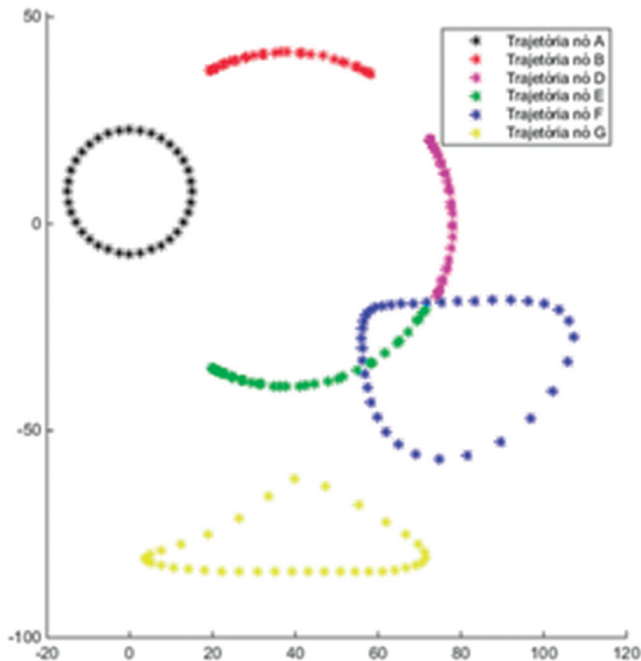


Figura 11. Trajetória de cada nó.

Utilizando ainda o comprimento das barras proposto por Theo Jansen para o modelo determinado pelas Equações (7) e (8), em função do movimento da manivela, obtém-se o seguinte movimento:

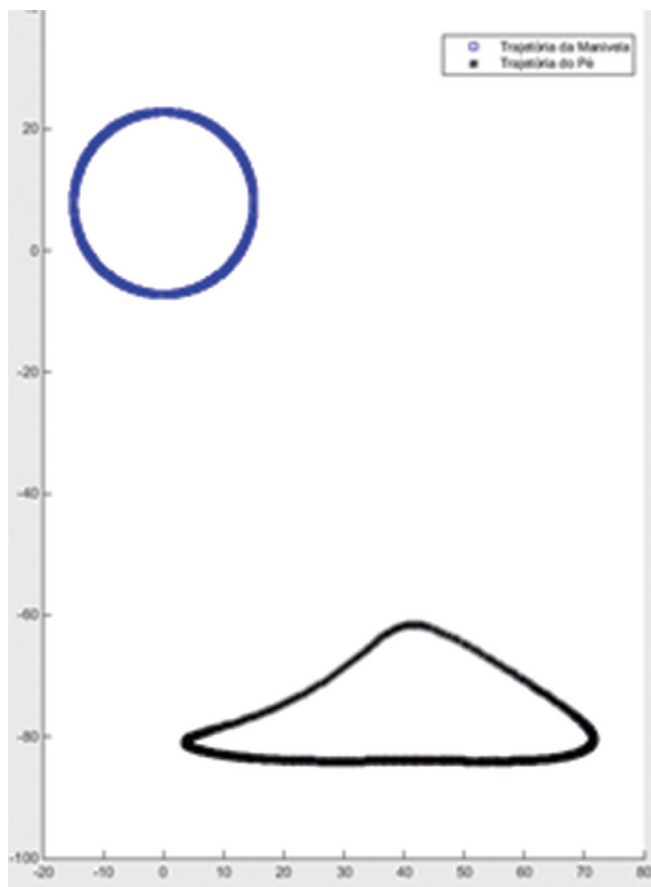


Figura 12. Movimento do pé.

4 CONCLUSÃO

Em função da metodologia recursiva, a determinação das equações do movimento facilita a obtenção de funções objetivo com complexidade reduzida. Isso viabiliza a utilização de métodos de otimização para, por exemplo, maximizar o alcance final da perna, ou até mesmo desenvolver estruturas similares, variando apenas a posição dos pontos fixos, descrito pelo movimento do nó G. A continuidade deste trabalho leva, naturalmente, ao estudo do comportamento, avaliando-se velocidade, aceleração, tração, compressão e torção na composição de mecanismos de locomoção mais complexos.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, R. M.; GOLDSPIK, G. **Mechanics and energetics of animal locomotion**. Londres: Halsted Press, 1977.
- ARTFUTURA. **Catálogo**. 2005. Disponível em: <http://www.artfutura.org/02/05jansen_en.html>. Acessado em: 6 maio 2015.
- DAWKINS, R. **Climbing Mount Improbable**. London: Penguin, 1977.
- GEUS, A. R.; STOPPA, M. H. **A graphical interface for Jansen's mechanism by recursive geometric determination of nodes**. DSCI – Dalhousie Computer Science In-House Conference, 2012, Halifax, Canadá.
- HOFLAND, H. J. A.; JANSEN, T. **Strandbeesten van Theo Jansen**. Rotterdam: Kunsthal, 2001.
- INGRAM, A. J. **Numerical kinematic and kinetic analysis of a new class of twelve bar linkage for walking machines**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – 2004. Rand Afrikaans University, África do Sul. 2004. 56 p.
- _____. **A new type of mechanical walking machine**. Dissertação (Doutorado em Engenharia) – University of Johannesburg, África do Sul. 2006. 159 p.
- KNOX, P. **Neurally inspired octopod locomotion**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Rand Afrikaans University, África do Sul. 1997. 117 p.

4

CAPÍTULO

ESTUDO DE MATERIAIS VEGETAIS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DOS AGROTÓXICOS TRIFLURALINA, CLORPIRIFÓS E α -ENDOSSFAM DE SOLUÇÃO AQUOSA

Marcia Felipe Mendes¹

Sílvia de Sousa Freitas¹

¹ Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, Brasil.

E-mail de contato: marciafelipe2014@hotmail.com; sil-freitas@hotmail.com

Agradecimentos: À FAPEG, pela bolsa concedida; ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Resumo: O uso frequente de agrotóxicos pode provocar a contaminação de solo, água, ar e alimentos, podendo causar intoxicações em organismos aquáticos e terrestres. Assim, o estudo de métodos de descontaminação dos recursos hídricos é imprescindível para garantia da saúde pública. Dentre as técnicas utilizadas na remoção de agrotóxicos em água, a adsorção é um método bastante estudado por apresentar boa eficiência e tecnologia acessível. Os adsorventes naturais (bioadsorventes) despertaram o interesse de pesquisadores devido ao baixo custo e facilidade de obtenção. A capacidade de adsorção de cinco materiais naturais – taboa (*Typha angustifolia*), bucha natural (fruto de *Luffa cylindrica*), paina (fibra do fruto de *Chorisia speciosa*), fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera*) e algodoeiro-de-seda (*Calotropis procera*) – foi testada para remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de meio aquoso. O método utilizou a extração em fase sólida (SPE) e análise cromatográfica gasosa com detector por captura de elétrons (GC/ECD). Os cinco materiais avaliados apresentaram boa capacidade de remoção para os agrotóxicos em estudo (acima de 60% para trifluralina e clorpirifós, e acima de 75% para α -endossulfam). No entanto, a taboa se destacou, apresentando remoção entre 87% e 98% para os agrotóxicos em estudo.

Palavras-chave: Agrotóxico. Adsorção. Bioadsorventes. Extração em fase sólida. Cromatografia gasosa.

Abstract: The frequent use of pesticides can cause contamination of soil, water, air and food, and can cause poisoning in aquatic and terrestrial organisms. Thus, the study of methods for decontamination of water resources is essential to safety public health. Among the techniques used in the removal of pesticides in water, adsorption is a method well studied by presenting good efficiency and affordable technology. The natural adsorbents aroused the interest of researchers due to the low cost and ease of production. The adsorption capacity of five natural materials – taboa (*Typha angustifolia*), natural bushing (fruit of *Luffa cylindrica*), paina (fiber of the fruit of *Chorisia speciosa*), coconut fiber (fruit mesocarpo of *Cocos nucifera*) and cotton-silk (*Calotropis procera*) was tested for removal of pesticides trifluralina, chlorpyrifos and α -endosulfan insecticides in aqueous medium. The method used solid phase extraction (SPE) and chromatographic analysis with gas detector by capture of electrons (GC/ECD). The five materials evaluated showed good ability to remove pesticides on study (above 60% for trifluralin and chlorpyrifos, and above 75% for α -endosulfan). However, the cattail is highlighted, showing removal between 87% and 98% for the agrochemicals on study.

Keywords: Pesticides. Adsorption. Natural adsorbents. Solid phase extraction. Gas chromatography.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Agrotóxicos e meio ambiente

O homem sempre dependeu da natureza para alimentar-se. Nos primórdios da humanidade, os alimentos consumidos eram todos naturais, não havia lavouras, e, conseqüentemente, não ocorriam danos significativos à natureza. Quando o homem começou a plantar, fixando-se em um território, iniciou-se a formação das cidades, e a necessidade crescente por alimentos levou à estocagem de grãos, vegetais e carne (RODRIGUES, 2006; BRAIBANTE, 2012).

Com o desenvolvimento das lavouras, ocorreu a proliferação de insetos e roedores, tornando necessária a utilização de produtos que fossem capazes de controlá-los. O surgimento de agrotóxicos para o controle de pragas e aumento da produtividade agrícola ocorreu com a Revolução Industrial, iniciada em meados do século XVIII. No entanto, foi a partir de 1940 que ocorreu a intensificação da produção e do uso de agrotóxicos. Desde então, uma gama de novos produtos químicos foi desenvolvida e comercializada. Atualmente, a agricultura moderna é baseada na mecanização agrícola e no uso intenso de produtos químicos (RISSATO et al., 2004; SPADOTTO et al., 2004; RODRIGUES, 2006).

O efeito do uso de agrotóxicos, no entanto, não se limita ao aumento da produtividade e melhoria da qualidade dos produtos agrícolas. Se usados de forma frequente e inadequada, eles podem provocar a contaminação de solo, água, ar e alimentos. Como consequência, pode ocorrer a intoxicação de organismos terrestres e aquáticos devido ao seu efeito cumulativo e prejudicial que ocorre pela transferência de pequenas quantidades ao longo da cadeia alimentar (RISSATO et al., 2004; ANVISA, 2008; PRESTES et al. 2009).

Além disso, o problema seria menos preocupante se os métodos convencionais usados nas estações de tratamento fossem capazes de removê-los ou degradá-los. No entanto, foram necessários o estudo e o desenvolvimento de outras técnicas que fossem capazes de identificá-los, quantificá-los e removê-los do meio aquoso.

Dentre os principais métodos de tratamento para descontaminação de recursos hídricos destacam-se tratamento biológico, fotocatalise, extração com solventes, oxidação, adsorção e outros (MEZZARI, 2002; GONÇALVES JÚNIOR, 2013). Para a identificação e quantificação de resíduos de agrotóxicos em água, as técnicas mais utilizadas são as cromatográficas.

1.2 Definição e classificação dos agrotóxicos

Os agrotóxicos são substâncias que agem direta ou indiretamente em um organismo vivo, podendo matá-lo ou controlá-lo de alguma maneira. A maioria dos agrotóxicos apresenta alta estabilidade e é relativamente inerte; alguns podem

persistir no solo por até 20 anos (RISSATO et al., 2004; JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

De acordo com o modo de ação, são classificados em herbicidas, inseticidas, acaricidas, nematocidas, raticidas, fungicidas e bactericidas. De acordo com a natureza química, podem ser classificados em inorgânicos e orgânicos (naturais ou sintéticos). Os agrotóxicos orgânicos sintéticos constituem o grupo mais importante e são representados por uma imensa gama de produtos, classificados como organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretroides.

Com relação à classificação toxicológica, podem ser divididos em quatro classes, de acordo com o grau de toxicidade. Na classe toxicológica I, caracterizada por um rótulo de cor vermelha, encontram-se substâncias ou compostos químicos considerados extremamente tóxicos, que podem causar sérios riscos à saúde humana. A classe toxicológica II é considerada altamente tóxica ao ser humano, sendo representada por um rótulo de cor amarela. A classe toxicológica III é considerada medianamente tóxica ao ser humano, e é representada pela cor azul. Por fim, a classe IV é considerada pouco tóxica para a saúde humana e apresenta rótulo de cor verde (PITELLA, 2009; SAVOY, 2011).

Os agrotóxicos selecionados para o trabalho pertencem a diferentes classes químicas. As características gerais são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Características dos agrotóxicos selecionados para o estudo dos materiais vegetais

Agrotóxico	Trifluralina	Clorpirifós	Endossulfam
Fórmula empírica	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	$C_9H_6C_6O_3S$
Grupo químico	Dinitroanilina	Organofosforado	Organoclorado (Subgrupo: clorociclodieno)
Classe	Herbicida	Inseticida, formicida e acaricida	Acaricida e inseticida
Classificação toxicológica	Classe III	Classe II	Classe I

1.3 Processo de adsorção

Dentre as técnicas utilizadas para remoção de resíduos de agrotóxicos em água, a adsorção é um método que vem sendo muito estudado por apresentar boa eficiência e tecnologia acessível, ao contrário de outras técnicas, que são inadequadas quando se trata de um volume grande de resíduos.

A adsorção é um processo espontâneo que consiste na transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para uma fase sólida. A fase fluida é denominada de adsorbato, e a fase sólida, de adsorvente. É um fenômeno de superfície e está ligado à tensão superficial de soluções (MEZZARI, 2002; LOUREIRO, 2012).

O processo de adsorção pode ser físico ou químico, de acordo com a natureza das interações entre o adsorbato e o adsorvente. A adsorção física é o mecanismo mais comum e ocorre em função de forças intermoleculares entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido. É um processo reversível e exotérmico. Na adsorção química, ocorrem interações químicas com troca de elétrons. O processo é exotérmico e geralmente irreversível (MURANAKA, 2010; COELHO et al., 2014).

Geralmente, um material é considerado como bom adsorvente quando apresenta baixo custo, facilidade de operação, boa disponibilidade e alta adsorção. O carvão ativado é o adsorvente mais comercializado no mundo; no entanto, seu alto custo e a dificuldade de regeneração restringem seu uso (AKAR et al., 2009).

1.3.1 Adsorventes alternativos

Em função do alto custo do carvão ativado, fontes alternativas mais baratas, eficazes, de grande disponibilidade e acessibilidade estão em estudo para a remediação de águas contaminadas por agrotóxicos (GONÇALVES JÚNIOR, 2013). Os materiais alternativos naturais (bioadsorventes) têm se destacado nas pesquisas realizadas nesse setor (GONÇALVES JÚNIOR, 2013; RISSATO et al., 2004; COELHO et al., 2014). A literatura tem reportado o estudo de vários materiais, como casca de arroz, casca de semente de girassol, lodo de esgoto compostado (ROJAS et al., 2015), quitina, quitosana, terra diatomácea (ARIAS et al., 2014), bambu, casca de amendoim, caroços de azeitona, caroço de abacate, *Eucalyptus gomphocephala*, *Nerium oleander* (BAKOURI et al., 2009), entre outros.

1.4 Técnicas analíticas para determinação de resíduos de agrotóxicos

1.4.1 Cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons

As técnicas analíticas utilizadas para a identificação e quantificação de agrotóxicos em diferentes amostras, entre elas a água, são as técnicas cromatográficas acopladas a vários sistemas de detecção. A cromatografia em fase gasosa – *gas chromatography* (GC), acoplada a métodos de detecção mais ou menos específicos, como o nitrogênio-fósforo – *nitrogen phosphorus detector* (NPD), a captura

de elétrons – *electron capture detector* (ECD) ou a espectrometria de massas – *mass spectrometry* (MS), é a mais utilizada para análise de resíduos de agrotóxicos, em virtude do seu alto poder de identificação, boa reprodutibilidade dos parâmetros de retenção e alta sensibilidade (FENOLL et al., 2007; ABHILASH; SINGH; SINGH, 2009).

A cromatografia em fase gasosa é baseada na partição do analito entre uma fase móvel gasosa e uma fase líquida imobilizada sobre a superfície de um sólido inerte. A amostra é vaporizada em um sistema de injeção aquecido e introduzida na coluna cromatográfica. A eluição é feita pelo fluxo de uma fase gasosa inerte, que não interage com as moléculas do analito, tendo apenas a função de transportá-lo através da coluna. A utilização de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e a quantificação dos analitos que foram separados na coluna (FREITAS, 2005).

O detector utilizado neste estudo foi o detector por captura de elétrons (ECD), cujo funcionamento é baseado na captura de elétrons pela amostra. Esses elétrons são gerados pela ionização do gás de arraste por uma fonte radioativa (^3H ou ^{63}Ni), formando uma corrente chamada corrente de fundo. Moléculas que contêm átomos eletronegativos capturam os elétrons de baixa energia, produzidos no detector, diminuindo assim a corrente de fundo que é registrada como um sinal que, por sua vez, constitui o registro físico relacionado com a concentração do soluto. O ECD é um detector seletivo, sensível e não destrutivo, bastante utilizado na análise de compostos orgânicos halogenados, nitrilas, nitratos, aldeídos conjugados e organometálicos (FREITAS, 2005).

1.4.2 Extração em fase sólida

A extração em fase sólida – *solid phase extraction* (SPE) – é uma técnica de preparo de amostra que utiliza cartuchos ou discos de extração, contendo um adsorvente apropriado, para reter o analito que posteriormente é eluído com diferentes solventes. A SPE envolve basicamente cinco etapas: (1) condicionamento do cartucho (uso de solvente adequado para disponibilizar os sítios ativos e para ajustar as forças dos solventes de eluição com o solvente da amostra); (2) extração dos analitos da amostra (retenção dos analitos no adsorvente quando a solução aquosa é passada pelo cartucho); (3) secagem do cartucho (normalmente feita sob vácuo e, em seguida, sob fluxo suave de nitrogênio); (4) eluição dos analitos de interesse com um solvente apropriado; (5) lavagem dos cartuchos para posterior utilização (FREITAS, 2005; MONTAGNER, 2007).

O uso de cartuchos ou discos para extração em fase sólida simplificou significativamente os processos de preparo de amostra. A extração em fase sólida (SPE) tem sido usada principalmente para o enriquecimento de resíduos presentes em

amostras de água para posterior determinação instrumental. As principais vantagens apresentadas pelo método são: reduz o volume de solventes orgânicos quando comparado ao volume utilizado pelos métodos clássicos de extração líquido-líquido; permite o processamento de várias amostras simultaneamente; apresenta tempos de preparação reduzidos e taxas de recuperação elevadas; e pode ser automatizada (PIMENTEL, 2007; SILVA FILHO, 2009; BARBOSA, 2012).

2 OBJETIVO

Estudar materiais obtidos a partir de fontes naturais renováveis quanto à capacidade de remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e -endossulfam de amostras de água, para que possam ser empregados na descontaminação de matrizes aquosas reais. Nesse trabalho, cinco materiais vegetais foram avaliados quanto à sua capacidade de remoção: taboa (*Typha angustifolia* L., partes aéreas), bucha natural (fruto de *Luffa cylindrica*), paina (fibra do fruto de *Chorisia speciosa*), fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) e algodoeiro-de-seda (*Calotropis procera*).

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais e reagentes

Os padrões dos agrotóxicos foram fornecidos pela Sigma Aldrich com os seguintes graus de pureza: trifluralina, 99,2%; clorpirifós, 99,9%; e -endossulfam, 99,6%. Os solventes utilizados foram acetato de etila grau resíduo de agrotóxico (J. T. Baker), acetato de etila PA ACS (Dinâmica), acetonitrila e metanol grau HPLC (J. T. Baker). Também foram utilizados HCl PA ACS (Dinâmica) e água destilada. Uma solução estoque de cada agrotóxico foi preparada pela dissolução do composto em acetonitrila. Soluções de trabalho foram preparadas, também em acetonitrila, através da diluição adequada de alíquotas das soluções de estoque e usadas para fortificar amostras de água nas concentrações necessárias aos ensaios. As soluções estoque e de trabalho foram armazenadas em *freezer*, em frascos âmbar.

Os equipamentos utilizados foram: moinho de facas (Solab, SL321), mesa agitadora (Nova Ética), balança analítica modelo AY2 (Shimadzu), bomba de vácuo modelo Q955B (Quimis), sistema de extração a vácuo e *manifold* (Agilent Technologies).

Outros materiais de uso comum em laboratório também foram utilizados: balão volumétrico, frascos de vidro (*vials*) de diferentes volumes, béquer, proveta, pipeta volumétrica e graduada, micropipetas de 10, 200 e 1.000 µL (Eppendorf), funil, papel de filtro, espátula e outros.

No processo de extração em fase sólida foram utilizados cartuchos de polipropileno (6 mL) contendo *frit* de polietileno (20 μm) (Agilent Technologies) e fase sólida Bondesil-C18, 40 μm (Agilent Technologies), gás nitrogênio (White Martins) e evaporador/concentrador de seis vias (Maxcrom).

3.2 Preparo dos adsorventes

A taboa, a bucha e a fibra de coco foram preparadas para os testes iniciais de adsorção da seguinte maneira: o material, depois de coletado, foi seco em estufa, triturado com o auxílio de um moinho de facas e peneirado até a obtenção de partículas com diâmetro entre 30 e 270 *mesh*. A seguir, o material peneirado foi lavado exaustivamente com água destilada, filtrado, seco em estufa a 60 °C durante 24 horas e armazenado em dessecador (foi denominado de adsorvente *in natura*). Uma porção desse material foi separada e lavada com HCl 0,01 molL⁻¹ por 1 hora, sob agitação, filtrada, lavada novamente com água até neutralização e novamente filtrada. Por fim, foi seca em estufa a 60 °C durante 24 horas e armazenada em dessecador.

A paina e o algodoeiro-de-seda foram apenas lavados com água e secos em estufa a 60 °C durante 24 horas.

3.3 Extração em fase sólida (SPE)

Para a extração em fase sólida, 500 mg de C18 foram transferidos para um tubo de polipropileno de 6 mL que foi conectado ao sistema de extração à vácuo. O cartucho foi condicionado com 10 mL de metanol (grau HPLC) e 10 mL de água destilada. Na sequência, 10 mL da amostra de água fortificada com os pesticidas em estudo foram transferidos para o cartucho e eluídos.

O cartucho permaneceu sob vácuo por vinte minutos, após a eluição da amostra, e foi seco adicionalmente, sob fluxo suave de nitrogênio, utilizando um evaporador, por cinco minutos. Após a secagem, os agrotóxicos contidos no cartucho foram eluídos com 5 mL de acetato de etila grau resíduo de agrotóxico, sob vácuo, e coletado em balão volumétrico de 5 mL. Após a eluição, o volume do balão foi completado com acetato de etila. A solução foi transferida para um frasco de vidro (*vial*) e 1 μL dessa solução foi analisada no sistema cromatográfico.

Após o processo de extração, cada cartucho foi limpo com 5 mL de acetato de etila (PA), para reutilização.

3.4 Ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção, 50 mg de cada adsorvente (taboa, paina, fibra de coco, algodoeiro-de-seda e bucha) e 25 mL da amostra de água fortificada com

uma mistura dos três agrotóxicos nas concentrações avaliadas foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL e submetidos à agitação, utilizando-se uma mesa agitadora a 150 rpm, durante 30 minutos.

A seguir, a solução foi filtrada, 10 mL dela foram submetidos à extração em fase sólida (SPE) (item 2.3) e sua concentração foi determinada por cromatografia gasosa. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e em triplicata.

3.5 Condições cromatográficas

Para as análises cromatográficas, foi utilizado um cromatógrafo a gás (Clarus 600, Perkin Elmer) equipado com um detector por captura de elétrons (ECD -67 Ni). Uma coluna capilar de sílica fundida ZEBRON ZB- (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) (Phenomenex) foi utilizada.

O injetor foi operado no modo *splitless* (1 min) a 250 °C. O gás de arraste foi N₂ a uma vazão de 1,5 mLmin⁻¹. O ECD foi operado a 300 °C, utilizando atenuação de corrente -2. O volume injetado foi de 1 μL. A programação de temperatura da coluna foi 100 °C por 1 min, com taxa de aquecimento de 40 °Cmin⁻¹ até 290 °C, mantidos por 2 min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Extração em fase sólida (SPE)

As concentrações dos agrotóxicos usadas nos ensaios de SPE estão descritas na Tabela 2. A exatidão e a precisão do método SPE foram avaliadas previamente aos ensaios de remoção.

A exatidão foi avaliada por meio da determinação da recuperação dos agrotóxicos estudados [Equação (1)], que representa a quantidade do agrotóxico que foi recuperada no processo SPE em relação à quantidade real presente na amostra de água. Para esse estudo, foram feitos sete ensaios de recuperação, realizados em três dias diferentes.

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde: A₁ é a área cromatográfica do composto na amostra fortificada, após o procedimento de SPE; A₂ é a área cromatográfica do composto na solução padrão.

A precisão foi avaliada através do coeficiente de variação (CV) dos resultados de recuperação obtidos. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 2. Descrição das concentrações dos agrotóxicos utilizadas nos ensaios de SPE

Agrotóxico	Concentração (mgL ⁻¹)
Trifluralina	0,05
Clorpirifós	0,05
α -endossulfam	0,02

Tabela 3. Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (CV, %) obtidos para os agrotóxicos estudados no método SPE-GC/ECD proposto

Agrotóxico	Recuperação (%)	CV (n=7)
Trifluralina	81,7	8,9
Clorpirifós	79,2	12,0
α -endossulfam	94,6	10,3

De acordo com os critérios de aceitação sugeridos pela European Commission (2006), no nível de concentração em que os agrotóxicos foram avaliados, a precisão pode ser de até 20%, e a faixa de recuperação média, entre 70% e 120%. Analisando-se os resultados (Tabela 3), observa-se que a exatidão (recuperação média) para os agrotóxicos varia entre 81,7% e 94,6%. O maior valor para a precisão foi observado para o clorpirifós (12%); no entanto, esse valor encontra-se abaixo do valor máximo permitido (20%). Sendo assim, todos valores obtidos para os agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam atendem ao critério.

Sendo assim, resultados apresentados para a exatidão e precisão dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam mostram que o desempenho do método SPE-GC/ECD utilizado apresenta concordância com as exigências requeridas, de acordo com os critérios para análise de resíduos de agrotóxicos (EUROPEAN COMMISSION, 2006, 2010), sendo eficiente na determinação destes agrotóxicos em amostras de água, mesmo em baixas concentrações, fornecendo credibilidade aos resultados obtidos nos ensaios de adsorção.

A avaliação da capacidade adsorvente dos materiais foi feita pela comparação da concentração do agrotóxico no meio aquoso antes da adição do adsorvente (controle) e após a adição do mesmo. A porcentagem de remoção de cada agrotóxico pelo adsorvente (% Remoção) foi calculada de acordo com a Equação (2):

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{medida}})}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (2)$$

Onde C_{inicial} é a concentração do agrotóxico na solução antes da adição do adsorvente; C_{medida} é a concentração do agrotóxico na solução após o tratamento com o adsorvente.

As concentrações dos agrotóxicos nas soluções, em cada ensaio, foram determinadas por cromatografia em fase gasosa (GC) após o procedimento de extração em fase sólida (SPE).

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 1. Para a trifluralina, a maior porcentagem de remoção foi observada com a utilização de taboa (remoção superior a 90%), seguida pela utilização da bucha (85% de remoção). A mesma porcentagem de remoção (75%) foi observada com o uso de algodoeiro-de-seda e paina. A fibra de coco foi o material que apresentou a menor porcentagem de remoção para a trifluralina (60%).

Para clorpirifós, a fibra de coco foi mais eficiente na remoção (98%), seguida da taboa (86%), sendo a bucha o material menos eficiente (60%).

O agrotóxico α -endossulfam foi o composto que apresentou o maior potencial de adsorção nos materiais avaliados. Foi observado 75% de remoção quando se utilizou algodoeiro-de-seda e paina, e remoção entre 93% e 98% com a utilização de bucha, fibra de coco e taboa.

Considerando-se a remoção simultânea dos três agrotóxicos, a taboa (*Thypha Angustifolia* L.) foi o material que apresentou o melhor potencial para ser utilizada como bioadsorvente para remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam, simultaneamente, em amostras de água.

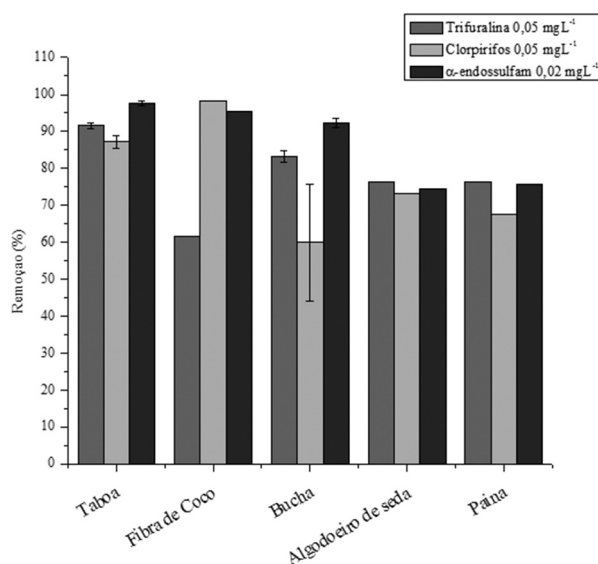


Figura 1. Efeito do biomaterial na remoção dos agrotóxicos trifluralina (0,05 mgL⁻¹), clorotalonil (0,05 mgL⁻¹) e α -endossulfam (0,02 mgL⁻¹) de água. Dose de adsorvente: 20 gL⁻¹ e 30 min de contato.

No entanto, os resultados mostraram que a fibra de coco (60% a 98% de remoção), bucha (60% a 93% de remoção), algodoeiro-de-seda (75% de remoção) e paina (67% a 75% de remoção) também apresentam excelente capacidade de remoção dos compostos avaliados, podendo ser empregados para descontaminação de águas contendo os agrotóxicos estudados.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que os biomateriais taboa (*Typha Angustifolia* L.), bucha natural (*Luffa cylindrica*), paina (*Chorisia speciosa*), fibra de coco (*Cocos nucifera* L.) e algodoeiro-de-seda (*Calotropis procera*) possuem um grande potencial para serem utilizados como adsorventes alternativos de baixo custo para tratamento de águas contaminadas com os agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam, principalmente a taboa, que apresentou elevados índices de remoção (entre 86% e 98%).

REFERÊNCIAS

- ABHILASH, P.C.; SINGH, V.; SINGH, N. Simplified determination of combined residues of lindane and other HCH isomers in vegetables, fruits, wheat, pulses and medicinal plants by matrix solid-phase dispersion (MSPD) followed by GC-ECD. *Food Chemistry*, n. 113, p. 267-271, 2009.
- AKAR, S. T. et al. Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination*, v.249, p. 780-761, 2009.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos: Relatório de Atividades 2001-2007**. Brasília: ANVISA, 2008.
- ARIAS, J. L. O. et al. Alternative sorbents for the dispersive solid-phase extraction step in quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method for extraction of pesticides from rice paddy soils with determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, n. 1360, p. 66-75, 2014.
- BAKOURI, H. et al. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. *Journal of Hydrology*, n. 364, p.175-181, 2009.
- BARBOSA, S. **Determinação de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal por GC-ECD**. Tese (Mestrado em Biologia Humana e Ambiental) – Departamento de Biologia Animal, Faculdade de Ciência da Universidade de Lisboa, 2012. 31 p.
- BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. *Química Nova*, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.
- COELHO, G. F. et al. Uso de Técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences*, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

EUROPEAN COMMISSION. **Quality control procedures for pesticide residues analysis**. Brussels, 2006. SANCO/10232/2006. Disponível em: <http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2006_10232.pdf>. Acesso em: 26 set. 2015.

FENOLL, J. et al. Multiresidue method for analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. **Food Chemistry**, v. 105, n. 2, p. 711-719, 2007.

FREITAS, S. S. **Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação multiresíduo de pesticidas em frutas brasileiras**. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005. 181 p.

GONÇALVES JÚNIOR, A. C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. **Inc. Soc.**, Brasília, v. 6, n. 2, p. 105-113, 2013.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J.; QUEIROZ, S. C. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 996-1012, 2009.

LOUREIRO, L. F.; **Avaliação da adsorção do pesticida 2,4-D em carvão em pó e granular por meio de análise de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. Tese (Mestrado) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Espírito Santo, Vitória, 2012.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Tese (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

MONTAGNER, C. C. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2007.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PIMENTEL, R. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de resíduos de pesticidas em medicamentos à base de plantas**. Tese (Mestrado em Controle da Qualidade e Toxicologia dos Alimentos) – Infarmed, Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, 2007. p. 6-106

PITELLA, C. M. **Determinação de resíduos de pesticidas em mel de abelhas (Apis SP) por cromatografia de fase gasosa acoplada à espectrometria de massas**. Tese (Mestrado) – Escola de Veterinária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

PRESTES, O. D. et al. QuEChERS – Um método moderno de preparo de amostra para determinação multiresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.

RISSATO, S. R. et al. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

RODRIGUES, N. R. Agrotóxicos: Análise de resíduos e monitoramento. **Multiciência**, n. 7, 2006.

ROJAS, R. et al. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hydrology**, n. 520, p. 461-472, 2015.

SAVOY, V. L. T. Classificação dos agrotóxicos. **Biológico**, v. 73, n. 1, p. 91-92, 2011.

SILVA FILHO, C. F. Determinação de resíduos dos pesticidas pirimetanil, pirimicabebe e buprofezina em águas ambientais por SPME e GC-MS. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de pós-graduação em Química, São Cristóvão, 2009. p. 9-43

SPADOTTO, C. A. et al. Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações. **Embrapa**, 2004. 27 p.

**ESTUDOS ENVOLVENDO
MODIFICAÇÃO
ESTRUTURAL DO ÁCIDO
5-AMINOSSALICÍLICO
(5-ASA) PARA SÍNTESE
E CARACTERIZAÇÃO
DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO PARA
AVALIAR A ATIVIDADE
BIOLÓGICA ASSOCIADA
A DOENÇAS CÓLICAS**

*Francielle Campos Lima¹
Lincoln Lucílio Romualdo¹*

¹ Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, Brasil.
E-mail de contato: franci_l@hotmail.com.br

Agradecimentos: Universidade Federal de Goiás/Regional Catalão – UFG/RC; Programa de Pós-Graduação em Química/PPGQ; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

Resumo: Este estudo propõe a modificação estrutural do fármaco Mesalazina[®] (ácido 5-aminossalicílico) com ligante etilenodiamina e posterior coordenação com metal. O trabalho tem como objetivo a obtenção de um composto de coordenação que possua uma ação farmacológica superior à do princípio ativo livre frente a doenças inflamatórias intestinais, bem como possuir uma ação antibacteriana contra linhagens de cepas resistentes. A metodologia do trabalho consiste na reação de modificação estrutural do fármaco, em que, por meio de uma reação de diazotação e posterior reação com o ligante etilenodiamina, obtém-se o primeiro intermediário. Em um segundo momento, reagiu o produto obtido com o sal do metal em meio etanólico e sob agitação vigorosa durante três horas, obtendo-se o produto sólido de interesse. Com base nas diferenças dos resultados encontrados para as caracterizações, ponto de fusão e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, dos produtos e precursor, é possível comprovar a mudança da matéria. No entanto, com base nos resultados obtidos a partir da caracterização em difração de raios X, conclui-se que o objetivo proposto não foi alcançado como previsto, uma vez que o composto diferente do proposto foi sintetizado, entretanto, com grande possibilidade de aplicação, uma vez que este possui características de nanomaterial.

Palavras-chave: Síntese inorgânica. Compostos de coordenação. Química bioinorgânica. Doenças inflamatórias.

Abstract: This study proposes a structural modification of Mesalazina[®] drug (5-aminosalicylic acid) with ethylene ligand and further coordination with metal. The work is aimed at obtaining a coordination compound that has a pharmacological action than the active ingredient free front of inflammatory bowel disease as well as possess an antibacterial activity against resistant strains of lineages. The methodology of this work consists in the reaction of structural modification of the drug, which by means of a diazotization reaction and subsequent reaction with ethylene diamine linker affords the intermediate first. In a second step, the product obtained reacted with the metal salt in an ethanol environment and under vigorous stirring for three hours to obtain the solid product of interest. Based on the differences of the results found for the characterizations, melting point and absorption spectroscopy in the infrared, products and precursor, it is possible to prove the change of matter. However, based on the results obtained from the characterization of X-ray diffraction it was concluded that the proposed objective has not been achieved as expected, since the compound different from that pro-

posed was synthesized, however with a high possibility of application as this has nanomaterial characteristics.

Keywords: Inorganic synthesis. Coordination compounds. Bioinorganic chemistry. Inflammatory diseases.

1 INTRODUÇÃO

A ciência, de um modo geral, é arquitetada por uma série de questionamentos oriundos de algum processo, seja ele natural ou não, que na maioria das vezes se dá de forma incompreendida. A mesma falta de compreensão faz com que a ciência evolua, uma vez que, com base nos questionamentos e hipóteses condizentes, cria conexões de ideias dando origem, muitas vezes, a um postulado e/ou mesmo a uma teoria científica.

Por vezes, a compreensão da química inorgânica é restringida somente à química dos metais, a qual leva a síntese de novos compostos. Entretanto, esta vai além, ao tratar do estudo de elementos e compostos, bem como das propriedades e princípios físicos da matéria.

Apesar de o estudo da química inorgânica ser vasto, esta, de toda forma, é destacada pelo estudo dos metais da tabela periódica, em especial dos metais de transição, os mais versáteis em termos de suas aplicações quando relacionadas ao progresso humano, pois eles permitem a obtenção de interessantes estruturas em virtude da obtenção de compostos de coordenação estáveis. Entretanto, quando se engloba os “metais nobres”, é comum associarmos estes a riqueza, poder e até mesmo carência dos mesmos no ambiente, porém esses mesmos têm, também, ganhado ênfase em algumas aplicações da atualidade – dentre as principais, se destacam indústria e medicina (MEDICI et al., 2015).

Dois processos fundamentais ajudam a sistematizar a química inorgânica, dentre eles as reações do tipo ácidos e bases, resultantes da transferência de um próton ou compartilhamento de pares de elétrons, característica de compostos de coordenação, e aquela que ocorre pela oxidação e redução das espécies envolvidas (SHRIVER; ATKINS, 2008).

A química inorgânica tem aberto um leque no que diz respeito à variedade de compostos sintetizados baseados na ligação coordenativa entre um metal e um ligante. Esse tipo de reação tem atraído especial atenção devido à habilidade de combinar diferentes propriedades orgânicas (oriundas por parte dos ligantes) e inorgânicas (metais coordenados). Diante desse fato, tem-se notado um crescimento vertiginoso no que diz respeito à obtenção desses compostos, sejam eles com o propósito de agregar fundamento científico na síntese inorgânica e/ou mesmo objetivando uma aplicação, uma vez que compostos obtidos a partir

da coordenação metal – ligantes conferem um produto estável com estruturas interessantes, constituindo funções específicas características da possibilidade de se obter diferentes números de coordenação, arranjos e geometrias (BALZANI; SCANDOLA, 1991).

Com base nesse enfoque, a química bioinorgânica, de caráter interdisciplinar, surge com a finalidade de agregar os conceitos de química de coordenação e bioquímica, dando origem a uma vertente um tanto quanto interessante em termos de aplicações. A química bioinorgânica objetiva o estudo das funções, metabolismos e aplicação de íons inorgânicos e seus complexos em sistemas biológicos, correlacionando a atividade biológica por um sistema inorgânico característico (QUE JR; BANCI, 2002).

O crescente desenvolvimento e as inúmeras atividades exercidas por compostos inorgânicos em sistemas biológicos vêm estimulando o desenvolvimento de moléculas bioativas, metalodrogas, bem como a modificação estrutural de fármacos, compondo uma estratégia promissora no sentido de funcionalizar e/ou até mesmo melhorar a atividade de drogas já existentes.

Os relatos da utilização de metais na medicina são antigos. Desde a descoberta da atividade antitumoral da cisplatina em 1965, por Rosenberg e colaboradores, a corrida científica pela obtenção de novos compostos de coordenação com atividades biológicas nunca cessou. Desde então, inúmeros compostos foram sintetizados, cada qual com sua funcionalidade específica, sejam eles anti-inflamatórios, antimicrobianos, controladores de hipertensão, de diabetes, agentes de contraste ou antitumorais (FONTES; ALMEIDA; NADER, 2005; ZHANG; LIPPARD, 2003).

Mesmo com o grande avanço da química bioinorgânica, a cada dia tem-se um novo desafio, seja com o desenvolvimento e a descoberta de novos fármacos ou até mesmo com o surgimento de limitações dos fármacos já consolidados. Na maioria das vezes, a popularidade e/ou a utilização do fármaco cai bruscamente. Esse declínio pode ser explicado pelo surgimento de efeitos colaterais, falta de atividade devido ao surgimento de cepas resistentes, automedicação ou até mesmo ao uso indiscriminado dessas drogas. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), doenças inflamatórias, infecciosas e parasitárias são responsáveis pela maioria dos casos de enfermidades no mundo. Dessa forma, a multirresistência bacteriana aos antibióticos faz com que seja necessária a utilização de fármacos com uma elevada potencialidade, objetivando assim a sua maior atividade (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004).

Além do fator multirresistência, outra forma explícita da necessidade de novos fármacos é o crescente surgimento de doenças inflamatórias causadas por patógenos de origem muitas vezes desconhecida, o que resulta em um agravante no que diz respeito ao tratamento dessas doenças.

A inflamação consiste em um mecanismo adaptativo de resposta a estímulos agressivos, no sentido de manter o equilíbrio homeostático, respostas estas que incluem uma série de alterações bioquímicas, fisiológicas e imunológicas (WHITE, 1999). Mediada por diferentes mecanismos, a resposta inflamatória pode ser dividida em duas fases distintas: (a) fase aguda – evento transitório, de início rápido e com duração curta, caracterizada pela presença de exsudação de fluido e proteínas plasmáticas (edema) e pela migração de leucócitos, predominantemente de neutrófilos; (b) fase crônica – com duração maior e histologicamente associada com a presença de linfócitos e macrófagos, proliferação de vasos sanguíneos, degeneração tissular e reparação fibrótica (LAWRENCE; GILROY, 2007).

As características fisiológicas do processo inflamatório são iniciadas e reguladas por mediadores inflamatórios (produtos de leucócitos e plaquetas ativadas, do metabolismo do ácido araquidônico, prostaglandinas e leucotrienos e das cascatas da coagulação e do complemento) que agem localmente no sentido de restringir as consequências e a extensão do dano tecidual (ABBAS; LICHTMAN, 2005). Nesse caso, o processo inflamatório tem apenas repercussão local, ou mesmo passa completamente despercebido. Em condições em que essa capacidade homeostática local não é superada, ou pela magnitude do estímulo agressor ou pela insuficiência dos mecanismos reguladores, a resposta inflamatória extravasa os limites do seu microambiente e pode se manifestar de modo sistêmico em todo organismo ou, ainda, dependendo da quantidade de citocinas liberadas, ter consequências catastróficas (VOLTARELLI, 1994).

A resposta inflamatória só é benéfica quando atua na tentativa de controlar os danos teciduais locais, de forma a agir para limitar a sobrevivência e proliferação dos patógenos invasores, promovendo a sobrevivência do tecido, reparo e recuperação, além de conservar a energia do organismo. No entanto, quando a inflamação se torna sistêmica, ela pode trazer graves consequências ao organismo, a ponto de se generalizar, dificultando todo e qualquer tratamento terapêutico.

Vários agravos podem ser considerados em virtude da inflamação, sendo as doenças inflamatórias intestinais as responsáveis por grande parte das ocorrências de inflamações da atualidade.

As doenças inflamatórias intestinais (DII) são doenças crônicas de etiologia desconhecida que compreendem, principalmente, a doença de Crohn (DC) e a retocolite ulcerativa inespecífica (RU). Há indícios que as DII decorram de respostas imunológicas descontroladas, presumivelmente contra a flora presente no intestino, mais precisamente de anormalidades imunológicas celulares, ou seja, da reatividade anormal dos linfócitos T da mucosa gastrointestinal a uma microbiota normal não patogênica, ainda desconhecida (COHEN et al., 2014).

As DII caracterizam-se por inflamações intestinais crônicas não infecciosas e manifestam-se clinicamente por diarreia, dor abdominal, perda ponderal, náu-

seas e, dependendo da evolução do problema, podem atingir um estado crítico, causando câncer de cólon e podendo levar os pacientes até mesmo à morte. A DC caracteriza-se por um envolvimento transmural e descontínuo do intestino, podendo atingir todo o tubo digestivo. Já a RU consiste em uma inflamação que envolve a mucosa do cólon e do reto; o principal efeito decorrente desse distúrbio é diarreia sanguinolenta, seguida de dor abdominal e perda de peso (BIONDO-SIMÕES et al., 2003).

Algumas terapias têm sido avaliadas com objetivo de suprimir a ocorrência bem como a reincidência das DII. Com esse propósito, a melhoria da atividade tem sido alcançada com a utilização de salicilatos e imunorreguladores. Tentativas terapêuticas não convencionais também compõem alternativa para inibir o desenvolvimento da doença – essas incluem a utilização de nicotina, probióticos, dietas e heparina. Todas essas tentativas têm sido avaliadas a partir de estudos em animais, incluindo o bloqueio de citocinas pró-inflamatórias, como fator nuclear kappa B e fator de necrose tumoral alfa, conforme esquema da Figura 1 (PODOLSKY, 2002).

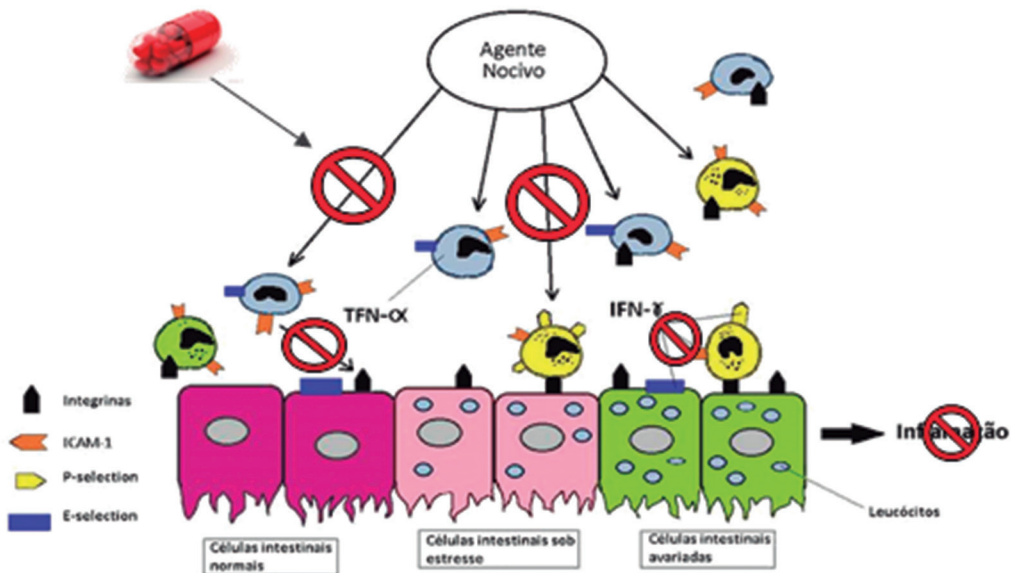


Figura 1. Mecanismo de ação dos fármacos. Fonte: adaptada de Cohen et al. (2014).

Apesar da terapia das DII ser bem conhecida, ela por vezes é dita como ineficiente quando a doença se encontra em um estágio já avançado. Dessa forma, existe a necessidade de alternativas que supram a indigência de recursos contra essa enfermidade.

Portanto, com a finalidade de encontrar terapias que sejam eficientes para as mais diversas ocorrências inflamatórias e infecciosas e de combater a ineficiência

dos tratamentos convencionais e a forma de resistência dos micro-organismos pelos fármacos, pesquisadores têm impulsionado o estudo de novas drogas. No entanto, nos últimos anos, tem-se observado um crescimento vertiginoso nos casos de resistência aos antibióticos, em uma taxa que o desenvolvimento de novos agentes antibacterianos não tem acompanhado. Diante disso, é necessário desenvolver novos antibióticos, de preferência com novos mecanismos de ação, que não sejam reconhecidos pelas bactérias. Pensando nisso, atualmente tem sido crescente o interesse no estudo da química de coordenação e no desenvolvimento de metalodrogas. Muitos metais de transição são elementos traços essenciais aos organismos vivos, ao mesmo tempo em que podem e são utilizados em aplicações médicas, que envolvem desde o tratamento de doenças até o controle da carência ou excesso destes no organismo.

Já é sabido desde os séculos passados que alguns metais têm comprovado papel biológico no organismo dos seres vivos, sendo que a carência ou excesso dos mesmos pode causar um desequilíbrio funcional no metabolismo. A prata apresenta propriedades interessantes no que diz respeito à sua ação antibacteriana. O histórico do emprego da mesma como agente terapêutico é antigo e, ao mesmo tempo, vasto.

A utilização de sulfadiazida de prata foi o grande marco da comprovada atividade antibacteriana da prata, esta que por anos e até hoje tem sido utilizada no tratamento de queimaduras e no tratamento e prevenção de infecções bacterianas ou fúngicas. Outra prática importante que comprova a antiga utilização de prata na medicina são os relatos do uso de solução de nitrato de prata (AgNO_3) 1% em olhos de recém-nascidos, com objetivo de evitar a proliferação de bactérias causadoras de infecção no momento do parto e logo após em um primeiro contato do recém-nascido com o ambiente externo, uma vez que a utilização de metais, principalmente a prata pelo seu potencial, causa a precipitação de proteínas e age diretamente na membrana citoplasmática das células bacterianas, exercendo ação bactericida imediata e ação bacteriana residual (FRANCO; GONÇALVES, 2008).

Outra importante aplicação de compostos de prata, que engloba uma contextualização mais atual, é o revestimento de materiais utilizados na medicina, como cateteres, válvulas cardíacas e outros dispositivos utilizados para tratamento interno de enfermos, revestimentos estes que têm por função minimizar o contato do material com o paciente, bem como minimizar a proliferação microbiana, muitas vezes na forma de biofilmes, durante a sua manipulação (SILVER, 2003).

Com base na explanação de vários trabalhos, a atividade antimicrobiana da prata, representada na Figura 2, consiste na interação com os grupos tiol de proteínas, componentes celulares e mesmo com as membranas dos micro-organismos, interferindo em processos essenciais do metabolismo celular, tais como transporte de elétrons e respiração celular, além da capacidade de formar comple-

xos com ácidos nucleicos, preferencialmente com grupos fosfatos, aumentando a dimerização das bases pirimídicas e interferindo na replicação do DNA, ambos mecanismos capazes de estimularem a apoptose celular e, conseqüentemente, a morte do micro-organismo (DIBROV et al., 2002; RUSSELL; HUGO, 1994).

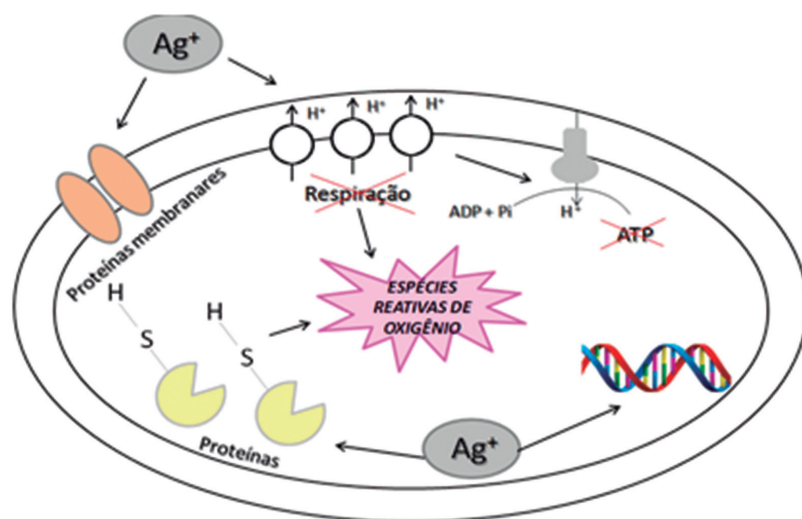


Figura 2. Mecanismo de ação do efeito antimicrobiano da prata. Fonte: adaptada de Mijnenonckx et al. (2013).

Dessa forma, em face a toda explanação referente à coordenação da prata a ligantes, em maior parte compostos orgânicos, compondo uma alternativa não só para obtenção de novos compostos de coordenação, mas também por compor uma nova alternativa de terapia para diversas ocorrências, uma vez que tais compostos têm se mostrado bem eficientes para tratamento de diversas enfermidades, fica evidente a motivação para o trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O trabalho tem como objetivo a modificação estrutural do fármaco ácido 5-aminossalicílico (5-ASA) com o propósito de avaliar a atividade biológica contra ocorrências cólicas.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar novos ligantes a partir da reação de diazotização do ácido 5-aminossalicílico (5-ASA);

- Coordenar o produto modificado à prata obtendo um composto de coordenação;
- Avaliar a atividade biológica *in vitro* e *in vivo* dos produtos sintetizados e comparar com a atividade do princípio ativo livre (5-ASA).

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese

3.1.1 Síntese do fármaco ácido 5-aminossalicílico modificado com o ligante etilenodiamina

Em um erlenmeyer de 250 mL, dissolveu-se 1,5302 gramas de ácido 5-aminossalicílico (0,01 M) em 100 mL de água destilada contendo 2,5 mL de ácido clorídrico concentrado (0,01 M). A solução resultante foi resfriada em banho de gelo no qual a temperatura ficou mantida entre 0 °C e 6 °C para a realização da diazotação pela adição de gota a gota de 10 mL de solução de nitrito de sódio (1 M). Em seguida, 25 mL de etilenodiamina (0,5 M) levemente resfriada foram adicionados de uma só vez, seguido de imediato da adição de 50 mL de acetato de sódio (1 M), adicionado ao longo de um minuto, esquema da síntese conforme reação apresentada na Figura 3. O precipitado amarelo produzido foi filtrado e seco, obtendo uma massa de 1,9596 g, um rendimento de 92%.

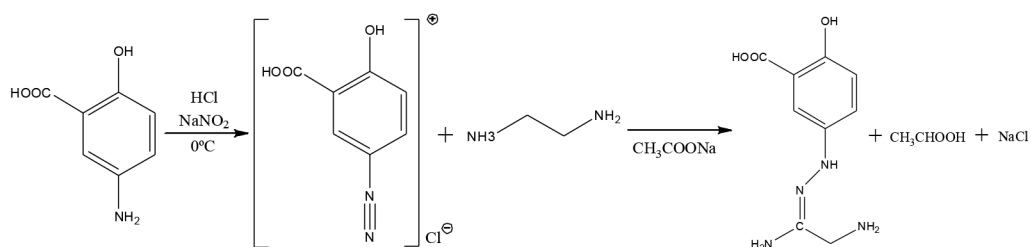


Figura 3. Esquema de preparação da modificação estrutural do fármaco 5-ASA.

3.1.2 Síntese de compostos de coordenação ácido 5-aminossalicílico com Ag (I)

Em um erlenmeyer de 125 mL, foram adicionados 1,06755 g de 5-ASA em 10 mL de etanol. Acrescentou-se 0,84935 g de AgNO₃ em 10 mL de etanol. Após três horas de agitação em banho de gelo, o precipitado preto foi filtrado e secado, e obtendo-se 1,2512 g, um rendimento de 78,2%, síntese conforme esquema reacional apresentado na Figura 4.

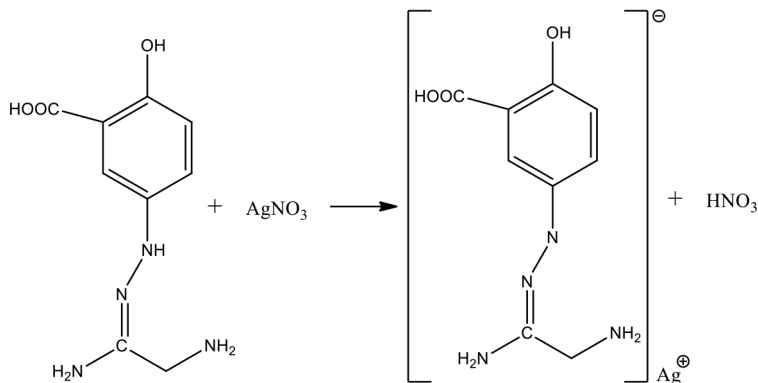


Figura 4. Esquema de preparação do fármaco 5-ASA coordenado com Prata (I) [Ag (I)].

3.2 Métodos de caracterização

3.2.1 Pontos de fusão

Os pontos de fusão (sem correção) foram determinados em um aparelho modelo PFMII disponível no Departamento de Química da UFG/RC.

3.2.2 Testes de solubilidade

A solubilidade dos produtos formados foi verificada mediante a realização de testes com diferentes solventes, como pode ser verificado na Tabela 1

Tabela 1. Solventes utilizados para os testes de solubilidade

Solvente	Afinidade
Água (H ₂ O)	Polar
Etanol (EtOH)	Polar
Metanol (MeOH)	Média Polaridade
Benzeno	Apolar
Clorofórmio	Polar
Diclorometano	Alta Polaridade
Hexano	Apolar

3.2.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de IV foram obtidos utilizando o espectrofotômetro FT-IR de modelo IR PRESTIGIE 21 (na região entre 4000-400 cm⁻¹) da empresa Shimadzu,

instalado no laboratório de instrumentação II, nas dependências do Departamento de Química da UFG/RC, onde foi preparada a amostra na forma de pastilhas contendo os ligantes, os compostos coordenados com o metal e brometo de potássio (KBr) 1% m/m para a realização da análise.

3.2.4 Difração de raios X

Os espectros de raios X foram obtidos utilizando o difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD 6100, que faz uso de uma radiação CuK do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), instalado no laboratório de técnicas radiológicas, nas dependências do Departamento de Química da UFG/RC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram obtidos a partir da síntese de modificação do fármaco precursor Mesalazina[®], constituído unicamente com o ácido 5-aminossalicílico e posterior reação com sal do metal.

Depois de realizada a síntese do produto como proposto, fez-se a caracterização deste, a fim de confirmar a sua real obtenção.

Inicialmente, mediu-se o ponto de fusão de ambos os produtos obtidos e fez-se comparação com o fármaco precursor e entre os produtos modificados, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2. Ponto de fusão do fármaco e seus modificados estruturais

Composto	Ponto de fusão (°C)
5-ASA	278
5-ASA _{en}	286 – 288
Ag-5-ASA _{en}	306 – 310

De acordo com a Tabela 1, é evidente a mudança de matéria, uma vez que os resultados obtidos diferem uns dos outros.

Em relação aos resultados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o fármaco modificado, esses se mostram semelhantes ao espectro para seu precursor; no entanto, o grande diferencial encontra-se na região de número de onda $1357\text{-}1579 \text{ cm}^{-1}$, que pode observado na Figura 5, região típica de absorção de deformação axial de ligação C=N (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIE-MLE, 2012), que é a principal evidência da formação da ligação entre o fármaco 5-ASA e o ligante etilenotiamina.

Além da banda característica, é evidente no espectro de absorção no infravermelho a contribuição da estrutura de ressonância iônica explicada pela larga e intensa vibração de deformação axial da hidroxila livre em $3454\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. As bandas de deformação axial de C-H e N-H, mais fracas, se sobrepõem geralmente à larga banda de O-H. Outra peculiaridade desse espectro é a presença de bandas de deformação axial de C=O do ácido carboxílico em 1651 cm^{-1} ; além disso, há a presença de duas bandas provenientes da deformação axial de C-O e da deformação angular de O-H em torno de 1240 cm^{-1} e 1364 cm^{-1} , respectivamente. Outra banda característica do espectro de dímeros dos ácidos carboxílicos provém da deformação angular fora do plano do grupo O-H em ligação de hidrogênio, na região próxima a 802 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012; PAVIA et al., 2012).

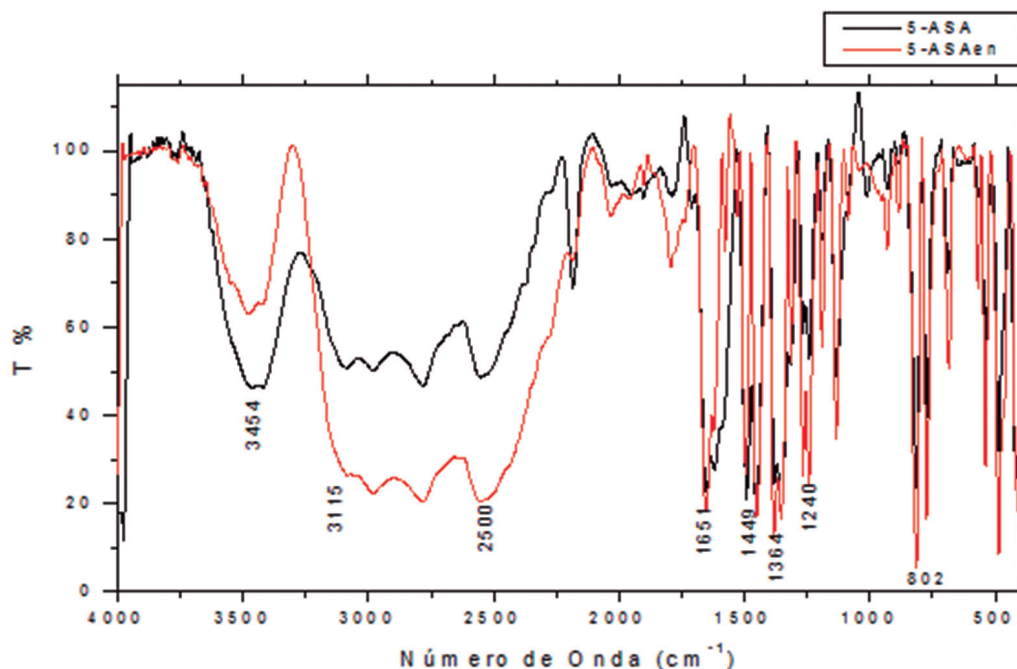


Figura 5. Sobreposição dos espectros de infravermelho (IV) do 5-ASA e do produto modificado em pastilha de KBr (1% m/m).

O espectro para o produto da reação com o sal metálico é representado na Figura 6, e apresenta uma tendência bem diferenciada se comparado ao demais. Pode-se perceber que neste há ausência de bandas referentes à deformação axial da hidroxila livre e deformações axiais de ligação N-H de grupamentos amins, o que leva a crer que houve uma modificação além da esperada. Supõe-se que o produto formado tenha sido diferente do proposto.

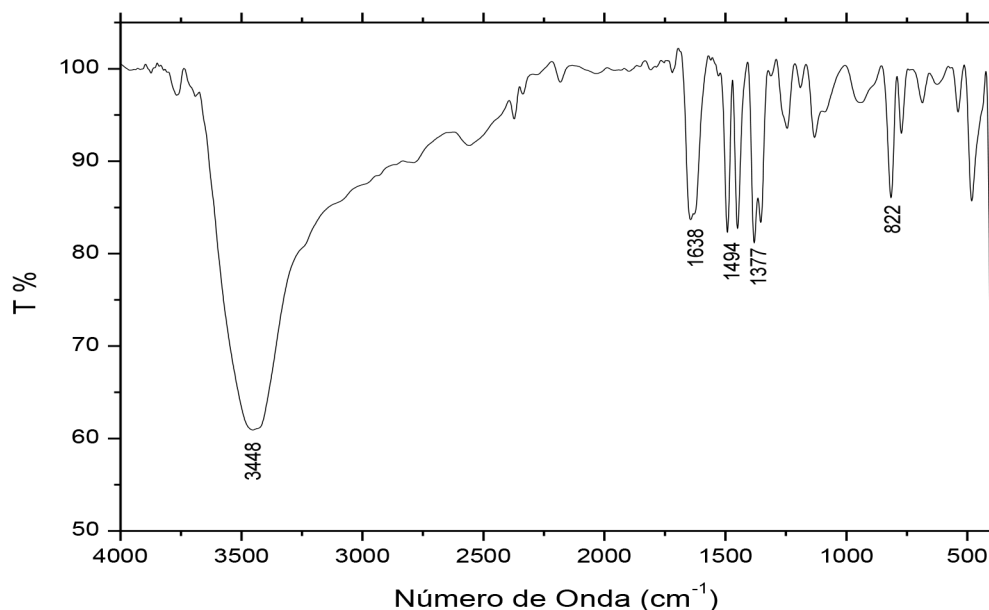


Figura 6. Espectros de infravermelho (IV) do produto obtido da reação do 5-ASA com o sal de prata em pastilha de KBr (1% m/m).

Por não ser uma técnica de caracterização conclusiva, apenas auxiliar, não se pode afirmar nada a respeito da real estrutura do produto final obtido apenas tendo por base a análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Diante disso, com base nas suspeitas de não coordenação do metal na estrutura e tendo em vista o aspecto metálico do material obtido, optou-se por realizar uma análise em difração de raios X, objetivando avaliar a presença de possíveis fases na estrutura, o que foi consistente.

O resultado da caracterização em difração de raios X é apresentado no difratograma da Figura 7.

Com base na caracterização realizada, pode-se afirmar, de acordo com a ficha indexada 01-087-0719, a presença de picos característicos de prata metálica, de estrutura cúbica. Há também a presença de picos característicos de fase orgânica, que apesar de não corresponder ao composto de interesse, no caso o 5-ASA, tem estrutura semelhante a uma condensação do mesmo.

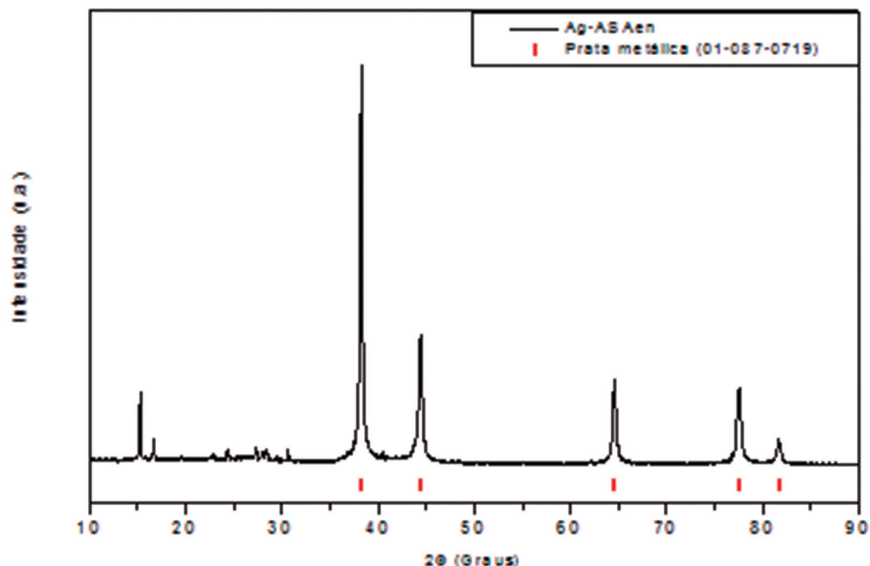


Figura 7. Difratograma do produto esperado Ag-ASAen.

5 CONCLUSÃO

Pode-se tirar como conclusão deste trabalho, portanto, que apesar da não obtenção dos compostos como proposto nos objetivos, houve a formação de um novo produto, com características de nanopartículas de prata, o qual abre uma perspectiva frente à melhor caracterização.

Em contraste aos resultados, surge a necessidade de otimizar o método de síntese para obtenção da estrutura proposta, no caso, o fármaco modificado, o que abre uma perspectiva para uma nova síntese baseada na condensação aldólica dos fármacos em questão.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, A. K.; LICHTMAN, A. H. *Imunologia celular e molecular*. 5. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.
- BALZANI, V.; SCANDOLA, F. *Supramolecular photochemistry*. Chichester: Ellis Horwood, 1991.
- COHEN, L. B. et al. Biologic therapies in inflammatory bowel disease. *Translational Research*, v. 163, n. 6, p. 533-556, 2014.
- BIONDO-SIMÕES, M. L. P. et al. Opções terapêuticas para as doenças inflamatórias intestinais: Revisão. *Revista Brasileira Coloproct*, v. 23, n. 3, p. 172-182, 2003.

- DIBROV, P.; DZIOBA, J. GOSINK, K. K.; HASE, C. C. Chemiosmotic mechanism of antimicrobial activity of Ag⁺ in *vibrio cholera*. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 46, n. 8, p. 2668-2670, 2002.
- FONTES, A. P. S.; ALMEIDA, S. G. e NADER, L. A. Compostos de platina em quimioterapia do câncer. **Química Nova**, v. 20, n. 4, p. 398-406, 2005.
- FRANCO, D.; GONÇALVES, L. F. Feridas cutâneas: A escolha do curativo adequado. **Revista do Colégio Brasileiro de Cirurgias**, v. 35, p. 203-206, 2008.
- QUE JR, L.; BANCI, L. Bioinorganic chemistry. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 6, p.169-170, 2002.
- LAWRENCE, T.; GILROY, D.W. Chronic inflammation: a failure of resolution. **International Journal of Experimental Pathology**, v. 88, n. 2, p. 85-94, 2007.
- MEDICI, S. et al. Noble metals in medicine: latest advances. **Coordination chemistry reviews**, v. 284, p. 329-350, 2015.
- MIJNENDONCKX, K. et al. Antimicrobial silver: uses, toxicity and potential for resistance. **Biometals**, v. 26, p. 609-621, 2013.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Doenças infecciosas e parasitárias: guia de bolso. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de Vigilância Epidemiológica. 4. ed. ampla. Brasília: Ministério da Saúde, 2004.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLED, D. J. **Identificação de compostos orgânicos**. Traduzido por Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- PODOLSKY, D. K. Inflammatory bowel disease. **The New England Journal of Medicine**, v. 347, n. 6, p. 417-429, 2002.
- RUSSELL, A. D.; HUGO, W. B. Antimicrobial activity and action of silver. **Progress in medicinal chemistry**, n. 31, p. 351-370, 1994.
- SILVER, S. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds, FEMS. **Microbiology Reviews**, n. 27, p. 341-353, 2003.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- VOLTARELLI, J. C. Febre e inflamação. **Medicina**, Riberão Preto, v. 27, n. 1/2, p. 7-48, 1994.
- WHITE, M. Mediators of inflammation and the inflammatory process. **The Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 103, n. 3, p. 378-381, 1999.
- ZHANG, C. X.; LIPPARD, S. J. New metal complexes as potential therapeutics. **Current Opinion in Chemical Biology**, n. 7, p. 481, 2003.



FORMALISMO HAMILTONIANO PARA A CADEIA DE TODA

*Mateus Calixto Pereira Santos¹
Paulo Eduardo Gonçalves de Assis¹*

Agradecimentos: Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) pelo apoio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

Resumo: Neste trabalho, fazemos uma revisão sobre o modelo de Toda sob o ponto de vista hamiltoniano, visto que essa formulação é aplicável para uma vasta gama de sistemas dinâmicos, o que não é verdade para a formulação de Lax. No entanto, combinando-se elementos de ambos os formalismos, pode-se produzir uma função hamiltoniana alternativa, com um menor número de variáveis, o que pode trazer benefícios ao tratar o problema. Mostramos que a cadeia

¹ Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, Brasil.

E-mail de contato: mateuscalixtopereira@gmail.com, paulo.assis@ufg.br

de partículas em estudo pode ser descrita em termos de um par de equações de Hamilton para as coordenadas canonicamente conjugadas, posição e *momentum*. Fazendo uso da formulação de Lax para as redes de Toda, somos capazes de reescrever o sistema por meio de uma hamiltoniana alternativa, em termos do chamado espectro auxiliar.

Palavras-chave: Cadeia de Toda. Formalismo hamiltoniano. Funções espectrais. Espectro auxiliar.

Abstract: In this work we review the so called Toda molecule from a Hamiltonian point of view, as this formula is applicable for a wide range of dynamic systems, which is not true for the Lax formulation. However, combining elements of both the formalisms can produce an alternative Hamiltonian function having a smaller number of variables, which can be beneficial when treating the problem. We show that the chain of particles under investigation can be described in terms of a pair of Hamilton's equations for the canonically conjugate variables, namely position and momentum. Making use of a previous study on the Lax formulation of the Toda model we can rewrite the system through an alternative Hamiltonian, with the help of the auxiliary spectrum.

Keywords: Toda chain. Hamiltonian formalism. Spectral functions. Auxiliary spectrum.

1 INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas compostos de inúmeros corpos é um objeto importante para a física contemporânea, uma vez que estes podem descrever fenômenos naturais complexos. Contudo, tal estudo representa um desafio para a física e a matemática, devido à dificuldade ou até mesmo à proibição da construção de soluções exatas e simulações numéricas.

Dentre a gama de sistemas dinâmicos, há uma classe que apresenta vantagem: alguns sistemas podem ser completamente caracterizados em qualquer instante, ou seja, apresentam soluções em forma fechada. Estes modelos são denotados *integráveis*. Os sistemas exatamente integráveis ganharam força apenas a partir da década de 1950, mas suas primeiras observações surgiram há mais de um século, ainda que de forma incompreendida, com as ondas solitárias que aparecem em fluidos. Estas, posteriormente chamadas de sólitons, correspondem a soluções estáveis (com respeito a colisões e interações) que aparecem em sistemas não lineares, sejam eles contínuos ou discretos (TODA, 1989).

1.1 Redes não lineares e o problema de Fermi-Pasta-Ulam

O problema de Fermi-Pasta-Ulam (FPU) foi um dos precursores das simulações computacionais na área da física e constitui-se de simulações em uma rede de partículas ligadas entre si através de molas que obedecem a Lei de Hooke com uma correção não linear quadrática (TODA, 1989). Esperava-se que a deformação linear quebrasse o comportamento ergódico do sistema, mas, surpreendentemente, os estados visitados durante a evolução não eram quaisquer valores. A distribuição de energia entre os modos apresentava um comportamento aproximadamente periódico, fato atribuído à presença de simetrias escondidas.

$$F = -k\Delta x - \pm k\Delta x^2, \quad (1)$$

em que α é o parâmetro de deformação (arbitrariamente grande ou pequeno) e Δx é o deslocamento em relação ao ponto de equilíbrio. Logo, a força experimentada por uma partícula j na rede de FPU permite-nos escrever a equação de movimento satisfeita por x_j como:

$$m\ddot{x}_j = k(x_{j+1} - 2x_j + x_{j-1}) \left[+\pm(x_{j+1} - x_{j-1}) \right]. \quad (2)$$

O problema de Fermi-Pasta-Ulam não é um sistema integrável: o número de quantidades conservadas é insuficiente para restringir univocamente sua evolução. A suficiência das simetrias em uma cadeia não linear aparece nos modelos de Toda, como veremos a seguir.

1.2 Sistemas integráveis e os sólitons

Quando um sistema descrito em termos de equações diferenciais não lineares apresenta um número suficientemente grande de leis de conservação, ele pode ser resolvido analiticamente; logo, dizemos que este é um sistema integrável (DAS, 1989). Como exemplo, podemos citar os sistemas hamiltonianos com n graus de liberdade, os quais, para serem sistemas exatamente integráveis, devem então possuir n integrais de movimento analíticas e em involução entre si. Dizemos que duas (F, G) quantidades estão em involução quando o seu comutador Parênteses de Poisson é nulo.

$$\{F, G\}_p = \sum_i^n \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial G}{\partial q_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (3)$$

Nos sistemas integráveis, podemos observar um objeto físico único: o sóliton. Os sólitons foram descritos formalmente em 1834 pelo engenheiro naval britânico John Scott Russell (RUSSELL, 1844). Russel observou um fenômeno peculiar: quando a barcaça puxada por dois cavalos nas margens do canal Edinburgh, em Glasgow, era freada repentinamente, surgia uma onda única, de forma bem definida, que seguia o curso por um longo trecho do canal sem mudar de forma e velocidade (CHALUB; ZUBELLI, 2001). Esse fenômeno foi chamado de onda solitária. Posteriormente, procurou-se modelar o comportamento descrito por Russel através de diferentes aproximações; as mais famosas são dadas pelas chamadas equações de Boussinesq (BOUSSINESQ, 1877) e de KdV (KORTEWEG; DE VRIES, 1895).

Contudo, as pesquisas entorno dos sólitons ficaram inertes até o início de 1950, quando o estudo de oscilações em redes não lineares ganhou evidência, após os trabalhos de Fermi, Pasta e Ulam no problema da partição de energia (FERMI et al., 1955). Em 1981, Morikazu Toda modificou o problema de FPU introduzindo uma interação exponencial (3.3.1) entres os elementos do reticulado, tornando-o um problema integrável (TODA, 1989).

Neste trabalho, discutiremos as propriedades das chamadas cadeias de Toda, exibindo resultados analíticos e simulações computacionais. Após introduzirmos sua formulação em termos dos pares de Lax, mostraremos que, para cada configuração inicial, existe um objeto característico, denominado curva espectral, que se conserva durante toda a evolução do sistema. A partir de tal curva, descrita pelo chamado polinômio característico, podem-se extrair informações sobre a dinâmica do sistema, como será discutido nas próximas seções. Mostraremos também que, a partir da formulação de Lax, somos capazes de reescrever uma hamiltoniana alternativa para sistema em termos do chamado espectro auxiliar.

2 METODOLOGIA

A pesquisa apresentada é uma revisão de literatura com a apresentação de alguns resultados gráficos. A base dessa pesquisa consiste em utilizar duas formulações diferentes (Lax e Hamilton) para o modelo de Toda, a fim de reescrever uma função hamiltoniana alternativa que, em determinados casos, apresenta vantagens sobre a função hamiltoniana usual.

Essa pesquisa foi restrita a livros, utilizando, como base fundamental, *Theory of Nonlinear Lattices*, de Morikazu Toda, e *Classical Mechanics*, de Herbert Goldstein, Charles Poole e John Safko.

2.1 Cadeia de Toda

A cadeia de Toda é uma rede unidimensional constituída por n corpos interagentes, caracterizada pela interação que depende exponencialmente da distância entre os corpos interligados (TODA, 1989). Para descrever o movimento dos corpos interligados, utilizamos os conceitos newtonianos.

O deslocamento de cada corpo discreto na rede é dado por (q_n) , onde n indica rótulo do objeto. Assim, temos que $\dot{q}_n = v_n$ e $\ddot{q}_n = a_n$, onde v_n é a velocidade e a_n é a aceleração do n -ésimo corpo discreto da rede. Portanto, seguindo a notação newtoniana, podemos escrever as leis do movimento para o sistema, considerando a massa de cada corpo unitária como:

$$\dot{q}_n = P_n, \quad (4)$$

$$\dot{p}_n = e^{-(q_n - q_{n-1})} - e^{-(q_{n+1} - q_n)}, \quad (5)$$

onde p_n é o momento linear do n -ésimo corpo da rede.

2.2 Formulação de Lax para a cadeia de Toda

A partir das equações mostradas acima, é conveniente utilizar da formulação de Lax para reescrevermos as leis de movimento, uma vez que esta apresenta vantagens que serão mostradas adiante. Mas antes disso, para uma “abreviação” nos cálculos, introduzimos duas novas variáveis, A_n e B_n , as quais são expressas por:

$$A_n = \frac{1}{2} e^{\frac{-q_{n+1} - q_n}{2}}, \quad (6)$$

$$B_n = \frac{1}{2} p_n. \quad (7)$$

Admitindo também que o sistema estudado é periódico e constituído de n partículas, podemos escrever as condições de contorno como : $A_{n+N} = A_n$ e $B_{n+N} = B_n$.

Portanto, podemos escrever as equações do movimento reescritas com A_n e B_n , Equações (6) e (7) em termos da equação de Lax (LAX, 1968):

$$\frac{dL}{dt} = [M, L], \quad (8)$$

onde M e L são os chamados pares de Lax.

Os pares de Lax podem são matrizes de dimensões $N \times N$, que para o caso do sistema analisado, são expressos como:

$$\frac{dT_r}{dt}(U^{-1}LU) = 0. \quad (11)$$

A Equação (11) traz um importante aspecto do traço da matriz L , em que este é invariante no tempo, característica essa que associa o traço da matriz L a uma “carga” ou quantidade conservada. Outro resultado importante é que não só o traço da matriz L é conservado, mas as potências do traço também são, gerando então n quantidades conservadas no tempo, $\frac{d}{dt}T_r(L^m) = 0$. Assim, podemos dizer que as n quantidades conservadas garantem a integralidade desse modelo, característica essa que só pode ser explicitada a partir da utilização da formulação de Lax, mostrando que esta apresenta uma vantagem significativa em relação à formulação newtoniana. Na seção de resultados, mostraremos as quantidades conservadas para o sistema com três partículas ($N = 3$).

Com base nas afirmações anteriores, é mais confortável trabalharmos com autovetores e autovalores da matriz L ; assim, podemos escrever:

$$L(t)\varphi(t) = \lambda(t)\varphi(t). \quad (12)$$

Da evolução temporal do traço da matriz L , pode-se garantir que os autovalores da matriz L também são invariantes no tempo; assim:

$$\lambda(t) = \lambda(0) = \lambda, \quad (13)$$

onde autovalores da matriz levam ao chamado espectro principal ou polinômio espectral.

Ainda que os λ 's fossem conhecidos, não se poderia determinar as variáveis dinâmicas e (TODA, 1969). Logo, necessita-se de um maior número de informações sobre o sistema. Para esse propósito, define-se o *espectro auxiliar* μ , fazendo o autovalor $\varphi_1(N+1)$ da matriz L igual a zero,

$$\varphi_1(N+1) = 0. \quad (14)$$

A Equação (14) define um valor muito especial do parâmetro espectral ($\lambda = \mu$), definindo o chamado espectro auxiliar μ_i , em que este, avaliado na curva espectral, fornece $\Delta(\mu_j)$.

Na seção de resultados, mostraremos o espectro principal e o espectro auxiliar de forma explícita, e também faremos uma simulação numérica para o caso de $N = 3$.

2.3 Formulação hamiltoniana

O formalismo hamiltoniano é uma poderosa ferramenta matemática que permite tratar determinados tipos de sistemas físicos de forma eficiente. Pode-se

dizer que corresponde a uma reformulação da mecânica clássica newtoniana, expressa em termos das coordenadas e dos momentos das partículas, além de, grosso modo, a energia total do sistema, uma vez que estes podem ter uma representação complexa em termos da formulação newtoniana (THORNTON; MARIION, 2008).

Na notação newtoniana, as equações do movimento são escritas na forma de derivadas segundas no tempo, de modo que, para um conjunto de n partículas em três dimensões, tem-se um conjunto de $3n$ equações diferenciais ordinárias de segunda ordem. Já o formalismo hamiltoniano baseia-se em equações de primeira ordem no tempo, porém com a desvantagem de duplicar o número de equações. Assim, no caso das n partículas, temos $6n$ equações diferenciais ordinárias de primeira ordem. Nota-se que, em ambas as situações, o número de condições iniciais necessárias é o mesmo, $6n$, como seria de esperar.

As equações de Hamilton podem ser obtidas a partir de um princípio fundamental na física, o princípio de mínima ação, atribuído a Hamilton (HAMILTON, 1834; 1835), segundo o qual a trajetória seguida por um objeto durante um intervalo de tempo entre t_1 e t_2 é aquela que minimiza a ação S do sistema (GOLDSTEIN, 1980),

$$\delta S \equiv \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt = 0. \quad (15)$$

Utilizando o fato de que a função hamiltoniana é escrita em termos dos momentos lineares (p), das coordenadas (q) e do tempo (t), onde (p) e (q) são coordenadas generalizadas, além de na Lagrangeana

$$L(q, \dot{q}, t) = T(q, \dot{q}, t) - V(q, \dot{q}, t), \quad (16)$$

substituímos os momentos (p) pelas velocidades (\dot{q}) nos termos cinético (T) e potencial (V), e assim a integral da ação torna-se, através de uma transformação de Legendre,

$$\delta S \equiv \delta \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \sum_i^N p_i \dot{q}_i - H(p, q, t) \right\} dt = 0. \quad (17)$$

Admitindo uma variação qualquer tal que p_i e q_i sejam variáveis dinâmicas independentes entre si, obtêm-se a equação de Hamilton:

$$\dot{q}_i = - \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad (18)$$

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (19)$$

No caso de se trabalhar no formalismo hamiltoniano, podemos escrever duas funções quaisquer F e G em termos das variáveis independentes p e q . É conveniente introduzir a operação Parênteses de Poisson (citada anteriormente) entre esses objetos:

$$\{F, G\}_p = \sum_i^n \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial G}{\partial q_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right). \quad (20)$$

É fácil perceber que os Parênteses de Poisson entre as coordenadas e os momentos lineares satisfazem $\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$.

Sempre que duas quantidades dinâmicas A e B satisfizerem uma relação como essa, elas serão chamadas de variáveis canonicamente conjugadas. Os Parênteses de Poisson possuem inúmeras utilidades, porém uma das principais é dizer se o sistema físico analisado contém simetrias, como mostraremos a seguir.

Se uma função F depende das coordenadas generalizadas (p), (q) e do tempo (t) então a taxa de variação de $F(q, p, t)$ com relação ao tempo pode ser expressa como

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial p_i}{\partial t} \frac{\partial F}{\partial p_i} + \frac{\partial F}{\partial t}. \quad (21)$$

Assim, utilizando as Equações (18) e (19), podemos obter

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\}_p + \frac{\partial F}{\partial t}, \quad (22)$$

e se a quantidade dinâmica F independe explicitamente do tempo, então o último termo não contribui. Pode-se então mostrar que, para que a quantidade F seja conservada ao longo da evolução, devemos ter $\{F, H\}_p = 0$. Assim, se quisermos saber se um objeto não varia durante o movimento, é suficiente que determinemos se os Parênteses de Poisson dessa função anulam-se com respeito à hamiltoniana. Como se vê, essa operação que foi introduzida está intimamente relacionada às leis de conservação de um sistema e suas simetrias.

3 RESULTADOS

Considerando um sistema periódico, composto de três corpos ($N = 3$), temos que a matriz L é dada por:

$$L = \begin{bmatrix} B_1 & A_1 & 0 \\ A_1 & B_2 & A_2 \\ 0 & A_2 & B_3 \end{bmatrix},$$

cujos autovalores devem satisfazer $\det(\lambda I - L) = 0$. Assim, obtemos um polinômio característico de grau 3, invariante e que define a chamada curva espectral do problema,

$$-\lambda^3 + (B_1 + B_2 + B_3)\lambda^2 + (-B_2B_3 - B_2B_3 - B_1B_2 + A_2^2 + A_1^2)\lambda^2 + (B_1B_2B_3 - A_2^2B_1 - A_2^2B_3) = 0.$$

Posteriormente, tomando o traço da matriz L para o caso $N = 3$, podemos encontrar as quantidades conservadas na forma de:

$$T_r L = (B_1 + B_2 + B_3) = \frac{1}{2}(p_1 + p_2 + p_3) = \frac{1}{2}P, \tag{23}$$

onde P é o momento linear total do sistema. Outro resultado importante pode ser notado aplicando as relações de Girard, o que evidencia

$$T_r L = (B_1 + B_2 + B_3) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \tag{24}$$

em que λ_1, λ_2 e λ_3 são as raízes do polinômio espectral.

Assim, como dito nas seções anteriores, as potências do traço da matriz L também eram quantidades conservadas no tempo; logo, podemos encontrar:

$$T_r L^2 = B_1^2 + B_2^2 + B_3^2 + 2A_1^2 + 2A_2^2 = \frac{1}{4}P^2 + \frac{1}{2}[e^{-(Q_2-Q_1)} + e^{-(Q_3-Q_2)}] = \frac{1}{2}H. \tag{25}$$

Logo, pode-se verificar que, tomando o traço das potências de L relacionadas a um sistema de n corpos discretos, obteremos quantidades conservadas no tempo, dadas pela expressão geral:

$$I_k = T_r L^k = \sum_{l=1}^N \lambda_l^k, \quad (y = 1, 2, 3, \dots, N). \tag{26}$$

Embora tenha sido fácil identificar as duas primeiras quantidades conservadas como sendo momento linear total e energia total do sistema, as cargas seguintes carecem de uma interpretação física intuitiva.

Existem outros sistemas assim além da cadeia de Toda, os quais, apesar de não evidenciarem as quantidades conservadas, permitem que estas sejam encontradas a partir de outros tipos de pares de Lax.

Podemos então encontrar a função hamiltoniana alternativa do sistema, utilizando primeiramente a Equação (12), e assim temos que os autovetores são dados por:

$$\varphi_1(2) = -\frac{A_0}{A_1}, \tag{27}$$

$$\varphi_1(3) = -\frac{A_0}{A_1 A_2}(\lambda - B_0), \quad (28)$$

$$\varphi_1(4) = -\frac{(\lambda - B_0)(\lambda - B_2)}{A_1 A_2} + \frac{A_1}{A_2}, \quad (29)$$

$$\varphi_2(2) = \frac{(\lambda - B_1)}{A_1}, \quad (30)$$

$$\varphi_2(3) = \frac{(\lambda - B_1)(\lambda - B_2)}{A_1 A_2} - \frac{A_1}{A_2}, \quad (31)$$

$$\varphi_2(4) = \frac{(\lambda - B_1)(\lambda - B_2)(\lambda - B_0)}{A_1 A_2 A_3} - \frac{A_2(\lambda - B_1)}{A_0 A_1} - \frac{A_1(\lambda - B_0)}{A_2 A_0}. \quad (32)$$

Sabe-se que a energia mecânica total do sistema periódico de três partículas, parametrizado em termos de e e λ , é escrita na forma de

$$H = 2(B_1^2 + B_2^2 + B_0^2) + 4(A_1^2 + A_2^2 + A_0^2), \quad (33)$$

Então, podemos reexpressar a função hamiltoniana acima em termos de seu espectro auxiliar μ_i , na seguinte forma:

$$H = \frac{4(\mu_1^3 - \mu_2^3)}{\mu_1 - \mu_2} - \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta(\mu_1)}{\mu_1 - \mu_2} + \frac{\Delta(\mu_2)}{\mu_2 - \mu_1} \right] + \frac{P^2}{2} - 2(\mu_1 + \mu_2)P, \quad (34)$$

utilizando as equações mostradas a seguir (TODA, 1989), onde P corresponde ao *momentum* total do sistema, que pode ser eliminado com uma escolha apropriada do sistema de referencial.

$$B_1 + B_2 + B_3 = \text{constante} \equiv \frac{P}{2}, \quad (35)$$

$$\mu_1 + \mu_2 = B_2 + B_0, \quad (36)$$

$$\mu_2 - \mu_1 = \sqrt{(B_2 - B_0) + 4A_2^2}. \quad (37)$$

É interessante notar que as novas variáveis, μ_i e v_j , $v_j = \text{arccosh}(\Delta\mu_j/2)$, satisfazem uma relação análoga à $\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$, de modo que podem ser interpretadas como novas coordenadas canonicamente conjugadas $\{\mu_i, v_j\} = \delta_{ij}$.

4 DISCUSSÃO

Foram discutidas nas seções anteriores algumas propriedades da cadeia de Toda. Agora, será mostrada graficamente uma excitação no modelo de Toda:

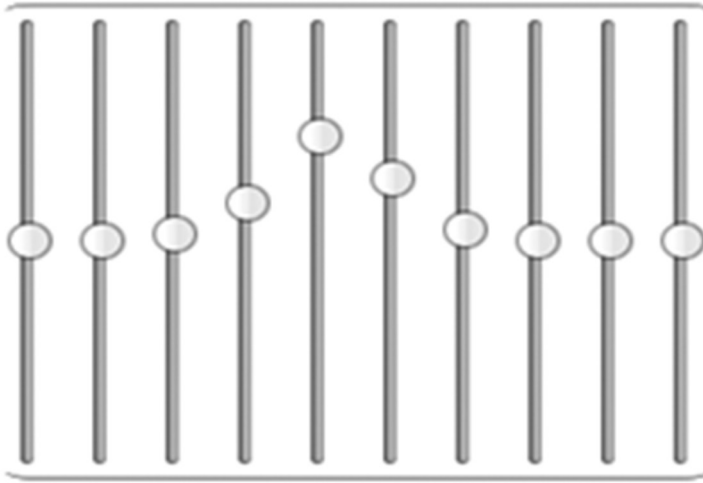


Figura 1. Representação gráfica de uma excitação localizada em uma rede de Toda com 10 partículas interagentes em um dado instante.

Na Figura 1, cada um dos corpos tem um grau de liberdade relacionado ao movimento na direção do eixo vertical e todos eles estão acoplados entre si por uma força que depende exponencialmente da distância entre as partículas. O perfil apresentado corresponde a um pulso que se propaga na rede sem dispersão ou dissipação, assim como as ondas observadas por John Scott Russell em 1843. Contudo, há uma diferença clara entre o modelo de Toda apresentado anteriormente e o sistema canal observado por Russell. A diferença se apresenta na quantidade de partículas dos dois sistemas. Conforme o número de partículas da rede cresce indefinidamente, $N \rightarrow \infty$, a rede aproxima-se do limite contínuo, e nesse regime é possível mostrar a equivalência entre a cadeia de Toda e a equação de Korteweg e De Vries (TODA, 1989). Desse modo, observando a Figura 2, podemos perceber que quando o número de partículas cresce, as trajetórias se completam, de modo a formar uma superfície ondulatória contínua, assim como os sólitons apresentados na equação de Korteweg e De Vries, mostrada na Figura 3.

Na Figura 2, pode-se perceber a trajetória de cada corpo por meio de uma linha contínua. Como se vê, a trajetória de cada objeto influencia a trajetória do objeto adjacente, possibilitando a propagação do pulso.

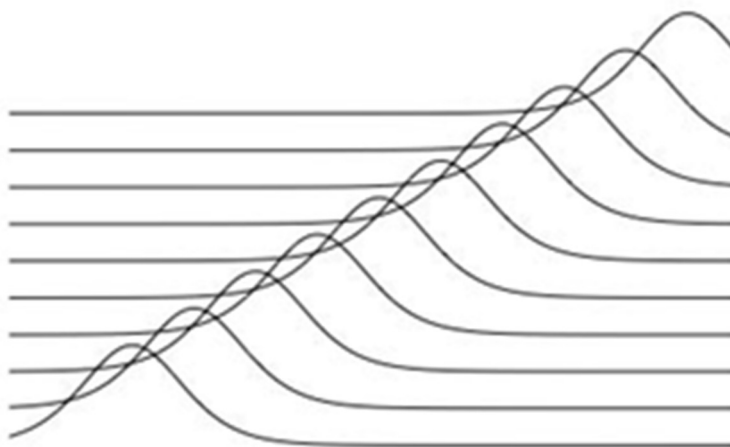


Figura 2. Evolução temporal da distensão vertical das partículas em uma cadeia de Toda com 10 corpos. No eixo vertical, está representada a posição de uma das partículas, enquanto o eixo horizontal está associado à coordenada temporal.

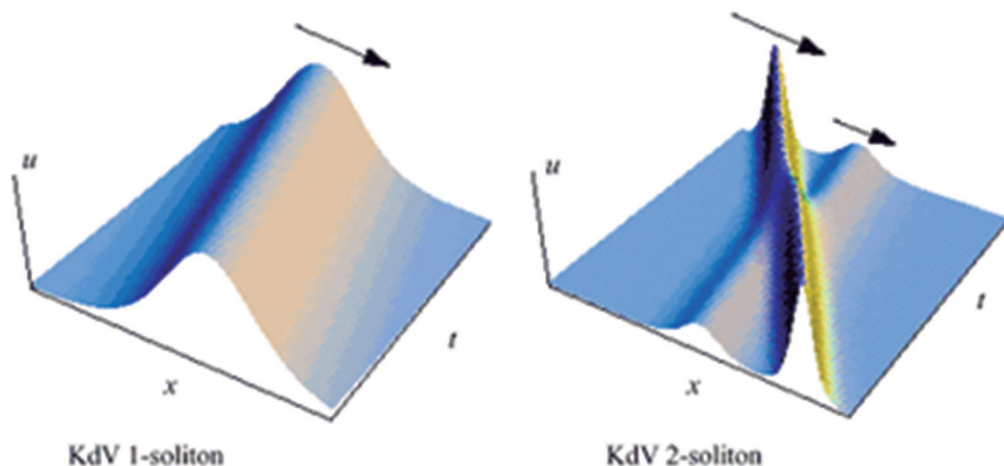


Figura 3. Evolução temporal da onda de KdV. À esquerda, tem-se uma onda solitária como a descrita por Scott Russell, enquanto à direita observa-se um processo de colisão (ou espalhamento) entre duas dessas ondas solitárias. Fonte: Brunelli (2000).

Pode-se também mostrar que o modelo de Toda é conservativo por meio de uma perturbação na rede cuja evolução é dada pelo potencial exponencial em cada instante de tempo. A Figura 4 representa a energia total em vários instantes de tempo, e percebe-se visualmente que não há dissipação no sistema, logo esse sistema pode ser considerado conservativo.

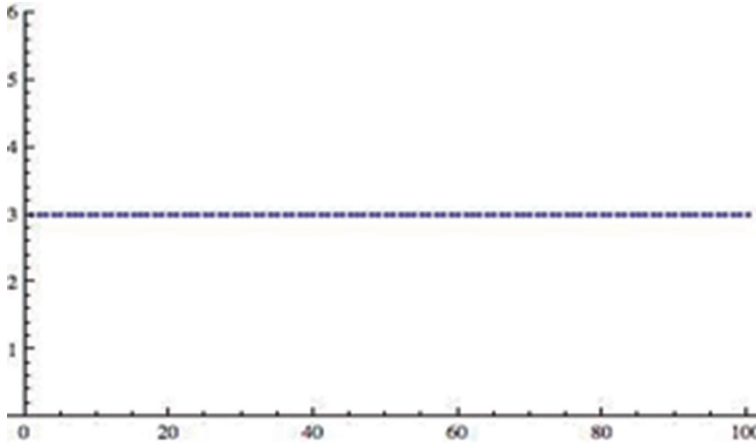


Figura 4. Energia \times Tempo para $N=3$.

A cadeia de Toda é um sistema que, apesar da interação que depende exponencialmente da distância entre os corpos da rede, possui um espaço de fase familiar. Para um caso mais simples, como, por exemplo, um modelo de Toda composto de duas partículas ($N=2$), podemos escrever a energia total como:

$$E = \dot{x} + e^{2x} + e^{-2x}, \quad (38)$$

onde o deslocamento da partícula 1 e 2 é dado por $q_1 = x$ e $q_2 = -x$.

A partir da Equação (38), podemos mostrar que o espaço de fase do modelo de Toda $N=2$ é dado pela Figura 5. Nela, vemos que as órbitas no espaço de fase são curvas fechadas, sendo que, para cada valor de energia, existe uma curva diferente. Quanto maior a energia, maior o comprimento da curva descrita no espaço de fase, indicando que, conforme aumenta a energia fornecida, maior é o deslocamento máximo das partículas.

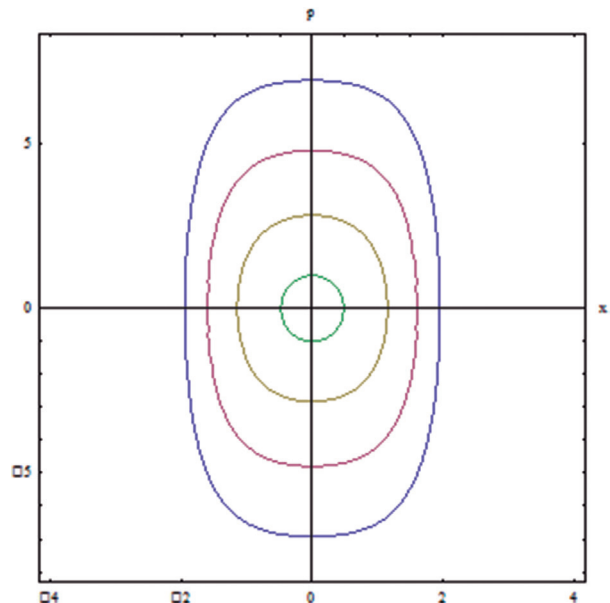


Figura 5. Espaço de fase para o modelo de Toda constituído de duas partículas.

Analogamente, analisamos o espaço de fase de um oscilador harmônico simples unidimensional cuja equação é dada por

$$\frac{\dot{x}^2}{2E/m} + \frac{x^2}{2E/k} = 1, \quad (39)$$

e cuja representação gráfica é encontrada na Figura 6. É claro perceber que se trata de um conjunto de elipses cujos eixos crescem com a energia.

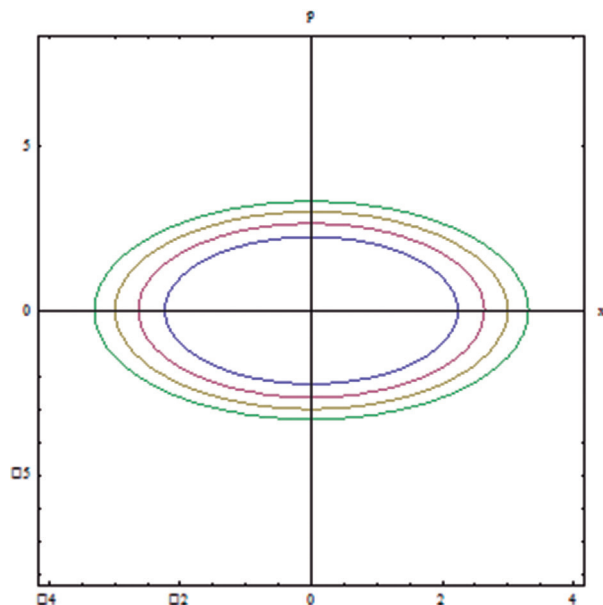


Figura 6. Espaço de fase do oscilador harmônico simples.

Analisando a Figura 5 e a Figura 6, é fácil perceber as semelhanças entre os dois sistemas e é possível pontuar as igualdades nas órbitas fechadas, apesar de esses sistemas serem dotados de leis de formação completamente diferentes um do outro.

5 CONCLUSÃO

Apesar de os sistemas dinâmicos constituídos de muitas partículas serem sistemas complexos de difícil tratamento – analítico ou numérico – os problemas de muitos corpos podem apresentar suficientes simetrias que lhes confirmam características especiais, como a integralidade e as cargas conservadas no tempo.

Neste trabalho, mostramos que a cadeia de Toda, um sistema cujas interações internas são do tipo não lineares, admite uma formulação em termos das equações de Hamilton para as coordenadas (q) e momentos lineares (p).

Discutimos sobre a capacidade da cadeia de Toda admitir excitações estáveis e localizadas com a presença de ondas solitárias, assim como na equação de Korteweg e De Vries (KdV).

Vimos também como a formulação de Lax para o modelo de Toda evidencia as chamadas quantidades conservadas e pode fornecer uma função hamiltoniana alternativa para ele. O espectro característico do problema permite-nos determinar o chamado espectro auxiliar com o qual foram construídas novas coordenadas canonicamente conjugadas. Tais objetos foram explicitamente construídos para um dos casos mais simples, com uma cadeia de três partículas.

REFERÊNCIAS

- DAS, A. **Integrable models**. Cingapura: World Scientific Publishing, 1989.
- BRUNELLI, J. C. Dispersionless limit of integrable models. **Braz. J. Phys.**, v. 30, n. 2, 2000.
- BOUSSINESQ, J. **Essai sur la theorie des eaux courantes**. Paris: Imprimerie Nationale, 1877.
- CHALUB, F. A. C. C.; ZUBELLI, J. P. Sólitos: na crista da onda por mais de 100 anos. **Matemática Universitária**, n. 30, p. 41-65, 2001.
- FERMI, E.; PASTA, J.; ULAM, S. **Studies of nonlinear problems**. Document LA-1940, 1955.
- GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. **Classical mechanics**. 3. ed. Addison-Wesley, 1980.
- HAMILTON, W. R. On a general method in dynamics. **Philosophical Transaction of the Royal Society**, 1834 and 1835.
- KORTEWEG, D. J.; de VRIES, G. On the change of form of long waves advancing in a rectangular canal, and on a new type of long stationary waves. **Philosophical Magazine**, v. 39, p. 422-443, 1895.
- LAX, P. Integrals of nonlinear equations of evolution and solitary waves. **Comm. Pure Applied Math**, v. 21, p. 467-490, 1968.
- RUSSELL, J. S. **Report on waves**. Londres: John Murray, 1844.
- THORNTON, S. T.; MARION, J. B. **Classical Dynamics of Particles and Systems**. Boston: Brooks/Cole Cengage Learning, 2008.
- TODA, M. **Theory of Nonlinear Lattices**. Berlim: Springer-Verlag, 1989.

7

CAPÍTULO

IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL E AVALIAÇÃO ANTIOXIDANTE DE COMPOSTOS FENÓLICOS ISOLADOS DE *ERIOTHECA PUBESCENS* (MALVACEAE)

Michelle Aparecida Machado¹

Vinícius Evangelista Araújo¹

Vanessa Gisele Pasqualotto Severino¹

Richele Priscila Severino¹

Agradecimentos: Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de

¹ Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, Brasil.

E-mail de contato: ilp_michelle@hotmail.com

Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro. Agradecem também ao Prof. Dr. Hélder Nagai Consolaro, da UFG, pela identificação da espécie *E. pubescens*, e aos professores Antônio Gilberto Ferreira, da UFSCar, e Luciano Morais Lião, da UFG, pela realização dos experimentos de RMN.

Resumo: A espécie *Eriotheca pubescens*, conhecida popularmente como paineira do Cerrado, é uma espécie pertencente à família Malvaceae e ocorre em áreas de Cerrado. Análise fitoquímica de espécies pertencentes a essa família descreve o isolamento de ácidos graxos, óleos essenciais, sesquiterpenoides do tipo cadineno, lactonas sesquiterpênicas, triterpenoides, flavonoides, entre muitos outros compostos. No entanto, a espécie *E. pubescens* não possui estudos sobre sua composição química, portanto o objetivo deste trabalho foi realizar o estudo químico do extrato etanólico do caule dessa espécie, buscando o isolamento, purificação e caracterização de metabólitos secundários, além da avaliação do potencial antioxidante dos compostos isolados. Foi possível o isolamento e identificação estrutural de cinco compostos fenólicos, sendo estes o ácido *p*-hidroxibenzoico (I), o ácido 3,4-diidroxibenzoico (II), o ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico (III), o ácido 3-metoxi-4-hidroxibenzoico (IV) e o flavonol quercetina (V).

Palavras-chave: *Eriotheca pubescens*. Cerrado. Fenólicos. Antioxidante.

Abstract: *Eriotheca pubescens* is a species of the Malvaceae family and is found in areas of Cerrado, popularly known as the “paineira do cerrado”. Previous phytochemical investigations of Malvaceae species describe the isolation of fatty acids, essential oils, sesquiterpenoids of cadinene-type, sesquiterpene lactones, triterpenoids and flavonoids, among many other compounds. There are no previous chemical studies on *E. pubescens* and then the present study aimed to carry out the chemical study of the ethanol extract of the stem of this species in the isolation, purification and characterization of secondary metabolites, and evaluation of the antioxidant capacity of the isolated compounds. The study has isolated and identified five phenolics compounds, of which four of derivatives of benzoic acid, *p*-hydroxybenzoic acid (I), 3,4-diidroxibenzoic acid (II), 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid (III), 3-methoxy-4-hydroxybenzoic acid (IV) and the flavonol quercetin (V).

Keywords: *Eriotheca pubescens*. Cerrado. Phenolics. Antioxidant.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país com área colossal que possui diversos tipos de solo e uma grande variedade de climas fornecendo condições únicas de pressão seletiva às adaptações da vida. Nesse ambiente de intensa competição, as plantas, vivendo

sob estresse, desenvolvem mecanismos químicos para adaptação. Entre os mecanismos de defesa química está a síntese de moléculas antivirais, antifúngicas e inseticidas. A extraordinária diversidade química encontrada em espécies tropicais transforma os biomas brasileiros em reservatórios potenciais de novos princípios ativos (QUEIROZ; FARO; MELO, 2009).

Dentre os biomas brasileiros, encontra-se o Cerrado, com condições ambientais adversas que estimulam a produção de metabólitos secundários, elevando assim sua diversidade química (ESPINDOLA-DARVENE, 2007). Localizado principalmente no Planalto Central do Brasil, esse bioma ocupava cerca de 24% do território nacional, sendo a segunda maior formação vegetal brasileira depois da Amazônia, e é também considerada a savana tropical mais rica do mundo em biodiversidade (EMBRAPA, 2007). No entanto, mesmo com rica biodiversidade, o Cerrado teve sua cobertura vegetal original reduzida em cerca de 50% até o ano de 2010 (MMA/IBAMA, 2011).

As condições ambientais do Cerrado, que sofre seis meses ou mais de seca com solo pobre em nutrientes e rico em alumínio, estimulam a produção de metabólitos secundários, elevando assim sua diversidade química. Considerando essa riqueza química é que se buscam novas opções terapêuticas que possam permitir chegar a medicamentos inovadores para tratar uma diversidade de patologias, como doenças infecciosas, câncer, diabetes, obesidade, entre outras (ESPINDOLA-DARVENE, 2007). Além dos aspectos ambientais, o Cerrado tem grande importância social, com mais de 200 espécies usadas na medicina popular e mais de 400 utilizadas na recuperação de solos degradados. Diversos tipos de frutos comestíveis são regularmente consumidos pela população local, tais como os frutos do pequi (*Caryocar brasiliense*), buriti (*Mauritia flexuosa*), mangaba (*Hancornia speciosa*), cagaita (*Eugenia dysenterica*), bacupari (*Salacia crassifolia*), cajuzinho do cerrado (*Anacardium humile*), araticum (*Annona crassifolia*) e as sementes do barú (*Dipteryx alata*). Contudo, inúmeras espécies de plantas e animais correm risco de extinção (MMA, 2015).

O Cerrado é uma das 25 áreas do mundo consideradas críticas para a conservação, em virtude de sua riqueza biológica e da alta pressão antrópica à qual vem sendo submetido. Devido a essa excepcional riqueza, o Cerrado, ao lado da Mata Atlântica, é considerado um dos *hotspots* mundiais, isto é, um dos biomas mais ricos e ameaçados do planeta. A extensa transformação antrópica do Cerrado tem resultado em grandes perdas de biodiversidade (MMA, 2002). Apesar do reconhecimento de sua importância biológica, de todos os *hotspots* mundiais, o Cerrado é o que possui a menor porcentagem de áreas sob proteção integral, tendo somente 8,21% de seu território legalmente protegido por unidades de conservação (MMA, 2015).

Na diversidade de espécies da flora do Cerrado, encontram-se espécies da família Malvaceae, que possui distribuição predominantemente tropical, incluindo

cerca de 250 gêneros e 4.200 espécies. No Brasil, ocorrem cerca de 80 gêneros e 400 espécies (CARVALHO; GAIAD, 2015). Produtos naturais extraídos de plantas que pertencem à família Malvaceae são utilizados no tratamento de muitas enfermidades, entre elas picadas de cobra, asma, distúrbios gastrointestinais e reumatismo, como diurético, entre outros (GOMES et al., 2011). Estudo químico realizado com espécies pertencentes a essa família descreve o isolamento de ácidos graxos, óleos essenciais, sesquiterpenoides do tipo cadineno, lactonas sesquiterpênicas, triterpenoides, flavonoides, entre outros compostos (COSTA et al., 2009).

Oliveira et al. (2012) realizaram estudo de atividade antioxidante e determinação do teor de compostos fenólicos presentes na fração acetato de etila, proveniente de extração líquido-líquido de extrato etanólico de quatro espécies de plantas da família Malvaceae (*Sidastrum micranthum*, *Wissadula periplocifolia*, *Sida rhombifolia* e *Herissantia crispa*). Os resultados obtidos demonstraram que espécies dessa família possuem alto teor de compostos fenólicos e boa atividade antioxidante e, conseqüentemente, podem ser utilizadas no tratamento de doenças relacionadas ao aumento na produção de radicais livres.

O gênero *Eriotheca* Schott & Endl. pertence à família Malvaceae e é constituído por 24 espécies distribuídas exclusivamente na América do Sul, sendo que no Brasil encontram-se 16 espécies, presentes na Mata Atlântica, na Floresta Amazônica e no Cerrado, abrangendo estados desde a região Norte até a região Sudeste (DUARTE; ESTEVES, 2012).

A espécie *Eriotheca pubescens* (Mart. Ex. Zucc.) Schott & Endler. (Malvaceae), de nomes populares paineira do cerrado (DF) ou colher de vaqueiro (SP), ocorre em áreas do cerrado sentido restrito, cerradão e nas bordas das matas de galeria, sendo uma espécie nativa e não endêmica do Brasil (BARBOSA, 2008). Essa espécie está presente nas regiões Centro-Oeste e Sudeste, nos estados de Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo e no Distrito Federal. É caracterizada como árvore melífera, semidecídua que possui período de floração de julho a setembro e frutificação de agosto a novembro. Os frutos produzem uma paina usada para confecção de tecidos e preenchimento de travesseiros (DUARTE, 2015; LORENZI, 2002).

2 OBJETIVOS

Realizar o estudo químico do extrato etanólico do caule de *E. pubescens* buscando o isolamento, purificação e caracterização de metabólitos secundários, assim como avaliar o potencial antioxidante dos compostos fenólicos isolados, através do método de captura dos radicais livres com DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil).

3 METODOLOGIA

3.1 Coleta do material vegetal

A espécie *E. pubescens* foi coletada aleatoriamente nas dependências da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão (UFG/RC), no município de Catalão-GO em 20 de maio de 2010. Os dados e as coordenadas do GPS (S18°09'16.4"; W47°55'43.2") foram armazenados para coletas futuras. Essa parte do trabalho foi auxiliada pelo Prof. Dr. Hélder Nagai Consolaro (Departamento de Ciências Biológicas – UFG/RC), o qual realizou a identificação e a catalogação do material vegetal.

3.2 Preparo do extrato etanólico

O caule coletado da espécie *E. pubescens* foi seco, moído e submetido à extração em etanol à temperatura ambiente. Foram realizadas três extrações sucessivas de sete dias cada, sendo que, após cada extração, o material foi filtrado, e o solvente, evaporado em evaporador rotativo à baixa pressão.

3.3 Isolamento de metabólitos secundários

Inicialmente, o extrato etanólico foi analisado por cromatografia em camada delgada (CCD), de maneira a avaliar a natureza dos compostos a serem separados. A avaliação por CCD foi feita eluindo as amostras, utilizando misturas de solventes orgânicos (Hex/CH₂Cl₂/AcOEt/MeOH) em diferentes proporções; como reveladores, foram utilizados solução ácida de vanilina e radiação ultravioleta nos comprimentos de onda 254 e 365 nm.

Após a análise por CCD, o extrato foi fracionado por cromatografia em coluna (CC), sendo as frações secadas, pesadas e reavaliadas quanto à sua polaridade via CCD. As frações de média e baixa polaridade foram submetidas a separações por cromatografia em coluna utilizando como fase estacionária sílica-gel e, no caso das frações de média a alta polaridade, utilizou-se como fase estacionária *Sephadex* LH-20.

3.4 Identificação estrutural das substâncias isoladas

Para caracterização e elucidação estrutural, as substâncias isoladas foram submetidas à ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C. Os experimentos de RMN foram realizados no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, em um equipamento 400 Bruker, AVANCE III, 9,4 Tesla, em colaboração com o Prof. Dr. Antônio Gilberto Ferreira, e também no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Regional Goiânia, em um equipamento

500 Bruker, AVANCE III, 11,75 Tesla, em colaboração com o Prof. Dr. Luciano Morais Lião.

3.5 Ensaio antioxidante

A avaliação da capacidade antioxidante das amostras foi realizada por meio do ensaio que se baseia na redução do radical DPPH[•], de coloração violeta e máximo de absorvância a 517 nm, que, ao aceitar um elétron ou um H[•], torna-se uma molécula estável de coloração amarela, conseqüentemente diminuindo a absorvância (Figura 1).

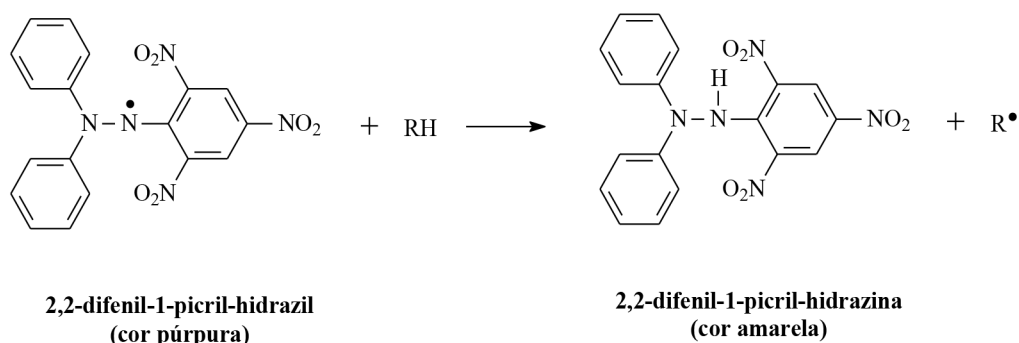


Figura 1. Estrutura química do radical DPPH[•] e sua reação com um antioxidante indicado por RH. Fonte: Pyszynska e Pekal (2013).

Para a determinação da atividade antioxidante, as amostras foram solubilizadas em metanol na concentração de 1 mg/mL e, a partir da solução inicial, foram realizadas sucessivas diluições de concentrações (500; 250; 125; 62,5; 31,25; 15,63 e 7,81 µg/mL). Como controle positivo, foi utilizada uma solução-padrão de quercetina (LU et al., 2014) nas mesmas concentrações das amostras ensaiadas. Os ensaios foram realizados em tubos de ensaio, onde adicionou-se 150 µL da solução de amostra em diferentes concentrações e 2.850 µL da solução metanólica 0,1 mM de DPPH. Em seguida, os tubos de ensaio foram agitados em agitador vórtex para homogeneização e incubados ao abrigo de luz por 30 minutos à temperatura ambiente. Após incubação, foram realizadas leituras em espectrofotômetro de UV-Vis a 517 nm. Todas as determinações foram realizadas em triplicata e acompanhadas da leitura do controle negativo. A porcentagem de redução do radical DPPH[•] foi calculada segundo a Equação (1):

$$\% \text{ redução do DPPH}^{\bullet} = [(Abs_{\text{controle}} - Abs_{\text{amostra}}) / Abs_{\text{controle}}] \times 100 \quad (1)$$

Em que:

$Abs_{amostra}$ = absorvância da amostra com a solução de DPPH;

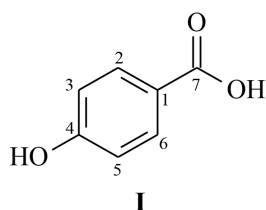
$Abs_{controle}$ = absorvância da solução metanólica de DPPH (controle negativo).

A atividade sequestrante do radical DPPH• foi expressa em termos de EC_{50} (concentração mínima necessária para o antioxidante reduzir em 50% a concentração inicial do DPPH), sendo essa determinada através do cálculo de atividade antioxidante em diferentes concentrações, expressa em uma curva de capacidade antioxidante da amostra \times concentração (MISHRA; OJHA; CHAUDHURY, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Identificação estrutural do ácido *p*-hidroxibenzoico (I)

O ácido *p*-hidroxibenzoico (ácido 4-hidroxibenzoico) (I) foi obtido na forma de um sólido marrom (43,9 mg) e, quando analisado por CCD e revelado em solução ácida de vanilina, apresentou uma mancha cinza-azulada. Quando submetido à radiação UV em comprimento de onda 254 nm e 365 nm, apresentou-se como uma mancha verde e azul, respectivamente. A identificação estrutural foi realizada utilizando as técnicas espectroscópicas uni e bidimensional de RMN de 1H e ^{13}C , em comparação com dados da literatura (DHAKAL et al., 2009).



No espectro de RMN de 1H (Figura 2) da substância I, verificou-se a presença de sinais na região de hidrogênios aromáticos, sendo um duplete em δ_H 6,81 ($J = 8,8$ Hz, 2H) e um duplete em δ_H 7,87 ($J = 8,9$ Hz, 2H) atribuídos aos hidrogênios H-3 e H-5; H-2 e H-6, respectivamente. No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 3) da substância I, foram observados cinco sinais de carbono entre δ_C 115 e 171, sendo os sinais mais desblindados δ_C 163,3 e 170,5 atribuídos aos carbonos carbinólico (C-4) e carboxílico (C-7). Na análise do mapa de contorno de HSQC (Figura 4) da substância I, foram observadas as correlações de hidrogênios e carbonos diretamente ligados.

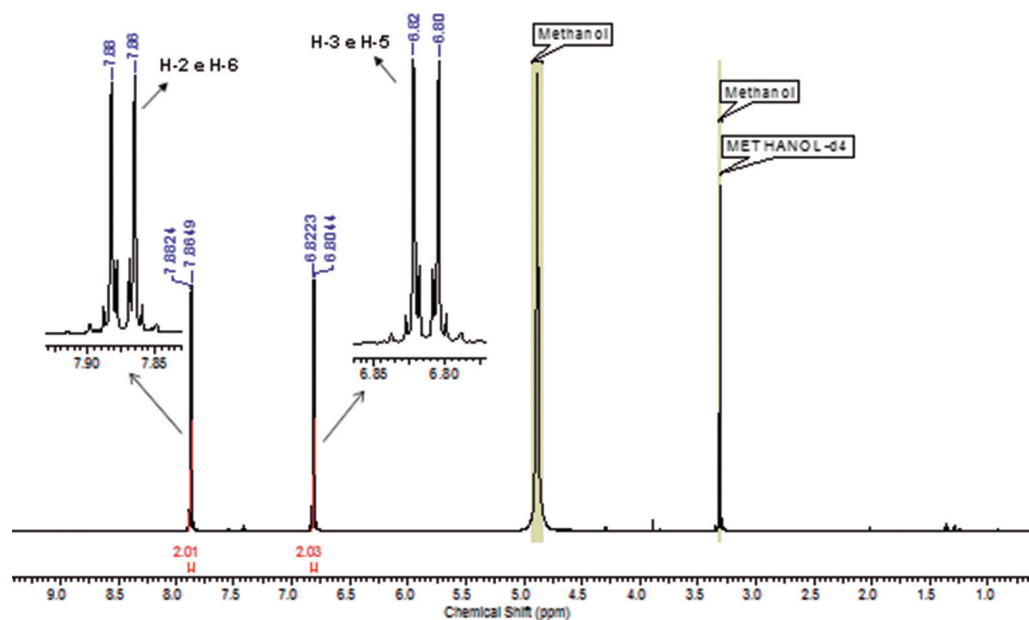


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H (CD_3OD , 500 MHz) da substância I.

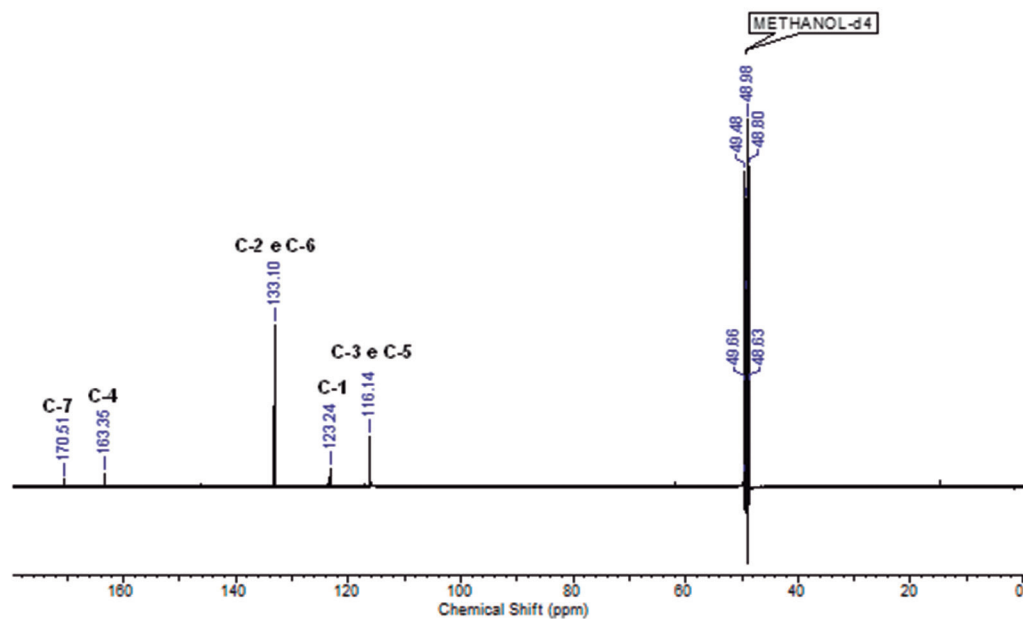


Figura 3. Espectro de RMN de ^{13}C (CD_3OD , 125 MHz) da substância I.

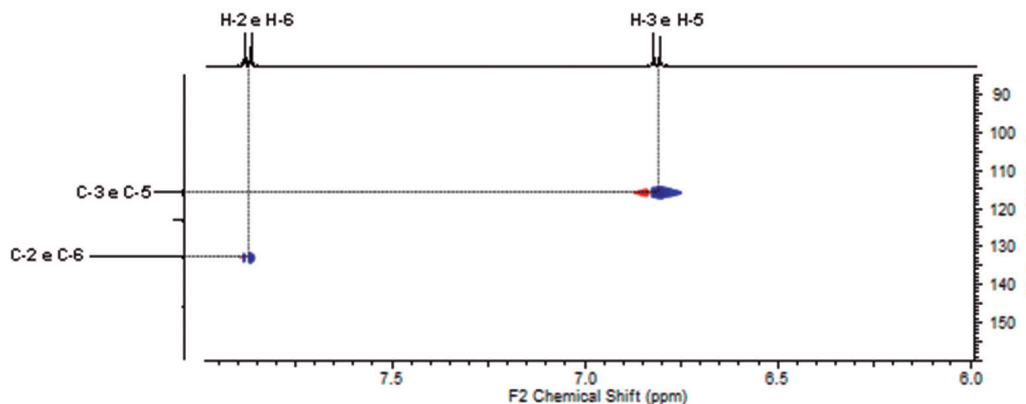
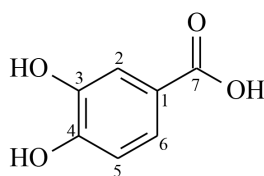


Figura 4. Mapa de contorno HSQC da substância I (CD_3OD , 500 MHz).

4.2 Identificação estrutural do ácido 3,4-diidroxibenzoico (II)

O ácido 3,4-diidroxibenzoico (ácido protocatecuico) (II) foi obtido na forma de um sólido amarelo (148,3 mg) e, quando analisado por CCD e revelado em solução ácida de vanilina, apresentou uma mancha cinza. Manchas verde e azul foram observadas quando submetido à radiação UV em comprimento de onda 254 nm e 365 nm, respectivamente. A identificação estrutural foi feita utilizando as técnicas espectroscópicas uni e bidimensional de RMN de ^1H e ^{13}C , em comparação com dados da literatura (LEE et al., 2011).



II

No espectro de RMN de ^1H (Figura 5) da substância II, verificou-se a presença de sinais na região de hidrogênios aromáticos, sendo um dubleto em δ_{H} 6,79 ($J = 7,8$ Hz, 1H), um dubleto largo em δ_{H} 7,41 ($J = 2,0$ Hz, 1H) e um singlete largo em δ_{H} 7,44 (1H), atribuídos aos hidrogênios H-5, H-6 e H-2, respectivamente. No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 6) da substância II, foram observados sete sinais de carbono entre δ_{C} 115 e 171, sendo os sinais mais desblindados δ_{C} 146,2; 151,6 e 170,4 atribuídos aos carbonos carbinólicos (C-3 e C-4) e carboxílico (C-7). Na análise do mapa de contorno de HSQC (Figura 7) da substância II, foram observadas as correlações de hidrogênios e carbonos diretamente ligados. Foi observada também correlação não direta, em *meta*, do H-2 com o C-6.

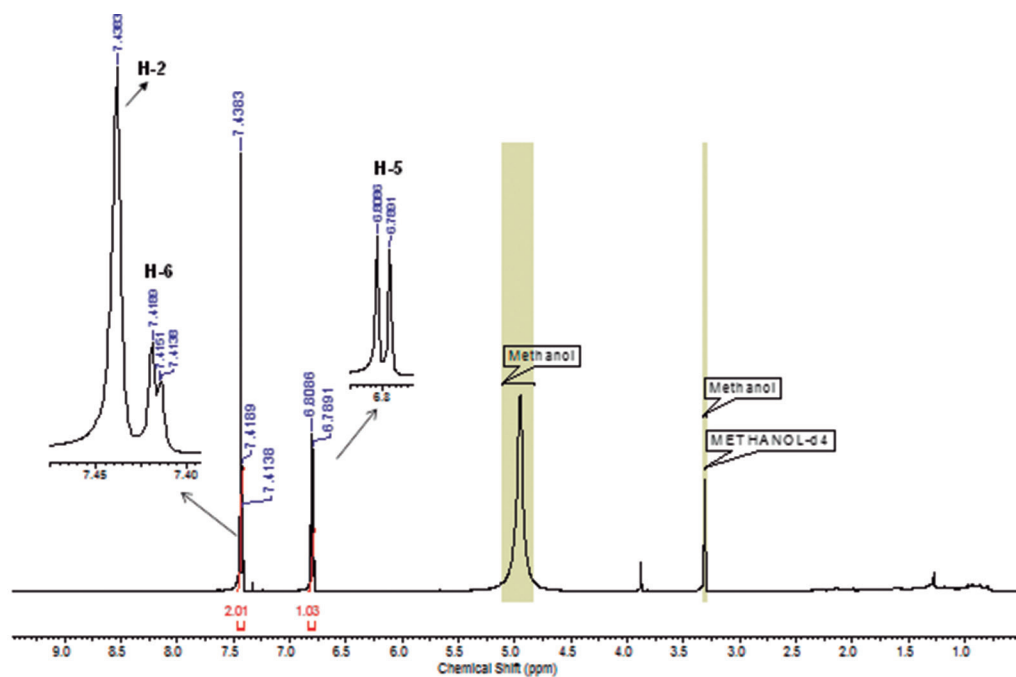


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H (CD_3OD , 400 MHz) da substância II.

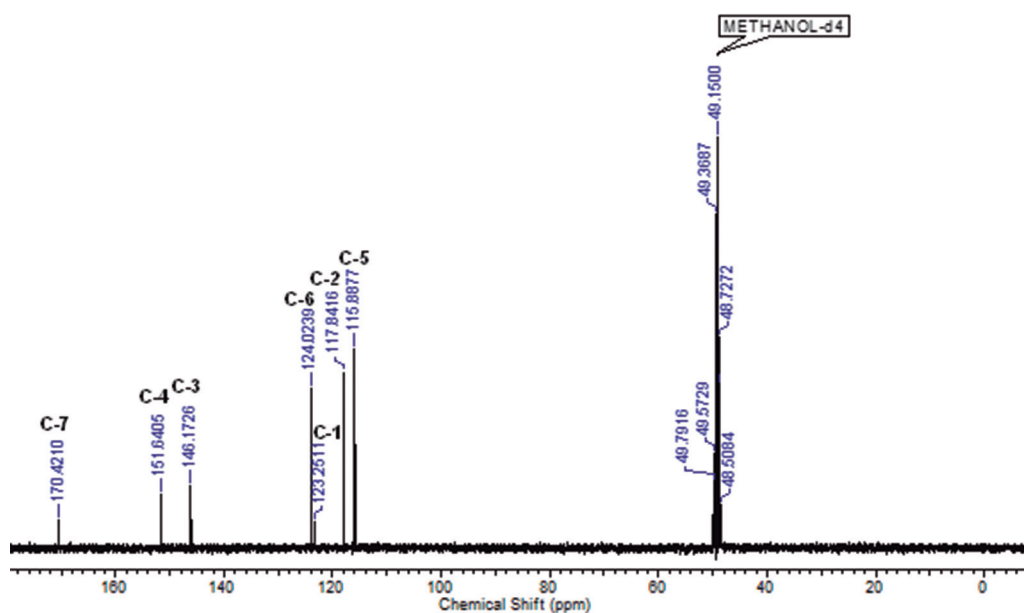


Figura 6. Espectro de RMN de ^{13}C (CD_3OD , 100 MHz) da substância II.

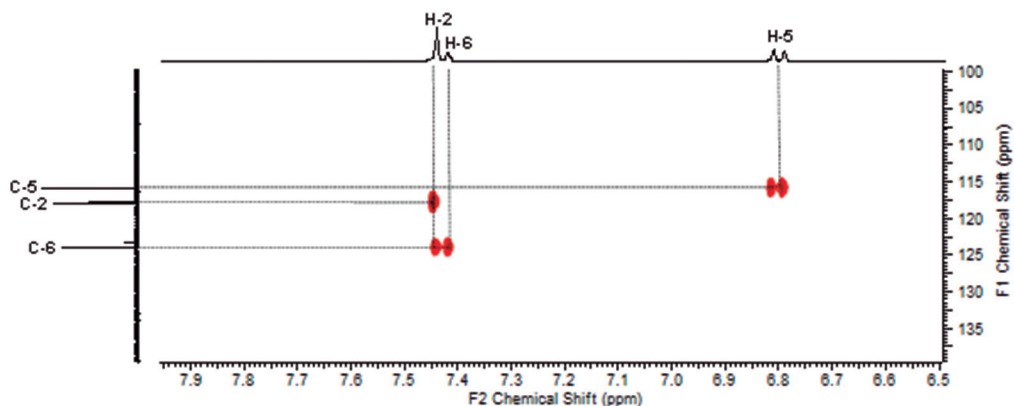
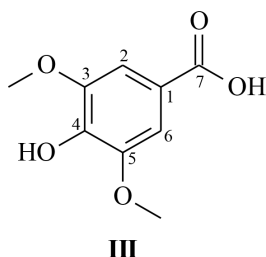


Figura 7. Mapa de contorno HSQC da substância II (CD_3OD , 400 MHz).

4.3 Identificação estrutural do ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico (III)

O ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico (ácido siríngico) (III) foi obtido na forma de um sólido marrom (8,1 mg) e, quando analisado por CCD, apresentou uma mancha cinza ao ser revelado em solução ácida de vanilina, e mancha verde e azul quando submetido à radiação UV em comprimento de onda 254 nm e 365 nm, respectivamente. A identificação estrutural foi feita utilizando as técnicas espectroscópicas uni e bidimensional de RMN de ^1H e HSQC, em comparação com dados da literatura (ABBAS et al., 2007).



No espectro de RMN de ^1H (Figura 8) da substância III, verificou-se a presença de um singlete em δ_{H} 7,33 (2H), atribuído aos hidrogênios aromáticos H-2 e H-6. Foi observado ainda um singlete em δ_{H} 3,88 (6H), atribuído aos hidrogênios das metoxilas (3- OCH_3 e 5- OCH_3). Na análise do mapa de contorno de HSQC (Figura 9) da substância III, foram observadas as correlações de hidrogênios e carbonos diretamente ligados.

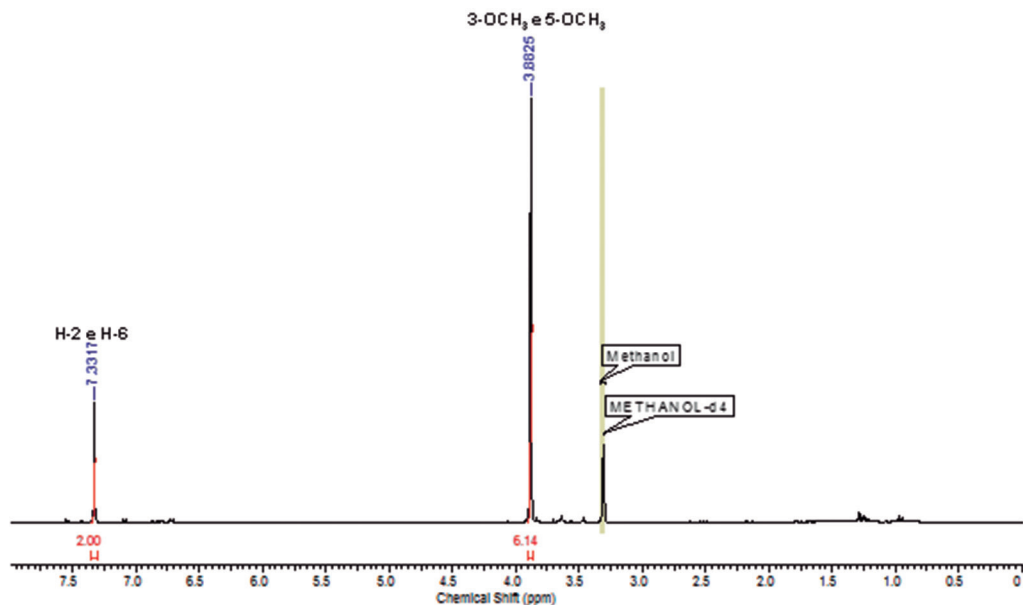


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H (CD_3OD , 400 MHz) da substância III.

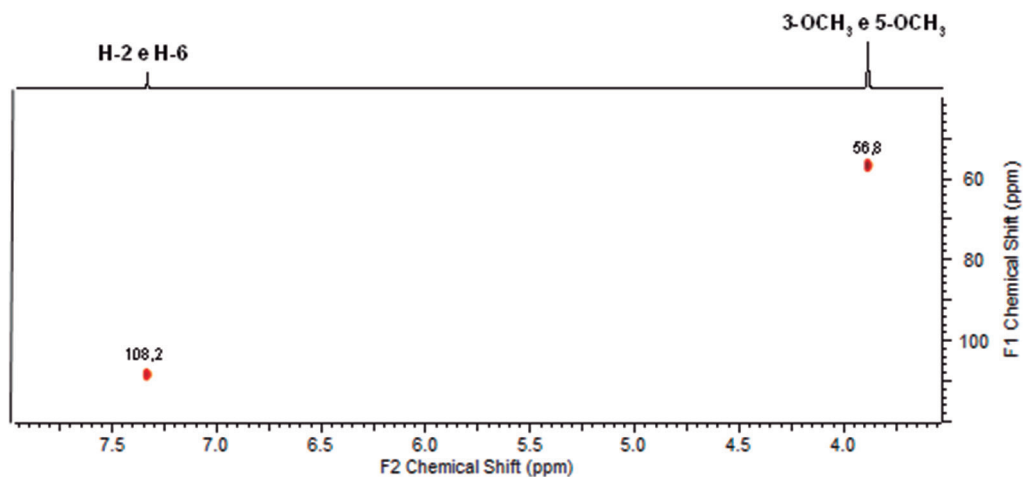
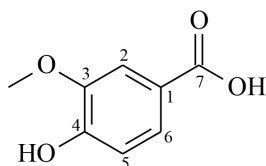


Figura 9. Mapa de contorno HSQC da substância III (CD_3OD , 400 MHz).

4.4 Identificação estrutural do ácido 3-metoxi-4-hidroxibenzoico (IV)

O ácido 3-metoxi-4-hidroxibenzoico (ácido vanílico) (IV) foi obtido na forma de um sólido marrom (5,1 mg) e, quando analisado por CCD e revelado com solução ácida de vanilina, apresentou uma mancha cinza. Quando submetido à

radiação UV em comprimento de onda 254 nm e 365 nm, apresentou, respectivamente, uma mancha verde e azul. A identificação estrutural foi feita utilizando as técnicas espectroscópicas uni e bidimensional de RMN de ^1H e HSQC, em comparação com dados da literatura (ZHANG et al., 2009).



IV

No espectro de RMN de ^1H (Figura 10) da substância IV, verificou-se a presença de vários sinais na região de hidrogênios aromáticos. Dois dubletos em δ_{H} 6,76 ($J = 8,3$ Hz, 1H) e δ_{H} 7,43 ($J = 1,8$ Hz, 1H) foram atribuídos aos hidrogênios H-5 e H-2, respectivamente. Observou-se ainda um duplo dubleto em δ_{H} 7,39 ($J = 1,8$ e $8,3$ Hz, 1H), que indica o acoplamento *meta* entre H-2 e H-6 e o acoplamento *orto* entre H-5 e H-6. Foi observado ainda um singlete em δ_{H} 3,88 (3H), atribuído aos hidrogênios da metoxila (3-OCH₃). Na análise do mapa de contorno de HSQC (Figura 11) da substância IV, foram observadas as correlações de hidrogênios e carbonos diretamente ligados.

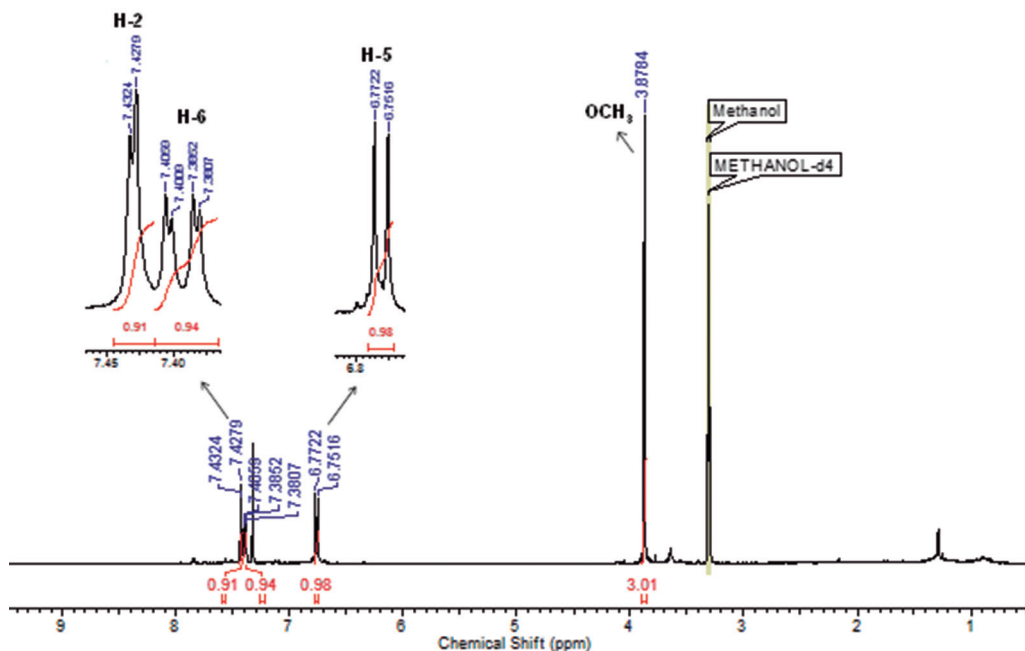


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H (CD₃OD, 400 MHz) da substância IV.

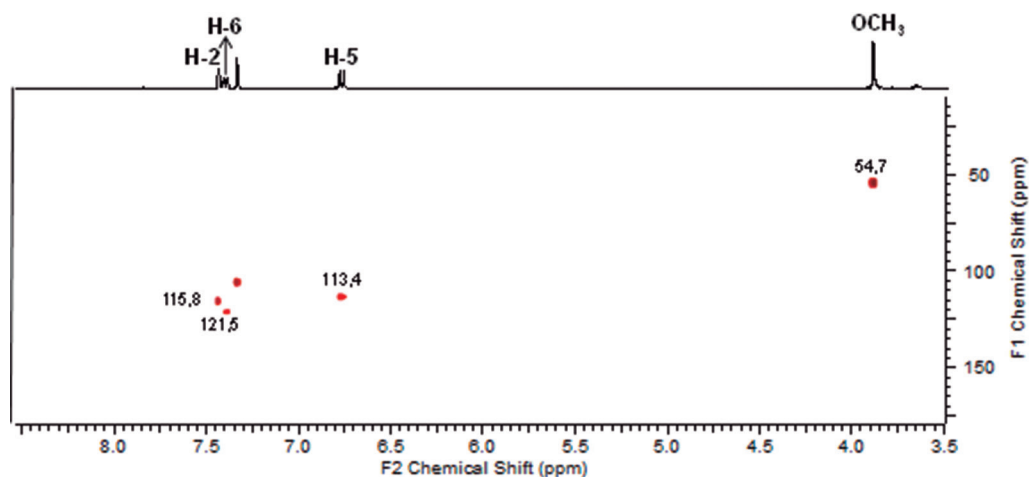
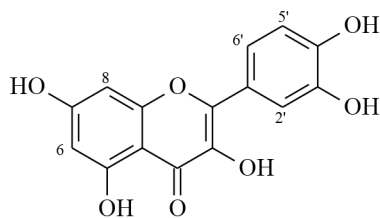


Figura 11. Mapa de contorno HSQC da substância IV (CD_3OD , 400 MHz).

4.5 Identificação estrutural do flavonoide quercetina (V)

O flavonoide quercetina (V) foi obtido na forma de um sólido amarelo (2,1 mg) e, quando analisado por CCD e revelado com solução ácida de vanilina, apresentou uma mancha amarela. Já quando submetido à radiação UV em comprimento de onda 254 nm e 365 nm, apresentou uma mancha cinza e outra amarela, respectivamente. A identificação estrutural foi feita utilizando a técnica espectroscópica de RMN de ^1H , em comparação com dados da literatura (KOOLEN et al., 2012).



V

No espectro de RMN de ^1H (Figura 12) da substância V, verificou-se a presença de sinais na região de hidrogênios aromáticos, sendo dois dubletos em δ_{H} 6,19 ($J = 1,8$ Hz, 1H) e δ_{H} 6,40 ($J = 1,8$ Hz, 1H), correspondentes a H-6 e H-8, respectivamente. Esse conjunto de sinais é característico de acoplamento *meta* de anel aromático, sendo atribuído ao anel A de um flavonoide substituído em C-5 e C-7. Ainda nessa mesma região, foram observados dois dubletos em δ_{H} 6,90 ($J = 8,5$ Hz, 1H) e δ_{H} 7,74 ($J = 2,0$ Hz, 1H), atribuídos respectivamente aos hidrogê-

nios H-5' e H-2', e um duplo dubleto em $\delta_H 7,63$ ($J = 8,5$ e $2,0$ Hz, 1H), atribuído a H-6'. Esse conjunto de sinais indica acoplamento *meta* entre H-2' e H-6', e acoplamento *orto* entre H-5' e H-6', caracterizando assim que o anel B do flavonoide é substituído em C-3' e C-4'.

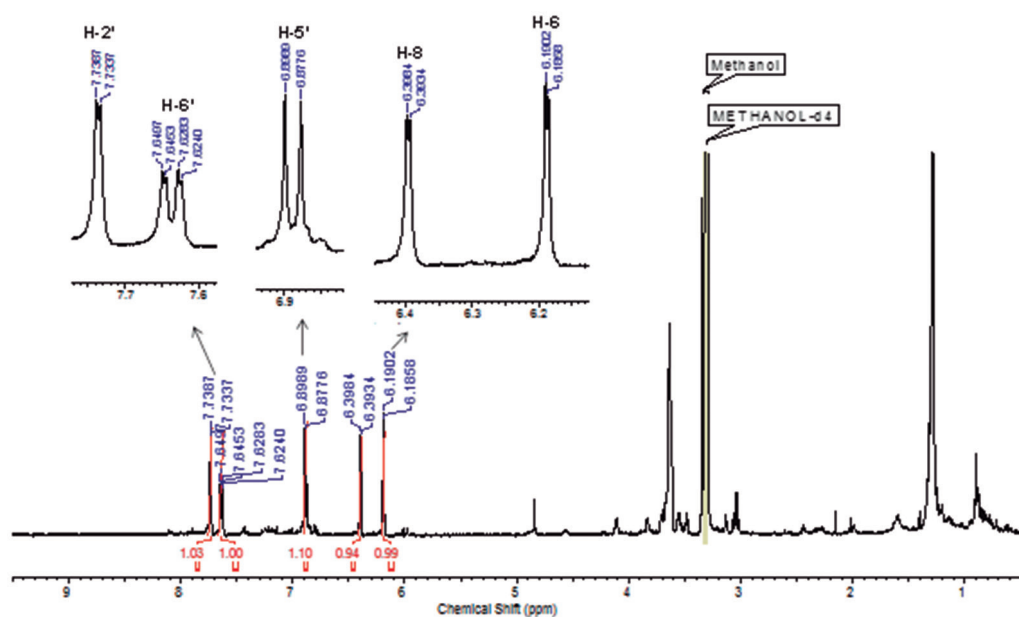


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H (CD_3OD , 400 MHz) da substância V.

4.6 Atividade antioxidante

As plantas sintetizam compostos antioxidantes, principalmente compostos fenólicos, que auxiliam em seus mecanismos de defesa através da neutralização de espécies reativas de oxigênio (ERO), a fim de evitar danos oxidativos. A atividade antioxidante de plantas geralmente é bem correlacionada com o teor de seus compostos fenólicos. Há um crescente interesse em estudos com extratos de plantas e óleos essenciais, com finalidade de selecionar substâncias que possam ser utilizadas como fármacos (NIĆIFOROVIĆ et al., 2010). Nesse contexto, a atividade antioxidante dos compostos fenólicos isolados de *E. pubescens* foi determinada pelo método de captura dos radicais livres com DPPH, onde os valores de EC_{50} estão apresentados na Tabela 1, e as curvas de dose \times resposta estão representadas na Figura 13.

Tabela 1. Valores de EC_{50} para ácido *p*-hidroxibenzoico, ácido 3,4-diidroxibenzoico e para o controle positivo quercetina

Amostra	EC_{50} (mM)				
	1ª réplica	2ª réplica	3ª réplica	Média ± DP	CV (%)
ácido <i>p</i> -hidroxibenzoico (I)	4,31	4,20	4,10	4,20 ± 0,1034	2,4614
ácido 3,4-diidroxibenzoico (II)	0,35	0,35	0,33	0,34 ± 0,0083	2,4337
Quercetina	0,11	0,11	0,12	0,11 ± 0,0057	4,9489

DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

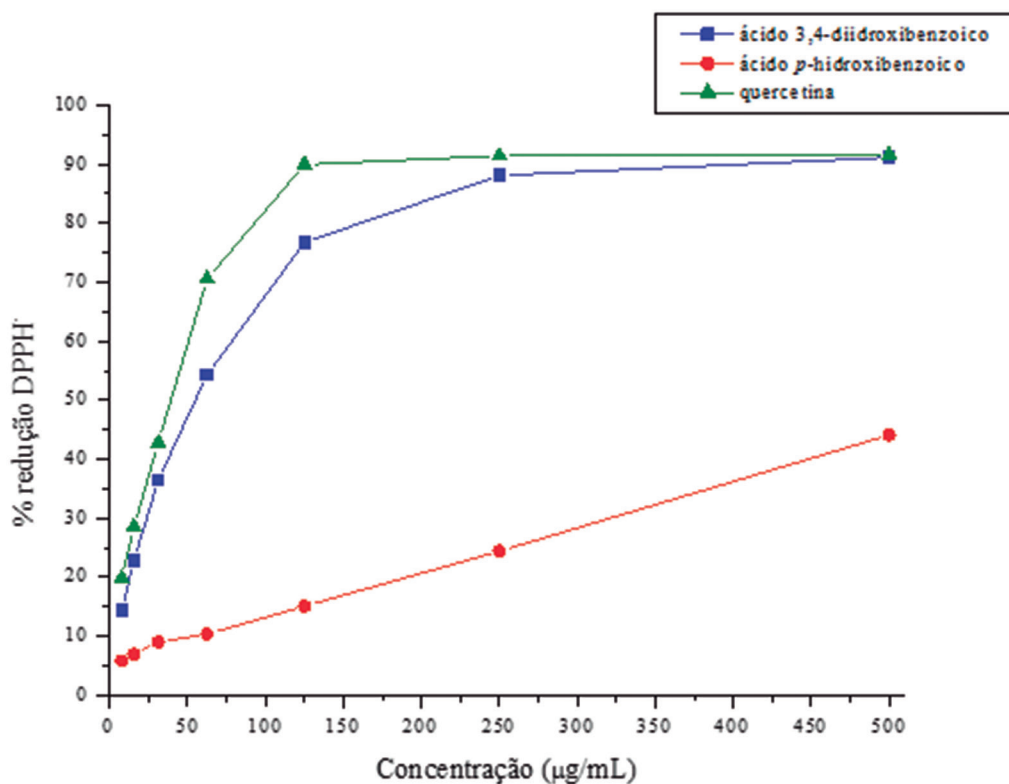
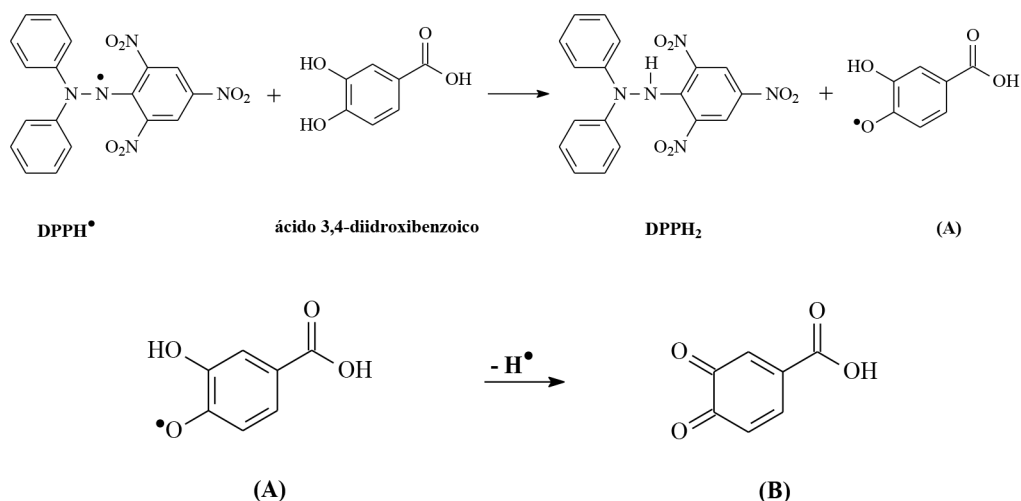


Figura 13. Efeito de diferentes concentrações de ácido *p*-hidroxibenzoico (I) e ácido 3,4-diidroxibenzoico (II) no teste de atividade antioxidante com DPPH.

Os dados obtidos demonstram que o ácido *p*-hidroxibenzoico (I) apresentou capacidade de supressão do DPPH[•] distante dos valores referentes à quercetina

padrão, com EC_{50} de $4,20 \pm 0,1034$ mM. Por outro lado, o ácido 3,4-diidroxibenzoico (II) apresentou valor próximo ao da quercetina padrão, tendo EC_{50} de $0,34 \pm 0,0083$ mM. A reação entre o DPPH \cdot e ácido 3,4-diidroxibenzoico (II) pode ser explicada pela seguinte equação química (SAITO; KAWABATA, 2005):



Por possuir dois grupos hidroxila, o ácido 3,4-diidroxibenzoico (II) permite a remoção de dois hidrogênios na forma radicalar e, conseqüentemente, leva à formação de uma quinona estável. Isso não ocorre para o ácido *p*-hidroxibenzoico (I), que possui somente um grupo hidroxila, justificando assim seus maiores valores de EC_{50} .

5 CONCLUSÃO

O estudo químico do caule de *E. pubescens* levou ao isolamento e identificação estrutural de cinco compostos fenólicos, sendo quatro derivados do ácido benzoico: o ácido *p*-hidroxibenzoico (I), o ácido 3,4-diidroxibenzoico (II), o ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico (III), o ácido 3-metoxi-4-hidroxibenzoico (IV) e o flavonol quercetina (V).

Os resultados de atividade antioxidante pelo método de captura dos radicais livres com DPPH demonstraram que *E. pubescens* é uma espécie promissora, uma vez que o ácido 3,4-diidroxibenzoico (II) e a quercetina (V) apresentam elevados potenciais antioxidante, e ambos foram isolados dessa espécie. Dessa forma, os resultados obtidos através do estudo químico e de atividades antioxidantes da *E. pubescens* permitem contribuir para o conhecimento químico dessa espécie e, conseqüentemente, do gênero, que até o momento não possui relatos de estudos químicos e biológicos.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, F. A. et al. Phytochemical and biological studies on Saudi *Commiphora opobalsamum* L. *Nat. Prod. Res.*, v. 21, p. 383-391, 2007.
- BARBOSA, A. C. C. **Recuperação de área degradada por mineração através da utilização de sementes e mudas de três espécies arbóreas do Cerrado, no Distrito Federal.** Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008. 88 p.
- CARVALHO, P. E. R.; GAIAD, Sérgio. **Espécies arbóreas brasileiras.** Malvaceae. EMBRAPA – Agência de Informação, 2015. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/especies_arboreas_brasileiras/arvore/CONT000fu1ekyj602wyiv807nyi6s9rqihfq.html>. Acesso em: 21 set. 2015.
- COSTA, D. A. et al. First secondary metabolites from *Herissantia crispa* L. (Brizicky) and the toxicity activity against *Artemia salina* Leach. *Quim. Nova*, v. 32, p. 48-50, 2009.
- DHAKAL, R. C. et al. Phytochemical constituents of the bark of *Vitex negundo* L. *J. Nepal Chem. Soc.*, v. 23, p. 89-92, 2009.
- DUARTE, M. C.; ESTEVES, G. L. Nomenclatural notes on *Eriotheca* (Bombacoideae, Malvaceae). *Novon: A J. Bot. Nomencl.*, v. 22, p. 152-154, 2012.
- EMBRAPA – Agência de Informação. **Bioma Cerrado**, 2007. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/Abertura.html>>. Acesso em: 18 set. 2015.
- ESPINDOLA-DARVENE, L. S. Cerrado: Fonte de descoberta de novos medicamentos. *Brasília Médica*, v. 44, p. 193-198, 2007.
- GOMES, R. A. et al. Phenolic compounds from *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) fryxell and evaluation of acacetin and 7,4'-di-o-methylisoscuteollarein as motulator of bacterial drug resistance. *Quim. Nova*, v. 34, p. 1385-1388, 2011.
- JBRJ. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. *Eriotheca* in **Lista de Espécies da Flora do Brasil**, 2015. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/2010/FB027559>>. Acesso em: 19 set. 2015.
- KOOLEN, H. H. F. et al. Triterpenes and flavonoids from the roots of *Mauritia flexuosa*. *Rev. Bras. Farmacogn.*, v. 22, p. 189-192, 2012.
- LEE, I.-C. et al. Polyphenolic constituents from the aerial parts of *Thymus quinquecostatus* var. *japonica* collected on ulleung island. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, v. 54, p. 811-816, 2011.
- LORENZI, H. *Eriotheca pubescens*. In: _____. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. 4. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002.
- LU, Y. et al. Antioxidant Activity Determination of Citronellal and Crude Extracts of *Cymbopogon citratus* by 3 Different Methods. *Pharmacol. Pharm.*, v. 5, p. 395-400, 2014.
- MISHRA, K.; OJHA, H.; CHAUDHURY, N. K. Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH assay: A critical review and results. *Food Chem.*, v. 130, p. 1036-1043, 2012.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. **Biodiversidade brasileira: Avaliação e identificação de áreas e ações prioritárias para conservação, utilização sustentável e repartição dos benefícios da biodiversidade nos biomas brasileiros**. Brasília: MMA/SBF, 2002.

_____. **O bioma Cerrado**, 2015. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/biomas/cerrado>>. Acesso em: 21 set. 2015.

MMA/IBAMA. Ministério do Meio Ambiente/Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Programa de monitoramento do desmatamento nos biomas brasileiros por satélite**, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/sbf_chm_rbbio/_arquivos/relatoriofinal_cerrado_2010_final_72_1.pdf>. Acesso em: 23 set. 2015.

NIĆIFOROVIĆ, N. et al. Antioxidant activity of selected plant species: potential new sources of natural antioxidants. **Food Chem. Toxicol.**, v. 48, p. 3125-3130, 2010.

OLIVEIRA, A. M. F. et al. Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of Some Malvaceae Family Species. **Antioxidants**, v. 1, p. 33-43, 2012.

PYRZYNSKA, K.; PEKAL, A. Application of free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) to estimate the antioxidant capacity of food samples. **Anal. Methods**, v. 5, p. 4288-4295, 2013.

QUEIROZ, E. F.; FARO, R. do R. de A.; MELO, C. A. A biodiversidade brasileira como fonte de novas drogas: passado, presente e futuro. **Rev. Fitoter.**, v. 9, p. 31-35, 2009.

SAITO, S.; KAWABATA, J. Effects of electron-withdrawing substituents on DPPH radical scavenging reactions of protocatechuic acid and its analogues in alcoholic solvents. **Tetrahedron**, v. 61, p. 8101-8108, 2005.

ZHANG, Z. et al. Antioxidant phenolic compounds from walnut kernels (*Juglans regia* L.). **Food Chem.**, v. 113, p. 160-165, 2009.

8

CAPÍTULO

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DA PLATAFORMA ARDUINO PARA DESENVOLVIMENTO DE APLICAÇÕES EM INTEGRIDADE ESTRUTURAL

Bruno Pereira Barella¹

José dos Reis V. Moura Junior¹

Romes A. Borges¹

Agradecimentos: Os autores agradecem à Unidade Acadêmica Especial de Matemática e Tecnologia pelo suporte no desenvolvimento do trabalho apresentado.

¹ Unidade Acadêmica Especial de Matemática e Tecnologia, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, Brasil.

E-mail de contato: brunobarella@hotmail.com, zereis@ufg.com.br

Resumo: A área de manutenção tem se desenvolvido nas últimas décadas no que é denominado monitoramento de integridade estrutural. Nessas abordagens, estruturas complexas e/ou de elevado custo são monitoradas periodicamente utilizando técnicas sofisticadas de sensoriamento e modelagem. Para início do trabalho de pesquisa nessa linha na UFG-RC, foram definidas algumas das primeiras atividades para o desenvolvimento em plataforma Arduino. O propósito específico deste trabalho foi desenvolver e apresentar os primeiros passos no desenvolvimento na plataforma Arduino utilizando comunicação via Bluetooth e conexão com um aplicativo de *smartphone* Android. O sistema foi desenvolvido e testado, apresentando confiabilidade na sua funcionalidade única, que é o acendimento via celular e conexão Bluetooth de um *led* acoplado à plataforma Arduino.

Palavras-chave: Monitoramento de integridade estrutural. Plataforma Arduino. App Inventor.

Abstract: In the past years, structural health monitoring, one of the maintenance themes, has been developed in a more mature field. In these studies, featured by complex structures or high cost systems, components are monitored periodically by the use of sophisticated techniques of sensing and modeling. Starting up this subject in UFG-RC, it was defined some initial tasks of code development in Arduino framework. The specific purpose of this contribution is to build and illustrate a first step in the Arduino framework, showing Bluetooth connectivity and an example applied to Android app. The system was developed and tested, showing high reliability in its single functionality, i.e., the system remotely turned on/off a led connected to the Arduino framework using a mobile phone.

Keywords: Structural health monitoring. Arduino environment. App Inventor.

1 INTRODUÇÃO

Devido a algumas necessidades especiais de projeto em engenharia, aliadas ao desenvolvimento de novos materiais, foram criados dispositivos e materiais que vêm sendo utilizados com sucesso como sensores e como atuadores que são facilmente incorporados a uma dada estrutura de interesse. Baseados nas características físicas desses componentes, alguns sistemas de controle significativos puderam ser implementados, substituindo, em muitos casos, servomecanismos tradicionalmente utilizados. Essas novas estruturas, denominadas “estruturas inteligentes”, utilizando-se desses novos materiais, denominados “materiais inteligentes”, vêm ganhando reconhecidas aplicações na indústria, assim como nos centros de pesquisa em todo o mundo, revolucionando o projeto de sistemas de controle e prometendo um profundo efeito nas técnicas de projeto (BANKS; SMITH; WANG, 1996; MOURA JR.; STEFFEN JR.; INMAN, 2008).

Os métodos de avaliação de integridade estrutural não destrutivos, que são também denominados técnicas de ensaios não destrutivos e, principalmente, por ensaios não destrutivos (END), são caracterizados por manter, após o ensaio de avaliação, as mesmas características da estrutura em análises anteriores ao ensaio (BRAY; McBRIDE, 1992).

Pelo seu caráter, tais ensaios são utilizados principalmente na manutenção e controle da integridade estrutural de componentes em uso. Em alguns casos, uma parada do equipamento se faz necessária para a aplicação de uma dessas técnicas, mas sobretudo uma parada temporária, sem a necessidade obrigatória da substituição de componentes após a avaliação (BRAY; McBRIDE, 1992).

Algumas outras técnicas destrutivas aplicadas em manutenção de máquinas ou equipamentos são tão precisas ou melhores que as técnicas não destrutivas para avaliação de integridade estrutural, mas em virtude da necessidade de substituição de componentes a cada avaliação, as técnicas não destrutivas têm ganhado grande atenção. Com isso, ocorreu um aumento na confiabilidade e segurança do processo, uma vez que os próprios componentes em uso passam a ser avaliados. Com a expansão da tecnologia, tornou-se importante a criação de sistemas de engenharia cujos projetos têm que considerar a futura necessidade de utilização de técnicas não destrutivas para monitorar em funcionamento (BRAY; McBRIDE, 1992).

Nesse contexto, foi proposto o tema de pesquisa em monitoramento de integridade estrutural, cujo desenvolvimento envolve implementações de circuitos eletrônicos (GIBILISCO, 2002) para monitoramento de sinais e acoplamentos às pastilhas piezoelétricas utilizadas em estruturas inteligentes (MOURA JR.; STEFFEN JR., 2006). O trabalho apresentado aqui foi o início do desenvolvimento de três conceitos chave para a implementação dos dispositivos que serão trabalhados: plataforma Arduino, aplicações wireless por Bluetooth e desenvolvimento de aplicativos em *smartphones*.

A plataforma Arduino surgiu na cidade de Ivrea, na Itália, em 2005, com o intuito de ensinar programação e prototipagem a um baixo custo (McROBERTS, 2011). A placa de código aberto *open source* baseia-se em um circuito simples de entradas e saídas e uma fonte reguladora de tensão. A linguagem de programação é simplificada pela união da linguagem C e C++, e seu *hardware* é feito através de um microcontrolador Atmel AVR de 8 bits. O componente da fonte reguladora de tensão, na grande maioria das placas, contém um cristal oscilador de 16 MHz. Os microcontroladores vem com um *bootloader* pré-programado para facilitar a programação, ou seja, sem a necessidade de ter um *chip* programador externo. No mercado, encontram-se muitas placas, as quais se diferenciam pela velocidade de processamento, quantidade de memória *flash* e tamanho da placa (McROBERTS, 2011).

O Arduino IDE é uma aplicação escrita em Java, desenvolvida com o propósito de introduzir a programação a leigos (McROBERTS, 2011). Ela contém recursos capazes de compilar e enviar o código à placa com um único clique do mouse e uma biblioteca chamada *Wiring*, que possui a capacidade de programação em C/C++, permitindo assim a criação de diversas operações de entrada e saída, sendo necessário definir apenas duas funções para produzir um programa funcional:

- *setup* (), inserida logo após a declaração das variáveis, com a finalidade de inicializar as configurações das pinagens ou portas;
- *loop* (), chamada de bloco de repetição.

A principal função do Arduino em um sistema é facilitar a prototipagem e implementação do controle do sistema interativo da mesma forma que um CLP (controlador lógico programável) controla sistemas de funcionamento industriais (NUNES, 2002).

Atualmente, encontram-se no mercado diversas placas, e as mais utilizadas são a UNO, a MEGA 2560 (utilizada no projeto) e a DUE.

A placa UNO contém um microcontrolador ATmega 328 que tem 32 KB de memória *flash* e 14 pinos de I/O, dos quais 6 são para saídas analógicas. O ponto fraco dessa placa é a quantidade de entradas e saídas, que são relativamente poucas, e a quantidade de memória; o ponto forte é que a placa é a mais barata encontrada no mercado.

A placa MEGA 2560 contém um microcontrolador ATmega 2560, que tem 256 KB de memória *flash* e 54 pinos de I/O, dos quais 16 são para saídas analógicas. O ponto fraco da placa é que não pode se trocar o microcontrolador da placa como na placa UNO, e os pontos fortes são o grande número de entradas e saídas e a quantidade de memória disponível.

A placa DUE contém um microcontrolador AT915AM3X8E que tem 512 KB de memória *flash* e 54 pinos de I/O, dos quais 12 são para saídas analógicas. O ponto fraco da placa é que ela trabalha com uma tensão de operação diferente, que gira em torno dos 3.3 V, e atualmente é uma das placas mais caras; o ponto forte é que a difere das outras placas é a velocidade do *clock*, que é de 84 MHz, enquanto nas outras placas é de apenas 16 MHz. A placa também suporta uma corrente de 130 mA, maior do que a convencional encontrada nas placas, de 40 mA.

Observando a aplicação Bluetooth, a qual foi desenvolvida em 1994 pela Ericsson, buscando uma forma barata e eficiente de comunicação sem fio entre celulares e seus acessórios, em 1998 as grandes indústrias do ramo realizaram um consórcio para conduzir e aprofundar o estudo dessa forma de conexão, formando o chamado Bluetooth Special Interest Group (MONK, 2014). O nome

Bluetooth veio em homenagem a um rei da Dinamarca e Noruega, pois o mesmo unificou as tribos de seu país, o mesmo objetivo do projeto Bluetooth.

No atual projeto, o componente utilizado com a função de transmissão de dados foi o HC-06, que tem um alcance relativamente alto, pois o mesmo é da classe 2, com um alcance de até 10 metros e expansível se conectado a um dispositivo da classe 1, tensão de operação compatível com a fornecida na placa e uma comunicação padrão de 9.600 bps.

A plataforma de desenvolvimento do aplicativo, chamada de App Inventor, foi inventada pelo professor Harold Abelson, do MIT, em 2009, e permite criar aplicativos para *smartphone* sem conhecimento de programação. Foi testada em diversas instituições voltadas à educação e, em 2011, virou uma plataforma de código aberto.

Além de disponibilizar recursos de conectividades das mais diversas formas, o App Inventor possui um *software* que simula um aparelho celular com o intuito de verificar e visualizar a aplicação desenvolvida. Depois de verificar as funcionalidades das aplicações, a plataforma disponibiliza os aplicativos nas diversas lojas para realização de *downloads*.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho buscou o desenvolvimento introdutório e didático de:

- introdução à modelagem de circuitos usando o *software* Fritzing;
- desenvolvimento do circuito usando tecnologia Bluetooth na plataforma Arduino;
- implementação em *software* App Inventor de sistema de comunicação com Arduino via Bluetooth para *smartphone*.

3 MÉTODOS

3.1 Plataforma Arduino

A primeira etapa do desenvolvimento consistiu na simulação do circuito e sua implementação física. O circuito foi montado e projetado no *software* Fritzing, o qual possibilitou realizar simulações com os componentes disponíveis do Arduino, além de permitir a simulação para análise de seu comportamento eletrônico.

O *software* Fritzing simula uma prototipagem e consegue rodar a programação em diversos componentes, simulando, assim, o projeto por completo. Para utilizá-lo, deve-se saber quais componentes serão utilizados para procurar em sua biblioteca de componentes. A Figura 1 apresenta a área de busca de componentes do *software*.

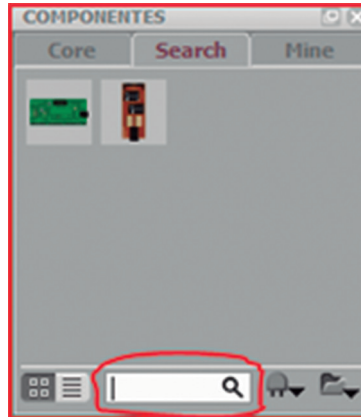


Figura 1. Busca de componentes.

Em seguida, deve-se configurar as propriedades de cada componente, por exemplo, quantos ohms um resistor deverá ter, qual a capacitância que um capacitor deverá possuir, e outras. Na Figura 2, pode-se observar o local onde se configuram as propriedades dos componentes selecionados.

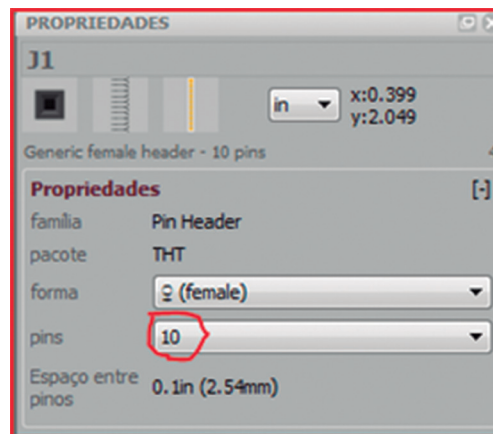


Figura 2. Propriedades dos componentes.

Feitas as configurações, o próximo passo é realizar as ligações dos componentes na *protoboard* do sistema. O *software* tem 4 abas: “Protoboard”, “Esquemático”, “PCB” e “Código”. A primeira aba é a prototipagem do sistema; a segunda é o esquemático do projeto, a referência de todo o projeto; a terceira é o desenvolvimento da placa PCB, que poderá ser desenvolvida no próprio *software*, caso necessário; e a quarta aba é a do código, onde se pode programar microcontroladores, placas e componentes programáveis. A Figura 3 apresenta as abas do *software* e o esquemático do projeto.

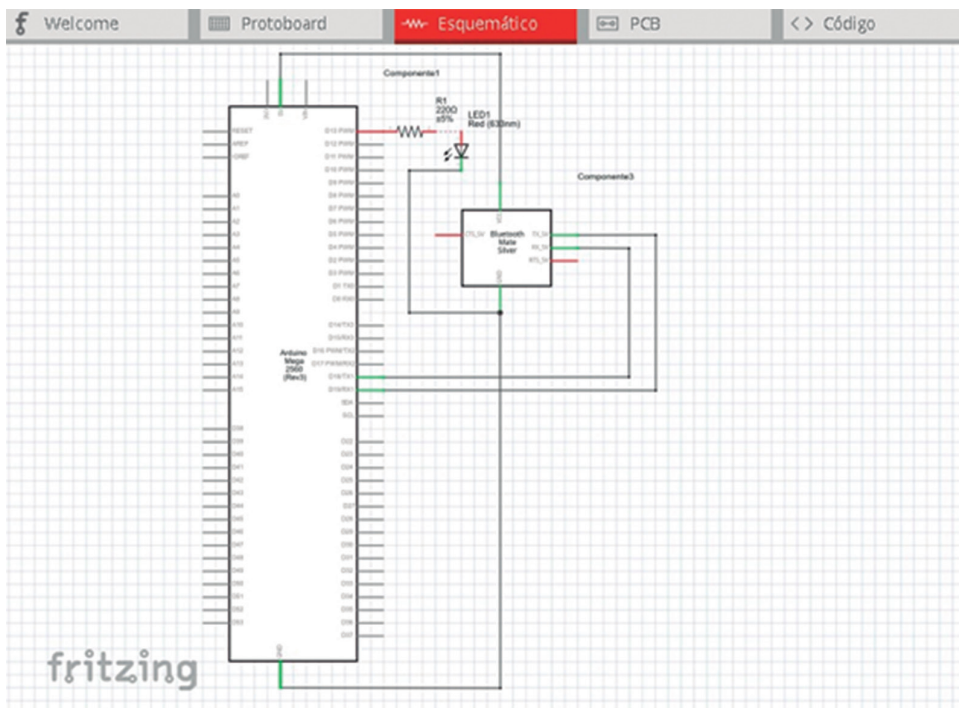


Figura 3. Abas do Fritzing e esquemático do projeto.

A Figura 4 apresenta o circuito desenvolvido para o trabalho encontrado na aba “Protoboard” contendo o módulo Bluetooth, placa Arduino, *protoboard*, *led* (diodo emissor de luz) e um resistor de 330 ohms. A alimentação do módulo e da placa está representada pelas duas primeiras fileiras da *protoboard*.

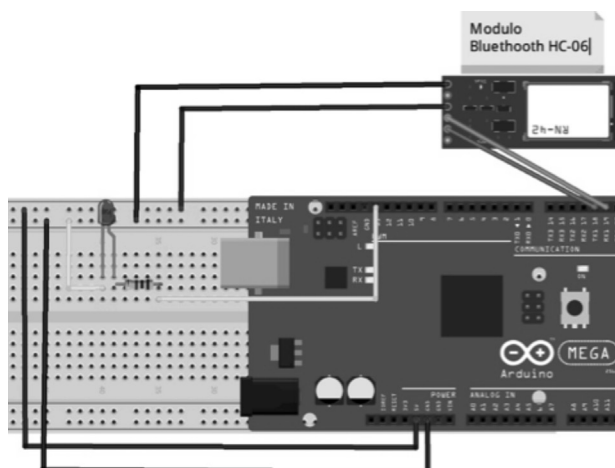


Figura 4. Circuito de ligações da placa e do módulo Bluetooth.

Para o trabalho em questão, a montagem foi realizada utilizando um Arduino Mega 2560, uma placa *protoboard*, um resistor de 330 ohms, um *led* de 5 mm e um módulo Bluetooth do modelo HC-06. Como a funcionalidade desejada era acender um *led*, a porta 13 foi conectada ao resistor de 330 ohms e ao *led* em série. A função do resistor é proporcionar uma queda de tensão elétrica para que o *led* não queime, pois a saída digital da porta 13 é de 5 volts e o *led* vermelho opera com uma tensão na faixa de 1,9-2,1 volts e uma corrente de 20 mA contínua, 50 mA para pico de 10%.

O acionamento do *led* é realizado por meio do módulo Bluetooth, que tem como funcionalidade enviar e receber dados por meio das portas RX (recebe dados) e TX (transmite dados). A montagem na placa dos pinos ocorre de forma invertida: o RX do módulo se conecta no TX0 da placa, e o TX do módulo, no TX0 da placa. A alimentação do módulo é de 5 volts, conectado à tensão que o pino 5V da placa fornece, e o terra do módulo foi conectado ao GND da placa.

A placa Arduino Mega 2560 opera com uma tensão de 5 a 12 volts, e a tensão de funcionamento de todos os pinos é de 5 volts. Portanto, foi utilizada a porta USB do *notebook* como a fonte de alimentação da placa. O desenvolvimento do código para a plataforma Arduino foi realizado em linguagem C/C++ própria do Arduino. A Figura 5 apresenta o código em linguagem C desenvolvido para o propósito específico da aplicação.

```
int ledpin = 13;
String readString;

void setup(){
  Serial.begin(9600);
  pinMode(ledpin, OUTPUT);
}

void loop(){
  while (Serial.available()){
    delay(3);
    char c = Serial.read();
    readString += c;
  }
  if (readString.length() > 0){
    Serial.println(readString);
    if(readString == "ON")
    {
      digitalWrite(ledpin,HIGH);
    }
    if (readString == "OFF")
    {
      digitalWrite(ledpin, LOW);
    }
    readString="";
  }
}
```

Figura 5. Programação na IDE do Arduino.

O código se inicia com a declaração da variável *ledpin* do tipo *int* (inteiro), e indica o endereçamento da porta 13 da placa. Em seguida, a variável *readString*, do tipo *string* (texto), é declarada como a função que irá armazenar a palavra ou mensagem de comando recebida pela porta serial. Logo, a porta serial é inicializada com a velocidade de transmissão serial de 9.600 bits por segundo, e o pino 13 é definido como saída.

Na função *void loop* (), é declarado que, enquanto houver algum bit na porta serial do Arduino, ele irá realizar essa função, a qual utiliza um tempo de verificação de 3 em 3 segundos e faz a chamada da função *Serial.read* () para atribuir seu resultado de leitura para a variável *c*, do tipo *char* (caractere), e guarda o primeiro byte disponível na porta serial.

Em seguida, se o que a função tenha lido na porta serial for maior que 0, o programa imprime na porta serial a palavra guardada na variável *readString*. Se a variável ou palavra for igual a *ON*, aciona-se a porta 13 (nível lógico alto), mas se a variável for igual a *OFF*, desativa-se a porta 13 (nível lógico baixo).

3.2 Aplicativo no *smartphone*

Em seguida ao desenvolvimento do circuito eletrônico e seu teste/validação, foi realizada a implementação do código para *smartphone* em plataforma App Inventor. A ferramenta App Inventor possibilita a criação de aplicativos para *smartphones* e possui um editor de interface gráfica através de um simples “arrasto” de componentes, como é o caso de botões, *labels*, recursos, listas etc.

A página de desenho da interface da aplicação é constituída por 4 zonas fundamentais: “Palette”, “Viewer”, “Components” e “Properties”. Na zona “Palette”, pode-se encontrar todos os tipos de componentes de uma aplicação, como é o caso de botões, listas, caixas de seleção, etiquetas etc. Na zona “Viewer”, a qual imita um ecrã de um dispositivo Android, pode-se ver o aspecto da futura aplicação, e é possível arrastar da “Palette” os componentes para o ecrã do “Viewer”.

Na zona “Components”, pode-se encontrar a lista de componentes que já foram utilizados anteriormente na aplicação, numa forma de hierarquia, vendo que componente depende de qual. As propriedades de um componente podem ser definidas na zona “Properties” – por exemplo, se for um botão, vai-se até à lista de componentes ou ao ecrã e seleciona-se o botão que se quer alterar; serão exibidos na zona de propriedades todas as propriedades deste, permitindo alterar a cor, o texto, a posição, o tamanho etc. A interface de desenvolvimento do aplicativo pode ser observada na Figura 6. No canto superior direito estão dois botões que permitem mudar da página de desenho de interface para a página de edição de blocos.

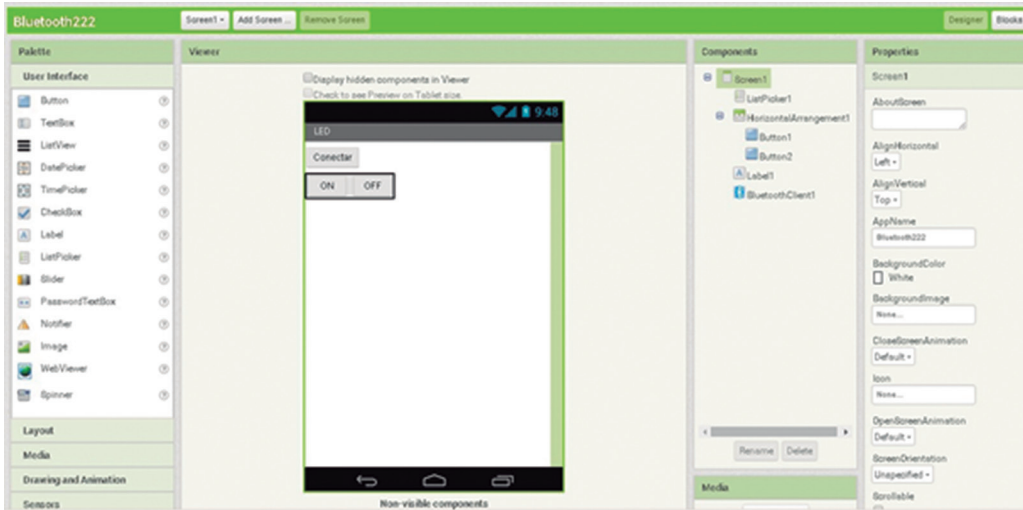


Figura 6. Interface de desenvolvimento.

A Figura 7 apresenta a interface de edição de blocos de programação, uma visão geral da tela de edição.

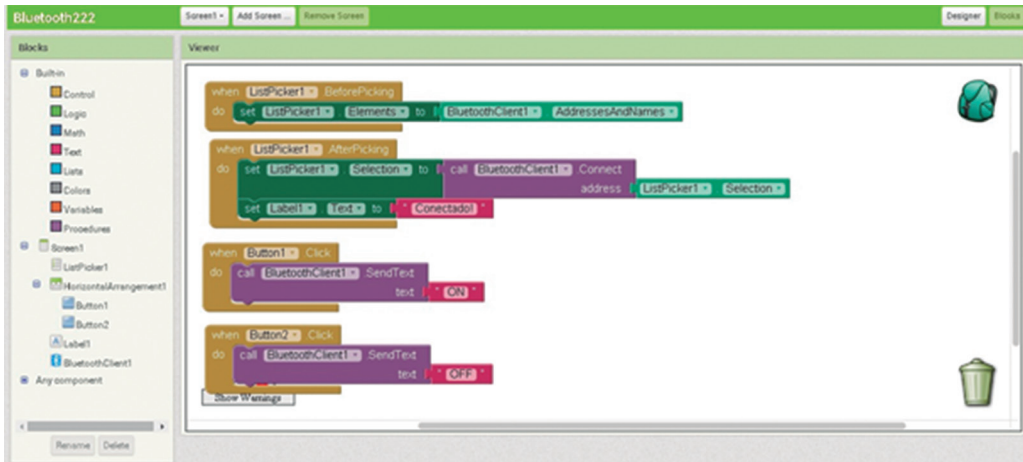


Figura 7. Edição dos blocos de programação.

O código desenvolvido para o aplicativo em estudo no trabalho está ilustrado na Figura 8.

A plataforma para desenvolvimento desse aplicativo foi escolhida por ser de fácil implementação, gratuidade e modularidades com funcionalidades avançadas, como o uso de módulos Bluetooth, como o utilizado no estudo de caso.

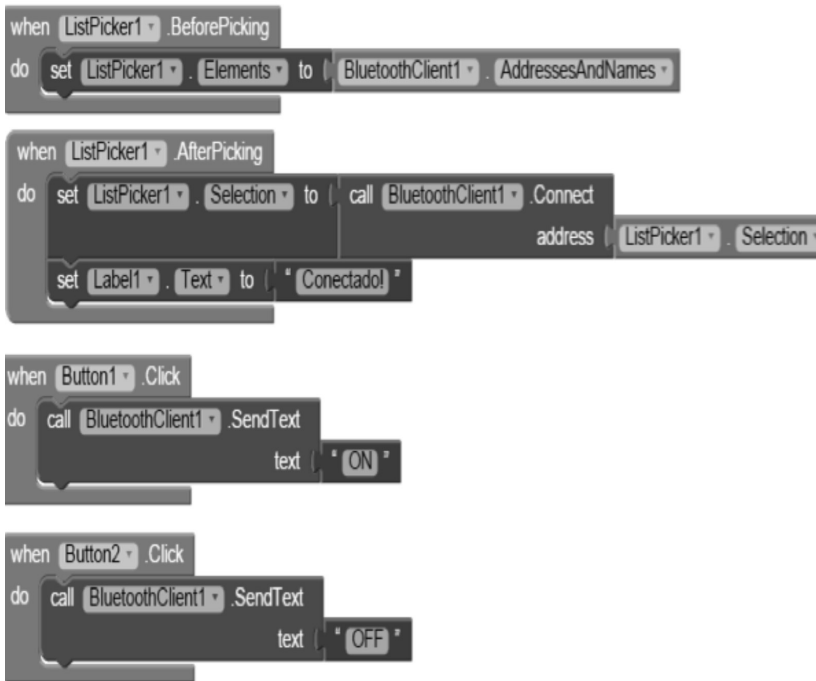


Figura 8. Programação para o aplicativo.

O código é composto por quatro blocos, que foram designados desta forma: o primeiro bloco define o uso de um botão que, quando clicado, gera uma função retornando uma lista com elementos disponíveis para pareamento. No segundo bloco, a função define que, depois que o dispositivo for selecionado na lista gerada pela primeira função e o pareamento for realizado com sucesso, uma mensagem aparecera na *label1* (“conectado!”). No terceiro bloco, o programa envia a *string ON* para o módulo Bluetooth se o elemento *Button1* (botão no aplicativo) for pressionado. No quarto e último bloco, o aplicativo também envia uma *string OFF* se o botão *Button2* for pressionado.

4 RESULTADOS

O objetivo específico de desenvolver um aplicativo inicial para *smartphone* que controlasse via Bluetooth um dispositivo na plataforma Arduino foi alcançado com sucesso. Realizou-se testes de conectividade do módulo com o *smartphone*, verificando por um determinado tempo se haveria algum atraso na transmissão/recebimento de dados, porém o sistema não apresentou nenhuma anomalia. Verificou-se a distância máxima da conectividade, a qual apresentou perfeito funcionamento em aproximadamente 9 metros de distância do módulo Bluetooth.

O único problema constatado foi que o módulo Bluetooth teve um aquecimento, pois foi submetido a um funcionamento de aproximadamente 5 horas. Para solucionar o problema, pode-se utilizar um dissipador de calor juntamente com uma pasta térmica.

A Figura 9 ilustra a foto do sistema físico desenvolvido com o *smartphone*.

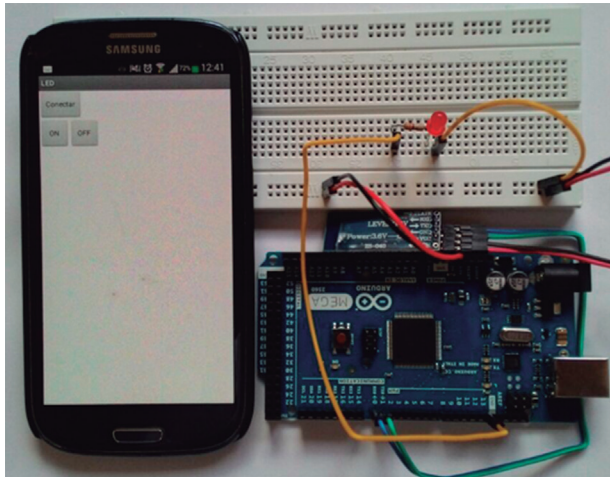


Figura 9. Resultado do sistema.

5 DISCUSSÃO

O desenvolvimento do sistema como um todo encarou certos desafios, como, por exemplo, a compatibilidade da tecnologia Bluetooth com o desenvolvimento do aplicativo e também a necessidade de se pesquisar funções na linguagem de programação que se adaptariam melhor com a comunicabilidade do sistema.

Observando o aplicativo, que se encontra bastante simples, porém muito eficiente para o objetivo desejado, destaca-se a simplicidade da programação, a qual é feita em blocos e, em seguida, convertida para a linguagem Java, assim rodando em qualquer aparelho Android que tenha uma *virtual machine*.

Analisando o *hardware*, composto pela placa Arduino e o módulo Bluetooth, este também atendeu perfeitamente as necessidades, mas, devido ao custo, poderia ter sido implementado junto a um microcontrolador 16F628A, reduzindo em cerca de 50% o preço do projeto.

O trabalho foi utilizado como um método introdutório do assunto, e posteriormente será integrado a projetos mais avançados utilizando a tecnologia sem fio, a fim de promover o conforto e a confiabilidade dos sistemas. Pode-se aplicar o atual projeto a sistemas digitais que necessitem de um controle sem fio, substi-

tuindo o *led* por um relé e acionando uma carga com tensão maior, por exemplo uma lâmpada ou máquina industrial, ou também controlar um sinal analógico de um determinado sensor/atuador piezoelétrico com o intuito de identificar falhas em estruturas. Para o meio científico, o projeto pode ser utilizado como base para o desenvolvimento de aplicações e pesquisas nas áreas de controle e na área da ciência da computação, por se tratar de um controle de sinal por meio de um *smartphone*.

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento desse projeto proporcionou a introdução do estudante de primeiro período de Matemática Industrial aos assuntos correlacionados, adquirindo prática no desenvolvimento de aplicativos e montagem de circuitos.

Os próximos passos na continuidade deste projeto são a geração de sinais e o aumento na complexidade de controle, assim como a conversão de dados analógicos-digitais-analógicos e o uso de pastilhas piezoelétricas em vez do elemento *led*.

REFERÊNCIAS

- BANKS, H. T.; SMITH, R. C.; WANG, Y. *Smart materials structures – modeling, estimation and control*. Paris: John Wiley & Sons, 1996.
- BRAY, D. E.; McBRIDE, D. *Nondestructive testing techniques*. Nova Jersey: John Wiley and Sons, 1992.
- GIBILISCO, S. *Manual de eletrônica e de telecomunicações*. Rio de Janeiro: Reichman Affonso Editores, 2002.
- McROBERTS, M. *Arduino básico*. São Paulo: Novatec, 2011.
- MONK, S. *Projetos com Arduino e Android*. Porto Alegre: Bookman, 2014.
- MOURA JR., J. R. V.; STEFFEN JR., V. Impedance based health monitoring for aeronautic structures using statistical meta-modeling. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 17, n. 11, p. 1023-1036, 2006
- MOURA JR., J. R. V.; STEFFEN JR., V.; INMAN, D. J. Optimization of monitoring parameters of a space tubular structure by using genetic algorithms. In: *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, 2008.
- NUNES, R. J. C. *Análise comparativa de tecnologias para domótica*. São Paulo, 2011.

9

CAPÍTULO

DETERMINAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO APROXIMADA DA EQUAÇÃO DE DUFFING POR MEIO DE ALGORITMO GENÉTICO

Eliabe Jacinto Silva¹
Donald Mark Santee¹

Agradecimentos: Ao professor Dr. Donald Mark Santee, à Universidade Federal de Goiás e a todos que contribuíram para este trabalho.

Resumo: Este trabalho visou testar uma abordagem do algoritmo genético (GA, do inglês, *genetic algorithm*) para a determinação de uma solução apro-

¹ Unidade Acadêmica Especial de Matemática e Tecnologia, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, Brasil.
E-mail de contato: eliabyjsilva@gmail.com

ximada da equação de Duffing, na tentativa de obter resultados significantes e abrangentes no espaço dos parâmetros, maiores do que os resultados obtidos por métodos de perturbação, principalmente sobre as hipóteses de pequena não linearidade e/ou pequenas amplitudes de vibração. Por meio do auxílio de um método numérico (Runge-Kutta de 4ª ordem), comparamos os resultados obtidos com os resultados alcançados pelo algoritmo genético, possibilitando calcular a aptidão dos dados. Essa solução poderá servir de referência para o desenvolvimento de novos métodos de perturbação.

Palavras-chave: Algoritmo genético. Equação de Duffing. Estruturas.

Abstract: This paper tests the genetic algorithm (GA) approach to determine an approximate solution for the Duffing equation, and aims to achieve significant results and that has a range in the parameter space, higher than the results obtained by perturbation methods, especially for the cases of small non-linearity and/or small vibration amplitudes. Through the aid of a numerical method (4th order Runge-Kutta) it will be compared with the results obtained by genetic algorithm (GA), allowing to calculate the suitability of the results. This solution can serve as a reference for developing new disruption methods.

Keywords: Genetic algorithm. Duffing equation. Structures.

1 INTRODUÇÃO

O uso de colunas é muito comum em construções civis, por isso seu estudo merece minuciosa atenção e os critérios de dimensionamento devem ser bem estabelecidos para garantir a segurança da estrutura, evitando o comprometimento dela. Em particular, colunas semienterradas são usadas em chaminés, torres, estruturas *off-shore*, etc.

Essas colunas podem aparecer totalmente enterradas, desenterradas ou semienterradas nos mais diferenciados tipos de solos. Existem modelos e soluções propostas para o caso totalmente enterrado e totalmente desenterrado, como o que se encontra em Queiroz e Santee (2007). Já para o caso semienterrado, poucas são as referências na literatura, existindo uma carência de estudos nesse tópico.

Alguns modelos de colunas semienterradas são mais conhecidos, como os propostos por Sampaio (2004). Estudos anteriores, que fazem parte do presente projeto de pesquisa, desenvolveram um modelo matemático que descreve o comportamento de uma coluna semienterrada em um solo quadraticamente não linear do tipo “com enfraquecimento”.

2 EQUAÇÃO DE DUFFING

O modelo matemático obtido a partir de funções de forma quadráticas e com um carregamento transversal periódico recai na equação diferencial ordinária conhecida como equação de Duffing e possui a seguinte forma geral:

$$\ddot{x} + c\dot{x} + w_0^2x + \alpha x^3 = F\cos(\Omega t) \quad (1)$$

na qual as constantes c , w_0 e α dependem das características geométricas da coluna e das propriedades do solo.

w_0 = frequência natural de oscilação

c = amortecimento

α = termo de não linearidade

F = forçamento

A solução da Equação diferencial (1) descreve como a coluna se deforma com o tempo e não possui solução exata. As soluções para essa equação são obtidas por integração numérica ou, no caso da necessidade de uma fórmula algébrica para a solução, por métodos de perturbação. Essas soluções possuem uma abrangência limitada às hipóteses que foram efetuadas na obtenção da respectiva solução aproximada.

Uma estratégia ainda não utilizada para chegar a uma solução aproximada para a Equação (1) é o algoritmo genético, que tem mostrado resultados bem interessantes, chegando a reproduzir e criar patentes novas (LINDEN, 2012).

Utilizou-se o Octave para implementar o algoritmo de Runge-Kutta de 4ª ordem, além de um *script* organizador e da utilização do algoritmo genético do programa.

3 RUNGE-KUTTA DE 4º ORDEM

Em pesquisas, determinou-se que seria ideal obter uma solução da equação de Duffing por meio de um método numérico, de modo que o método “Runge-Kutta de 4ª ordem” foi escolhido para obtermos resultados que serão comparados com os resultados de um algoritmo genético (GA) nas mesmas condições.

Esse método consiste em se fazer mudanças no método de Euler para se conseguir um método baseado na série de Taylor de 2ª ordem, de tal forma que elimine o cálculo de derivadas de 2ª ordem.

4 MÉTODO DA MUDANÇA DE VARIÁVEL

Foi feita uma mudança de variáveis no sistema original (1) para que possa ser aplicado o método de Runge-Kutta de 4ª ordem.

A mudança transforma a equação Diferencial Ordinária de 2ª ordem em um sistema de 1ª ordem (FRIEDLAND, 2005), utilizado pelo método de Runge-Kutta.

Equação de Duffing:

$$\ddot{x} + c\dot{x} + w_0^2 x + \alpha x^3 = F \cos(\Omega t) \quad (1)$$

4.1 Mudança de variável da equação de Duffing

Isolando \ddot{x} , obtemos:

$$\ddot{x} = -c\dot{x} - w_0^2 x - \alpha x^3 + F \cos(\Omega t) \quad (2)$$

Fazendo [$x_1 = x$ e $x_2 = \dot{x}$]

Se derivamos $x_1 = x$ dos dois lados, temos:

$$x_1 = x \quad \dot{x}_1 = \dot{x}$$

Sabemos que $x_1 = x$ $\dot{x}_1 = \dot{x}$ logo $\dot{x}_1 = x_2$

Se derivamos $x_2 = \dot{x}$ dos dois lados, temos:

$$x_2 = \dot{x} \quad \dot{x}_2 = \ddot{x}$$

Juntando os dados, temos:

$$x_1 = x$$

$$x_2 = \dot{x}$$

$$\dot{x}_1 = x_2$$

$$\dot{x}_2 = \ddot{x}$$

Substituindo na Equação (2), temos:

$$\ddot{x} = c\dot{x} - w_0^2 x - \alpha x^3 + F \cos(\Omega t) \quad (2)$$

$$\dot{x}_1 = x_2 \quad (3)$$

$$\dot{x}_2 = -cx_2 - w_0^2 x_1 + \alpha x_1^3 + F \cos(\Omega t) \quad (4)$$

4.2 Octave

O Octave é um *software* de alto desempenho destinado a fazer cálculos com matrizes, podendo funcionar como uma calculadora ou como uma linguagem de programação científica (FORTRAN, Pascal, C etc.). Os comandos do Octave são mais próximos da forma como escrevemos expressões algébricas, tornando mais simples o seu uso. Atualmente, o Octave é definido como um sistema interativo e uma linguagem de programação para computação técnica e científica em geral, integrando a capacidade de fazer cálculos, visualização gráfica e programação (TONINI; SCHETTINO, 2002).

Utilizaremos o Octave para desenvolver os algoritmos, Runge-Kutta de 4ª ordem, algoritmo organizador, e utilizaremos o algoritmo genético do programa.

4.3 Aplicando o Método de Runge-Kutta de 4ª ordem

Consideraremos as seguintes condições iniciais mostradas na Tabela 1:

$$function[f1,f2] = tt(t,x1,x2)$$

$$f1=x2;$$

$$f2=F*cos(Frequência\ da\ Força * t)-w0^2*x1+alpha*x1^3-c*x2;$$

Tabela 1. Condições iniciais

Condições iniciais Runge-Kutta de 4ª ordem		
Numero de pontos	N	40
Pi	π	3,14
Tempo inicial	t(1)	0
x1 inicial	x1(1)	1
x2 inicial	x2(1)	0
Passo	H	$(2*\pi)/N$
Amortecimento	C	0,05
Frequência natural de oscilação	W0	1
Alpha	A	-1
Frequência da força	Ω	1
Força	F	0.021

```

1
2
3
4 clear
5 clear all
6
7 %CONDIÇÕES INICIAIS
8 %-----
9 N=4; PI=3.14; t(1)=0; x1(1)=1; x2(1)=0; h = (2*PI)/N;
10 %-----
11
12 for n=1 :10*N
13
14     [k1(1),k1(2)] = tt(t(n),x1(n),x2(n));
15     [k2(1),k2(2)]=tt(t(n)+(h/2),x1(n)+(h/2)*k1(1),x2(n)+(h/2)*k1(2));
16     [k3(1),k3(2)]=tt(t(n)+(h/2),x1(n)+(h/2)*k2(1),x2(n)+(h/2)*k2(2));
17     [k4(1),k4(2)] =tt(t(n)+h,x1(n)+h*k3(1),x2(n)+h*k3(2));
18
19     x1(n+1)=x1(n)+((h./6)*(k1(1)+2*k2(1)+2*k3(1)+k4(1)));
20     x2(n+1)=x2(n)+((h./6)*(k1(2)+2*k2(2)+2*k3(2)+k4(2)));
21
22     t(n+1)=t(n)+h;
23
24 end
25

```

Figura 1. Parte Principal do método Runge-Kutta de 4ª ordem.

4.4 Resultados gráficos do Runge-Kutta de 4ª ordem

Esses são os resultados encontrados com o método de Runge-Kutta de 4ª ordem com a função utilizando as mesmas condições no GA, e número de ponto igual a 40. Os resultados estão dispostos em t , $x1$ e $x2$.

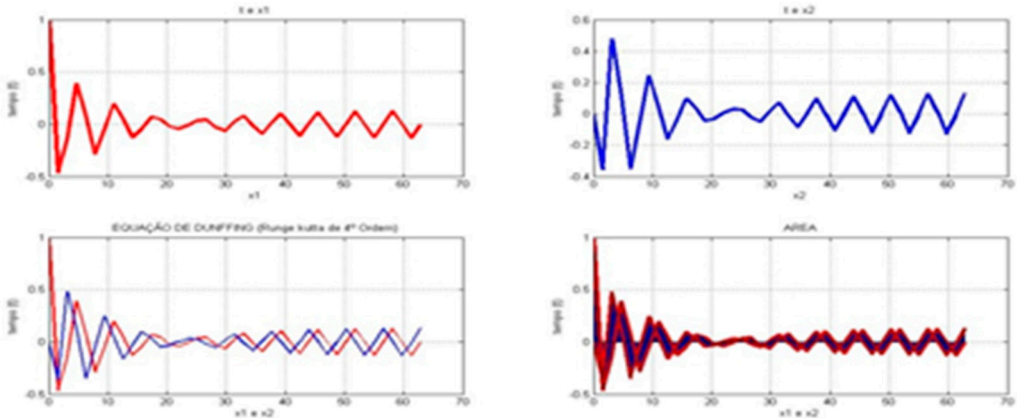


Figura 2. Gráficos do Runge-Kutta de 4ª ordem.

Os resultados numéricos são inicialmente armazenados em um arquivo de texto para podermos analisar logo em sequência.

5 APLICANDO O ALGORITMO GENÉTICO

5.1 Algoritmos evolucionários

Algoritmos evolucionários usam modelos computacionais dos processos naturais de evolução como ferramenta para resolver problemas. Os algoritmos evolucionários funcionam mantendo uma população de estruturas, denominadas indivíduos ou cromossomos, que se comportam de forma semelhante à evolução das espécies. Nessas estruturas, são aplicados os chamados operadores genéticos, como recombinação e mutação, entre outros. Cada indivíduo recebe uma avaliação que é uma quantificação da sua qualidade como solução do problema em questão. Com base nesta avaliação, serão aplicados os operadores genéticos de forma a simular a sobrevivência do mais apto (LINDEN, 2012).

Segundo Linden (2012), os algoritmos evolucionários são extremamente dependentes de fatores probabilísticos, tanto na fase de iniciação da população quanto na fase de evolução (durante a seleção dos pais, principalmente); isso faz com que os seus resultados raramente sejam perfeitamente reprodutíveis. Os al-

goritmos evolucionários são heurísticos que não asseguram a obtenção do melhor resultado possível em todas as suas execuções.

5.2 O que são algoritmos genéticos?

Algoritmos genéticos (GA) são um ramo dos algoritmos evolucionários e podem ser definidos como uma técnica de busca baseada no processo biológico de evolução natural. São técnicas heurísticas de otimização global; os GAs diferem de métodos como o de Hill Climbing, que seguem a derivada da função e cujo objetivo é encontrar o seu máximo, ficando retidos em máximos locais. Nos GAs, é criada uma população de indivíduos, em sequência são aplicados os operadores genéticos nessa população: seleção, recombinação (*crossover*) e mutação. Os operadores irão submeter cada indivíduo a uma qualidade como solução do problema e, eventualmente, deverão gerar um indivíduo que caracterizará uma boa solução (LINDEN, 2012).

Segundo Linden (2012), GAs são técnicas probabilísticas e não técnicas determinísticas. Assim, um GA com a mesma população inicial e o mesmo conjunto de parâmetros pode encontrar soluções diferentes a cada vez que é executado. Trabalham com uma grande população de pontos, sendo uma heurística de busca no espaço de soluções, diferencia-se dos esquemas enumerativos pelo fato de não procurar em todos os pontos possíveis, mas sim em um subconjunto desses pontos.

5.3 Esquema de um GA

Os algoritmos genéticos são um ramo da computação evolucionária, e, por consequente, seu funcionamento é extremamente similar, pode ser resumido algorítmicamente através dos seguintes passos:

- a) Inicie a população de cromossomos;
- b) Avalie cada cromossomo na população;
- c) Selecione os pais para gerar novos cromossomos;
- d) Aplique os operadores de recombinação e mutação a estes pais de forma a gerar os indivíduos da nova geração;
- e) Apague os velhos membros da população;
- f) Avalie todos os novos cromossomos e insira-os na população;
- g) Se o tempo acabou ou o melhor cromossomo satisfaz os requerimentos e o desempenho, retorne-o. Caso contrário, volte ao passo c.

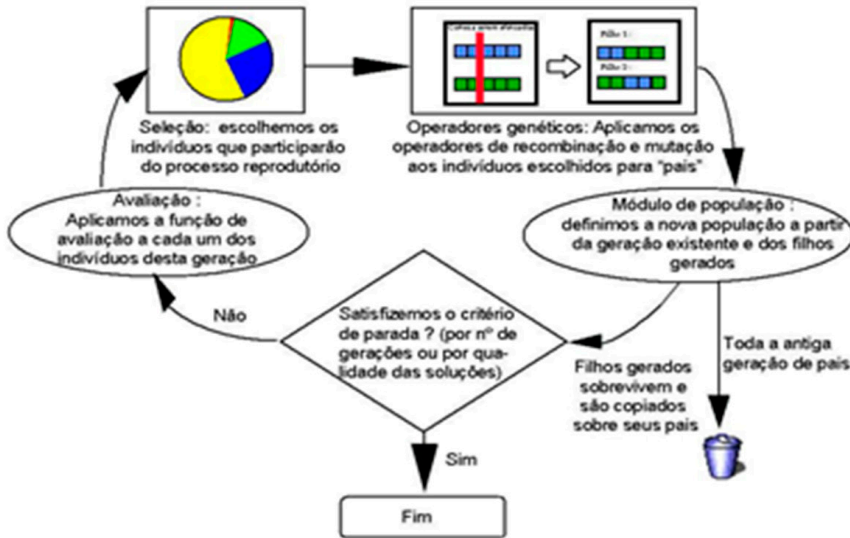


Figura 3. Esquema de um GA. Fonte: Linden (2012).

6 APLICAÇÃO DO ALGORITMO GENÉTICO

Função com as mesmas condições iniciais aplicadas ao método de Runge-Kutta:

$$\begin{cases} f(1) = x(2); \\ f(2) = F \cdot \cos(\text{Frequência da Força} \cdot t) - w_0^2 \cdot x(1) + \alpha \cdot x(1)^3 - c \cdot x(2); \end{cases}$$

Preenchimento do algoritmo:

Tabela 2. Condições iniciais

Condições iniciais algoritmo genético		
Função de <i>fitness</i>	Fitness function	PIVIC
Número variável	Numbervariable	2
Limite superior	Lower	[0,0]
Limite inferior	Upper	[100,100]
Tamanho da população	Populationsize	64
Fração de mutação da população	Paralelo front populationfraction	0,7

Condições iniciais algoritmo genético		
Gráfico	Grafic	Paralelo front e distance
Amortecimento	C	0,05
Frequência natural de oscilação	W0	1
Alpha	A	-1
Frequência da força	Ω	1
Força	F	0.021

7 RESULTADOS

7.1 Algoritmo organizador

Após vários testes utilizando os métodos Runge-Kutta de 4ª ordem e algoritmo genético, foi feito um algoritmo para manipular os dados e organizar de forma coesa os resultados, possibilitando assim enxergarmos os gráficos de ambos os resultados e, principalmente, para podermos calcular a aptidão do GA com relação ao Runge-Kutta.

- a) O algoritmo criado, primeiro, lê os resultados das fontes dos dois métodos, que estão salvos em um arquivo de texto, e os insere de forma organizada em uma planilha no Excel.

$$\text{aptidão} = \exp \left\{ - \sum_{i=0}^n \left[x_{GA}(t_i) - x_{\text{runge-kutta}}(t_i) \right]^2 \right\}$$

Figura 4. Aptidão final.

Preenchimento dos vetores e parte do cálculo da aptidão:

```

for i=1:m
    %valores de x1 Ag e x1 rk4
    x(i,1)=R1(i);
    x(i,2)=R3(i);
    %valores de x2 Ag e x2 rk4
    y(i,1)=R2(i);
    y(i,2)=R4(i);

    resultados(i,1)=(x(i,1)-x(i,2))^2;
    resultados(i,2)=(y(i,1)-y(i,2))^2;
end

```

Figura 5. Trecho do código, primeira parte do cálculo da aptidão.

- b) Em seguida inserimos os resultados do cálculo em uma tabela no Excel, no qual é feito o restante dos cálculos.

```
excel3= xlswrite('t.xlsx',resultados,2,'B6');
```

Tabela 3. Resultado final da aptidão.

Aptidão x1	Aptidão x2
1,4398E-221	0,99980745

- c) E, por último, o algoritmo plota os gráficos de R1, R2, R3 e R4, correspondentes aos valores de x1 e x2 do Ga e x1 e x2 do Runge-Kutta.

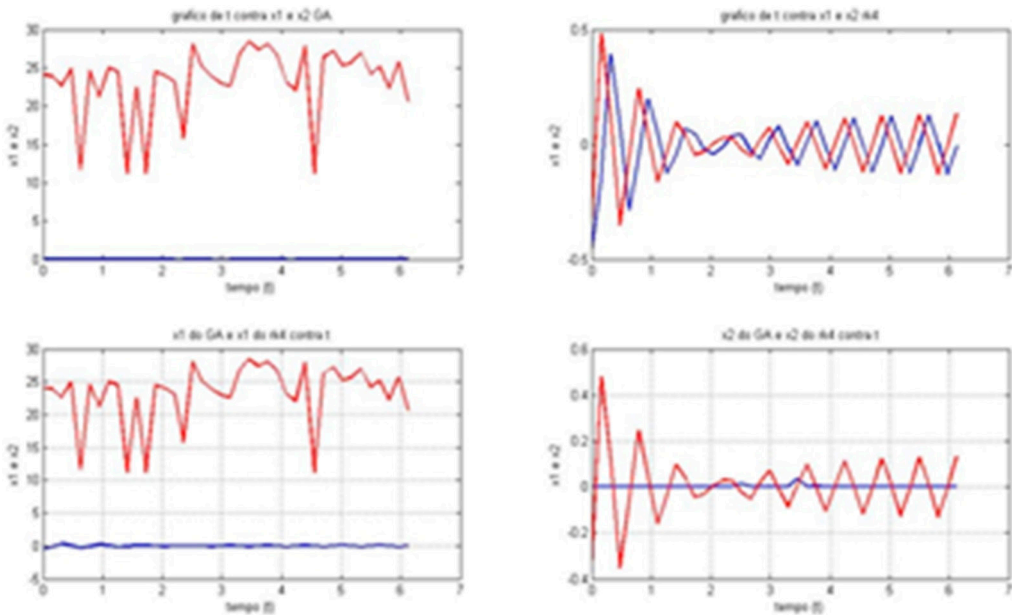


Figura 6. Gráficos de x1 e x2 de ambos os métodos.

8 CONCLUSÃO

Neste capítulo, foi apresentada a equação de Duffing, que é um modelo matemático para uma coluna semienterrada e um sistema formado por um conjunto de equações diferenciais ordinárias não lineares que descreve o seu comportamento. A principal contribuição deste trabalho foi a verificação da eficiência do algoritmo genético na aproximação da solução da equação diferencial (equação de Duffing). Pôde-se perceber que a função de aptidão desempenha um papel fundamental na eficiência do método: a função de aptidão utilizada.

$$\begin{cases} f(1) = x(2); \\ f(2) = F \cdot \cos(\text{Frequência da Força} \cdot t) - w_0^2 \cdot x(1) + \alpha \cdot x(1)^3 - c \cdot x(2); \end{cases}$$

Não foi uma boa função, uma vez que permitiu grandes diferenças entre a solução do GA e a solução numérica da equação diferencial, fazendo com que a solução do GA diferísse substancialmente da solução do Runge-Kutta, conforme pode ser observado nos gráficos da Figura 6. Como perspectivas para trabalhos futuros, serão desenvolvidas alternativas mais eficientes para a função de aptidão.

REFERÊNCIAS

- FRIEDLAND, B. **Control system design an introduction to state-space methods**. Mineola: Dover Publications, 2005.
- LINDEN, R. **Algoritmos genéticos**. 2. ed. Brasport, 2012. 428 p.
- QUEIROZ, T. A.; SANTEE, D. M. **Aperfeiçoamento de métodos numéricos com aplicação comparativa e estudo de caso para o problema da coluna parcialmente enterrada sujeita ao caos**. Porto: CMNE, 2007.
- SAMPAIO, A. E. G. **Análise do comportamento dinâmico de colunas semi-enterradas**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- TONINI, A. M.; SCHETTINO, D. N. **Matlab para Engenharia**. 1. ed. Belo Horizonte, 2002. Disponível em: <http://www.netsoft.inf.br/aulas/7_EAC_Sistemas_Realimentados/6_MatLab_para_Engenharia.pdf>. Acesso em: 20 set. 2014.

