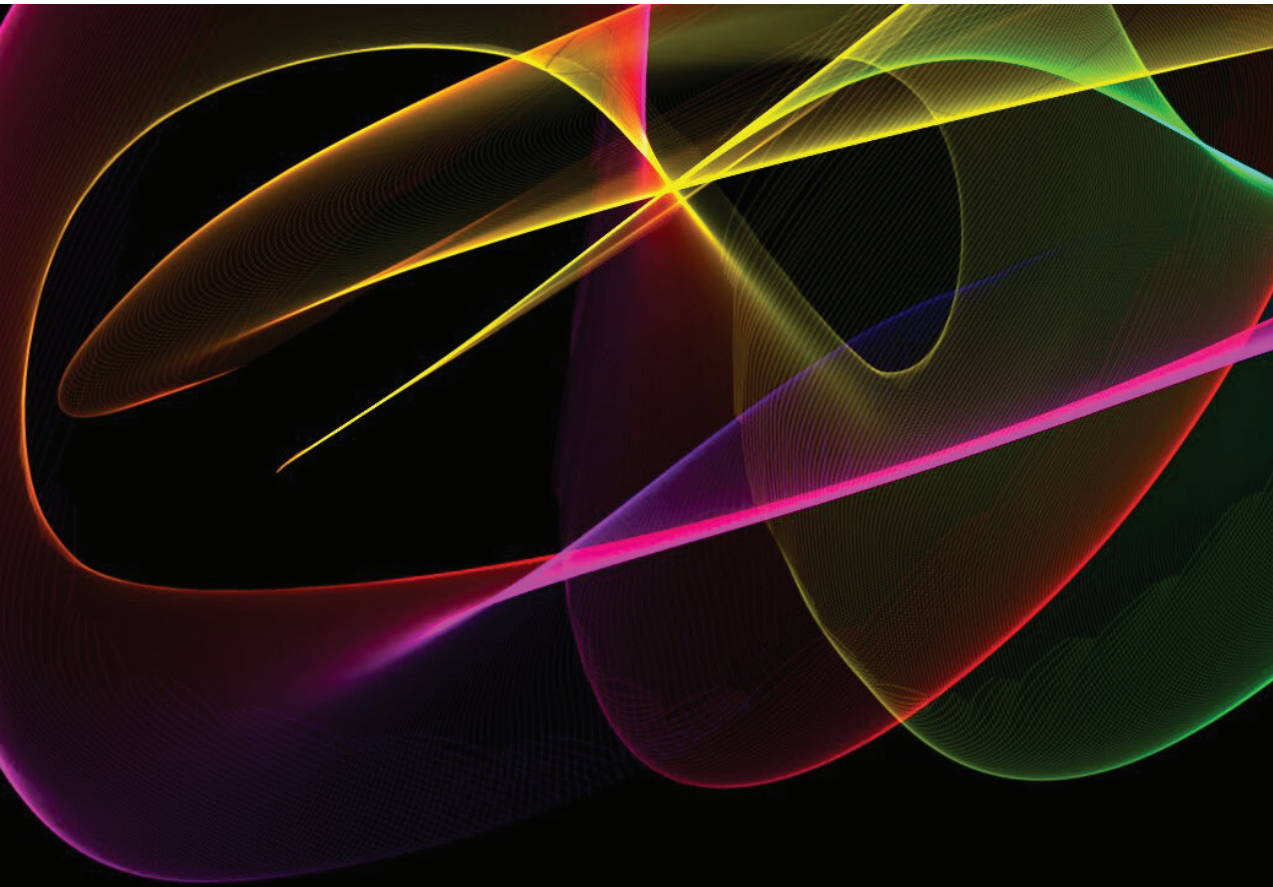


Marcelo Henrique Stoppa
José Júlio de Cerqueira Pituba
organizadores

TECNOLOGIAS EM PESQUISA:

Ciências exatas e biológicas



Marcelo Henrique Stoppa
José Júlio de Cerqueira Pituba
(organizadores)

Tecnologias em pesquisa:
ciências exatas e biológicas

Blucher

Tecnologias em pesquisa: ciências exatas e biológicas

© 2017 Marcelo Henrique Stoppa, José Júlio de Cerqueira Pituba (organizadores)

Editora Edgard Blücher Ltda.

Conselho editorial

Alexandre Lima Marques da Silva (Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas – UFAL)

Carlos Alberto Pereira dos Santos (Departamento de Matemática – UnB)

Carlos Humberto Martins (Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá – UEM)

José Aguiomar Foggiatto (Departamento Acadêmico de Mecânica – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR)

José Julio de Cerqueira Pituba (Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Goiás – UFG)

Marcelo H. Stoppa (Instituto de Matemática e Tecnologia, Universidade Federal de Goiás – UFG)

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

Tecnologias em pesquisa : ciências exatas e biológicas /
organização de Marcelo Henrique Stoppa, José Júlio
de Cerqueira Pituba. — São Paulo : Blucher, 2017.
216 p. : il., color.

Bibliografia

ISBN 978-85-8039-232-6

1. Física – Pesquisa 2. Química – Pesquisa 3. Ciências
da computação – Pesquisa 4. Biologia – I. Stoppa,
Marcelo Henrique. II. Pituba, José Júlio de Cerqueira.

17-0216

CDD 507.2

Índice para catálogo sistemático:
1. Pesquisa – Congressos

Sobre os organizadores

Marcelo Henrique Stoppa

Possui graduação em Licenciatura Plena em Matemática pela Universidade Federal de Goiás (1991), mestrado em Matemática Pura pela Universidade Federal de Goiás (1996), doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Uberlândia (2003) e Pós-Doutorado em Mecatrônica também pela Universidade Federal de Uberlândia (2015). É professor associado da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão. Tem experiência em áreas de Matemática e Engenharia Mecânica, com ênfase em Matemática Aplicada, Vibrações de Sistemas Mecânicos, Robótica Educacional, Automação, Controle e Máquinas Móveis e Tecnologia Assistiva. Faz parte do corpo docente do Mestrado Profissional em Gestão Organizacional (UFG) na linha de pesquisa Inovação, Desenvolvimento e Tecnologia e do Mestrado Acadêmico em Modelagem e Otimização (UFG). Atualmente é Coordenador de Inovação, Transferência e Tecnologia da Regional Catalão (UFG) e Coordenador do Centro de Empreendedorismo e Incubação de Empresas – Athenas (UFG-Catalão).

José Julio de Cerqueira Pituba

Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Alagoas (1995), Mestre em Engenharia Civil (Engenharia de Estruturas) pela Universidade de São Paulo (1998), Doutor em Engenharia Civil (Engenharia de Estruturas) pela Universidade de São Paulo (2003), realizou estágio de Pós-Doutorado na Swansea University – Reino Unido (2011-2012). Atualmente é Professor Associado do Curso de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Goiás (DECIV/FENG/UFG), Assessor da Coordenação de Pesquisa e Pós-graduação

e membro permanente do corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil (Mestrado) da UFG na área Engenharias I. Também é membro permanente do corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas (Doutorado) da UFG na área de Materiais. É Bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq e membro do Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON) e da Associação Brasileira de Métodos Computacionais em Engenharia (ABMEC). Foi membro do Conselho Regional de Engenharia Arquitetura e Agronomia - SP (CREASP) e Professor da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Tem experiência na área de Engenharia de Estruturas com ênfase em Mecânica das Estruturas.

Apresentação

O propósito desta coletânea é divulgar os resultados de pesquisas concluídas e em andamento que foram apresentadas no IV Seminário de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, em setembro de 2016, selecionadas nas áreas de Ciências Exatas e Biológicas. Este volume, em especial, traz instigantes contribuições para as áreas de Física, Química, Ciência da Computação e Biologia, a partir de concepções e abordagens diferentes, proporcionando o crescimento e disseminação dos resultados de pesquisa das comunidades acadêmicas nestas áreas.

Para facilitar a leitura e localização, o presente volume foi dividido em três partes organizadas a partir da aproximação temática das discussões, a saber: I - Física e Química, II - Ciência da Computação, III - Biologia.

A Primeira Parte congrega seis capítulos, que tem como eixo temático, a tecnologia empregada em modelos de Física e estudos de Química, onde no primeiro capítulo, intitulado “Solução de multi-sólitons para o modelo de TODA”, os autores Mateus Calixto Pereira dos Santos e Paulo Eduardo Gonçalves de Assis, abordam a solução do Modelo de Toda para multi-sólitons amparados pela existência das quantidades conservadas deste modelo. A cadeia de partículas em estudo possui uma solução analítica encontrada pelo método Bilinear de Hirota. Os métodos e técnicas são aplicados a um circuito elétrico LC não linear, evidenciando sua eficácia no tratamento dos sistemas dinâmicos.

O segundo capítulo, “Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno”, de autoria de Fabiano Mendonça de Oliveira, Edmar Isaias de Melo, Priscila Afonso Rodrigues de Sousa e Luciana Melo Coelho, avalia a utilização do bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo agroindustrial, como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno em meio aquoso por adsorção. Os resultados

mostram que o bagaço de cana-de-açúcar apresenta potencial aplicação como adsorvente na remediação de poluentes orgânicos, especificamente, corantes em efluentes líquidos.

No capítulo intitulado, "Estudo cinético da adsorção do antibiótico sulfametoxazol pela casca de arroz *in natura*", os autores Liliam Quelem Tavares, Priscila Afonso Rodrigues de Sousa, Luciana Melo Coelho e José Guilherme Martins Siqueira, avaliam a cinética de adsorção do contaminante sulfametoxazol pela casca de arroz, na busca de um adsorvente alternativo que além de contribuir para a descontaminação ambiental, é considerado como um possível recurso de baixo custo. Os resultados demonstraram que a casca de arroz é um adsorvente alternativo de baixo custo com capacidade satisfatória para remover o sulfametoxazol.

O quarto capítulo, apresenta o "Estudo da degradação fotocatalítica do Etnilestradiol, utilizando o sistema $Gd(OH)_3/P25$ ", autoria de Murillo Henrique de Matos Rodrigues, Priscila Afonso Rodrigues de Sousa, Luciana Melo Coelho e Mario Godinho Junior. Ali, os autores desenvolvem um sistema de hidróxido de gadolínio e P25 para estudar sua ação fotocatalítica perante o etnilestradiol e concluem que o material possui uma boa ação fotocatalítica, tendo como degradação 90,46%.

No Capítulo 5, outro estudo proposto por Evelise Costa Mesquita, Hélder Nagai Consolaro, Rosy Iara Maciel de Azambuja Ribeiro e Richele Priscila Severino, intitulado "Estudo químico de espécies do gênero *erythroxyllum* (erythroxyllaceae)", por meio de técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-DAD) e de Ressonância Magnética Nuclear de 1H , proporciona um mapeamento dos diferentes tipos de metabólitos secundários presentes nas espécies do gênero *Erythroxyllum*: *E. campestre*, *E. deciduum*, *E. tortuosum* e *E. suberosum*. Além disso, é verificado o potencial citotóxico de *E. deciduum* frente a células 4T1 (câncer de mama), mostrando-se promissor quando comparado com a cisplatina (controle positivo).

A Primeira Parte deste volume, é finalizada com o capítulo intitulado "Utilização de adsorvente natural para remoção do hormônio etnilestradiol". Os autores, Priscila Afonso Rodrigues de Sousa, Fabiano Mendonça de Oliveira, Liliam Quelem Tavares e Luciana Melo Coelho, apresentam um estudo sobre a remoção do etnilestradiol (EE2) utilizando o adsorvente *Typha* tratado em meio ácido (*Typha HCl*). Os resultados apontam que o material alcança uma eficiência de remoção de até 80%, devido as inúmeras interações possíveis entre adsorvente e adsorvato, tornando este material economicamente viável, além de ser uma fonte renovável e de fácil identificação e localização para uma possível utilização.

A Segunda Parte deste volume agrega cinco capítulos que exibem como a tecnologia oriunda da Ciência da Computação é perfeitamente aplicável tanto à área da saúde quanto ao setor industrial. Assim, o capítulo, "Revisão de escopo

para viabilizar a criação de uma arquitetura para um sistema remoto de monitoramento de pacientes a uma rede de dados” inicia esta parte. Aqui os autores, Luiz Paulo de O. Sousa, Dalton Matsuo Tavares, Stella Jacyszyn Bachega e José Martins Júnior, apresentam uma técnica para monitoramento remoto de pacientes, com o intuito de reduzir a ocupação de leitos em hospitais, de modo que os pacientes possam ficar em casa com seus familiares.

O oitavo capítulo, intitulado como “Simulação computacional de uma arquitetura para monitoramento de sinais vitais de pacientes”, de autoria de Luana Coelho de Moraes, Stella Jacyszyn Bachega e Dalton Matsuo Tavares, representam via simulação computacional, uma arquitetura para monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes.

Nesta mesma linha de pesquisa, o nono capítulo, “Tecnologias de monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes: uma abordagem teórico-conceitual”, com os mesmos autores do capítulo anterior, expõe os resultados de um estudo bibliográfico utilizado como base para a arquitetura desenvolvida para o monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes atendidos no SUS.

Com um enfoque voltado para aplicações no setor empresarial, Luiz Gustavo Dias e Vaston Gonçalves da Costa, apresentam no décimo capítulo, “Emprego de análise formal no processo de gerenciamento de habilidades”, apresentam uma abordagem baseada em lógica descritiva para auxiliar na extração de conhecimento de uma ontologia voltada para o gerenciamento de habilidades.

Finalmente, encerrando a Segunda Parte, no capítulo “Programação da produção em sistema *Flow Shop*: Análise hipotética na indústria de bicicletas”, de Nayara Macedo Vinhal, Gislene da Silva Fonseca e José dos Reis Vieira de Moura Junior, é apresentada a *toolbox* Torsche que auxilia no sequenciamento de tais atividades de programação em um ambiente de Flow Shop de uma indústria de bicicletas hipotética, enquanto este ainda possa ser empregado em outros ambientes de problemas de programação da produção.

A Terceira e última Parte deste volume é formada por três capítulos, apresentando tecnologias voltadas para a área biológica, especificamente, tratando de estudos da composição química de componentes biológicos. Assim, no décimo segundo capítulo, “*Diospyros burchellii*: estudo químico e avaliação biológica”, os autores Romário Pereira da Costa, Evelise Costa Mesquita, Hélder Nagai Consolaro e Richele Priscila Severino, apresentam o estudo químico e a avaliação do potencial antioxidante do extrato etanólico (EEF) das folhas de *Diospyros burchelli* Hier (Ebenaceae), uma árvore nativa do Cerrado, conhecida popularmente como olho-de-boi. O potencial antioxidante do extrato foi determinado pelo método de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), mostrando resultados promissores e motivando o isolamento das substâncias que desempenham esta atividade.

No Capítulo 13, “Estudo preliminar da composição química de *eugenia dysenterica* dc (myrtaceae)” os autores, José Henrique Faleiro, Hélder Nagai Consolaro, Lorena Ramos Freitas de Sousa e Richele Priscila Severino, caracterizam o perfil químico dos extratos etanólicos das folhas, flores, galhos e sementes de *E.dysenterica*. O uso de técnicas espectrométricas de RMN de ¹H, CLAE-DAD e CG-EM permitiram visualizar as possíveis classes de metabólitos secundários presentes nos extratos etanólicos das partes analisadas.

Encerrando este volume, no capítulo “Estudo químico e aleloquímico da linhagem fungica I1SYS1A1”, Dayane Rodrigues de Brito, Marilene Nunes Oliveira, Simone Yasue Simote Silva e Sebastião da Cruz Silva, apresentam o estudo químico e aleloquímico da linhagem I1SYS1A1, isolada a partir de uma amostra de solo coletada em área de exploração mineralógica rica em cobre, localizada em Canaã dos Carajás/PA.

Frente a diversidade de leituras, esperamos que o(a) leitor(a) se sinta instigado a estender e aprofundar os conhecimentos sobre a educação, de forma crítica e reflexiva, contribuindo assim, para a produção de novas pesquisas e produção de conhecimento na área.

É importante expressar o profundo agradecimento às agências de fomento CAPES e FAPEG que permitiu a execução desta obra, por meio de apoio financeiro, via chamadas de financiamento: Edital 03/2016 PAEP/CAPES, processo 88881.121761/2016-01 e CHAMADA PÚBLICA Nº 02/2016 – SELEÇÃO PÚBLICA DE PROPOSTAS PARA APOIO À REALIZAÇÃO DE EVENTOS CIENTÍFICOS, TECNOLÓGICOS E DE INOVAÇÃO DE ABRANGÊNCIA NACIONAL OU INTERNACIONAL, NO ESTADO DE GOIÁS, processo/FAPEG – 201610267000918.

Por fim, esclarecemos que é de inteira responsabilidade dos autores e autoras aqui publicados no que diz respeito às ideias defendidas, uso culto da Língua Portuguesa, bem como cumprimento das normas técnicas – ABNT.

Marcelo H. Stoppa
José Júlio de Cerqueira Pituba

Catalão, 11 de novembro de 2016.

Conteúdo

Parte I Física e Química

Solução de multi-sólitons para o modelo de TODA	13
<i>Mateus Calixto Pereira dos Santos, Paulo Eduardo Gonçalves de Assis</i>	
Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno	27
<i>Fabiano Mendonça de Oliveira, Edmar Isaías de Melo, Priscila Afonso Rodrigues de Sousa, Luciana Melo Coelho</i>	
Estudo cinético da adsorção do antibiótico sulfametoxazol pela casca de arroz <i>in natura</i>	43
<i>Lilium Quelem Tavares, Priscila Afonso Rodrigues de Sousa, Luciana Melo Coelho, José Guilherme Martins Siqueira</i>	
Estudo da degradação fotocatalítica do Etinilestradiol, utilizando o sistema Gd(OH) ₃ /P25	59
<i>Murillo Henrique de Matos Rodrigues, Priscila Afonso Rodrigues de Sousa, Luciana Melo Coelho, Mario Godinho Junior</i>	
Estudo químico de espécies do gênero <i>erythroxylum</i> (erythroxylacea) ...	71
<i>Evelise Costa Mesquita, Hélder Nagai Consolaro, Rosy Iara Maciel de Azambuja Ribeiro, Richele Priscila Severino</i>	
Utilização de adsorvente natural para remoção do hormônio etnilestradiol	85
<i>Priscila Afonso Rodrigues de Sousa, Fabiano Mendonça de Oliveira, Lilium Quelem Tavares, Luciana Melo Coelho</i>	

Parte II Ciência da Computação

- Revisão de escopo para viabilizar a criação de uma arquitetura para um sistema remoto de monitoramento de pacientes a uma rede de dados 101
Luiz Paulo de O. Sousa, Dalton Matsuo Tavares, Stella Jacyszyn Bachega, José Martins Júnior
- Simulação computacional de uma arquitetura para monitoramento de sinais vitais de pacientes 117
Luana Coelho de Moraes, Stella Jacyszyn Bachega, Dalton Matsuo Tavares
- Tecnologias de monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes: uma abordagem teórico-conceitual..... 131
Luana Coelho de Moraes, Stella Jacyszyn Bachega, Dalton Matsuo Tavares
- Emprego de análise formal no processo de gerenciamento de habilidades..... 147
Luiz Gustavo Dias, Vaston Gonçalves da Costa
- Programação da produção em sistema *Flow Shop*: análise hipotética na indústria de bicicletas 155
Nayara Macedo Vinhal, Gislene da Silva Fonseca, José dos Reis Vieira de Moura Junior

Parte III Biologia

- Diospyros burchellii*: estudo químico e avaliação biológica..... 171
Romário Pereira da Costa, Evelise Costa Mesquita, Hélder Nagai Consolaro, Richele Priscila Severino
- Estudo preliminar da composição química de *eugenia dysenterica* dc. (myrtaceae) 187
José Henrique Faleiro, Hélder Nagai Consolaro, Lorena Ramos Freitas de Sousa Richele Priscila Severino
- Estudo químico e aleloquímico da linhagem fungica I1SYS1A1 203
Dayane Rodrigues de Brito, Marilene Nunes Oliveira, Simone Yasue Simote Silva, Sebastião da Cruz Silva

Parte I
Física e Química

Solução de multi-sólitons para o modelo de TODA

Mateus Calixto Pereira
dos Santos¹

Paulo Eduardo Gonçalves
de Assis²

Resumo: Neste trabalho fazemos uma revisão sobre a solução do Modelo de Toda para multi-sólitons amparados pela existência das quantidades conservadas do modelo. Mostramos que a cadeia de partículas em estudo, apesar de seu acoplamento não linear possui uma solução analítica que é construída através do método Bilinear de Hirota, admitindo um movimento do tipo pulsos solitônicos. Aplicamos os métodos e técnicas da construção da solução do Modelo de Toda para um circuito elétrico LC não linear, evidenciando a eficácia destes métodos para o tratamento dos sistemas dinâmicos. Enfim, discutimos as propriedades destas soluções obtidas tanto para o modelo de Toda quanto para o circuito elétrico LC não linear.

Palavras-chave: Sólitons. Cadeia de Toda. Método Bilinear de Hirota.

1 Introdução

O estudo de sistemas constituídos de muitos corpos são objetos de importância para Física e Engenharia, uma vez que estes podem representar sistemas reais como as redes cristalinas nos sólidos, os sistemas planetários, entre outros fenômenos da natureza. O tratamento destes sistemas possui certas dificuldades, dada a quantidade de partículas interagindo entre si, onde as soluções exatas são escassas e as simulações numéricas nem sempre são permitidas.

-
- 1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Instituto de Física e Química. Contato: mateuscalixtopereira@gmail.com. Bolsista de Iniciação Científica da FAPEG.
 - 2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Instituto de Física e Química. Contato: paulo.assis@ufg.br

Dado os inúmeros tipos de sistemas, há uma classe especial para o nosso tratamento, os *sistemas integráveis*. Um sistema que é descrito em termos de equações diferenciais não lineares e que apresenta um número suficientemente grande de leis de conservação de modo a ser completamente resolvido de forma analítica é chamado de Sistema Integrável (DAS, 1989). Nos sistemas integráveis pode-se observar um importante objeto Físico chamado *sóliton*. Os sólitons são soluções do tipo ondas de equações diferenciais não lineares que apresentam propriedades como: a estabilidade perante as colisões, velocidade constante e a conservação de sua energia enquanto se propaga.

Em 1950 os trabalhos de Fermi, Pasta e Ulam a respeito de oscilações em redes não lineares apresentaram uma característica aproximadamente periódica da partição de energia entre os modos de oscilação da rede (FERMI et al, 1955). Assim, a partir destes estudos, viu-se que algumas redes não lineares admitiriam soluções estáveis do tipo pulsos de ondas e fundamentados neste trabalho surgiram sistemas não lineares integráveis que admitiam soluções estáveis do tipo sóliton (TODA, 1989). Um destes sistemas é a chamada: *Cadeia de Toda*.

A partir de estudos anteriores (SANTOS; ASSIS, 2015) vimos que utilizando o Formalismo de Lax para a Cadeia de Toda, poderíamos encontrar quantidades conservadas no tempo, de modo a indicar a integrabilidade do modelo. A partir deste formalismo determinamos quantidades como o chamado espectro auxiliar que foi utilizado na construção de novas coordenadas canonicamente conjugadas com o intuito de escrever uma forma alternativa da função Hamiltoniana para o modelo. Portanto, diante da existência destas quantidades conservadas iremos utilizar a integrabilidade do modelo de Toda construindo a solução analítica fazendo uso do método Bilinear de Hirota.

2 Desenvolvimento

Neste trabalho discutiremos as propriedades básicas das chamadas cadeias de Toda, exibindo resultados analíticos e alguns gráficos. Utilizaremos o método Bilinear de Hirota para escrever a solução analítica do modelo em diversas variáveis alternativas, evidenciando as técnicas matemáticas para tal procedimento. A partir de sua problematização apresentaremos aplicações para deste modelo.

2.1 Redes Dinâmicas

Alguns aspectos do modelo de Toda podem ser mais bem entendidos a partir da análise clássica das redes dinâmicos de forma geral. Portanto, admitindo um sistema composto de N corpos interligados entre si por certa força, onde a energia possa ser escrita em termos de uma hamiltoniana, temos que:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_n P_n^2 + \sum_n \Phi(y_{n+1} - y_n) = K + V, \quad (1.1.1)$$

onde P_n, y_n e $\Phi(y_{n+1} - y_n)$ são respectivamente o momento linear, deslocamento e energia potencial do n -ésimo corpo da rede. K e V são a energia cinética total e energia potencial total do sistema. É importante salientar que o momento linear do n -ésimo corpo pode ser escrito em termos da energia cinética total K na forma de

$$P_n = \frac{\partial K}{\partial \dot{y}_n} = m\dot{y}_n. \quad (1.1.2)$$

Alternativamente, podemos introduzir o deslocamento relativo entre os corpos do sistema

$$r_n = y_{n+1} - y_n. \quad (1.1.3)$$

Para a simplificação dos cálculos, assumiremos que a partícula $n = 0$ está fixa, ou seja, $y_0 = 0$. Logo, define-se o momento conjugado a r_n como

$$s_n = \frac{\partial K}{\partial \dot{r}_n}. \quad (1.1.4)$$

onde através deste podemos relacionar y_n e s_n pela expressão

$$s_{n-1} - s_n = m\dot{y}_n. \quad (1.1.5)$$

Substituindo as relações anteriores na equação (1.1.1), temos

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{n=0}^{N-1} (s_{n+1} - s_n)^2 + \sum_{n=0}^{N-1} \Phi(r_n), \quad (1.1.6)$$

com a qual utilizando as equações de Hamilton, obteremos

$$\dot{r}_n = -\frac{s_{n+1} + s_{n-1} - 2s_n}{m}, \quad (1.1.7)$$

e

$$\dot{s}_n = \frac{\partial \Phi(r_n)}{\partial r_n}. \quad (1.1.8)$$

Podemos ainda introduzir uma variável alternativa

$$S_n = \int s_n dt, \quad (1.1.9)$$

que simplificará alguns cálculos posteriores.

No decorrer desta seção apresentamos relações gerais importantes, comuns a inúmeros sistemas dinâmicos lineares e não lineares de modo que nas seções posteriores faremos a apresentação de algumas destas relações voltadas para o Modelo de Toda. Os resultados apresentados nesta seção serão indispensáveis para a construção da solução analítica do modelo de Toda que será apresentada adiante.

2.2 Cadeia de Toda

Em meados de 1950, o estudo das redes não lineares ganhou destaque após os trabalhos de Fermi, Pasta e Ulam. O problema de FPU, assim chamado, consistia na introdução de um termo quadrático ou cúbico na força restauradora de um sistema do tipo oscilador harmônico acoplado, ou seja, dado um sistema de N partículas interligadas por uma força do tipo Hooke, esta era modificada com a introdução de um termo não linear (TODA, 1989). A partir desta modificação esperava-se que o sistema se comportasse de forma irregular, porém notou-se certa periodicidade na transferência de energia entre os modos de vibração da rede. Assim, Toda modificou o problema de FPU introduzindo uma força do tipo exponencial através da qual o sistema de FPU se tornou integrável.

O modelo de Toda é um sistema dinâmico cujas partículas que o constitui interagem entre si de modo que a interação dependa exponencialmente da distância entre elas. Assim, podemos pensar nesta interação como sendo molas que ligam estas partículas, porém estas molas não devem obedecer a lei de Hooke. As molas do modelo de Toda são do tipo não linear, onde a força desempenhada pela mola sobre cada partícula dada por

$$f_s = a(e^{-br_n} - 1) = \dot{s}_n, \quad (1.2.1)$$

com a e b constantes. Portanto, utilizando a notação newtoniana podemos escrever a lei de movimento para a n -ésima partícula rede como:

$$m\ddot{y}_n = a\{e^{-b(y_n - y_{n-1})} - e^{-b(y_{n+1} - y_n)}\}, \quad (1.2.2)$$

Vimos que a cadeia de Toda é um sistema dinâmico não linear constituído de N partículas interagentes, logo sua equação diferencial também apresentará não linearidades devido ao tipo da força. Portanto os métodos tradicionais de resolução de equações diferenciais não possuem generalidade suficiente para que possamos utilizá-los para obter a função horária da posição de cada corpo da rede. Contudo há métodos especiais, como veremos adiante, para a resolução deste tipo de equação diferencial. Nas próximas seções discutiremos as vantagens e propriedades do método Bilinear de Hirota para a resolução de equações diferenciais não lineares.

3 Metodologia

A pesquisa apresentada é uma revisão de literatura com a apresentação de resultados analíticos e gráficos. A base da pesquisa consiste na utilização do método Bilinear de Hirota na construção da solução analítica para o Modelo de Toda.

3.1 Método Bilinear de Hirota

No século XX, em especial após a década de 1970, houve grandes avanços nos estudos das propriedades dos sólitos, surgindo então vários novos métodos com o intuito de solucionar as equações de cada área. Então a construção das soluções analíticas destas equações levaram a uma melhor compreensão de inúmeros sistemas não lineares relacionados a Física, a Química, à Biologia e as Engenharias (RIBEIRO FILHO; VASCONCELOS, 2006). Um destes importantes métodos foi o chamado Método Bilinear de Hirota.

O método Bilinear de Hirota consiste basicamente em descrever a variável dependente da equação diferencial não linear em termos do operador Bilinear de Hirota que através de suas propriedades, auxiliará a construção da solução analítica. Este método se mostra eficaz no tratamento de várias equações como a KdV, a equação de sine-Gordon e a equação de Schroedinger não linear.

Para dar início ao tratamento do Modelo de Toda pelo método Bilinear de Hirota, definamos o operador Bilinear de Hirota atuando em um produto de duas funções $f = f(x, t)$ e $g = g(x, t)$ como:

$$D_x(f \cdot g) = \frac{\partial f}{\partial x} g - f \frac{\partial g}{\partial x}, \quad (2.1.1)$$

onde se nota a semelhança entre o operador bilinear de Hirota e o operador derivada. O operador bilinear de Hirota possui inúmeras propriedades, porém neste momento vale salientar apenas algumas propriedades como:

$$D_x^m(f \cdot g) = (-1)^m D_x^m(g \cdot f); \quad (2.1.2)$$

$$D_x D_t(f \cdot 1) = D_x D_t(1 \cdot f) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} f; \quad (2.1.3)$$

$$D_x^m(f \cdot f) = 0, \quad (2.1.4)$$

para todo m ímpar.

Portanto, para solucionar a equação diferencial não linear pelo método Bilinear de Hirota, devemos definir a função de Hirota τ como sendo a função tal que a equação diferencial não linear possa ser escrita em termos do operador Bilinear

de Hirota. Assim, a variável dependente da equação diferencial deve ser função de τ . Para o sucesso do método a função de Hirota deve ser escrita na forma de

$$\tau = 1 + \epsilon \tau_1 + \epsilon^2 \tau_2 + \epsilon^3 \tau_3 \cdots + \epsilon^N \tau_N, \quad (2.1.5)$$

onde a equação diferencial pode ser resolvida ordem a ordem, isto é, para cada coeficiente das diferentes potências de ϵ .

Posteriormente devemos escolher o tipo de solução desejada de acordo com as condições do problema. Este método é válido para qualquer quantidade N de sólitons propagando na rede desde que τ_1 seja escolhido adequadamente, de maneira que exista certo τ_η no qual para qualquer $m > \eta$ implica em $\tau_m = 0$ truncando a série na forma de

$$\tau = 1 + \sum_{m=1}^{\eta} \epsilon^m \tau_m. \quad (2.1.6)$$

Veremos adiante que este método possibilita a compreensão física do movimento solitônico da rede de Toda, descrevendo a evolução temporal de todos os corpos da rede. Este método proporciona também a descrição do movimento da rede excitada por inúmeros sólitons, tendo diversas aplicações.

4 Discussão e resultados

A partir das quantidades e métodos definidos anteriormente podemos encontrar a solução analítica do modelo de Toda e por comparação, aplicá-la a outros sistemas de interesse.

4.1 Solução analítica do modelo de Toda: método bilinear de Hirota

O tratamento das equações diferenciais é ditado pelas variáveis que as compõem, por isto podemos introduzir novas variáveis, ainda que estas não possuam um significado físico evidente, de modo a facilitar a resolução da equação diferencial.

Portanto, podemos reescrever a equação de movimento (1.2.4) em termos do deslocamento relativo fazendo uma subtração entre a equação de movimento para os corpos de rótulos $n + 1$ e n , resultando em

$$m \ddot{r}_n = a \{ 2e^{-br_n} - e^{-br_{n+1}} - e^{-br_{n-1}} \}. \quad (3.1.1)$$

Assim, substituindo a equação (1.2.1) em (3.1.1), obteremos a relação entre \dot{r}_n e s_n na forma de:

$$\ddot{r}_n = -\frac{\dot{s}_{n+1} + \dot{s}_{n-1} - 2\dot{s}_n}{m}, \quad (3.1.2)$$

a qual integrando e escolhendo adequadamente as constantes, obteremos novamente

$$\dot{r}_n = -\frac{s_{n+1} + s_{n-1} - 2s_n}{m}, \quad (3.1.3)$$

ou seja, recobramos a equação (1.1.7). Posteriormente podemos utilizar a equação (1.2.1) explicitando a variável r_n que ao substituir na equação (3.1.3) temos

$$\frac{d}{dt} \ln[a + \dot{s}_n] = \frac{b}{m} (s_{n+1} + s_{n-1} - 2s_n), \quad (3.1.4)$$

Assim, integrando a equação (3.1.4) com relação ao tempo e escolhendo adequadamente as constantes encontraremos

$$\ln \left[1 + \frac{\ddot{S}_n}{a} \right] = \frac{b}{m} (S_{n+1} + S_{n-1} - 2S_n), \quad (3.1.5)$$

e portanto obtemos mais uma forma da equação de movimento do Modelo de Toda. Tendo o conhecimento destas várias equações de movimento para o Modelo de Toda podemos partir para solução analítica. Vale salientar que de todas as equações de movimento apresentadas anteriormente a mais tangível é a equação (3.1.5).

Sendo assim, considere a equação de movimento (3.1.5), na qual suponhamos que S_n possa ser escrito na forma de:

$$S_n = \frac{m}{b} \ln \tau_n, \quad (3.1.6)$$

onde $\tau_n = \tau(n, t)$. Desta maneira, substituindo a equação (3.1.6) na equação de movimento (3.1.5) temos:

$$\ddot{\tau}_n \tau_n - \dot{\tau}_n^2 + \frac{ab}{m} (\tau_n^2 - \tau_{n-1} \tau_{n+1}) = 0 \quad (3.1.7)$$

Podemos ainda reescrever a equação (3.1.7) em termos do operador de Hirota utilizando sua própria definição,

$$D_t^2 (\tau_n \cdot \tau_n) + \frac{ab}{m} (\tau_n^2 - \tau_{n-1} \tau_{n+1}) = 0, \quad (3.1.8)$$

onde esta é a equação de movimento do Modelo de Toda na forma Bilinear. O processo de transformação da equação de movimento (3.1.5) na forma (3.1.8) é chamado de Bilinearização.

Assim sendo podemos admitir que a função de Hirota seja do tipo:

$$\tau_n = 1 + \epsilon \tau_{1(n)} + \epsilon^2 \tau_{2(n)} + \epsilon^3 \tau_{3(n)} \dots, \quad (3.1.9)$$

a qual substituindo na equação (3.1.8) percebe-se que os coeficientes de ϵ^i , com $i = 1, 2, 3, \dots, N$, devem ser zero separadamente.

Utilizando as propriedades do operador de Hirota, podemos reescrever o coeficiente de ϵ^1 na forma de:

$$\ddot{\tau}_{1(n)} + \frac{ab}{m} (2\tau_{1(n)} - \tau_{1(n-1)} - \tau_{1(n+1)}) = 0, \quad (3.1.10)$$

logo, uma solução possível é

$$\tau_{1(n)} = e^{2(\kappa n - \beta t)}, \quad (3.1.11)$$

onde $\beta = \pm \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa)$. Sendo assim, podemos encontrar os valores de $\tau_{2(n)}$ utilizando a solução de $\tau_{1(n)}$. Portanto escrevendo o coeficiente de ϵ^2 e utilizando a equação (3.1.11) temos:

$$\ddot{\tau}_{2(n)} + \frac{ab}{m} (2\tau_{2(n)} - \tau_{2(n-1)} - \tau_{2(n+1)}) = 0, \quad (3.1.12)$$

ou seja, temos a mesma equação diferencial obtida para $\tau_{1(n)}$. Logo, se as equações diferenciais (3.1.10) e (3.1.12) são iguais, poderíamos a princípio admitir que suas soluções também são iguais, porém neste caso a solução completa τ_n não truncará pois $\tau_{\gamma(n)}$, com $\gamma > 2$ não admitirão uma solução trivial $\tau_{\gamma(n)} = 0$, ocasionando em uma solução completa τ_n infinita na forma de:

$$\tau_n = 1 + \epsilon e^{2(\kappa n - \beta t)} + \epsilon^2 e^{2(\kappa n - \beta t)} + \epsilon^3 \tau_{3(n)} \dots + \epsilon^N \tau_{N(n)}, \quad (3.1.13)$$

Diante deste fato podemos considerar a solução trivial para $\tau_{2(n)}$. Portanto, seja

$$\tau_{2(n)} = 0, \quad (3.1.14)$$

obteremos através dos coeficientes das potências de ϵ que $\tau_{3(n)} = 0, \tau_{4(n)} = 0, \dots, \tau_{m(n)} = 0$, para $m > 1$, truncando a solução completa.

Conseqüentemente, a solução completa τ_n para um sóliton se propagando na rede é dada por:

$$\tau_n = 1 + e^{2(\kappa n \mp \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa) t)}, \quad (3.1.15)$$

na qual utilizando as equações (1.1.5), (1.1.9) e (3.1.6) podemos escrever a expressão para o deslocamento do n-ésimo corpo na rede como:

$$y_n = \frac{1}{b} \ln \frac{1 + e^{2(\kappa(n-1)\mp\sqrt{ab/m} \sinh(\kappa)t)}}{1 + e^{2(\kappa n \mp\sqrt{ab/m} \sinh(\kappa)t)}} + \frac{\kappa}{b}. \quad (3.1.16)$$

Portanto, vimos que a cadeia de Toda, um sistema cujo acoplamento entre os corpos depende exponencialmente da distancia entre os mesmo, é um sistema integrável, admitindo uma solução analítica para o modelo.

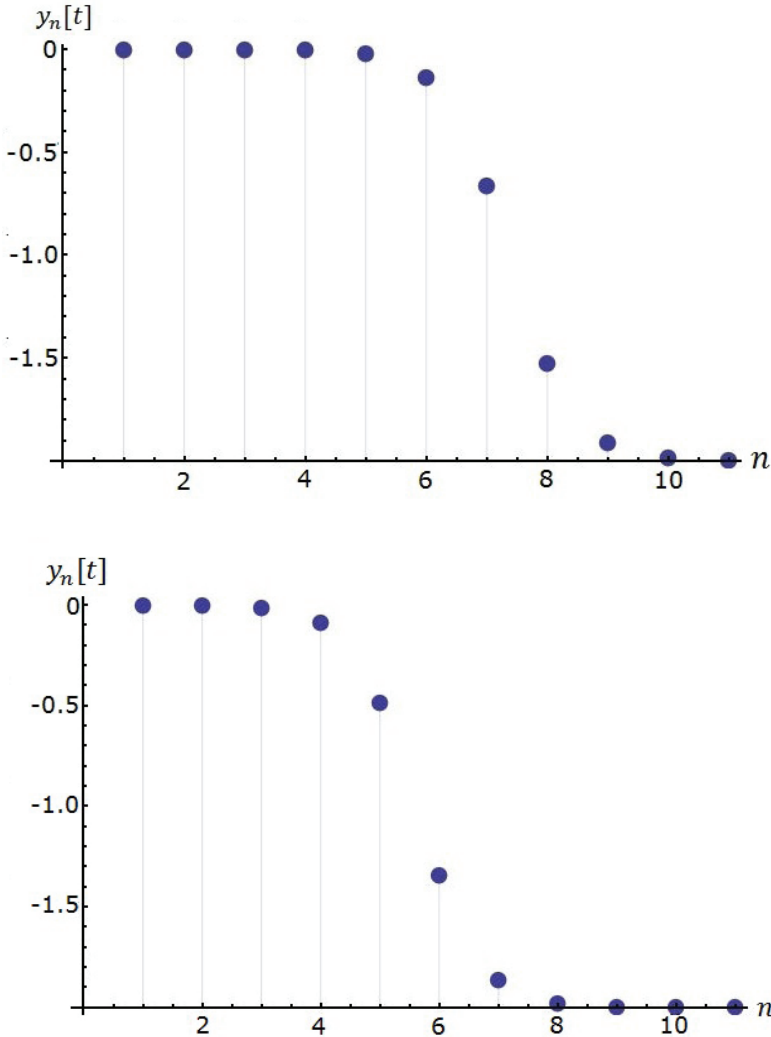


Figura 1 Representação gráfica de uma excitação em uma rede de Toda em dois instantes diferentes.

Percebe-se através da **Figura 1** que a rede de Toda admite um perfil de movimento do tipo onda solitária que se propaga sem dispersão ou dissipação a partir de uma excitação.

A partir das propriedades e equações mostradas anteriormente, podemos encontrar a solução analítica para dois sólitons na rede. Assim sendo, podemos utilizar as equações (3.1.6), (3.1.7), (3.1.8), (3.1.9) e (3.1.10), uma vez que estas são equações gerais que valem independentemente do número de sólitons presentes na rede. Assim como na solução para 1 sóliton, devemos encontrar uma solução para $\tau_{1(n)}$ de modo que a solução completa τ_n trunque, porém, esta não pode ser igual a solução $\tau_{1(n)}$ suposta para 1 sóliton já que almejamos descrever uma interação entre sólitons, diferentemente do primeiro exemplo. Desta maneira tomemos

$$\tau_{1(n)} = A_1 e^{2(\kappa_1 \mp \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_1)t)} + A_2 e^{2(\kappa_2 \mp \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_2)t)}, \quad (3.1.17)$$

onde A_1 e A_2 são respectivamente as amplitudes do sóliton 1 e 2. Utilizando a equação (3.1.17) podemos escrever uma expressão para o coeficiente de ϵ^2 na qual podemos encontrar uma solução fazendo

$$\tau_{2(n)} = A_3 e^{2(\kappa_1 + \kappa_2)n - 2(\pm \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_1) \pm \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_2))t}, \quad (3.1.18)$$

onde

$$A_3 = \frac{\sinh^2 \left[\frac{\kappa_1 - \kappa_2}{2} \right]}{\sinh^2 \left[\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} \right]} A_1 A_2, \quad (3.1.19)$$

Valendo-se das equações (3.1.17) e (3.1.18) o coeficiente de ϵ^3 pode ser escrito como

$$\ddot{\tau}_{3(n)} + \frac{ab}{m} (2\tau_{3(n)} - \tau_{3(n-1)} - \tau_{3(n+1)}) = 0, \quad (3.1.20)$$

ou seja, recaímos na equação (3.1.10) para dois sólitons, cuja solução é dada por (3.1.17). Logo podemos considerar dois casos novamente: A) $\tau_{3(n)} = \tau_{1(n)}$ e B) $\tau_{3(n)} = 0$. Como foi mostrado anteriormente para o caso de 1 sóliton na rede, se considerarmos o caso A), teremos uma solução completa indesejada. Porém considerando o caso B) o coeficiente de ϵ^4 resulta em

$$\ddot{\tau}_{4(n)} + \frac{ab}{m} (2\tau_{4(n)} - \tau_{4(n-1)} - \tau_{4(n+1)}) = 0, \quad (3.1.21)$$

onde escolhendo novamente a solução trivial, $\tau_{4(n)} = 0$, obteremos o coeficiente de ϵ^5 na forma de:

$$\ddot{\tau}_{5(n)} + \frac{ab}{m} (2\tau_{5(n)} - \tau_{5(n-1)} - \tau_{5(n+1)}) = 0, \quad (3.1.22)$$

ou seja, o método nos proporciona uma simetria tal que escolhendo adequadamente $\tau_{1(n)}$ os coeficientes de ϵ^η , para $\eta > 2$ apresentam uma expressão na forma de

$$\ddot{\tau}_{\eta(n)} + \frac{ab}{m} (2\tau_{\eta(n)} - \tau_{\eta(n-1)} - \tau_{\eta(n+1)}) = 0, \quad (3.1.23)$$

onde $\tau_{\eta(n)} = 0$ é solução. Sendo assim, podemos escolher $\tau_{\eta(n)} = 0$, para $\eta > 2$, de modo a obter a solução completa na forma expressa por:

$$\begin{aligned} \tau_n = & 1 + A_1 e^{2(\kappa n \mp \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_1)t)} + A_2 e^{2(\kappa n \mp \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_2)t)} + \\ & + \frac{\sinh^2 \left[\frac{\kappa_1 - \kappa_2}{2} \right]}{\sinh^2 \left[\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} \right]} A_1 A_2 e^{2(\kappa_1 + \kappa_2)n - 2(\pm \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_1) \pm \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_2))t}, \end{aligned} \quad (3.1.24)$$

onde a constante ϵ e suas potências foram reabsorvidas. A partir das equações (1.1.5), (1.1.9), (3.1.6) e (3.1.24) podemos escrever a expressão para o deslocamento do n-ésimo corpo na rede como

$$y_n = \frac{1}{b} \ln \left[\frac{\tau_{n-1}}{\tau_n} \right], \quad (3.1.25)$$

onde

$$\begin{aligned} \tau_{n-1} = & 1 + A_1 e^{2(\kappa(n-1) \mp \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_1)t)} + A_2 e^{2(\kappa(n-1) \mp \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_2)t)} + \\ & + \frac{\sinh^2 \left[\frac{\kappa_1 - \kappa_2}{2} \right]}{\sinh^2 \left[\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} \right]} A_1 A_2 e^{2(\kappa_1 + \kappa_2)(n-1) - 2(\pm \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_1) \pm \sqrt{ab/m} \sinh(\kappa_2))t}. \end{aligned} \quad (3.1.26)$$

A equação (3.1.25) descreve o movimento dos corpos na rede sob a perturbação de dois sólitos.

A utilização do método Bilinear de Hirota é importante na construção de soluções analítica de sistemas dinâmicos não lineares. Além disso, a solução do modelo de Toda pode ser comparada com outros sistemas dinâmicos não lineares de modo que possamos encontrar suas respectivas soluções pelos mesmos métodos e técnicas empregadas na solução do modelo de Toda.

4.2 Aplicação: circuito elétrico composto LC não Linear

Os sistemas dinâmicos não lineares estão relacionados a inúmeros fenômenos naturais, por isto o seu estudo é um objeto de grande importância, ocasionando uma melhor compreensão de sistemas reais. Uma das maneiras de compreender um sistema dinâmico é resolver sua equação de movimento e portanto a aplicação do método Bilinear de Hirota pode ser útil na construção desta solução. Um sistema não linear de interesse físico é o circuito elétrico composto LC não linear.

Considere um circuito elétrico LC não linear, isto é, uma associação de N circuitos constituídos de um capacitor e um indutor onde o capacitor é do tipo não linear.

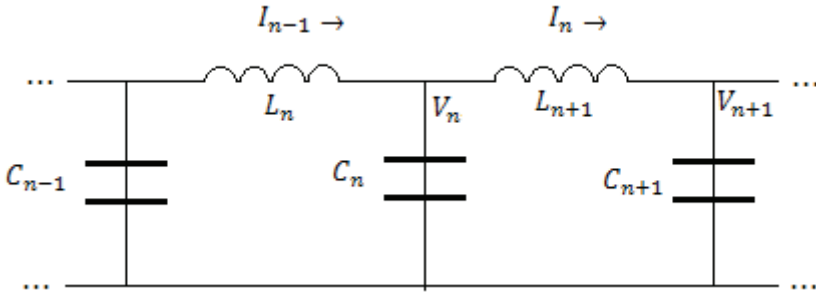


Figura 2 Circuito elétrico LC não linear.

Assim, temos que a taxa de variação de carga com o tempo do n -ésimo capacitor é descrita por:

$$\dot{q}_n = I_{n-1} - I_n, \quad (3.2.1)$$

onde I_n é a n -ésima corrente que flui pelo circuito. Conseqüentemente, a variação de potencial elétrico entre os terminais de um indutor pode ser escrito como

$$-L\dot{I}_n = V_{n+1} - V_n, \quad (3.2.2)$$

onde V_n é o potencial e L é a indutância (que neste caso é constante).

Portanto, considerando um capacitor não linear do tipo:

$$q_n = C\sigma \ln\left(1 + \frac{V_n}{\sigma}\right), \quad (3.2.3)$$

no qual C é a capacitância e σ é uma constante. Combinando as equações (3.2.1), (3.2.2) e (3.2.3) temos

$$LC\sigma \frac{\partial^2}{\partial t^2} \ln \left(1 + \frac{V_n}{\sigma} \right) = V_{n+1} + V_{n-1} - 2V_n, \quad (3.2.4)$$

ou seja, obtemos uma expressão com a mesma forma da equação diferencial que descreve o modelo de Toda (3.1.5). Diante disso, podemos utilizar o método Bilinear de Hirota, resultando em uma solução do tipo

$$V_n = \sigma \sinh^2(\kappa) \operatorname{sech}^2[\kappa n \pm \sqrt{1/LC} \sinh(\kappa) t]. \quad (3.2.5)$$

A equação anterior dita o comportamento do potencial elétrico entre cada polo dos N indutores, na qual podemos comparar com a força (f_s) desempenhada pelas “molas” do modelo de Toda. Assim, utilizando a equação (3.2.3) podemos analisar o comportamento da carga de cada um dos capacitores da rede.

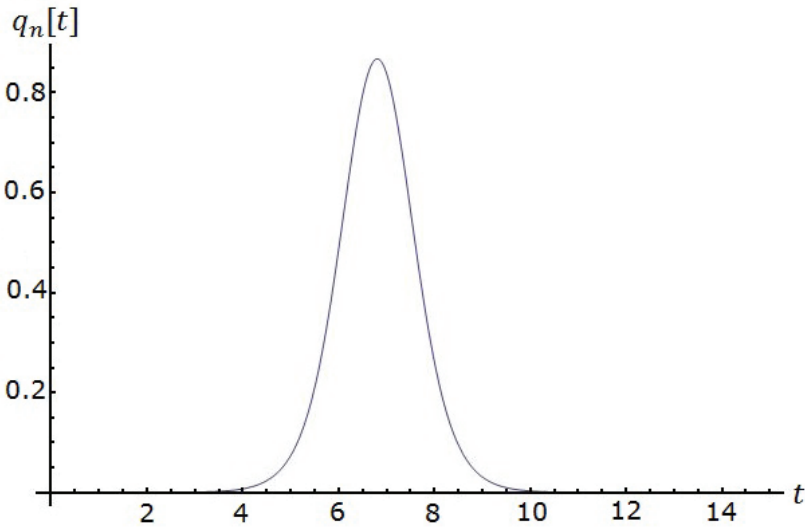


Figura 3 Representação gráfica da evolução temporal da carga do n -ésimo capacitor constituinte do circuito.

Na Figura 3, cada um dos capacitores não lineares desempenha uma variação de carga com o tempo do tipo pulso de onda. Portanto, percebe-se a importância do método Bilinear de Hirota no entendimento de sistemas não lineares, possibilitando a construção da solução analítica do problema.

5 Conclusões

Ainda que sistemas dinâmicos não lineares possuam um tratamento complexo, estes podem conter quantidades conservadas suficientes que lhes confirmam

a característica de sistemas integráveis, possuindo então a vantagem de serem resolvidos analiticamente.

Neste trabalho mostramos que a partir do Método Bilinear de Hirota é possível construir uma solução analítica para o modelo de Toda. Determinamos a função τ de Hirota de modo que obtivemos a equação de movimento do Modelo de Toda na forma Bilinear. Foram calculadas também as soluções para dois sólitons propagando na rede, onde vimos que a complexidade do método está no fato de conseguirmos encontrar uma solução para τ_1 (que esteja de acordo com as condições do problema) de modo que a série descrita por τ seja finita.

Após a compreensão do modelo de Toda, aplicamos o método Bilinear de Hirota para determinar a solução do circuito elétrico LC não linear. Por analogia mostramos a semelhança entre o potencial elétrico do n-ésimo capacitor e a força da “mola” do modelo de Toda. Com isso, ficou demonstrado a eficácia deste método para o tratamento destes sistemas não lineares.

Referências

- DAS, A. **Integrable Models**. Cingapura: World Scientific Lecture Notes in Physics, 1989.
- FERMI, E.; PASTA, J.; ULAM, S. **Studies of Nonlinear Problems**. Document LA-1940, 1955.
- MATSUNO, Y. **Bilinear Transformation Method**. Orlando: Academic Press, Inc, 1984. 224 p. 174 v.
- RIBEIRO, F. A.; VASCONCELOS, D. S. **Aspectos matemáticos em sistemas não lineares na mecânica quântica e mecânica clássica modernas**. Cadernos de Ciências Humanas – Especiaria. 2006. cap. 9, p. 397-410.
- SANTOS, M. C. P; ASSIS, P. E. G. **Simetrias da Cadeia de Toda**. In: NEVES, A. F.; FERREIRA, I. M.; PAULA, M. H.; ANJOS, P. H. R. **Coletânea Interdisciplinar em Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação – Volume 4: Engenharias, Saúde e Gestão**. São Paulo: Edgard Blücher, 2015. cap. 16, p. 226-242.
- TODA, M. **Theory of Nonlinear Lattices**. Berlin: Springer-Verlag 1989. p. 223.

Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno

Fabiano Mendonça de Oliveira¹
Edmar Isaias de Melo²

Priscila Afonso Rodrigues de Sousa³
Luciana Melo Coelho⁴

Resumo: As atividades da indústria têxtil consomem muita água no seu processo, gerando elevado volume de efluentes, contribuindo para a poluição de águas naturais. Neste trabalho, foi avaliada a utilização do bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo agroindustrial, como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno em meio aquoso por adsorção. Para tanto o bagaço foi submetido a diferentes tratamentos utilizando HCl, NaOH e hexano. Através dos dados experimentais foram obtidos os modelos cinéticos de adsorção e as isotermas de equilíbrio. Os dados cinéticos indicaram melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem. Os dados experimentais de equilíbrio se ajustaram ao modelo de Langmuir. A capacidade máxima adsorptiva verificada para o bagaço *in natura* e tratado com HCl foi de 75,19 e 151,52 mg.g⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que o bagaço de cana-de-açúcar apresenta potencial aplicação como adsorvente na remediação de poluentes orgânicos em específico, corantes em efluentes líquidos.

-
- 1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: mendonca_fabiano@hotmail.com
 - 2 Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Instituto de Química. Contato: emelo@iqufu.ufu.
 - 3 Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Uberlândia, Instituto de Química. Contato: rodriguessousa41@hotmail.com
 - 4 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: lucianacatalao@hotmail.com

1 Introdução

Atualmente existe em todo o mundo uma grande preocupação com a qualidade da água, não só por causa de sua escassez em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de poluição. As atividades da indústria têxtil geralmente consomem muita água no seu processo, gerando um elevado volume de efluentes e, conseqüentemente, contribuindo para o aumento dos níveis de contaminantes em águas naturais. Alguns destes contaminantes apresentam toxicidade mesmo em baixas concentrações, além de serem prejudiciais à saúde e provocar graves danos ao ecossistema, dentre estes, os corantes, o que os torna um desafio ambiental (ROCHA, 2012).

Inúmeros métodos de tratamento das águas provenientes de efluentes da indústria têxtil contendo corantes são reportados na literatura (GUARATINI; ZANONI, 2000). Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam elevada eficiência, sendo utilizado em grande escala e limitado devido ao seu elevado custo. Nesse sentido, abre-se espaço para pesquisas de novos materiais adsorventes alternativos, que apresentem eficiência na descontaminação, simplicidade de execução, menor tempo demandado pelo processo e menor custo. Uma alternativa bastante promissora para a remoção de corantes e que atenda a essa demanda é baseado na adsorção utilizando resíduos agroindustriais como materiais adsorventes.

Nos últimos anos a utilização de resíduos agroindustriais aplicados na remediação de efluentes, contendo corantes, pelo processo de adsorção vem ganhando destaque pois elevadas quantidades de resíduos são gerados sem uma destinação final adequada, além destes resíduos apresentarem características físico-químicas que permitem sua aplicação como adsorvente na remoção de contaminantes em meio aquoso, como por exemplo o bagaço de cana-de-açúcar (PINTO *et al.*, 2006).

Além de características físicas, a capacidade de adsorção é fortemente influenciada pela natureza química da superfície. Os resíduos agroindustriais como o bagaço de cana-de-açúcar, apresentam elevado teor de matéria orgânica, grande quantidade de celulose, hemicelulose e lignina biopolímeros ricos em grupos funcionais, como por exemplo, carboxilas, hidroxilas, carbonilas dentre outros grupos funcionais ativos apontados como os principais sítios ativos responsáveis pelo processo de adsorção, que podem ser facilmente aplicados a remoção de corantes catiônicos (AZEVEDO *et al.*, 2008). O tratamento com alguns reagentes químicos, podem ser interessante para otimizar a eficiência do material como adsorvente e elevar a eficiência de remoção do adsorvato do efluente (MONTANHER, 2009).

Considerando as características e vantagens atribuídas ao processo de adsorção, a investigação de novos materiais adsorventes que sejam técnica e economicamente viáveis torna-se fundamental. Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a utilização do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado

como adsorvente aplicado na remoção de corante catiônico em meio aquoso. Os experimentos foram realizados em triplicata ($n= 3$). O equilíbrio de adsorção foi modelado empregando os modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros cinéticos foram determinados empregando os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, quimissorção e difusão intra-partícula.

2 Desenvolvimento

2.1 Cinética de adsorção

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem (VIEIRA, 2009). O mecanismo do processo de adsorção pode não ser obtido pelos modelos cinéticos citados acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula de Weber e Morris pode ser empregado, tal como o modelo cinético de quimissorção de Elovich.

2.1.1 Modelo de pseudo primeira ordem

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudo primeira ordem dada por Lagergren para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido. A velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A equação cinética de Lagergren é a mais usada para a adsorção de um adsorvato de uma solução aquosa (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

Uma análise simples da cinética de adsorção realizada pela Equação de Lagergren (1898), de pseudo primeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos é dada pela Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

em que, k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}), e q_e e q_t são as quantidade adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}). Após a integração da Equação 1 e aplicando-se condições de contorno: $t=0$ a $t = t$ e $q_t = 0$, $q_t = q_t$, obtém-se a Equação 2 que pode ser expressa pela Equação 3 na sua forma linear.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (2)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

O valor de k_1 pode ser determinados através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . O ajuste da equação aos dados experimentais exige que a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , seja conhecida (MAGDALENA, 2010).

2.1.2 Modelo de segunda ordem

Os dados cinéticos foram também analisados usando as cinéticas de pseudo segunda ordem, onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. O modelo linear de pseudo segunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

em que, k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Integrando a Equação 4, similarmente, à Equação 1 obtém-se a Equação 5.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (5)$$

Linearizando a Equação 5, tem-se a Equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudo segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar relação linear próxima a 1 (MAGDALENA, 2010).

2.1.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela equação 7.

$$q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

sendo, q_t a quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1}), t o tempo de agitação (min) e C (mg.g^{-1}) uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (MAGDALENA, 2010).

Estudos prévios mostraram que o gráfico pode apresentar uma multi-linearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo. Quando o gráfico apresentar multilinearidade, o valor de C é calculado pela primeira porção linear (JACQUES *et al.*, 2007)

2.1.4 Modelo de quimissorção de Elovich

A equação de Elovich é aplicada para a cinética de quimissorção. Essa equação tem sido aplicada satisfatoriamente em alguns processos de quimissorção e tem sido aplicada com sucesso em processos de cinética de adsorção lenta (JACQUES *et al.*, 2007). A equação cinética é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea e é formulada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (8)$$

Integrando essa equação nas condições de contorno, $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$, origina-se:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln(t_0) \quad (9)$$

Na qual α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e β é uma constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimissorção (g.mg^{-1}) e $t_0=1/\alpha\beta$. Se t for muito maior que t_0 , a equação cinética pode ser simplificada como (JACQUES *et al.*, 2007):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (10)$$

2.2 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a capacidade de

diferentes adsorventes para adsorver um determinado adsorvato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorvente satisfatório.

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá contaminantes em meio aquoso e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode-se ter uma estimativa da quantidade máxima de contaminantes que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI *et al.*, 2004).

A forma do gráfico da isoterma é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato (GILES *et al.*, 1960). Definir o perfil da isoterma é um ponto importante nos estudos relacionados ao processo de adsorção, já que elas não apresentam sempre o mesmo perfil, e dependem da natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições do meio, como por exemplo, pH, temperatura e outros. A classificação dada por Giles baseia-se nas inclinações iniciais e curvaturas das isotermas. Podem-se distinguir as isotermas de grande afinidade (H), Langmuir (L), constantes (C) e as de forma sigmóide (S). Para contar os platôs, pontos de inflexão e máximos, as isotermas podem ser classificadas em subgrupos. Esta classificação é baseada na observação e não revela a ligação entre o processo e a forma da isoterma (HINZ, 2001).

De forma geral as isotermas do tipo S têm uma forma côncava a baixas concentrações. Enquanto as isotermas H e L têm uma forma convexa, a inclinação das isotermas H alcança valores altos e as isotermas L ficam constantes. Isto indica que a afinidade de sorção das isotermas H se incrementa com a diminuição da concentração. As isotermas tipo C são definidas pela afinidade de sorção constante, expressa por uma linha reta. Os subgrupos são definidos por seu comportamento a altas concentrações, subgrupo 1 não apresenta platôs, subgrupo 2 caracteriza-se por apresentar 1 platô, subgrupo 3 tem um ponto de inflexão devido à mudança para forma côncava. Dois platôs são característicos do subgrupo 4 (HINZ, 2001).

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção, técnica esta, aplicada em tratamento de águas e efluentes (FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009).

2.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é muito utilizada em inúmeros processos de adsorção principalmente na adsorção de corantes sobre superfícies sólidas.

A equação de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio baseada em um modelo teórico a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a

concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente que é energeticamente homogênea contendo um número finito de sítios idênticos. A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido. O modelo assume energias uniformes de sorção na superfície e que não há transmigração do adsorvato no plano da superfície. Segundo o modelo de Langmuir, a adsorção acontece em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção (WALKER; WEATHERLEY, 2001).

Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme, uma molécula se liga a um sítio independentemente se os demais estão ocupados ou não. Teoricamente, o adsorvente tem capacidade finita pelo adsorvato (ÖZCAN, 2004). A isoterma de Langmuir é representada pela equação 11.

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_{eq} \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (11)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_{max} é a quantidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e indica a energia de ligação e C_{eq} é a concentração de equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Invertendo os termos da equação de Langmuir, temos:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max} C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}} \quad (12)$$

Multiplicando a equação 12 por C_{eq} , tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (13)$$

Considerando C_e/q_e como variável dependente e C_{eq} como variável independente, obtém-se os valores de K_L e q_{max} , onde $1/(K_L q_{max})$ é o coeficiente linear e $1/q_{max}$ é o coeficiente angular da reta. A partir dos parâmetros de adsorção obtidos pode-se avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação admissional constante ou comumente chamado parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela equação 14. O valor de R_L indica o tipo de isoterma de adsorção, mostrado na Tabela 1 (VASQUES, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_L} \quad (14)$$

Tabela 1 Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio.

RL	Tipos de Isoterma
RL > 1	Desfavorável
RL = 1	Linear
0 < RL < 1	Favorável
RL = 0	Irreversível

Fonte: VASQUES (2008).

2.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. A equação de Freundlich é dada pela equação 15 (AKSU; TEZER, 2005):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (15)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção e n é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção. A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação 16:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (16)$$

Sendo K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e n constantes relacionadas com a capacidade de adsorção. Os valores de K_F e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ vs $\log C_e$. O valor de n entre 1 e 10 indica adsorção favorável.

O corante azul de metileno é comumente empregado na produção de papel e outros materiais como poliésteres, algodão e nylons. É considerado um poluente em potencial de difícil tratamento e, devido a seu caráter catiônico, elevada reatividade e capacidade de reagir com diversos substratos.

3 Procedimentos experimentais

3.1 Preparação e caracterização do material adsorvente

O bagaço de cana-de-açúcar obtido do comércio local de Monte Carmelo-MG, foi seco em estufa de circulação de ar a 45°C até massa constante, triturado e la-

vado com água deionizada. Posteriormente, o bagaço *in natura* foi peneirado utilizando peneiras de malha 0,25 mm e tratado com cerca de 50 mL com soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ submetido a agitação por 1 hora, filtrado e lavado com água deionizada a fim de eliminar o excesso de HCl, até pH do filtrado igual a 7,00. O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi tratado com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e hexano, utilizando o mesmo procedimento.

3.2 Ensaios de adsorção

Ensaios de adsorção do corante azul de metileno, para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado, foram realizados utilizando 10 mg do material adsorvente e 20,0 mL de solução do corante a 6,0 mg L⁻¹, mantido sob agitação por um período de 20 minutos à temperatura ambiente. Após esse período foi realizada a separação da biomassa seguida de centrifugação por 5 minutos a 3.000 rpm, para a eliminação das partículas menores, com posterior quantificação do azul de metileno por Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) a 665,0 nm.

A quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (capacidade adsorptiva q_e) foi calculada utilizando a equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_L}{m_{ads}} \quad (17)$$

onde q_e é quantidade de corante adsorvida, dada em mg de adsorvato g⁻¹ de adsorvente; C_0 é concentração inicial de corante (mg.L⁻¹); C_e é concentração de corante no equilíbrio (mg.L⁻¹); V_L = volume da solução (L) e m_{ads} é massa de adsorvente (g).

3.3 Estudo cinético

Ensaios de adsorção com o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado (diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm) e valores de pH inicial da solução de azul de metileno igual 8,00 foram realizados com 10,0 mg de material adsorvente e 20 mL de solução de azul e metileno (6 mg.L⁻¹), em diferentes tempos de agitação (5, 20, 40, 60 e 120 minutos). Para avaliar o processo cinético de adsorção, foram aplicados os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, difusão intrapartícula e quimiossorção.

3.4 Construção de isotermas de adsorção

O estudo de equilíbrio foi realizado visando à determinação da capacidade máxima de sorção do adsorvente utilizado. Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados a partir de 10 soluções do corante nas concentrações de 6,0;

12,0; 18,0; 24,0; 28,0; 32,0; 36,0; 40,0; 44,0 e 48,0 mg.L⁻¹. O tempo de agitação para o bagaço de cana *in natura* e tratado com hexano foi de 20 min e 40 min para o tratamento com HCl e NaOH. Após esse período as amostras foram filtradas e quantificadas. Foram calculados os valores de C_e que é quantidade de soluto adsorvido na fase fluida (mg.L⁻¹) e q_e quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g⁻¹) e os modelos de Langmuir e Freundlich.

4 Discussão e resultados

4.1 Ensaios de remoção do corante azul de metileno

4.1.1 Cinética de adsorção

No processo de adsorção, o estudo cinético é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de contaminante adsorvido pelo material adsorvente (DOTTO; PINTO, 2011). Este estudo propõe avaliar informações sobre o tempo requerido para cada equilíbrio de adsorção, como também descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que os adsorventes são eficientes e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico.

Para avaliar a cinética de adsorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Difusão intrapartícula de Weber e Morris e Quimissorção de Elovich e os parâmetros cinéticos do ajuste destes modelos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno utilizando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado como adsorvente. Condições experimentais: $m/v= 0,5$ mg. L⁻¹; pH=8 e $C_0= 6$ mg L⁻¹.

		In natura	Hexano	HCl	NaOH
Pseudo primeira ordem	$K_f(\text{min}^{-1})$	0,0482	0,0115	0,0169	0,0365
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	1,7412	1,0997	1,3079	3,7859
	R^2	0,8217	0,3141	0,3015	0,8748
	F_{error}	0,7269	0,7570	1,1637	0,4394

Continua

Tabela 2 Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno utilizando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado como adsorvente. Condições experimentais: $m/v= 0,5 \text{ mg. L}^{-1}$; $\text{pH}=8$ e $C_0= 6 \text{ mg L}^{-1}$. (Continuação)

		In natura	Hexano	HCl	NaOH
Pseudo segunda ordem	$K_s (\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,4405	0,0851	0,1887	0,0820
	$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	10,338	11,571	11,756	11,818
	$h_0 (\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	47,081	11,394	26,089	11,465
	R^2	0,9999	0,9999	0,9999	0,9996
	F_{error}	0,0285	0,0664	0,0309	0,1129
Quimissorção	$\alpha (\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	7,7795	3,0459	8,0767	7,2784
	$\beta (\text{g.mg}^{-1})$	0,5045	3,4218	0,4396	0,4378
	R^2	0,8483	0,9302	0,8656	0,8822
	F_{error}	2,4498	0,1609	2,6051	2,4140
Difusão intra-partícula	$K_{\text{dif}} (\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	0,7563	0,1032	0,8761	0,8971
	C	4,3843	10,455	4,7607	4,4408
	R^2	0,7179	0,8965	0,7394	0,7685
	F_{error}	3,2208	0,1944	3,5032	3,2802

O modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste em relação aos demais modelos (menor F_{error}), indicando uma menor diferença do valor de q_e calculado pelo modelo com o q_e medido experimentalmente (CARDOSO *et al.*, 2011; CALVETE *et al.*, 2010).

Os valores de q_e calculado segundo o modelo (10,33; 11,57; 11,76 e 11,82 mg.g^{-1} , *in natura*, hexano, HCl e NaOH, respectivamente) apresentaram boa concordância com os valores de q_e experimental (10,32; 11,73; 11,69 e 11,73 mg.g^{-1} , *in natura*, hexano, HCl e NaOH, respectivamente).

4.1.2 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do corante que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do corante em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da adsorção do material adsor-

vente é uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (VOLESKY, 2004).

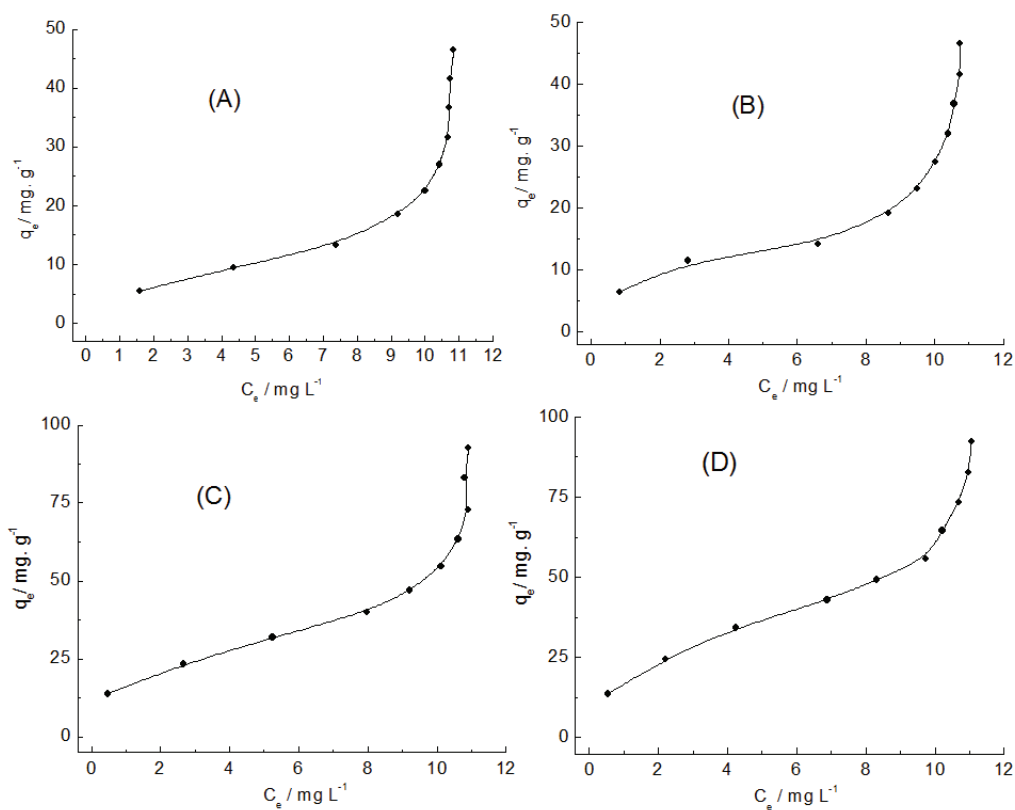


Figura 1 Isotherma de adsorção bagaço de cana-de-açúcar. *In natura* (A); tratado com: Hexano (B); HCl (C); NaOH (D).

De acordo com a classificação de Giles as isothermas para o bagaço de cana-de-açúcar, *in natura* e tratado (Figura 1) são do tipo S-1, ou seja, a adsorção aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta (adsorção cooperativa).

Com os resultados experimentais obtidos calculou-se os parâmetros das isothermas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich, afim de verificar se a isoterma experimental obtida segue o comportamento de alguns destes, pois apesar de os modelos empíricos não refletirem as questões relacionadas com o mecanismo da adsorção, eles fornecem informações útil sobre a capacidade de acumulação de um adsorvente (DUONG, 1998).

O modelo de Langmuir considera a sorção em monocamada na superfície, com um número definido de lugares disponíveis.

O modelo de Freundlich, por sua vez, considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas. Os parâmetros calculados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do azul de metileno utilizando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado. Condições experimentais: m/v : *in natura* e hexano = 800 mg. L⁻¹; NaOH = 400 mg. L⁻¹; HCl = 400 mg. L⁻¹; pH=8; tempo de agitação: *in natura* e hexano = 20 min; NaOH = 40 min; HCl = 40 min. Temperatura ambiente.

		In natura	Hexano	NaOH	HCl
Langmuir	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	75,190	35,330	67,110	151,52
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,0037	0,0031	0,0005	0,00068
	R_L	0,9610	0,9670	0,9950	0,9930
	r	0,8977	0,8734	0,9086	0,8570
Freundlich	n	0,9980	1,0760	1,3670	1,1603
	$1/n$	1,0018	0,9291	0,7316	0,8618
	K_F (L.mg ⁻¹)	2,7640	3,5500	12,310	8,5880
	r	0,8135	0,7001	0,8755	0,8069

Os valores das constantes de adsorção mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, r , apresentados.

Os valores de q_{\max} obtidos pelo modelo de Langmuir para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado refletem elevada capacidade adsorptiva. O bagaço de cana-de-açúcar tratado com HCl, proporcionou um aumento na capacidade de adsorção do azul de metileno, apresentando um valor de 151,52 mg.g⁻¹.

Os valores de $n > 1$ e RL ($0 < RL < 1$) indicaram que o processo de adsorção foi favorável para a faixa de concentração estudada. A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1 e está relacionada à heterogeneidade da superfície. Quanto mais próxima de zero, mais heterogênea é a superfície. O bagaço de cana-de-açúcar tratado com hexano foi o que apresentou maior heterogeneidade, o tratamento promoveu um aumento da heterogeneidade comparada com o material *in natura*.

5 Conclusões

Os resultados obtidos mostram que o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado apresentam potencial de aplicação como material adsorvente na remediação de poluentes orgânicos em específico, corantes catiônicos em efluentes líquidos.

O modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste em relação aos demais modelos indicando uma menor diferença do valor de q_e calculado pelo modelo com o q_e medido experimentalmente.

Os dados experimentais de equilíbrio se ajustaram ao modelo de Langmuir refletindo elevada capacidade adsorptiva. O bagaço de cana-de-açúcar tratado com HCl, proporcionou um aumento na capacidade de adsorção do azul de metileno, apresentando um valor de 151,52 mg.g⁻¹.

O bagaço de cana-de-açúcar aparece como uma alternativa economicamente viável diante dos adsorventes comerciais, visto que estes materiais apresentam um alto custo pertinente à produção, sobretudo carvões ativados. Outro ponto relevante desse material é a sua disponibilidade, sendo este também, uma fonte renovável.

Referências

- AKSU, Z. and TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 3-4, 1347-1361, 2005
- AZEVEDO, B. S. M. et al. **Utilização de fibra da casca do coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluente**. Iniciação científica. Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ. CETEM/ MCT. Rio de Janeiro, 2008.
- CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *J. Environ. Manage*, 1695-1706. 2010.
- CARDOSO, N. F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution, *J. Environ. Manage*. 1237-1247, 2011.
- CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Quimica Nova*, v. 33, n. 2, 358-363, 2010.
- DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *J. Hazard. Mater*, v. 187, p. 164-170, 2011.
- DUONG, D. D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, London: ICP, 1998.

- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Química Nova**. v.34, n.1, p.45-50, 2009.
- GILES, C. H. et al. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J Chem. Soc. London**, p. 3973-3993, 1960.
- GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis, **Química Nova**, v.23, n.1, p. 71-78, 2000.
- HINZ, C.; Description of sorption data with isotherm, **Geoderma**, v.99, p. 225-243, 2001.
- JACQUES, R. C. et al., Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v.57, pp.193-198, 2007.
- MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-USP. São Paulo. SP, 2010.
- MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, p. 135, 2009.
- ÖZCAN, A. S. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 276, p. 39-46, 2004.
- PINTO, G. A. S.; BRITO, E. S.; SILVA, F. L. H.; SANTOS, S. F. M. MACEDO, G. R. Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais. **Revista de Química Industrial**, v.74, n.724, p.17-20, 2006.
- ROCHA, O. R. S. da et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**. v.35, n.7, p.1369-1374, 2012.

- ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *J. Environ. Manag.*, v.70, p.157-164, 2004.
- VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- VIEIRA, A. P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, 1272, 2009.
- VOLESKY, B. Sorption and biosorption, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 p, 2004.
- WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pores size distribution and dye aggregation. *Chem. Eng. J.*, v. 83, p. 201-206, 2001.

Estudo cinético da adsorção do antibiótico sulfametoxazol pela casca de arroz *in natura*

Lilium Quelem Tavares¹

Priscila Afonso Rodrigues
de Sousa²

Luciana Melo Coelho³

José Guilherme Martins Siqueira⁴

Resumo: Neste trabalho estudou-se a cinética de adsorção do contaminante sulfametoxazol pela casca de arroz, na busca de um adsorvente alternativo que além de contribuir para a descontaminação ambiental, é considerado como um possível recurso de baixo custo. A casca de arroz foi preparada adequadamente em laboratório, sendo as curvas cinéticas obtidas em diferentes taxas de agitação do sulfametoxazol com o material adsorvente. A cinética foi avaliada de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda-ordem e de difusão intrapartícula, definindo qual se ajusta melhor aos dados experimentais. Através dos resultados de cinética observou-se adequação ao modelo de pseudo-segunda ordem e que a difusão intrapartícula não é o único recurso de adsorção, pois ocorrem outras interações entre adsorvente e adsorvato. Os resultados demonstraram que a casca de arroz é um adsorvente alternativo de baixo custo com capacidade satisfatória para remover o sulfametoxazol.

Palavras-chave: Sulfametoxazol. Casca de arroz. Capacidade de adsorção. Estudo Cinético.

1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: liliamaytavares@gmail.com. Bolsista FAPEG.

2 Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Uberlândia, Instituto de Química. Contato: rodriguessousa41@hotmail.com

3 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: lucianacatalao@hotmail.com

4 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: guilhermejms22@hotmail.com

1 Apresentação

No Brasil produtos agrícolas são produzidos em grande escala devido a intensificação das ações humanas, do consumo, produções e exploração de matéria-prima, advindo do crescente populacional e industrial, e seus resíduos se não forem descartados ou aproveitados adequadamente podem acarretar grande impactos ambientais, principalmente nos solos e recursos hídricos. Este fato tem se tornado cada vez mais motivo de preocupação, uma vez que o acúmulo desses resíduos implica na presença de substâncias altamente tóxicas dependendo da sua concentração, sendo prejudiciais ao meio ambiente prejudicando a qualidade das águas, dos solos e a saúde humana (FERNANDES et al., 2011; REBOUÇAS, BRAGA e TUNDISI, 2002).

Devido à grande disponibilidade e o baixo custo dos resíduos agroindustriais, eles têm sido aplicados em pesquisas como adsorventes para a remoção de contaminantes por processo de adsorção, devido à sua alta capacidade de troca iônica, por apresentarem possibilidade de recuperação do adsorbato eficiência na descontaminação (NURCHI e VILLAESCUSA, 2008; SUD, MAHAJAN e KAUR, 2008).

Alguns dos materiais que estão sendo aplicados na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de diferentes matrizes são a casca de amendoim, casca de banana, casca de laranja, resíduo de café, fibra coco e casca de arroz (NAIYA et al., 2009; SHAFEY, 2010).

A casca de arroz é constituída principalmente de proteína bruta (3%), cinza (incluindo a sílica 17%), lignina (20%), hemicelulose (25%), e celulose (35%) (KRISHNANI et al., 2008), composição esta que torna o material adequado para fixação de cátions metálicos e compostos orgânicos devido à presença de grupos cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis, alcoóis e aldeídos nessas estruturas, possibilitando desde interações eletrostáticas até interações por ligação de hidrogênio e forças de Vander Walls. A casca de arroz tem se destacado como um adsorvente não convencional de baixo custo no tratamento de efluentes líquidos (ALI, ASIM e KHAN, 2012).

O sulfametoxazol, conhecido na literatura pela sigla SMX é um antibiótico pertencente ao grupo das sulfonamidas, exerce ação bacteriostática, sendo consumido com frequência por pacientes com infecções intestinais. A produção e o consumo desse tipo de antibiótico é, estimado anualmente em até 200.00 ton. (KUMMERER, 2003). O consumo excessivo e conseqüentemente a excreção e o descarte indiscriminado podem levar a contaminação do meio ambiente.

Ao ser descartado pode possuir efeito adverso quer para o ecossistema quer para o homem, por isso se enquadra nos denominados contaminantes emergentes (ISIDORI et al., 2005; SARMAH, MEYER e BOXALL, 2006). Segundo Bila e Dezotti (2003) contaminantes emergentes como o sulfametoxazol dentre outros

tem sido detectado em vários países como Alemanha, Brasil, EUA, Holanda, Itália, Inglaterra, Suécia.

A estrutura química do sulfametoxazol está apresentada na Figura 1.

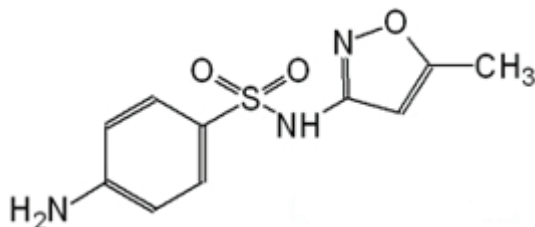


Figura 1 Estrutura química do sulfametoxazol (SMX).

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a utilização da casca de arroz como adsorvente para remoção do fármaco sulfametoxazol. As análises foram realizadas em condições laboratoriais utilizando-se para detecção e quantificação equipamento espectrofotômetro UV-Visível.

2 Desenvolvimento

Dentre os produtos considerados poluentes encontram-se os contaminantes emergentes que podem ser produtos de higiene pessoal, subprodutos industriais e até mesmo fármacos que após administração e digestão tem uma parcela excretada em conjunto com a urina e fezes (DEZOTTI e BILA, 2007). A maioria dos fármacos são persistentes no meio ambiente, e as Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) não conseguem remover completamente estes poluentes durante todas as etapas. Diversas são as técnicas recentemente apresentadas na literatura para remoção destes compostos do ambiente aquático, destacando-se o uso de adsorventes naturais, que se comparado aos demais métodos de descontaminação, apresenta-se como uma proposta promissora, eficiente, economicamente viável e ecologicamente sustentável (DEZOTTI e BILA, 2007).

É possível encontrar na literatura alguns estudos que demonstram a utilização da casca de arroz como adsorvente para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

Os pesquisadores Chockalingam e Subramanian (2006), utilizaram a casca de arroz para a remoção dos íons $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+} ; Costa, et al. (2009), estudaram a aplicação da casca de arroz como biosorvente alternativo para remoção do corante têxtil Vermelho Remazol 5R de soluções aquosas, o estudo cinético demonstrou adequação ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem com R^2 igual a 0,999.

Segundo Zhang et al. (2014), a casca de arroz foi aplicada para a sorção de cobre em soluções aquosas, demonstrando que o tratamento da casca de arroz com H_3PO_4 aumentou a capacidade de remoção do contaminante Cu (II) pelo adsorvente, alcançando um equilíbrio a 180 min., com 88,9% de remoção.

Pesquisadores como Pinheiro, Gaidzinski e Souza (2015), relatam a utilização da casca de arroz para tratamento de efluentes para a redução da concentração de Mn(II), o potencial da casca de arroz foi avaliado a partir de sua forma modificada pelo tratamento com NaOH 0,75 mol/L e de sua forma natural (não modificada), em duas granulometrias: abaixo de 355 μm e na faixa de 355-840 μm . Os testes revelaram resultados satisfatórios para pH's acima de 6. Os resultados obtidos com amostras de casca de arroz modificada apresentaram maior eficiência na retenção do Mn(II) para as duas granulometrias analisadas com retenções acima de 99% na faixa de pH 6.

Silva e Gaidzinski (2010), apresentam um estudo com a utilização de casca de arroz como sorvente para adsorção de manganês de efluentes provenientes da mineração de carvão. Foram realizados testes de sorção com o uso de casca de arroz bruta (sem nenhum tratamento prévio) e efluentes sintéticos em diversas concentrações e diferentes pHs. Os resultados revelaram que concentrações finais abaixo de 1,0mg/L foram obtidas ao se utilizar soluções sintéticas de concentração 3,5 mg/L em pH 8. Em pH 7 percentuais de retenção de Mn (II) maiores que 59% foram atingidos.

No trabalho de Filho et al., (2014), demonstra-se a utilização da cinza de casca de arroz (CCA) como material adsorvente alternativo para remoção de BTEX, quando utilizada como meio filtrante em um sistema de filtração com pressão positiva. O resultado da eficiência para remoção de BTEX foram superiores a 98%, demonstrando que a CCA possui potencial para remoção de BTEX de efluentes industriais.

2.1 Cinética

Os parâmetros cinéticos calculados são muito importantes no que se refere ao tempo e quantidade de material utilizado nos ensaios experimentais. Além de fornecer a taxa de adsorção para avaliar a capacidade do adsorvente em estudo.

A capacidade de adsorção do SMX sobre o adsorvente no tempo "t" (q_t) ($mg\ g^{-1}$) foi determinada pela equação 1:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} v \quad (1)$$

onde, C_0 ($mg\ L^{-1}$) é a concentração inicial da solução de SMX na fase líquida, C_t ($mg\ L^{-1}$) a concentração final da solução de SMX obtida após um tempo "t", m é a massa de adsorvente utilizada(g) e V o volume da solução de SMX (L).

A eficiência de remoção do SMX sobre a casca de arroz foi calculada usando-se a equação 2:

$$R = 100 \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (2)$$

onde R é a eficiência de remoção (%); C_0 é a concentração inicial de SMX (mg L^{-1}); C_f é a concentração final de SMX no tempo t (mg L^{-1}).

2.2 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos, determinando a eficácia da adsorção. Permite investigar o mecanismo de adsorção, as etapas que controlam o processo e ainda testar os dados experimentais (HO e MACKAY, 1998; HO e MACKAY, 1999; AZIZIAN, 2004).

Alguns modelos cinéticos foram utilizados para verificar o comportamento da adsorção ao longo do tempo, e também definir um modelo apropriado para representar o processo. Para essa verificação foram utilizados os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem (PPO), Pseudo-segunda ordem (PSO), e de difusão intrapartícula, conforme as equações 3, 4, 5 e 6 (LOPES et al., 2003; QIU et al., 2009):

$$\log_{10} (q_e - q_t) = \log_{10} q_{e\text{calc}} - (k_1 / 2,303).t \quad (3)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_{e\text{calc}}^2} + \frac{1}{q_{e\text{calc}}} t \quad (4)$$

$$b = k_2 (q_{e\text{calc}})^2 \quad (5)$$

$$q_t = k_{\text{dif}} \sqrt{t} + C \quad (6)$$

Os ajustes foram avaliados mediante os valores dos coeficientes de determinação (R^2).

3 Metodologia

O sulfametoxazol foi obtido pela indústria Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%. Preparou-se uma solução através da dissolução do sulfametoxazol em água deionizada na concentração de 100 mg L^{-1} (denominada solução estoque). As soluções para utilização nos ensaios de cinética foram preparadas

por diluição da solução estoque no dia da sua utilização na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Posteriormente o material adsorvente casca de arroz, adquirido em uma usina de beneficiamento de arroz localizada no perímetro urbano da cidade de Catalão – GO, foi triturado e submetido a um processo de separação granulométrica para a obtenção de diferentes frações do resíduo. A fração separada para o presente estudo foi na faixa granulométrica de 60 mesh (2,0 mm), com o auxílio de um agitador de peneiras adequadas (padrão ABNT).

Cerca de 10 g do material adsorvente in natura, na granulometria estudada foram adicionados a 250 mL de água deionizada, submetido a agitação em mesa agitadora pendular à 150 rpm por 30 min., posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada e seco em estufa a 50°C até massa constante (aproximadamente 24h), este material foi denominado “in natura”.

O tempo de contato do SMX com o adsorvente foi avaliado através da cinética de adsorção. Ensaios de adsorção com 50 mg do material adsorvente na granulometria de 60 mesh, foram adicionados a 25 mL de solução de SMX na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, em diferentes tempos de agitação (5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos), foram realizados em uma mesa agitadora (Nova ética, modelo 109) a temperatura ambiente $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ sob agitação de 150 rpm (Figura 2). Posteriormente as amostras foram submetidas à filtração com posterior análises em UV. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.



Figura 2 Esquema experimental do estudo de remoção do SMX.

As análises foram monitoradas por espectrofotômetro UV-Vis modelo Shimadzu UV-1800. Os resultados de absorbância foram traçados no comprimento de onda 280nm utilizando-se cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Posteriormente, os resultados de absorbância foram convertidos em valores de concentração pela utilização da equação de uma curva de calibração do sulfametoxazol preparada previamente.

4 Discussão e resultados

4.1 Estudos cinéticos

O estudo cinético permite avaliar informações relacionadas ao tempo necessário para se alcançar o equilíbrio no processo de adsorção, descrevendo a velocidade de adsorção entre as moléculas do adsorbato com o adsorvente e possibilitando obter dados mais concisos em relação ao comportamento do material adsorvente quando em contato com soluções, assim como gerando dados sobre a influência do tempo de contato em relação a quantidade de contaminante adsorvido (DOTTO e PINTO, 2011).

A remoção do antibiótico em solução aquosa foi rápida (observado a partir dos 5 min.) atingindo uma linearidade após o terceiro ponto aproximadamente aos 20 min. de contato entre adsorvente e adsorbato (Figura 3), apresentando uma eficiência de remoção de aproximadamente 96%.

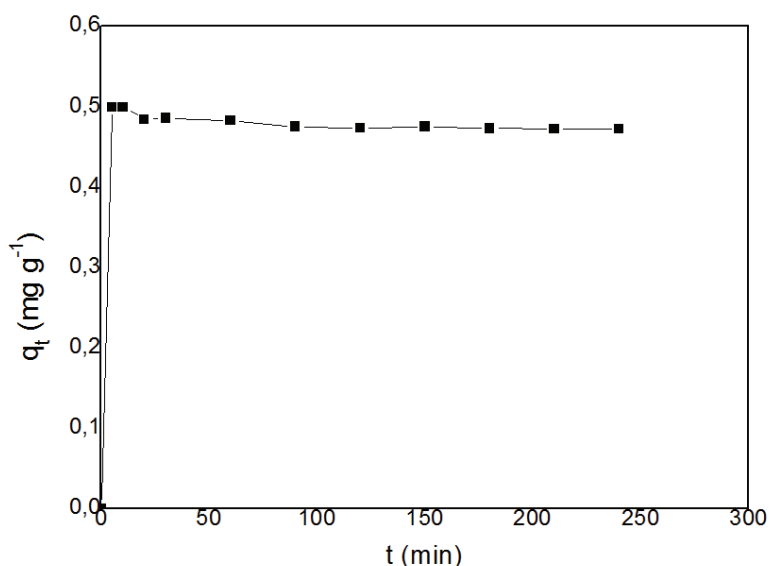


Figura 3 Efeito do tempo de agitação na remoção do SMX pelo adsorvente.

A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio de adsorção em um período curto de tempo são uma das indicações de que o adsorvente é eficiente, além de econômico por se tratar de um resíduo industrial de fácil aquisição. Para verificar outras características relacionadas a adsorção em função do tempo, tais como qual o tipo de cobertura do adsorbato em relação ao adsorvente, mecanismo de adsorção, entre outras, aplicou-se os dados obtidos em diferentes modelos cinéticos.

Os modelos cinéticos descrevem a relação entre a eficiência do processo de adsorção em função do tempo de agitação. A maioria dos sistemas adsorventes utilizam os modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO et al., 1996), e de difusão intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963) para determinação da cinética de adsorção.

O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO), quando linearizado, é representado pela equação (3):

$$\log_{10} (q_e - q_t) = \log_{10} q_{e\text{calc}} - (k_1 / 2,303).t \quad (3)$$

onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min.); k_1 é a constante de cinética de adsorção de PPO (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log (q_e - q_t)$ versus t , como pode ser verificado no gráfico abaixo (Figura 4).

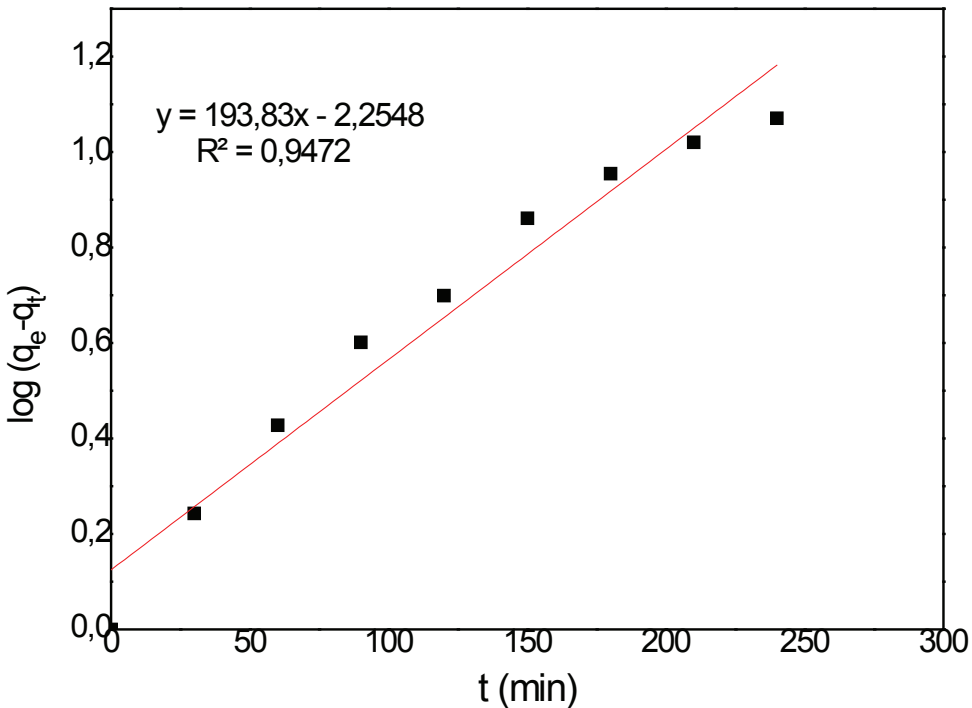


Figura 4 Efeito da taxa de agitação na cinética de adsorção do SMX pelo modelo PPO.

O modelo cinético linearizado de pseudo-segunda ordem (PSO) pode ser calculado pela equação (4):

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_{ecal}^2} + \frac{1}{q_{ecal}} t \quad (4)$$

onde k_2 é a constante cinética de PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e é a quantidade de SMX adsorvida (mg g^{-1}), q_t é o valor teórico da capacidade de adsorção do modelo de PSO no tempo t (min). Construiu-se um gráfico de t/q_t versus t (Figura 5), determinando, posteriormente, os valores das constantes k_2 e q_{ecal} .

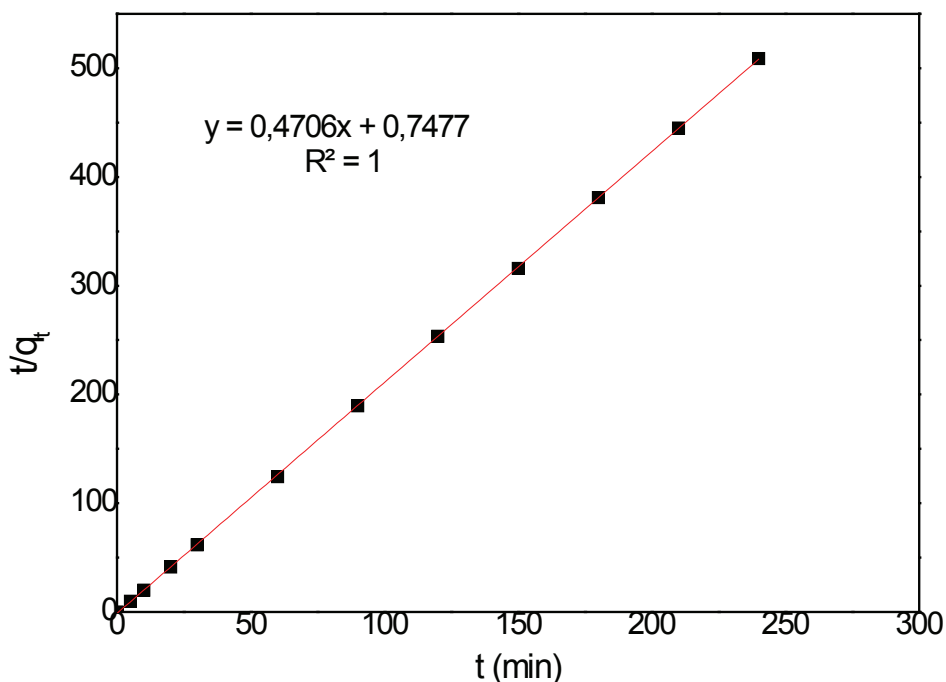


Figura 5 Efeito da taxa de agitação na cinética de adsorção do SMX pelo modelo PSO.

A constante k_2 do modelo de PSO é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), para os diferentes tempos analisados:

$$h = k_2 (q_{ecal})^2 \quad (5)$$

Para verificar o mecanismo do processo de adsorção estudou-se o modelo de difusão intrapartícula que é uma alternativa para verificar como ocorre a interação entre adsorvente e adsorbato. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo.

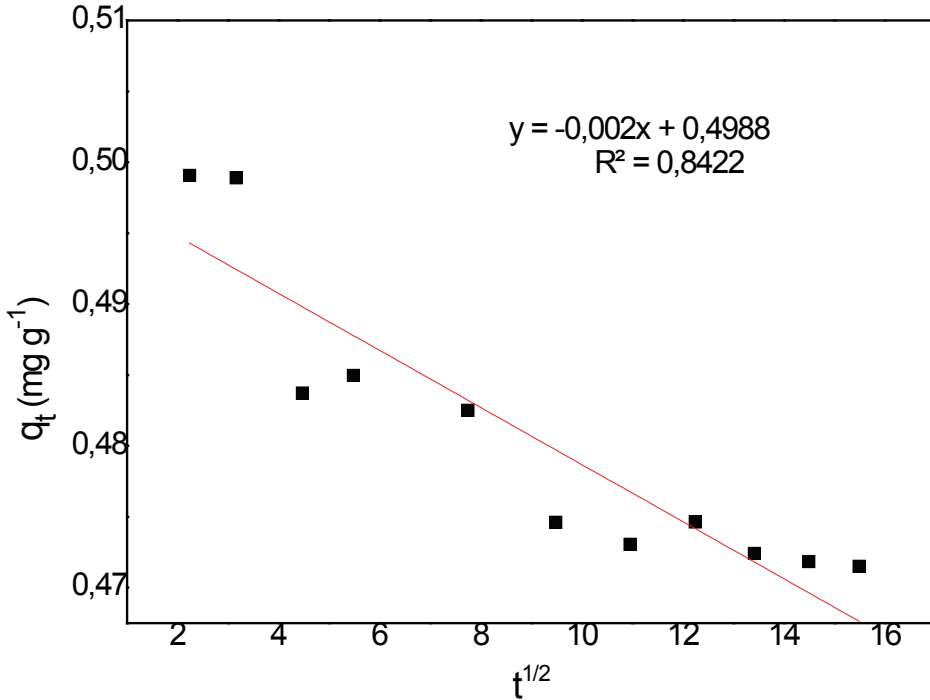


Figura 6 Efeito da taxa de agitação na cinética de adsorção do SMX pelo coeficiente de difusão intrapartícula.

Podendo assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) ser definido pela equação:

$$q_t = k_{\text{dif}} \sqrt{t} + C \quad (6)$$

onde q_t é a quantidade de SMX adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$.

Em estudos relacionados a tratamentos hídricos, o estudo cinético de adsorção é um importante parâmetro e bastante utilizado por fornecer valiosas informações relacionadas ao processo de adsorção.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do SMX foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabela 1). O valor de q_e determinado experimentalmente também é apresentado na Tabela 1 para comparação.

Tabela 1 Parâmetros cinéticos determinado na remoção do SMX pela casca de arroz.

Composto	Parâmetros				
	Pseudo-primeira ordem				
SMX	k_1 (min) ⁻¹	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	(R ₁) ²	
	-2,25	193,83	0,48	0,95	
	Pseudo-segundo ordem				
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	H (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (calc) (mg g ⁻¹)	q _e (exp) (mg g ⁻¹)	(R ₂) ²
	0,75	0,41	0,47	0,48	1
	Difusão intrapartícula				
	C	K _{df}	R _i		
0,49	0,002	0,84			

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R^2). Os valores de R^2_2 ($R^2_2=1$) foram maiores que aqueles de R^2_1 ($R^2_1=0,9472$), confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda ordem para o adsorvente estudado, pois a análise do coeficiente de correlação da reta foi equivalente a $R^2 = 1$ mostrando que o ajuste dos dados para este modelo cinético foi satisfatório. Tal modelo pressupõe adsorção envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente.

Em relação aos dados obtidos é possível notar também a proximidade dos valores de q_e experimental e q_e calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem, evidenciando que este é um bom modelo para descrever a adsorção de SMX no material testado. Este modelo é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida, além de descrever o comportamento do processo na faixa de tempo de contato (HO e MACKAY, 1999; AZIZIAN, 2004; SCHEER, 2002).

O valor de C diferente de zero indicou que as retas dos gráficos qt vs $t^{1/2}$ não passaram pela origem. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (WEBER e MORRIS, 1963), ou seja, pode ter ocorrido adsorção superficial pela ocupação de sítios no material adsorvente. Os resultados obtidos vão contra à teoria de difusão intrapartícula, derivada da Lei de Fick, que assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (HO e MACKAY, 1998), o que não verifica-se neste estudo.

5 Considerações finais

Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios, pois ilustraram aplicabilidade para utilização do adsorvente estudado em processos de remoção de poluentes em meio aquático. O modelo de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para o adsorvente em estudo e os dados de difusão intrapartícula demonstraram que a remoção não ocorre apenas no interior dos sítios ativos do material, mas advém também da interação entre grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente e em partes do adsorbato.

A casca de arroz mostrou-se eficiente como material adsorvente de baixo custo na remoção do sulfametoxazol, uma vez que os resultados mostraram remoção rápida em quantidade significante (96%), indicando boa interação entre adsorvente e adsorbato.

Além disso, ressalta-se que o uso de material alternativo respeita o desenvolvimento sustentável, uma vez que é uma sugestão para redução do impacto ambiental, pois este material geralmente é descartado de maneira inadequada e em grande quantidade.

Agradecimento

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) pelo apoio financeiro.

Referências

- ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T.A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 130, p. 170-183, 2012.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, p. 47-52, 2004.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- CHOCKALINGAM, E. SUBRAMANIAN, S. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. *Chemosphere*, v.62, p. 699-708, 2006.

- COSTA, E. P.; Santana, S. A. A.; Silva, H. A. S.; Bezerra, C. W. B.; SCHULTZ, M. S. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho remazol 5R. **Caderno de Pesquisa**, São Luís, v. 16, n. 2, 2009.
- DEZOTTI, M., BILA, D.M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v.30, n.3, 2007.
- DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials** (J. Hazard. Mater.), v. 187, p. 164-170, 2011.
- EL-SHAFFEY, E. I. Removal of Zn (II) and Hg (II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p.319-327, 2010.
- FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C.A. P.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. M.D.; GRASSI, M.T. Remoção dos hormônios estradiol e etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, 2011.
- FILHO, J. A. B.; MORAES, C. A. M.; MIRANDA, L. A. S.; SANTOS, E. C. A. Caracterização e utilização de cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo para remoção de btex em efluente industrial, através do uso de um sistema de filtração com pressão positiva. **5º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos**. UNISINOS São Leopoldo - RS, 2014.
- HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, p. 71-77, 1996.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p.183-191, 1998a.
- HO, Y.S., MCKAY G. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. **Adsorption Science & Technology**, v. 16, p. 243-255, 1998e.
- HO, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v.34, p. 451-465, 1999.

- ISIDORI, M.; LAVORGINA, M.; NARDELLI, A.; PASSCARELLA, L.; PARRELLA, A. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organism. **Science of the Total Environment**, v. 36, p. 87-98, 2005.
- Krishnani, K.K, Meng, X., Christodulatos, C., Boddu, V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from Rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, 153, p.1222-1234, 2008.
- KUMMERER, K. Significance of antibiotics in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, Oxford, v. 52, n. 1, p. 5-7, 2003.
- LAGERGREN, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **KUNGLIGA SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIENS HANDLINGAR**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.
- LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, p. 542-547, 2003.
- NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S.; DAS, S.K. The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p.1254-1264, 2009.
- NURCHI, V. M.; VILLAESCUSA, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, p. 1178-1188, 2008.
- PINHEIRO, A. C.; GAIDZINSKI, R.; SOUZA, V. P. Utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para o tratamento de efluentes da Região Carbonífera Sul Catarinense. **XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM**, 2015.
- QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, p. 716-724, 2009.
- REBOUÇAS, A. C. Águas subterrâneas, cap. 4. p. 119-151, in REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**, p. 703, 2ª ed. revisada e ampliada, São Paulo, 2002.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, p. 725-759, 2006.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

SILVA, C. S.; GAIDZINSKI, R. Adsorção de manganês com a utilização de casca de arroz. **Jornada de Iniciação Científica – CETEM**, 2010.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions- A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6017-6027, 2008.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal Sanitary Engineering Division Proceedings**. American Society of Civil Engineers, v. 89, p. 31-60, 1963.

ZHANG, Y.; ZHENG, R.; ZHAO, J.; MA, F.; ZHANG, Y.; MENG, Q. Characterization of H₃PO₄-Treated Rice Husk Adsorbent and Adsorption of Copper(II) from Aqueous Solution. **BioMed Research International**, 2014.

Estudo da degradação fotocatalítica do Etinilestradiol, utilizando o sistema $Gd(OH)_3/P25$

Murillo Henrique de Matos Rodrigues¹
Priscila Afonso Rodrigues de Sousa²

Luciana Melo Coelho³
Mario Godinho Junior⁴

Resumo: Com o passar dos anos tem-se intensificado a pesquisa de novas formas de degradação de poluentes emergentes, e dentre estas técnicas destaca-se a fotocatalise heterogênea. Nesta técnica vários tipos de catalisadores são estudados afim de melhorar as propriedades fotocatalíticas. Neste trabalho desenvolveu-se um sistema de hidróxido de gadolínio e P25 para estudar sua ação fotocatalítica perante o etinilestradiol. O material foi sintetizado via precipitação e tratamento hidrotérmico assistido à microondas e caracterizado por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata para amenizar possíveis erros de operação. Após todos os resultados teve-se que o material possui uma boa ação fotocatalítica, tendo como degradação 90,46%.

-
- 1 Graduando pela Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. murillo.matos@live.com
 - 2 Doutoranda pela Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química. rodrigues-sousa41@hotmail.com
 - 3 Doutora, Docente na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. lucianacatalao@hotmail.com
 - 4 Doutor, Docente na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. godinho.mj.ufg@gmail.com

1 Introdução

Entre os principais assuntos de interesse dos pesquisadores, destaca-se a preocupação com o meio ambiente, seja relacionado a danos causados ao mesmo ou sobre formas de tratamento e prevenção. Neste contexto, a qualidade da água tem atraído grande atenção, por ser fonte primordial para o desenvolvimento e sobrevivência dos diversos seres.

Um dos fatores que influenciam na qualidade da água e que tem ganhado grande ênfase nas pesquisas é a presença de micro poluentes no meio ambiente na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Entre os micro poluentes destaca-se os contaminantes emergentes, tais como fármacos, desreguladores endócrinos, resíduos orgânicos e inorgânicos com elevado potencial contaminante, sendo prejudiciais tanto para animais quanto para humanos. (BILA, 2007)

Comumente, as diversas substâncias poluentes são descartadas na natureza de diversas formas, através de resíduos de empresas, resíduos farmacêuticos, descarte direto, eliminação de dejetos de organismos vivos. A maioria dos compostos contaminantes possuem estabilidade química, interagindo com o meio em que se encontram, sendo de difícil eliminação (TERNES, 2001). O principal agravante quanto a presença destes compostos no meio ambiente se dá pelo fato que os métodos convencionais de tratamento de água não são suficientes para a eliminação dos mesmos.

Diante de tal situação, novas técnicas foram e vem sendo desenvolvidas afim de sanar o problema relacionado a presença destes micros poluentes no meio ambiente, desde processos que simplesmente os degradam e/ou aqueles que promovem apenas a remoção através de processos químicos, físicos ou biológicos.

Com o passar dos anos dentre as técnicas de degradação de contaminantes, os processos oxidativos avançados tem ganhado destaque. Estes processos são caracterizados por produzir radicais hidroxilas que possuem alta reatividade e baixa seletividade. Estes radicais são produzidos através de semicondutores, radiação ultravioleta, Ozônio e peróxido de hidrogênio. (SILVA, 2014)

2 Revisão bibliográfica

2.1 Micro poluentes

A poluição do meio ambiente é alvo de preocupação tanto por pesquisadores quanto pela sociedade em geral. Durante anos, estudos relacionados a poluição do meio ambiente restringia-se a alguns produtos de origem industrial e agrícola,

sendo dada pouca atenção aos produtos consumidos pelo homem em seu cotidiano e que são descartados de maneira indiscriminada, tais como os contaminantes emergentes (REIS FILHO *et al.*, 2007).

Dentre os inúmeros contaminantes emergentes, destacam-se os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCPs), repelentes, produtos de origem veterinário, desreguladores endócrinos (EDCs), drogas, surfactantes, produtos para desinfecção de água (DBPs), aditivos, antibióticos, pesticidas, cafeína, produtos industriais, produtos de beleza e limpeza, hormônios e esteroides, entre outros. (REIS FILHO *et al.*, 2007; CORREIA, 2008)

Os avanços tecnológicos se mostram eficientes quanto a criação de novas técnicas analíticas para a detecção destes compostos em escalas de grandeza inferiores a ppm em vários tipos de matrizes líquidas, sejam águas residuais de esgoto, rios, nascentes, lençóis freáticos.

Inúmeros estudos demonstram que a presença de desreguladores endócrinos na ordem de ng/L nos sistemas aquáticos promovem distúrbios de feminilização e masculinização de seres que vivem nesse ambiente. Dentre os desreguladores pode-se destacar o 17 α -etinilestradiol, hormônio sintético, agente terapêutico e farmacêutico, utilizado como contraceptivo, em terapias de reposição hormonal e em tratamentos de disfunções hormonais. (COLBORN *et al.*, 1997)

Tal composto é consumido por cerca de 90 milhões de mulheres no mundo, sendo parte deste medicamento excretado através da urina nos esgotos domésticos na quantia de 35 μ g/mulher (EDUARDO *et al.*, 2009). Segundo MURLROY (2001) mais de 50% da dosagem de fármacos que é descartada no ambiente permanece na forma estrutural inalterada, tendo uma vida útil longa, e a quantia que sofre conjugações é susceptível a ações biológicas, tornando-se ativas novamente.

Diversos autores têm proposto metodologias ou procedimentos de técnicas que visam o tratamento/remoção destes poluentes, destacando-se Degradação eletroquímica (AMORIM, 2013), Uso de fotorreatores de UV (FARIA, 2015), Processo Oxidativo Avançado (BIANCHETTI, 2008), Remoção via processo de Adsorção (FERNANDES, 2011), Fotocatálise Homogênea (MOMENTI, 2006), Fotocatálise Heterogênea (SANTOS, 2015), entre outras.

2.2 Fotocatálise heterogênea

De origem na década de setenta, a técnica foi desenvolvida objetivando a produção de combustíveis a partir de matérias de baixo custo, transformando energia solar em energia química. Esta técnica consiste na utilização de um semicondutor geralmente na fase sólida que atua como um fotocatalisador. (PASCOAL, 2007). De acordo com ZIOLLI e JARDIM (1998), os fotocatalisadores sofrem irradia-

ção de forma que esta energia é igual ou superior a necessária para promover o elétron da banda de valência para a banda de condução tendo a formação de sítios oxidantes e redutores capazes de mineralizar compostos orgânicos e reduzir metais presentes em solução.

Com base nos trabalhos de FUJISHIMA e HONDA (1972), anos mais tarde PRUDEN e OLLIS (1983) começaram a estudar a possibilidade de uso desta técnica para remoções de contaminantes. Inicialmente foram utilizados como contaminantes a serem degradados o clorofórmio e o tricloroetileno, tendo uma total mineralização dos mesmos com transformação em compostos inorgânicos, utilizando TiO_2 como semicondutor. NOGUEIRA e JARDIM (1998), descrevem que semicondutores que apresentem lacunas na banda de valência ocasionada pela excitação do elétron na faixa de +2,0 a +3,5 V são capazes de gerar radicais hidroxilas através de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, que são bons agentes oxidantes.

Vários estudos vêm sendo realizados propondo o uso de novos catalisadores, afim de aprimorar os resultados. De acordo com ISOBE e colaboradores (2006), entre os vários semicondutores estudados destaca-se o TiO_2 , SrO_2 , ZrO_2 , Zn, Fe_2O_3 , CeO_2 , CDs e ZnS, $\text{Gd}(\text{OH})_3$ por possuírem propriedades catalíticas e fotocatalíticas em relação aos contaminantes ambientais.

De acordo com ZHANG e colaboradores (2007) o uso de TiO_2 combinado com outros elementos de terras raras favorecem suas propriedades catalíticas. Isto se dá pela variação do band-gap do material. A adição de outros íons na estrutura do óxido de titânio provoca a formação de vacâncias que auxiliam no aumento da transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

2.3 Processo de síntese de fotocatalisadores

Afim de se estudar as propriedades catalíticas e fotocatalíticas, diversos métodos de síntese são abordados, visando obter o que proporcione melhor resposta, pois a forma de síntese utilizada pode interferir em propriedades morfológicas e estruturais. Existem diversos métodos de síntese utilizados na obtenção de óxidos de Terras Raras, dentre eles destacam-se: método de precursores poliméricos; precipitação utilizando carbonatos, oxalatos, hidróxidos; precipitação e processamento hidrotérmico convencional ou acoplado a micro-ondas; método Sol-Gel; método Pechini; calcinação. (DJURICIC, 1999)

A precipitação do óxido de interesse pode ser obtida através do uso de uma base, seja ela forte ou fraca. Os precursores do óxido, geralmente são sais solúveis, que de forma estequiométrica são precipitados a um determinado pH, que influencia na precipitação, sendo necessário uma escolha adequada da base. Essa etapa é considerada como nucleação, resultando a formação do composto de inte-

resse, seguida do crescimento de grãos. As desvantagens deste método referem-se a tendência a formar aglomerados de partículas e nem sempre obter a fase de interesse isenta de posterior tratamento devido a insuficiência energética requerida para estabilizar a fase de interesse.

O processo hidrotérmico com micro-ondas ocorre por via úmida, sendo que o aquecimento acontece do interior para o exterior, através das vibrações das moléculas de água presente no sistema promovendo uma maior desordem do sistema, fornecendo energia suficiente para o crescimento de partículas, resultando no controle morfológico do óxido (ARAÚJO, 2012).

O sistema hidrotérmico consiste em um forno micro-ondas adaptado a um controlador de temperatura, contendo um reator de teflon com suporte para um copo de teflon onde é adicionada a mistura reacional, este sistema também é composto por um termopar, um manômetro, nos quais é feito o acompanhamento da pressão e temperatura de todo sistema, uma válvula de segurança (VOLANTI, 2007)

Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar o sistema hidróxido de gadolínio e P25 e utilizá-lo como fotocatalizador na degradação do etinilestradiol.

3 Metodologia

Inicialmente foi dissolvido óxido de gadolínio em ácido nítrico, para logo em seguida adicionar água obtendo uma solução de 0,1 mol/L de Gadolínio para posterior precipitação com uma base fraca (NH₄OH, 1:1), ajustando o pH em 10, formando uma solução de aspecto viscosa. O precipitado formado foi levado a tratamento hidrotérmico assistido a micro-ondas juntamente com P25 na proporção de 1:1(m/m) a uma temperatura de 130 °C por 10 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e pressão próxima a 3 atm. Após a finalização do tratamento, o material foi resfriado a temperatura ambiente para lavagem com água destilada para a remoção de toda solução de amônia, passando por um processo de filtragem sob vácuo. Depois da filtragem o material foi levado a estufa para secagem durante 24 horas.

Após a síntese foram realizadas caracterizações estruturais por difração de raios X no qual foi feito um acompanhamento da evolução das fases com um difratômetro de raios-X de marca SHIMADZU, modelo (XRD-6100), onde as amostras foram colocadas na porta amostra e analisadas com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) variação de ângulo de 20° a 60° por 4°/min, realizadas à temperatura ambiente, e caracterizações morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de marca Jeol, modelo JSM – 6610.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata de forma a manter a linearidade dos resultados. Foram utilizados como concentração da amostra sintetizada 100mg/L e 25mg/L de etinilestradiol com duração de 120 minu-

tos de teste, com intervalos de 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos. Os resultados foram acompanhados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta.

4 Discussão e resultados

A amostra sintetizada foi caracterizada por difração de raios X mostrando a formação de fase do hidróxido de gadolínio ($\text{Gd}(\text{OH})_3$) de estrutura do tipo hexagonal e do Óxido de Titânio (TiO_2) mostrando as fases Anatase e Rutilo, que são as fases correspondentes da amostra do material P25, conforme o difratograma mostrado abaixo.

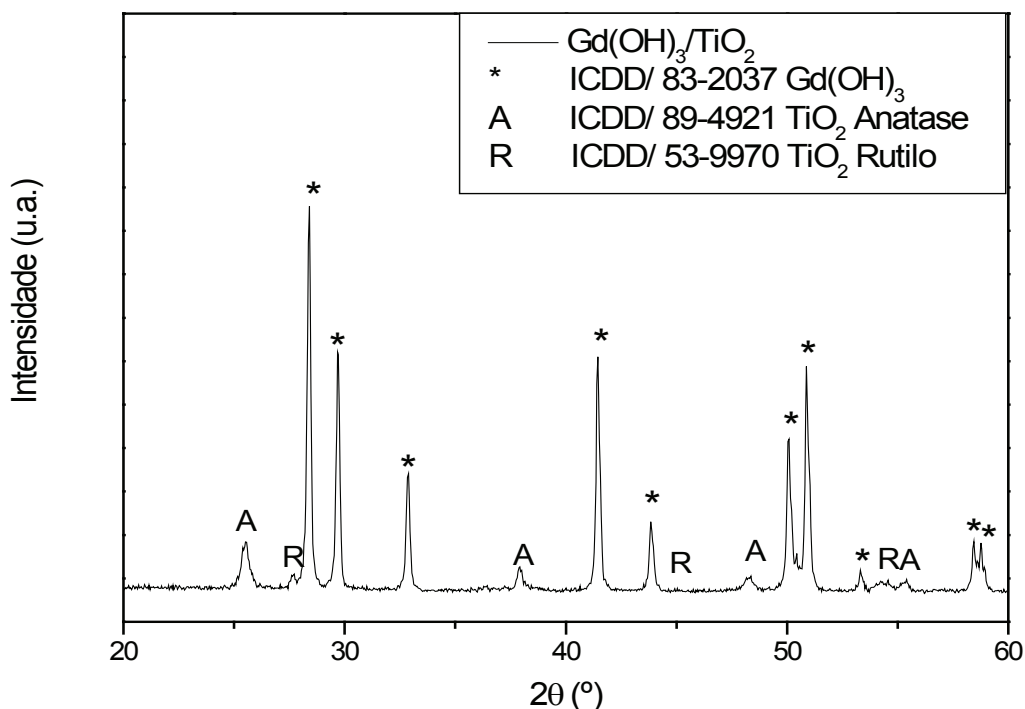


Figura 1 Difratograma do $\text{Gd}(\text{OH})_3/\text{P25}$.

Pelo difratograma constatou a presença das fases de ambos materiais, conforme descrito na figura e para estudar a morfologia de como estes materiais estavam dispostos foi realizado análise por microscopia eletrônica de varredura (Figura 2).

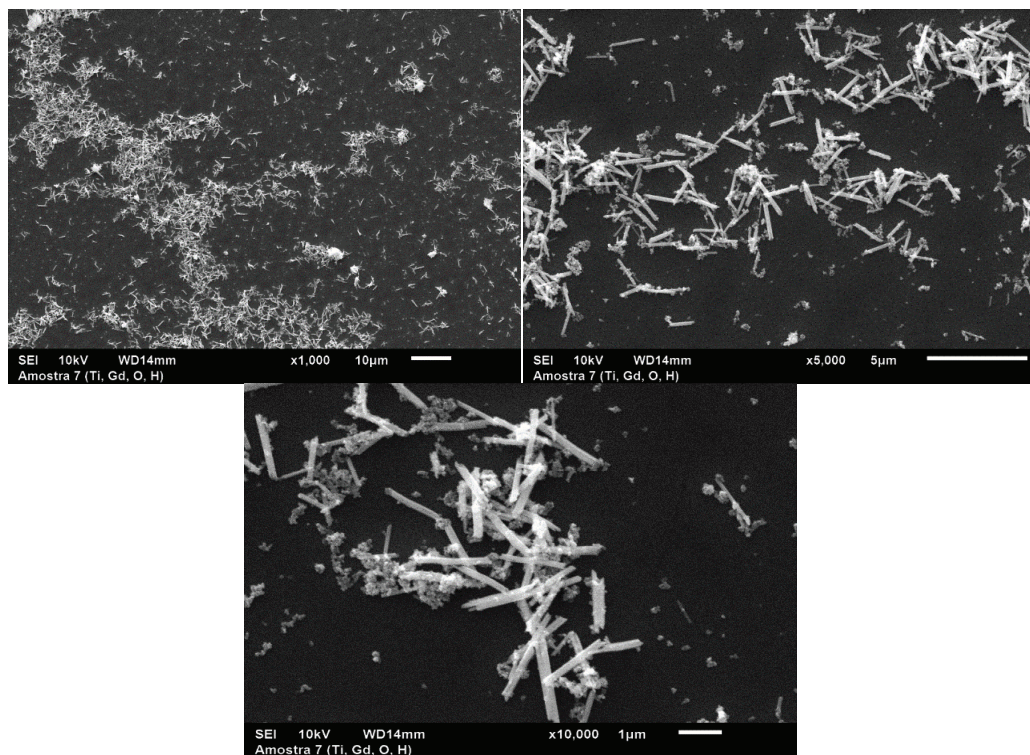


Figura 2 Micrografias do Gd(OH)₃/P25.

Nas imagens observou-se a formação de nanofitas de hidróxido de gadolínio que é característica do método utilizado, devido a energia fornecida pelo sistema sendo capaz de organizar o crescimento de partículas na orientação de fitas. As mesmas obedeceram a uma homogeneidade em seu tamanho, cerca de 2 µm. Nas fitas foi evidenciado a formação de aglomerados de TiO₂, estes aglomerados em determinadas regiões promovem propriedades interessantes para a fotocatalise, devido a formação de sítios ativos nestes locais. Estes sítios são formados devido o processo sinérgico das duas interfaces dos materiais.

Para a realização dos testes fotocatalíticos, primeiramente foi realizado uma varredura de qual comprimento de onda que o composto etinilestradiol absorvia na região do ultravioleta, tendo como 280nm, com base nisto todas as amostras coletadas no processo fotocatalítico passaram por leitura neste comprimento de onda.

Ao fim da análise evidenciou-se uma diminuição no valor de absorbância tendo como média resultante uma degradação do composto original de 90,46%.

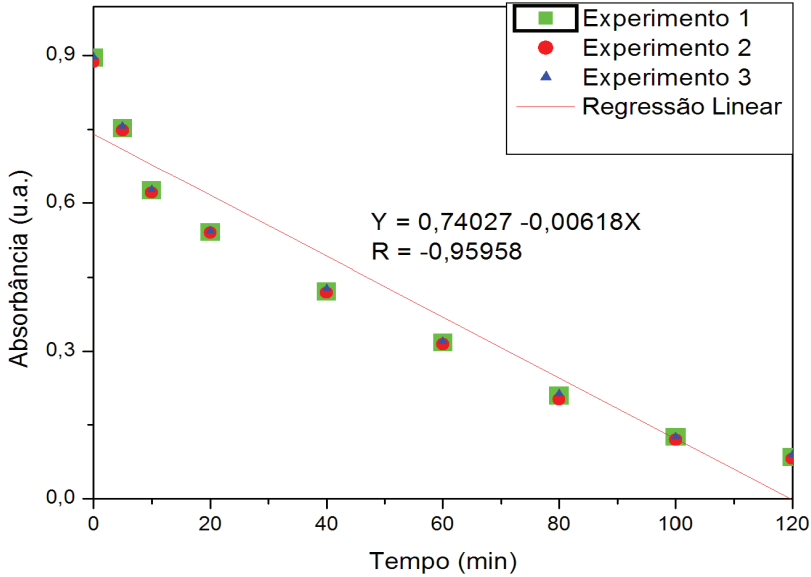


Figura 3 Gráfico de Absorbância vs Tempo.

No gráfico acima tem-se a diminuição de absorbância de acordo com o tempo, mas foi evidenciado que não houve a formação de uma reta, com isso para definir os padrões cinéticos desta degradação foi necessário fazer o gráfico de Ln(absorbância) pelo tempo, afim de se obter uma melhor reta. Após isto foi observado um perfil linear e obtendo uma relação de mínimos quadrados próxima a 1.

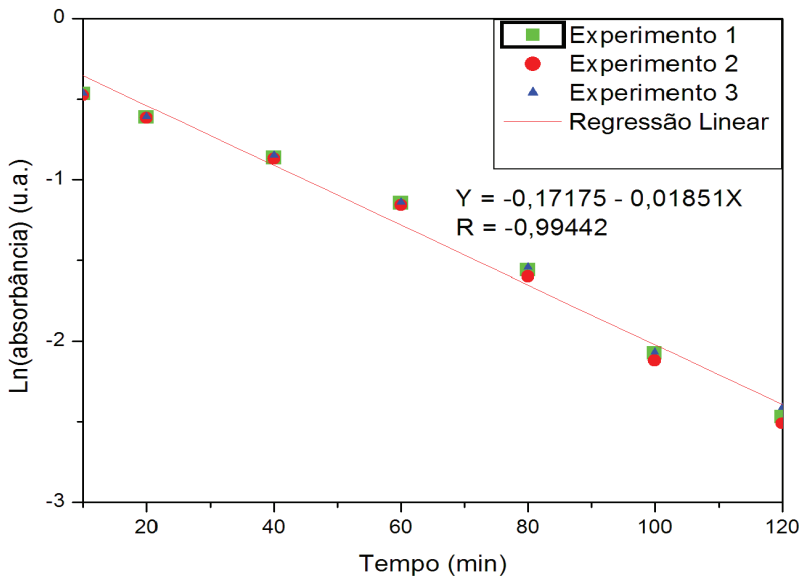


Figura 4 Gráfico Ln (Absorbância) vs Tempo.

Com este resultado temos que a degradação do Etinilestradiol respeitou a lei de velocidade de primeira ordem de acordo com o perfil de gráfico adotado, e a partir disto foi obtido a equação da reta e o valor da constante de velocidade simbolizado por:

$$\text{Ln}(\text{Abs}) = \text{Ln}(\text{Abs}_0) - kt$$

$$Y = A - BX$$

$$Y = -0,17175 - 0,01851X$$

$$k = 0,01851 \text{ min}^{-1}$$

Sendo A considerado o coeficiente linear da reta dado por $\text{Ln}(\text{Abs}_0)$ e B considerado o coeficiente angular, representado pela constante de velocidade (k).

5 Conclusões

O material sintetizado apresentou a formação das duas fases de interesse de forma que houvesse a formação de aglomerados sobre as fitas que possuem propriedades propícias para a fotocatalise, além do material sintetizado ter bons resultados na degradação do etinilestradiol.

Referências

- AMORIM, K. P.; ROMUALDO, L. L.; ANDRADE, L. S. **Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway.** Separation and Purification Technology. Vol. 120, p. 319-327, 2013.
- ARAÚJO, V. D.; AVANSI, W.; CARVALHO, H. B.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E.; RIBEIRO, C.; BERNARDI, M. I. B. et al. **CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods.** CrystEngComm, 1150, 2012.
- BIANCHETTI, F. J. **Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação: estudo em escala de bancada.** Universidade Federal de Minas Gerais (dissertação de mestrado, 2008)
- BILA, D. M.; Dezotti, M. **Desreguladores endócrinos No Meio ambiente: Efeitos e consequências** Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-666, junho de 2007.

- CORREIA, J. I., **Referência Europeia na Análise de Poluentes Emergentes**. U. Porto Alumni. 2008.
- COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. P. **O Futuro Roubado**. Tradução: Claudia Buchweitz. Porto Alegre: L&P, 2 ed., p.354, 1997.
- DJURICIC B.; PICKERING S. **Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders**. Journal of European Ceramic Society 19: 1925, 1999.
- EDUARDO, Emerson J. **Estudo da degradação eletroquímica, fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica do hormônio etinilestradiol**. Universidade Federal de São Carlos (Dissertação de mestrado, 2009).
- FARIA, E.; LIMA, D. R.S.; XAVIER, L. P. S.; ALQUINO, S. F.; AFONSO, R. J. C. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; GOMES, R. P. **Uso de fotorreatores UV para a remoção de diclofenaco, bezafibrato e etinilestradiol de esgoto tratado em sistema UASB-FBP**. Eng Sanit Ambient. V.20, n.3, p. 493-502, 2015.
- FERNANDES, A. N. et al. **Remoção dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente**. Quím. Nova, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, 2011.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; Nature (London) 1972, 238, 37.
- ISOBE, T.; SERIZAWA, S.; HORIGUCHI, T.; SHIBATA, Y.; MANAGAKI, S.; TAKADA, H.; MORITA, M.; SHIRAISHI, H. **Horizontal distribution of steroid estrogens in surface sediments in Tokyo Bay**. Environmental Pollution, v. 144, p. 632-638. 2006.
- MOMENTI, T. J; **Processo anaeróbico com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica**. Universidade Federal de São Carlos (Tese de Doutorado em hidráulica e saneamento, 2006).
- MULROY, A. **When the Cure Is the Problem: antibiotic contamination of surface water and groundwater may be promoting the development of drug resistant pathogens**. Water & Environment Technology, v. 13, p. 31-36, 2001.

- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogenea e sua aplicacao ambiental.** Química Nova, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- PASCOAL, S. A.; **Aplicação de Radiação UV solar e Artificial no Tratamento Fotocatalítico de Efluentes de Curtume.** Quim. Nova, Vol. 5. 2007.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. **Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water.** J. Catalysis. 1983, Vol. 83, Issue 2, 404-417.
- REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. **Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos.** Journal of The Brazilian Society of Ecotoxicology, v. 2, p. 283-288, 2007.
- SANTOS, L. M. et al. **Dye Degradation Enhanced by Coupling Electrochemical Process and Heterogeneous Photocatalysis.** J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 26, n. 9, p. 1817-1823, 2015.
- SILVA, J. C. C. **Avaliação e monitoramento dos subprodutos da fotodegradação de fármacos e disruptores endócrinos em meio aquoso por espectrometria de massas de alta resolução.** Universidade Federal de Minas Gerais (tese de doutorado, 2014).
- TERNES, T. A. **Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples.** Trends in Analytical Chemistry. 2001; 20, 419-434.
- VOLANTI D.P. et al. **Materiais Nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas** 63: 352, 2007.
- ZHANG, Y.; ZHOY, L.; NING, B. **Photodegradation of estrone and β -estradiol in water.** Water Research, v. 41. P. 19-26, 2007.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** Quím. Nova, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

Estudo químico de espécies do gênero *erythroxyllum* (erythroxyllacea)

Evelise Costa Mesquita¹
Hélder Nagai Consolaro²

Rosy Iara Maciel de Azambuja
Ribeiro³
Richele Priscila Severino⁴

Resumo: Ao longo dos anos, a natureza e sua diversidade se fazem indispensáveis na busca de recursos destinados principalmente à sobrevivência humana. A família Erythroxyllacea é encontrada no Cerrado e é composta por 4 gêneros, compreendendo cerca de 250 espécies. Utilizando técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-DAD) e de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H, realizou-se um mapeamento dos diferentes tipos de metabólitos secundários presentes nas espécies do gênero *Erythroxyllum*: *E. campestre*, *E. deciduum*, *E. tortuosum* e *E. suberosum*. Além disso, verificou-se o potencial citotóxico de *E. deciduum* frente a células 4T1 (carcinoma mamário), mostrando-se promissor quando comparado com a cisplatina (controle positivo).

Palavras-chave: *Erythroxyllum*. Erythroxyllacea. Perfil químico. Citotoxicidade.

-
- 1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: evelisemesquita@gmail.com. Bolsista Pós-Graduação - CAPES.
 - 2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Biotecnologia. Contato: helderconsolaro@gmail.com
 - 3 Universidade Federal de São João del-Rei – *Campus* Centro-Oeste Dona Lindu. Contato: rosyiara@gmail.com
 - 4 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: richeleps@yahoo.com.br

1 Introdução

A natureza e sua diversidade se faz responsável por despertar curiosidade e fascínio devido à variedade de recursos que podem ser ofertados, destinados principalmente a sobrevivência (BOLZANI & VIEGAS JR., 2006). Reconhecendo essa importância, pesquisadores buscaram ao longo dos anos, compreender o seu processo evolutivo, destacando diferentes aplicações para as substâncias extraídas da natureza, que além de garantir o sustento de uma sociedade, podem ser utilizadas como medicamentos, além também de apresentar toxicidade (FERREIRA & PINTO, 2010).

Dentre a biodiversidade em que podem ser extraídas essas substâncias, o reino vegetal possui maior variedade química, que contribui significativamente para o estudo e conhecimento da Química de Produtos Naturais e constitui atualmente uma importante alternativa de produção de fármacos e medicamentos (BARREIRO & BOLZANI, 2009).

Autores como Barreiro & Mansur (2008), Rezende et al. (2003), Montanari & Gaudio (2011), vem enfatizando a importância dos produtos naturais no processo de descoberta de novos fármacos (BOLZANI & VIEGAS JR., 2006). A destacada atividade biológica reportada para a química dos produtos naturais, deriva especialmente de metabólitos secundários, colaborando no desenvolvimento de medicamentos que podem ser utilizados para patologias, como doenças infecciosas (bacteriana, fúngica, parasitária e viral), imunológicas, cardiovasculares, neurológicas, inflamatórias, oncológicas, entre outras (MISHRA & TIWARI, 2011).

O Cerrado abriga espécies de plantas que possuem metabólitos secundários de diferentes classes, os quais podem possuir atividade biológica considerável, entretanto, ainda são pouco exploradas do ponto de vista químico e farmacológico (NASCIMENTO, 2014). A literatura reporta muitas espécies que contribuem para os estudos que visam o descobrimento de novos fármacos, o que confirma a importância da Química dos Produtos Naturais (MACHADO et al., 2004; LIRA, 2007, & MENDONÇA, 2008).

A família Erythroxylacea é encontrada no Cerrado e é composta por árvores, arbustos ou subarbustos, abrangendo 4 gêneros e compreendendo cerca de 250 espécies. Têm-se seus principais centros de diversidade na Venezuela, Madagascar e Brasil, sendo que neste último país foram listadas 25 espécies nativas, cujos habitats variam de floresta a Cerrado (ALBUQUERQUE et al., 2014). Dos quatro gêneros pertencentes a esta família (*Aneulophus* Benth., *Nectaropetalum* Engl., *Pinacopodium* Exell, *Erythroxylum* P. Browne), apenas o *Erythroxylum* tem ocorrência no Brasil (BARBOSA et al., 2014).

O gênero *Erythroxylum*, mais conhecido pela espécie *Erythroxylum coca* (fonte de cocaína), é o maior entre os quatro gêneros pertencentes à família Erythroxylaceae e compreende cerca de 97% de suas espécies, que estão distribuídas por regiões tropicais e subtropicais, os quais apresentam propriedades farmacológicas relevantes (RIBEIRO et al., 2013). Este gênero é conhecido pelas espécies que são empregadas na medicina popular, assim como pela ocorrência de metabólitos secundários com propriedades farmacológicas relevantes, tais como alcaloides do tipo tropano, flavonoides e terpenoides (Figura 1) (NAKAMURA, 2003).

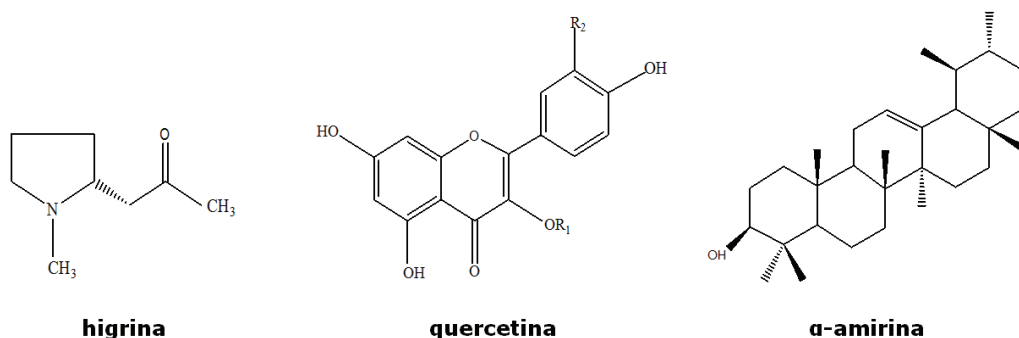


Figura 1 Exemplos de metabólitos secundários isolados de espécies do gênero *Erythroxylum*.

Dentre essa variedade de espécies vegetais, muitas ainda não foram estudadas ou possuem poucas informações sobre sua bioatividade. Neste contexto, selecionou-se para estudo as espécies *E. campestre*, *E. deciduum*, *E. tortuosum* e *E. suberosum*, sendo essas encontradas em todos os gradientes de cerrado, desde cerradão até campo limpo, sendo mais comuns em cerrado aberto. O objetivo deste trabalho foi realizar o estudo do perfil químico das folhas dessas espécies do gênero *Erythroxylum*, utilizando métodos cromatográficos de alta eficiência e ressonância magnética nuclear de hidrogênio. O extrato etanólico de *E. deciduum* também foi avaliado quanto ao potencial citotóxico.

2 Metodologia

2.1 Coleta do material vegetal

As folhas das quatro espécies do gênero *Erythroxylum* (*E. campestre*, *E. deciduum*, *E. tortuosum* e *E. suberosum*) foram coletadas nas dependências da fazenda da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão (UFG/RC), no muni-

cípio de Catalão – GO, sob a Autorização nº 010698/2013-2 CNPq. Os dados e as coordenadas de GPS foram armazenados para coletas futuras, sendo esta parte do trabalho auxiliada pelo Hélder Nagai Consolaro, o qual realizou a identificação do material vegetal e a catalogação do mesmo.

2.2 Preparação dos extratos

Após a secagem do material coletado, realizou a moagem e pesagem das folhas de cada espécie. Em seguida, para preparar os extratos foi utilizado um homogeneizador dispersor do tipo ultra turrax, com 10 g de material vegetal e 150 mL de solventes com diferentes polaridades (hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol). Após cada extração, o material foi filtrado e o solvente evaporado, obtendo-se 16 extratos (quatro extratos de cada espécie vegetal).

2.3 Análise dos extratos por cromatografia em camada delgada (CCD)

Os extratos obtidos foram analisados por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando como fase estacionária sílica gel 60 com F254 ($\varphi = 0,2$ mm), em folhas de alumínio, marca Fluka. As placas cromatográficas foram reveladas em: (i) câmara de luz ultravioleta com irradiação de luz nos comprimentos de onda 254 e 365 nm, marca *Spectroline*, modelo CM-26 UV; (ii) solução ácida de vanilina; (iii) solução de cloreto férrico; (iv) solução de Dragendorff.

2.4 Análise dos extratos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-UV/DAD)

Para as análises em cromatografia líquida de alta eficiência as amostras foram filtradas em membrana 0,22 μm PFE (Millex) e posteriormente injetadas em um equipamento de CLAE *Agilent Technologies*, modelo 1260 *Infinity*, bomba quaternária, com detector de arranjo de diodos (DAD), injetor manual e software *EZChrom Edition*, equipado com coluna de C18 (*Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18* 5 μm , 150 x 4,6 mm). A fase móvel usada para análise foi gradiente metanol/água de 0-100%, fluxo de 1,0 mL.min⁻¹, durante 60 minutos de análise e monitorada em 217, 220, 240, 254 e 365 nm.

2.5 Análise dos extratos por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H)

Os espectros de RMN ¹H foram obtidos em um equipamento da marca Bruker, modelo Avance III - 11,7 Tesla (500 MHz para ¹H). Os experimentos foram

realizados em colaboração com o Luciano Morais Lião do Instituto de Química da UFG - Regional Goiânia, Goiânia – GO.

2.6 Preparação do extrato etanólico de *E. deciduum*

Preparou-se o extrato etanólico de *E. deciduum* a fim de realizar ensaios de citotoxicidade. As folhas desta espécie foram coletadas, secas, moídas e submetidas à percolação em etanol (200 g de folha em 450 mL de solvente) a temperatura ambiente, sendo realizadas três extrações de sete dias cada. Após cada extração, o material foi filtrado e o solvente evaporado em evaporador rotativo à baixa pressão, sendo obtidos o extrato bruto etanólico das folhas da *E. deciduum*. Além disso, o extrato foi submetido a teste citotóxico.

2.7 Ensaios de citotoxicidade

Para o teste citotóxico, foram adicionadas 2×10^4 cels/poço de células 4T1 usando meio RPMI suplementado com 10% de SFB. A placa contendo as células foi incubada por 24h em estufa umidificada à 5% de CO₂ e 37 °C. Em seguida, o meio de cultura foi aspirado e adicionado novo meio contendo as amostras a serem testadas nas concentrações: 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0 µg/mL. Como controle positivo foi utilizado tratamento com cisplatina a 30 µg/mL. O controle negativo consistiu em meio de cultura contendo 1% de DMSO. Após 24 horas em tratamento o meio de cultura foi retirado e os poços lavados com PBS (*phosphate buffered saline*). Em seguida, foi adicionado MTT (tetrazolium - 2,5 mg/mL) e a placa encubada em estufa por 2,5 horas. Após este período o MTT foi retirado e adicionado 100 µL de DMSO em cada poço, e realizada a leitura de absorbância à 570 nm.

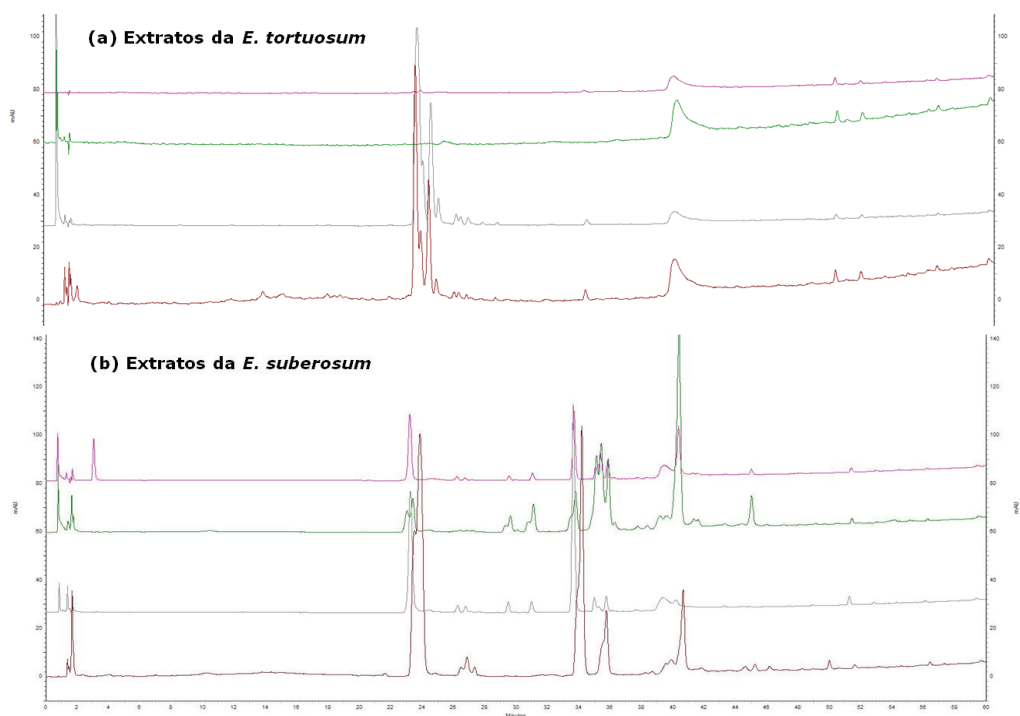
3 Discussão e resultados

Os 16 extratos (Tabela 1) obtidos das quatro espécies do gênero *Erythroxylum* foram submetidos a análise por CCD e quando revelados por irradiação de luz ultravioleta e solução ácida de vanilina, apresentaram a eluição de uma mistura bastante complexa de substâncias de diferentes polaridades. Além destes reveladores, as quatro espécies mostraram teste positivo frente ao revelador de Dragendorff, que sugere a presença de alcaloides quando apresentar manchas escuras (NASCIMENTO, 2014).

Tabela 1 Massa de material seco e dos extratos obtidos de espécies do gênero *Erythroxylum*.

Espécie	Material vegetal seco (g)	Extratos			
		hexano (mg)	diclorometano (mg)	acetato de etila (mg)	metanol (mg)
<i>E. campestre</i>	12,1	188,0	86,1	85,0	1823,9
<i>E. deciduum</i>	8,0	80,5	33,0	44,1	1041,3
<i>E. tortuosum</i>	10,1	93,9	56,8	74,7	2413,2
<i>E. suberosum</i>	12,6	237,2	162,7	123,2	1882,7

Uma alíquota (1 mg) de cada extrato foi dissolvida em 1 mL de uma mistura metanol:água (1:1 v/v) e analisada por CLAE-UV/DAD. Os perfis cromatográficos obtidos para cada m dos extratos estão representados na Figura 2 e é possível observar uma vasta variabilidade de absorções.

**Figura 2** Cromatogramas obtidos por CLAE-UV/DAD em 254 nm dos extratos de *Erythroxylum*. (Continua)

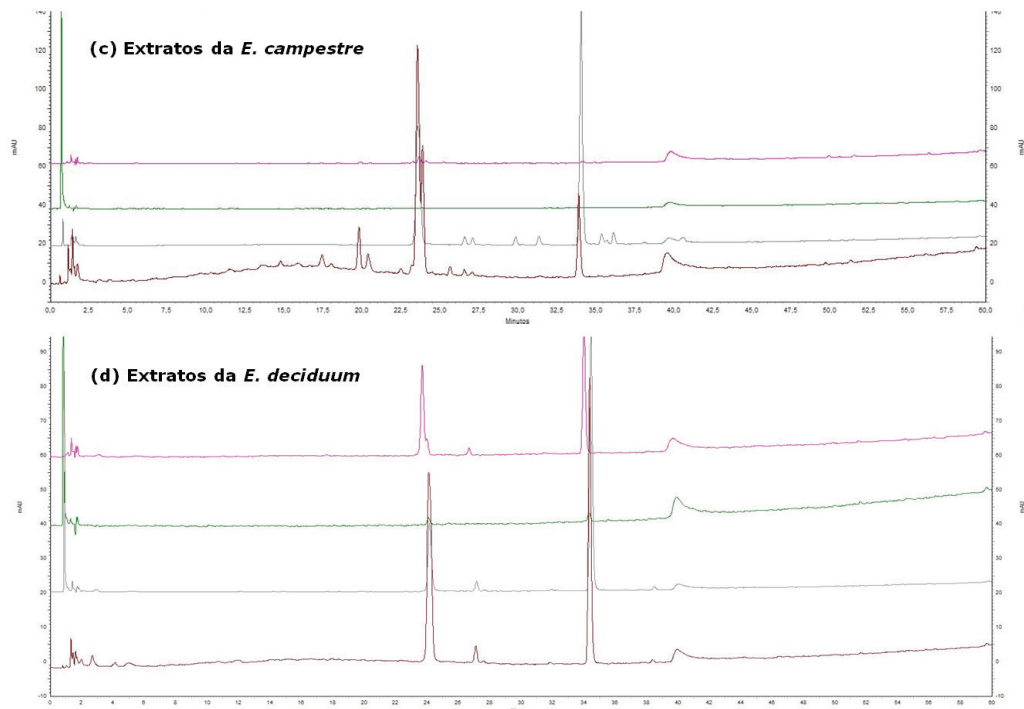


Figura 2 Cromatogramas obtidos por CLAE-UV/DAD em 254 nm dos extratos de *Erythroxylum*. (Continuação)

Vale ressaltar que foi possível observar nos extratos das quatro espécies a presença de uma mesma substância com tempo de retenção de aproximadamente 34 minutos, podendo ser um marcador taxonômico para este gênero.

O comprimento de onda escolhido para a apresentação dos cromatogramas de CLAE-UV/DAD foi em função de um maior número substâncias apresentarem absorções em 254 nm, apresentando picos distribuídos em tempos de retenção intermediários entre os iniciais, que normalmente são compostos muito polares, e os finais que podem ser ácidos graxos (ANDRADE et al., 2013). Além disso, os extratos de *E. tortuosum* (extratos em hexano e diclorometano) e *E. campestre* (extrato em diclorometano) não apresentaram absorções significativas, evidenciam a ausência de substâncias ricas em cromóforos.

Já no cromatograma do extrato etanólico das folhas da *E. deciduum* (Figura 3), verificou-se que a constituição do extrato é praticamente a mesma observada para os extratos em hexano + diclorometano + acetato de etila + metanol (extração via ultra turrax), evidenciando a equivalência geral dos métodos utilizados para a preparação dos extratos.

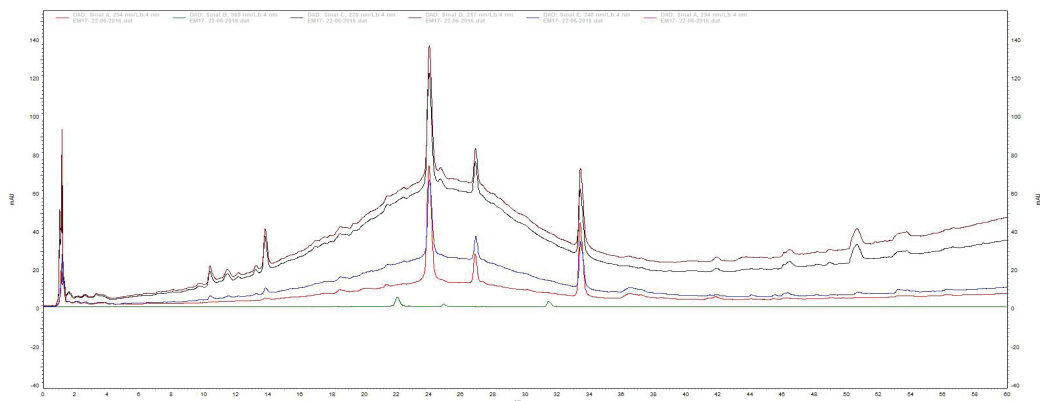


Figura 3 Cromatograma de *E. deciduum* obtido por CLAE-UV/DAD com detecção em 217, 220, 240, 254, 365 nm.

Todos extratos foram submetidos a análise por RMN de ^1H (500 MHz) e a partir dos resultados foi possível aferir informações sobre a composição química dos mesmos.

Na Figura 4 é possível observar que os espectros referentes aos extratos de *E. deciduum* apresentam uma grande quantidade de sinais em campo baixo, que correspondem aos hidrogênios mais desblindados. Nos quatro extratos, há a presença de sinais na região de δ_{H} 0,72 a 2,1 com multiplicidades não resolvidas (que podem ser característicos de metilas) e ausência da região dos aromáticos no caso do extrato hexânico, sugerindo a presença de terpenoides. Nos outros extratos há presença de sinais na região de δ_{H} 3,0 a 5,4 que indicam hidrogênios característicos de substâncias glicosiladas, e sinal próximo ao δ_{H} 4,01 caracterizando a presença metoxilas (ALBUQUERQUE et al., 2014). No extrato metanólico, além dos deslocamentos mencionados, há sinais característicos de hidrogênios aromáticos na região de 7 ppm e hidrogênios bastante desblindados em torno de 9 ppm sendo estes sinais característicos de hidrogênios nitrogenados, como os alcaloides característicos do gênero.

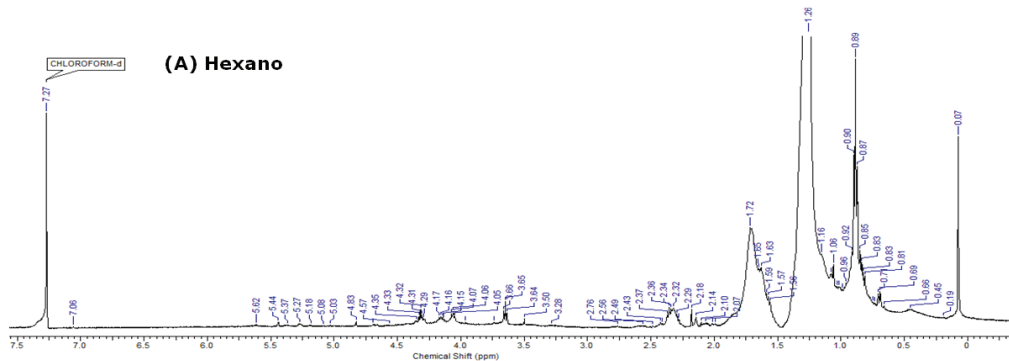


Figura 4 Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) para os extratos obtidos de *E. deciduum*. (Continua)

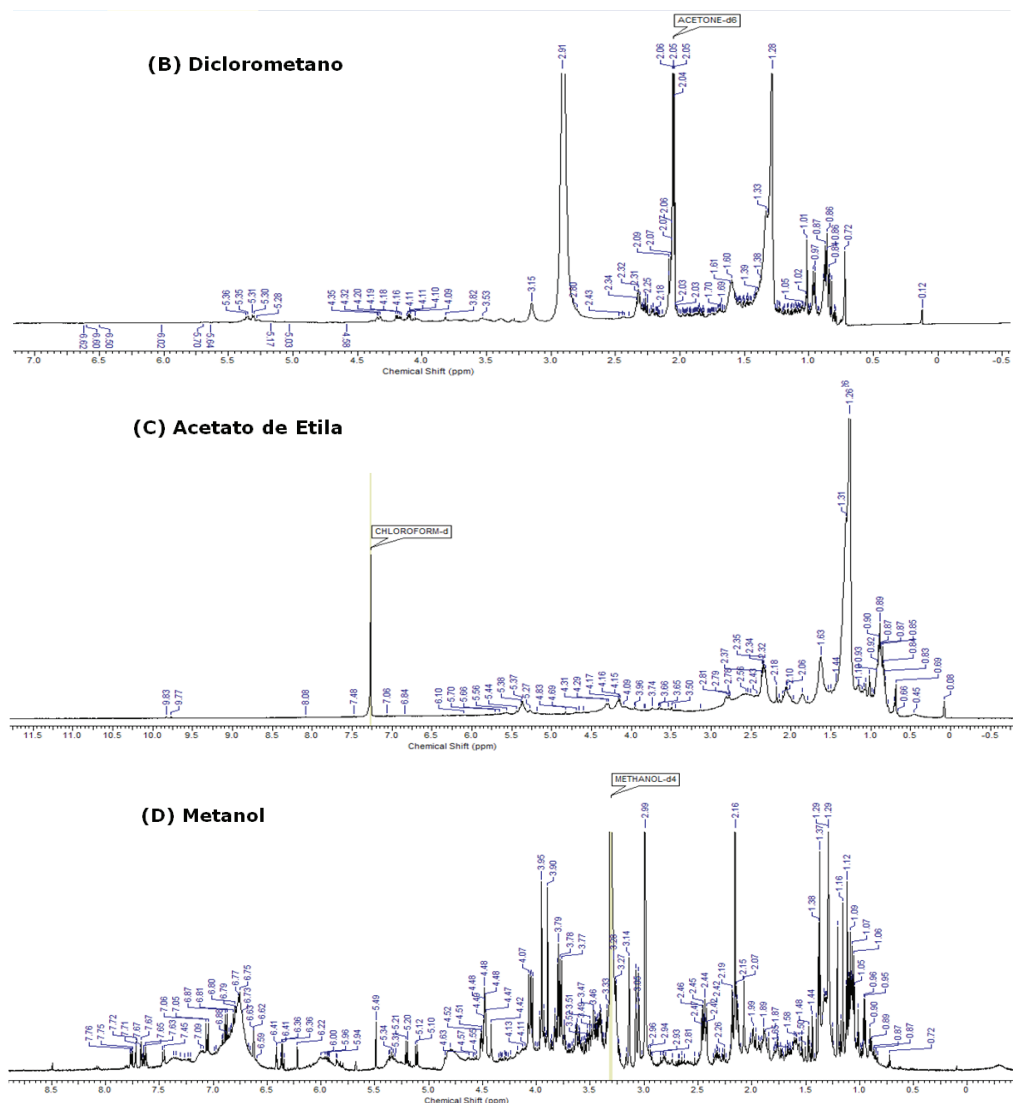


Figura 4 Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) para os extratos obtidos de *E. deciduum*. (Continuação)

Os extratos de *E. campense* e *E. tortuosum* possuem majoritariamente flavonoides glicosilados, sendo a raminose um dos glicosídeos presentes. Já os extratos de *E. deciduum* e *E. suberosum* apresentaram espectros bastante heterogêneos, sendo possível observar sinais característicos de compostos aromáticos, terpenoides e hidrogênios desblindados, podendo sugerir a presença de alcaloides.

Embora os deslocamentos apresentados indicam que a maioria são sinais complexos, provenientes de extratos brutos, puderam ser comparados com o apresentado na literatura conforme Naidu et al. (2012) & Nascimento et al. (2012).

Os resultados do teste citotóxico *in vitro* (Tabela 2) frente a células tumorais de câncer de mama mostraram-se promissores, comparando-os com Guedes (2016). O estudo realizado com o extrato etanólico de *E. deciduum* em células do tipo 4T1 durante 24 horas, destacou o impedimento do crescimento das células cancerígenas. A cisplatina utilizada como controle positivo, avaliou a sensibilidade da linhagem celular e os dados foram normalizados com o controle negativo (células sem nenhum tratamento). Portanto, conforme observado no teste de citotoxicidade, nas concentrações de 25,0 a 100,0 µg/mL ocorreu inibição do crescimento das células tumorais, equivalente ao resultado observado para cisplatina que é utilizada como controle positivo. Os resultados são bastante promissores uma vez que esse extrato ainda apresenta uma mistura complexa de metabólitos que estão em pequena concentração molar, mas que confere ao extrato capacidade citotóxica (PLUIM et al., 2004).

Tabela 2 Análise dos resultados de citotoxicidade do extrato etanólico *E. deciduum* frente a células tumorais de câncer de mama (4T1).

Concentração EE (µg/mL)	Média	SD
Controle negativo	100%	14%
5,0	78%	11%
10,0	18%	4%
25,0	11%	1%
50,0	10%	1%
75,0	15%	4%
100,0	11%	0%
Cisplatina 30 µg/mL	11%	7%

Assim, como abordado por Souza (2013), a investigação de novos fármacos de origem vegetal que possuam capacidade antitumoral compreende associação de técnicas fitoquímicas a testes biológicos. Portanto, a investigação química se torna importante, pois não há relatos desta espécie que enfatizam a associação a atividade citotóxica (*in vitro*).

4 Considerações finais

A partir das técnicas utilizadas, foi possível traçar um perfil químico das espécies pertencentes ao gênero *Erythroxylum*, mas destaca-se a diversidade de

composição química. Observou-se similaridade entre alguns dos constituintes, podendo estes serem utilizados como marcadores químicos de interesse. Além disso, o extrato etanólico da *E. deciduum* apresentou promissora capacidade citotóxica frente as células tumorais 4T1 (câncer de mama), destacando o interesse e a importância no isolamento e caracterização dos metabólitos secundários presentes.

Referências

- ALBUQUERQUE, C. H.; TAVARESA, J. F.; OLIVEIRA, S. L.; SILVA, T. S. GONÇALVES; G. F., COSTA, V. C. O., AGRAC, M. F.; PESSOA, H. L. F.; SILVA, M. S. Flavonoides Glicosilados de *Erythroxyllum pulchrum* A. St.-Hil. (Erythroxyllaceae). Química Nova, v. 37, n. 4, p. 663-666, 2014.
- ANDRADE, M. R. Alcaloides de Rutaceae: química e atividade biológica. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2003. Tese de Doutorado, 216 p.
- BARBOSA, C.C.; SILVA, F. D.; SANTOS, A. M.; VAZ, M. R. F.; NÓBREGA F. F. Aspectos gerais e propriedades farmacológicas do gênero *Erythroxyllum*. Revista Saúde e Ciência On-Line, v. 3, n. 3, p. 207-216, 2014.
- BARREIRO, E. J.; MANSSOUR, C. A. M. Química Medicinal: As Bases Moleculares da Ação dos Fármacos, Art Méd. Editora Ltda: Porto Alegre, p. 161-178, 2008.
- BARREIRO, E. J.; BOLZANI, V. S. Biodiversidade: fonte potencial para a descoberta de fármacos. Química Nova, n. 3, v. 32, p. 679-688, 2009.
- BOLZANI, V. S.; VIEGAS JR, C. Os Produtos Naturais e a Química Medicinal Moderna. Química Nova, v. 29, n. 2, p. 326-337, 2006.
- FERREIRA, V. F.; PINTO, A. C. A fitoterapia no mundo atual. Química Nova, v. 33, n. 9, p. 1829, 2010.
- LIRA, W. M. Avaliação do potencial mutagênico e antimutagênico de extratos e compostos vegetais obtidos a partir dos gêneros *Byrsonima* e *Davilla*. 2007. 182 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2007.
- MACHADO, R.B.; RAMOS, M.B.; HARRIS, M.B.; LOURIVAL, R.; AGUIAR, L. M. S. 2004. Análise de lacunas de proteção da biodiversidade no Cerrado.

In: Anais IV Congresso Brasileiro de Unidades de Conservação. p. 29-38. Fundação O Boticário de Proteção à Natureza, Curitiba, Brasil.

MENDONÇA, R.C., FELFILI, J.M., WALTER, B.M.T., SILVA JÚNIOR, M.C., REZENDE, A.V., FILGUEIRAS, T.S., NOGUEIRA, P.E. & FAGG, C.W. Flora vascular do cerrado: Checklist com 12.356 espécies. In Cerrado: ecologia e flora (S.M. Sano, S.P. Almeida & J.F. Ribeiro, eds.). Embrapa-CPAC, Planaltina, p.417-1279, 2008.

MISHRA, B. B.; TIWARI, V. K. “Natural products: an evolving role in future drug discovery”. Eur. J. Med. Chem., 46: 4769-4807, 2011. MONTANARI, C. A.; GAUDIO, A. C. “Estratégias e princípios do planejamento molecular de fármacos”. IN: Química Medicinal: Métodos e Fundamentos em Planejamento de Fármacos. MONTANARI, C. A. (Org.). 1ed. São Paulo, EDUSP, p. 292-311, 2011.

MONTANARI, C. A.; GAUDIO, A. C. “Estratégias e princípios do planejamento molecular de fármacos”. IN: Química Medicinal: Métodos e Fundamentos em Planejamento de Fármacos. MONTANARI, C. A. (Org.). 1ed. São Paulo, EDUSP, p. 292-311, 2011.

NASCIMENTO, M. N. G. Estudo Químico de *Erythroxylum soberosum* (Erythroxylaceae) frente às catepsinas K, L e V. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, Departamento de Química, Goiás, 2014.

GUEDES, P. M. Síntese, caracterização e avaliação da atividade citotóxica de transimidazoldimetilsulfóxidotetraclororutenato III de imidazólio (NAMI-A) em células de carcinoma mamário (4T1). 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Universidade de Brasília, Planaltina – DF, Departamento de Química, 2016.

NAKAMURA, A.T. Dissertação de Mestrado - Instituto de Biociências de Botucatu; Universidade Estadual Paulista, 2003.

NAIDU, P.V.S.; KINTHADA, P.M.M.S.; KALYANI, P.; MURALIDHAR, P. “Characterization and biological activities of quercetin thiosemicarbazone derivatives: potential anticancer drugs”. *Int. J. Pharm. Biomed. Sci.*, v. 3, p. 25, 2012.

- NASCIMENTO C. J.; VIOLANTE, I. M. P.; GARCEZ, W. S.; POTT, A.; GARCEZ, F. R. “Biologically active abietane and ent-kaurane diterpenoids and other constituents from *Erythroxyllum suberosum*”. *Phytochem. Lett.*, v. 5, p. 401-406, 2012.
- PLUIM, D.; VAN WAARDENBURG, R. C.; BEIJNEN, J. H.; SCHELLENS, J. H. Cytotoxicity of the organic ruthenium anticancer drug Nami-A is correlated with DNA binding in four different human tumor cell lines. *Cancer chemotherapy and pharmacology*, v. 54, n. 1, p. 71-78, 2004.
- RIBEIRO, E. M. O.; LIMA, L. S.; DAVID, J. M.; VALE, A. E.; LOPES, L. M. X. & DAVID, J. P. “A new tropane alkaloid and other constituents of *Erythroxyllum rimosum* (Erythroxyllaceae)”. *Phytochem Lett.*, v. 6, p. 232-235, 2013.
- REZENDE, C. M.; PINTO, A. C.; GARCEZ, F. R.; EPIFANIO, R. A. Um olhar holístico sobre a química de produtos naturais brasileira. *Química Nova*, v. 26, n.6, p. 966-971, 2003.
- SOUZA, S. M. Estudo fitoquímico e atividade antitumoral de extrato de folhas de *Austroplenckia populnea* Reissek, 2013. Ouro Preto. Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas – UFOP. Dissertação de Mestrado, p. 96.

Utilização de adsorvente natural para remoção do hormônio etnilestradiol

Priscila Afonso Rodrigues de Sousa¹

Fabiano Mendonça de Oliveira²

Lilium Quelem Tavares³

Luciana Melo Coelho⁴

Resumo: Os contaminantes emergentes tem sido uma classe de compostos que merecem grande atenção devido a poluição que vem ocasionando mesmo em concentração mínima. Neste contexto, o uso de materiais alternativos torna-se uma fonte viável para despoluição do meio ambiente. Sendo assim, neste trabalho realizou-se o estudo da remoção do etnilestradiol (EE2) utilizando o adsorvente Typha tratado em meio ácido (Typha HCl). Através dos resultados é possível inferir que o material alcança uma eficiência de remoção de até 80%, devido as inúmeras interações possíveis entre adsorvente e adsorvato, tornando este material economicamente viável, além de ser uma fonte renovável e de fácil identificação e localização para uma possível utilização.

Palavras-chave: Adsorvente Natural. Typha tratada. Contaminante emergente.

1 Introdução

A preocupação com a poluição do meio ambiente tem se intensificado nas últimas décadas, principalmente no que se refere a poluição da água. Tal preocu-

1 Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Uberlândia, Instituto de Química. Contato: rodriguessousa41@hotmail.com

2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: mendonca_fabiano@hotmail.com

3 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: liliamaytavares@hotmail.com

4 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: lucianacatalao@hotmail.com

pação se deve ao fato de que a água destinada ao consumo humano, mesmo após tratamento nas estações de tratamento de água, tem apresentado a presença de micro poluentes que variam na ordem de ng^{-1} a ug^{-1} , e que mesmo em concentrações baixas podem afetar o organismo dos diferentes seres vivos, fato que exige estudos sobre possíveis métodos para remoção destes compostos dos sistemas hídricos (NAPOLEÃO, 2011).

Estes contaminantes são retratados na literatura como contaminantes emergentes, ou seja, são poluentes advindos de produtos consumidos pelo homem em seu cotidiano e que foram e são descartados no meio ambiente de forma indiscriminada ocasionando poluição há décadas e se acumulando no organismo dos diferentes seres.

Segundo S. Rodriguez-Mozaz *et al.* (2004), Reis Filho *et al.* (2007) e Correia (2008), diferentes produtos contem em sua composição substâncias que são classificadas como contaminantes emergentes, destacando-se : produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCPs), repelentes, produtos de origem veterinário, disruptores endócrinos (EDCs), drogas, surfactantes, produtos para desinfecção de água (DBPs), aditivos, antibióticos, pesticidas, cafeína, produtos industriais, produtos de beleza e limpeza, hormônios e esteroides, entre outros.

Entre os diferentes contaminantes destaca-se os fármacos que ou são descartados de forma indiscriminada nos esgotos domésticos ou não são totalmente absorvidos pelo organismo sendo excretados nas urinas e fezes seja na forma de subprodutos ou em sua forma ativa natural, interagindo com compostos no meio ambiente tornando-se fonte fácil de contaminação e de difícil degradação (GHISELLI; JARDIM, 2007). Salienta-se que a principal poluição ocasionada pelos contaminantes emergentes deve-se ao descarte de esgoto diretamente no meio ambiente, sendo este o principal meio de poluição.

Inúmeros são os fármacos descartados no meio ambiente, destacando-se o 17α -etinilestradiol (EE2), que é um estrógeno esteroide sintético ou semissintético, é ativo por via oral e empregado em anticoncepcionais combinados. É um derivado do estrogênio 17β -estradiol, sendo encontrado em pílulas anticoncepcionais e pílulas do dia seguinte, é utilizado por via oral e liberado para o meio ambiente a partir da urina e fezes. O grupo etinila no carbono 17 o torna inativa pelo fígado (KASSAB, 2001).

Diante de tal situação torna-se necessário o desenvolvimento de métodos ou estudo de materiais que sejam capazes de remover estes contaminantes do meio ambiente, destacando-se os adsorventes naturais advindos de rejeitos industriais, os quais são reportados na literatura como uma alternativa viável para o tratamento de sistemas aquosos contaminados com metais ou compostos orgânicos.

2 Desenvolvimento

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a concentração dos inúmeros contaminantes naturais e sintéticos, denominados de contaminantes emergentes, nas águas subterrâneas ou superficiais se dá na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} e, apesar de serem encontrados em concentração relativamente baixa, tais compostos representam um risco à saúde uma vez que ocasionam modificações no organismo dos seres através de processos de bioacumulação.

Diversos são os pesquisadores que nas últimas décadas tem realizado o estudo de diferentes classes de contaminantes emergentes. Dentre eles destacam-se: Andresen *et al.*, 2004; Meyer e Bester, 2004; Poiger *et al.*, 2004; Balmer *et al.*, 2005; Andresen e Bester, 2006; Petrovic e Barceló, 2007; Giokas *et al.*, 2007; Quintana *et al.*, 2008; Mompelat *et al.*, 2009; Yu e Chu, 2009; Loos *et al.*, 2009; Kosma *et al.*, 2010; Gros *et al.*, 2010; Fernández *et al.*, 2010; dentre outros.

Diante de tal situação inúmeras pesquisas tem sido realizadas na tentativa de propor materiais que tenham capacidade de remover esses compostos em concentração considerável. Entre os materiais que vem ganhando destaque na literatura estão os adsorventes naturais, tais como palha de arroz, casca de banana, serragem, entre outros.

A *Typha Angustifolia L.* é uma planta originária da América do Sul, sendo utilizada por agricultores e ribeirinhos na confecção de peças artesanais (DEMIREZEN; AKSOY, 2004).

Vários trabalhos, tais como os de Demirezen e Aksoy (2004), Oliveira e Paccini (2009) e Almeida *et al.* (2007), tem sido desenvolvidos com a utilização da *Typha Angustifolia L.* como adsorvente de metais pesados e compostos orgânicos presentes em água. Isto se deve ao fato da mesma possuir uma estrutura porosa e espessa, similar a uma esponja (DEMIREZEN; AKSOY, 2004). Estudos demonstram que a taboa tem se mostrado um excelente adsorvente na purificação de esgoto doméstico (ALMEIDA *et al.*, 2007).

O processo de remoção dos contaminantes emergentes pelo uso de adsorventes naturais é denominado de adsorção, que é um processo em que moléculas no estado gasoso ou líquido são colocadas em contato com um composto sólido na tentativa de promover interações e reter uma ou mais espécies (XU *et al.*, 2002).

Para comprovar que a adsorção é eficiente inúmeros estudos tem sido realizados para garantir a capacidade de remoção do material.

Um dos estudos se refere as cinéticas de adsorção que podem ser descritas pelos modelos de pseudoprimeira-ordem (equação 1) (LAGERGREN, 1898), de pseudo-segunda-ordem (equação 2) (HO *et al.*, 1996), e de difusão intrapartícula (equação 3) (WEBER *et al.*, 1963).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3)$$

Em que: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são as quantidade adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}); k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); t o tempo de agitação (min); C (mg.g^{-1}) uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$), que representa o coeficiente intrapartícula pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$.

Um outro estudo refere-se ao estudo do equilíbrio através das isotermas de adsorção, destacando-se os modelos de Langmuir (equação 4) e Freundlich (equação 5) (FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009).

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

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (5)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida (mg.g^{-1}); q_{max} é a quantidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}); K_L é a constante de equilíbrio de adsorção; C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}); K_F (mg.g^{-1}) e n constantes relacionadas com a capacidade de adsorção.

3 Metodologia

As soluções utilizadas em todos os experimentos foram preparadas com reagentes de grau analítico, grau HPLC e água ultrapura. As soluções de trabalho utilizadas foram preparadas a partir de diluições de solução estoque de 100 mg L^{-1} do EE2.

As folhas de *Typha angustifolia L.* foram retiradas nas margens de um ribeirão que se encontra no perímetro urbano da cidade de Catalão – GO.

O material adsorvente foi coletado, lavado com água destilada e seco em estufa 65°C até massa constante, sendo posteriormente triturado na granulometria de 100 mesh e lavado com água deionizada. Após a etapa inicial realizou-se o tratamento de 10g do adsorvente com cerca de 50 mL de solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ submetido a agitação por 1 hora, realizou-se a filtração e lavagem com água deionizada, eliminando o excesso de HCl, até que o filtrado apresentasse pH 7. Esse material foi denominado de Typha HCl.

Nos ensaios de adsorção o material tratado, em quantidade específica, foi colocado em contato com 25 mL de solução de EE2 na concentração de 1 mg L^{-1} , mantido sob agitação por um período de 60 minutos à temperatura ambiente. A quantificação foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, HPLC), nas seguintes condições otimizadas: Coluna ODS ($4,6 \times 250\text{ mm}$, $5\ \mu\text{m}$), fluxo na fase móvel de $1,0\text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20,0\ \mu\text{L}$, comprimento de onda para detecção de 212 nm , fase móvel de ACN/H₂O (50:50 v/v), eluição isocrática.

A quantidade de composto adsorvido por grama de adsorvente foi calculada utilizando a equação (6):

onde q_e é quantidade de corante adsorvida, dada em mg de adsorvato g^{-1} de adsorvente; C_0 é concentração inicial de corante (mg.L^{-1}); C_e é concentração de corante no equilíbrio (mg.L^{-1}); V_L = volume da solução (L) e m_{ads} é massa de adsorvente (g).

Para os ensaios cinéticos $200,0\text{ mg}$ de material adsorvente tratado e 25 mL de solução de EE2 na concentração de 1 mg.L^{-1} , foram colocados em contato em diferentes tempos de agitação (5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180 e 240 minutos).

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados com soluções de EE2 em concentrações que variaram de $1,5$ a $4,0\text{ mg.L}^{-1}$. O tempo de agitação foi de 60 min. , posteriormente as amostras foram filtradas e quantificadas. Foram calculados os valores de C_e e q_e , aplicando-os aos modelos de Langmuir e Freundlich.

4 Discussão e resultados

Para determinação da concentração do EE2 após as análises construiu-se uma curva de calibração (Figura 1) com concentrações que variaram de $0,03$ a 4 mg L^{-1} . A curva obtida apresenta um valor do coeficiente de correlação de $0,9973$ o que indica baixa dispersão dos pontos da curva analítica, atestando a sua qualidade em relação ao método utilizado nas etapas, podendo ser utilizada para determinação da concentração após os estudos de adsorção.

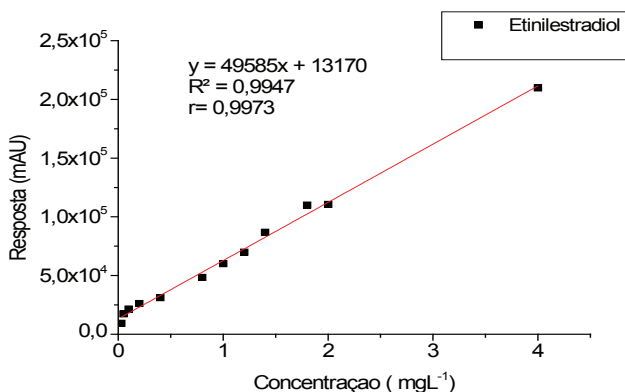


Figura 1 Curva analítica do EE2 (R^2 = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação).

5 Estudo cinético do sistema Typha HCl-EE2

Os estudos cinéticos permitiram o entendimento de como ocorre a adsorção do EE2 em função do tempo tendo a Typha tratada em meio ácido como material adsorvente. Pela Figura 2 observa-se que a remoção do EE2 aumentou com o tempo de contato, alcançando o equilíbrio em 45 minutos, indicando uma eficiência de remoção de 80%, podendo ser considerado como eficiente para descontaminação de sistemas hídricos que contenham o composto em estudo.

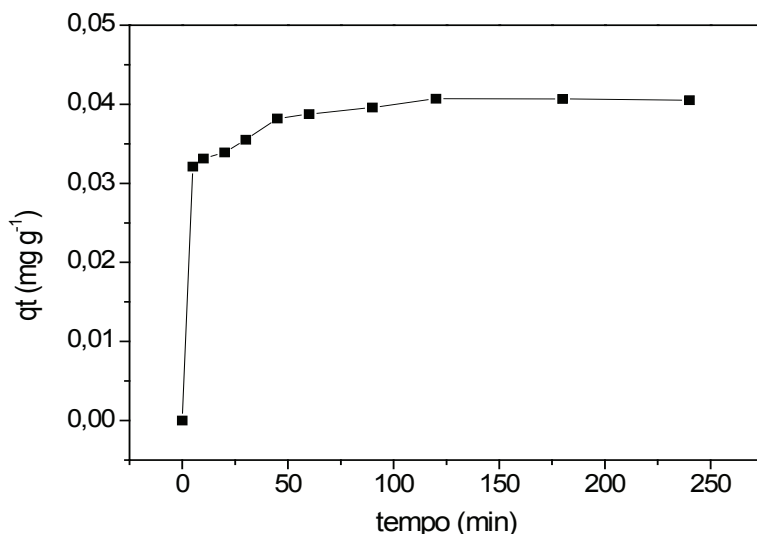


Figura 2 Efeito do tempo de agitação na remoção do EE2 pela Typha HCl.

Além da definição do tempo em que se alcançou o equilíbrio no processo de adsorção, outros estudos cinéticos foram realizados, tais como determinação do mecanismo do processo de adsorção através do estudo de difusão intrapartícula, assim como o estudo de modelagem cinética considerando os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem e seus respectivos parâmetros.

Os parâmetros cinéticos referentes a adsorção do EE2 foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabela 1).

Tabela 1 Parâmetros cinéticos para a remoção do EE2 sobre a Typha HCl.

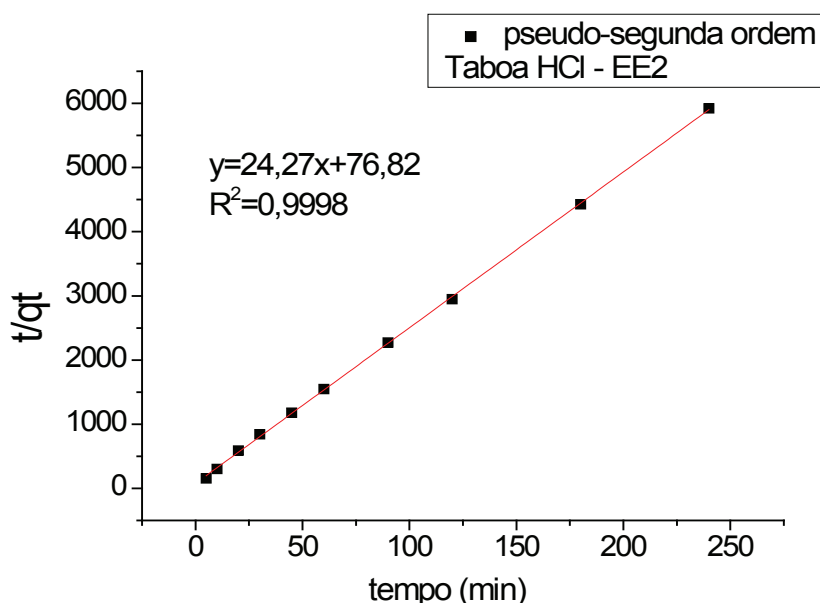
Pseudo-primeira ordem			
k_1 (min ⁻¹)	$q_{e\text{ calc}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	R^2
0,0583	0,011519	0,03877	0,8598

Continuação

Tabela 1 Parâmetros cinéticos para a remoção do EE2 sobre a *Typha HCl*. (Continuação)

Pseudo-segunda ordem				
K_2 (g/mg min)	q_e (exp) (mg/g)	q_e (calc) (mg/g)	h (mg/g min)	R^2
7,6689	0,03877	0,0412	0,0130	0,9998
Difusão intrapartícula				
C	K_{dif}	R_i		
0,0318	$6,9590 \times 10^{-4}$	0,8164		

Através da comparação dos coeficientes de correlação (R^2) de cada modelo, e da proximidade entre os valores de q_e experimental (q_e exp) e calculados (q_e calc) observa-se melhor adequação ao modelo de pseudo- segunda ordem (Tabela 1). A Figura 3 corrobora com o resultado observado na tabela, visto que o valor de R^2 é de 0,9998, indicando baixa dispersão dos pontos do gráfico. Uma adsorção de pseudo-segunda ordem indica que o processo é dependente tanto da quantidade de hormônio, quanto dos sítios ativos presentes na *Typha HCl*.

**Figura 3** Gráfico do modelo de pseudo-segunda ordem para remoção do EE2.

Em relação aos resultados referentes ao estudo de difusão intrapartícula é possível perceber (Tabela 1) que tal mecanismo não é determinante para o

estudo da velocidade de adsorção e para o processo de transferência de massa, uma vez que o valor do parâmetro C difere-se de zero. Tal fato é comprovado pela Figura 4 que demonstra que o gráfico qt vs $t^{1/2}$ não passa pela origem em relação ao sistema em estudo (WEBER et al., 1963). Sendo assim, conclui-se que além da difusão intrapartícula, a adsorção deve ocorrer por interações intermoleculares entre os grupos funcionais presentes na superfície do material e o adsorvato.

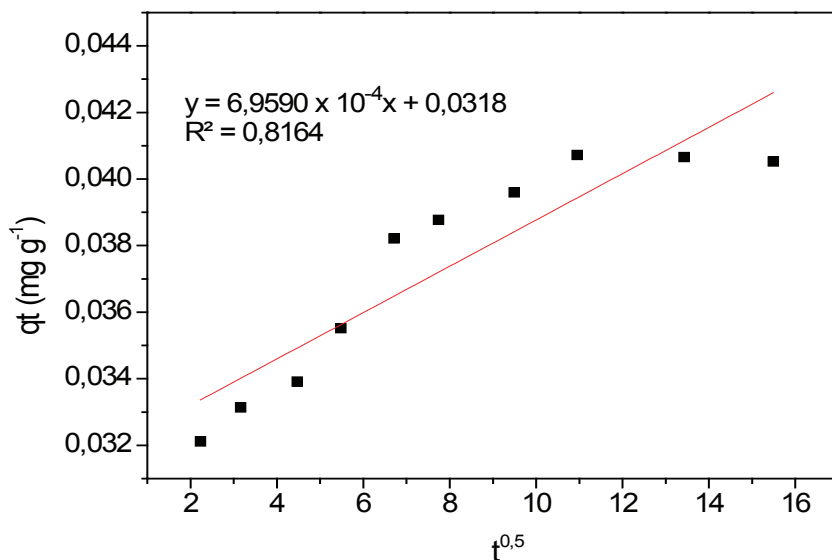


Figura 4 Modelo de difusão intrapartícula para o EE2 com o adsorvente Typha HCl.

6 Estudo de equilíbrio: isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção permitem observar a quantidade máxima de adsorvato (mg) que é adsorvida em determinada massa de adsorvente (g) em certas condições, tais como temperatura, tamanho de partícula, concentração do analito, entre outros, assim como, através de parâmetros obtidos permite observar o equilíbrio do processo.

As figuras mostram as isotermas linearizadas para os modelos de Langmuir e Freundlich, construídas através dos valores obtidos experimentalmente.

Considerando-se a figura 5 e os parâmetros apresentados na Tabela 2, o modelo que melhor se adequa ao sistema Typha HCl- EE2, é o de Freundlich ($R^2 = 0,9922$), o qual considera que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas, não estando limitado à formação de uma monocamada (RODRIGUES e SILVA, 2009).

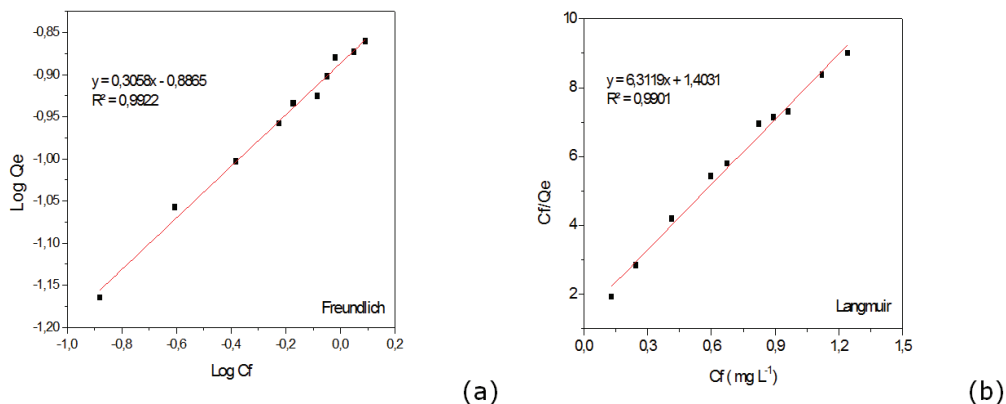


Figura 5 Isotermas linearizadas para os modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) em relação ao composto EE2.

Os valores de K_F e de n apresentados na Tabela 2, são de 0,1299 e 3,2938, respectivamente. O valor de K_F relaciona-se a capacidade de adsorção e o de n indica a intensidade da adsorção, ou seja, se a mesma é favorável ou não, assim como indica a distribuição dos sítios de adsorção quanto a sua energia. Ao analisar os dois fatores é possível verificar que o processo de adsorção ocorre em múltiplas camadas, assim como que a intensidade de adsorção é favorável para o adsorvente em estudo.

Tabela 2 Constantes de adsorção do EE2 utilizando Taboa HCl como adsorvente.

Langmuir				Freundlich			
Q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	b ($L\ mg^{-1}$)	R_L	R^2	n	$1/n$	K_F	R^2
0,1585	4,4863	0,2003	0,9901	3,2938	0,3036	0,1299	0,9922

Além disso, o valor de $1/n$ indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente, que quanto mais próxima de zero, mais heterogênea será, fato observado no material em estudo (TAVARES *et al.*, 2003). Superfícies heterogêneas são características do modelo de Freundlich, que considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas e através de multicamadas.

7 Conclusões ou considerações finais

A remoção dos contaminantes emergentes é essencial para evitar danos permanentes ao meio ambiente. Neste sentido, através deste trabalho foi possível observar o potencial de aplicação da *Typha* tratada em meio ácido enquanto material adsorvente natural, uma vez que alcançou-se remoção de 80% em

relação ao EE2. O material em estudo apresenta-se como uma alternativa economicamente viável se comparado a adsorventes comerciais, demonstrando que é possível descontaminar o meio ambiente utilizando-se os próprios recursos presentes nele.

Referências

- ALMEIDA, R. A.; OLIVEIRA, L. F. C.; KLIEMANN, H. J. Deformação em inflorescência de taboa (*Typha angustifolia* L.) submetida a esgoto sanitário. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 37, n. 2, p. 125-129, 2007.
- ANDRESEN, J. A.; GRUNDMANN, A.; BESTER, K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. **Science Total Environmental**, v. 332, p. 155-166, 2004.
- ANDRESEN, J.; BESTER, K. Elimination of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in drinking water purification. **Water Research**, v. 40, p. 621-629, 2006.
- BALMER, M. E.; BUSER, H. R.; MÜLLER, M. D.; POIGER, T. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 953-962, 2005.
- CORREIA, J. IAREN, Referência Europeia na Análise de Poluentes Emergentes. **U. Porto Alumni**. 2008.
- DEMIREZEN, D.; AKSOY, A. Accumulation of heavy metals in *Typha angustifolia* (L.) and *Potamogeton pectinatus* (L.) living in Sultan Marsh (Kayseri, Turkey). **Chemosphere**, v. 56, p. 685-696, 2004.
- FERNANDÉZ, C.; GONZÁLEZ-DONCEL, M.; PRO, J.; CARBONELL, G.; TARAZONA, J.V. Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (madrid, spain) and a potential risk characterization. **Science Total Environmental**, v.408, p. 543-551, 2010.
- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Química Nova**. v.34, n.1, p.45-50, 2009.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. **Quimica Nova**, vol. 30, n. 3, 695-706, 2007.

GIOKAS, D. L.; SALVADOR, A.; CHISVERT, A. UV filters: from sunscreens to human body and the environment. **Trends Analytical Chemistry**, v. 26, p. 360-374, 2007.

GROS, M.; PETROVIC', M.; GINEBREDA, A.; BARCELÓ, D. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. **Environment International**. v. 36, p. 15-26, 2010.

HO, Y. S., WASE, D. A. J., FORSTER, C. F., 1996. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, 17, 71-77.

KASSAB, N. M. **Determinação de hormônios esteroides em contraceptivos orais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**. São Paulo, 2001. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdades de Ciências Farmacêuticas- Universidade de São Paulo, 2001.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 804-817, 2010.

LAGERGREN, S., 1898. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**. 24, 1-39.

LOOS, R.; GAWLIK, B. M.; LOCORO, G.; RIMAVICIUTE, E., CONTINI, S.; BIODOGGIO, G. EU wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 561-568, 2009.

MEYER, J.; BESTER, K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 6, p. 599-605, 2004.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and byproducts, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, p. 803-814, 2009.

- NAPOLEÃO, D. C. **Avaliação e tratamento de contaminantes emergentes ácido acetilsalicílico, diclofenaco e paracetamol em soluções aquosas utilizando processos oxidativos avançados.** 2011. Dissertação (Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
- OLIVEIRA, C. S.; PETACCI, F. Cinética de decomposição da macrófita *Typha angustifolia* L. In: CONGRESSO DE PESQUISA, ENSINO E EXTENSÃO, VI., 2009, Goiânia. **Anais do VI Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão.** Goiás: CONPEEX, 2009. p. 2976-2988.
- PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. (Eds.), 2007. Analysis, Fate and Removal of Pharmaceuticals in the Water Cycle. Elsevier, Amsterdam. Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry series (D. Barcelo, Ed.), v. 50, Elsevier Science, p. 564, 2007.
- POIGER, T.; BUSER, H. R.; BALMER, M. E., BERQVIST, P. A.; MÜLLER, M. D. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. **Chemosphere**, v. 55, p. 951-963, 2004.
- QUINTANA, J. B.; RODIL, R.; REEMTSMA, T.; GARCÍA- LÓPEZ, M.; RODRÍGUEZ, I. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air. Part II: analytical methodology. **Trends Analytical Chemistry**, v. 27, p. 904-915, 2008.
- REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, p. 283-288, 2007.
- RODRIGUEZ- MOZAZ, S.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Picogram per liter level determination of estrogens in natural waters and waterworks by a fully automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry method. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 23, p. 6998- 7006, 2004.
- RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; *Quim. Nova* 2009,32,1206.
- TAVARES, C. R. G.; VEIT, M, T.; COSSICH, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre Biomassa fúngica morta. **Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA**, Rio de Janeiro – RJ, p. 24-31, 2003.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminium-loaded shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous materials**, v. 92, n.3, p. 275-287, 2002.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, Division ASCE. 89, 31-60.

YU, C. P.; CHU, K. H. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products along the West Prong Little Pigeon River in east Tennessee, USA. **Chemosphere**, v.75, p. 1281-1286, 2009.

Parte II
Ciência da Computação

Revisão de escopo para viabilizar a criação de uma arquitetura para um sistema remoto de monitoramento de pacientes a uma rede de dados

Luiz Paulo de O. Sousa¹
Dalton Matsuo Tavares²

Stella Jacyszyn Bachega³
José Martins Júnior⁴

Resumo: Um dos grandes obstáculos enfrentados pelo Brasil na área da saúde é a alta taxa de ocupação nos hospitais da rede pública. O resultado deste cenário é que muitos pacientes não conseguem vagas nos leitos hospitalares e/ou não recebem o tratamento adequado. Uma solução seria diminuir a necessidade dos pacientes utilizarem os leitos já existentes. Uma forma de fazer isto é através do monitoramento remoto de pacientes, técnica que permite que os pacientes sejam monitorados em casa. A aplicação desta solução é mais acessível e mais rápida do que a construção de novos leitos, além de ser mais agradável para o paciente, que na maioria dos casos, pode ficar em casa com seus familiares.

Palavras-chave: Monitoramento remoto de pacientes. Arquitetura. Revisão de escopo.

-
- 1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial IMtec – Instituto de Matemática e Tecnologia. Contato: lpsousa14@gmail.com. Bolsista PIVIC.
 - 2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial IBiotec – Instituto de Biotecnologia. Contato: dalton_tavares@ufg.br
 - 3 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial FENG – Faculdade de Engenharia. Contato: stella@ufg.br
 - 4 Escola de Engenharia de Piracicaba (EEP). Contato: jmartins@eep.br

1 Introdução

O presente trabalho, idealizado pelo Grupo de Desenvolvimento de Produtos Mecatrônicos do IBiotec/UFG/RC, se insere no contexto do projeto de pesquisa “Arquitetura para Monitoramento de Sinais Vitais em Longa Distância em Saúde”, o qual conta com aporte financeiro misto proveniente das instituições DECIT/SCTIE/MS/CNPq/FAPEG. O objetivo deste projeto é desenvolver um sistema que proporcione o monitoramento remoto de pacientes, primariamente atendidos no Sistema Único de Saúde (SUS).⁵

No contexto desse artigo, o objetivo geral é estabelecer quais são as arquiteturas conhecidas que permitam interligar um sistema de monitoramento de pacientes a uma rede de dados que fornecerá acesso a uma aplicação de monitoramento de pacientes. Para alcançar tal objetivo, pretende-se:

- Encontrar subsídios para fundamentar a hipótese de pesquisa: “é possível e/ou viável criar uma arquitetura que permita interligar sensores de monitoramento corporal, os quais são responsáveis por capturar os dados pertinentes a saúde dos pacientes, em uma rede de dados que fornecerá acesso remoto a uma aplicação de monitoramento de pacientes”;
- Estudar arquiteturas de monitoramento de pacientes, efetuando as devidas comparações;
- Selecionar as características mais promissoras, dentre as arquiteturas estudadas, de modo a propiciar a criação de uma arquitetura de monitoramento de pacientes que tenha maior possibilidade de ser implementada no âmbito do SUS.

Este artigo está organizado em 3 seções. A Introdução trouxe uma visão geral do trabalho e do contexto pretendido. A seção 1 aborda aspectos relativos ao desenvolvimento da revisão de escopo, cujo objetivo é fundamentar a arquitetura do sistema proposto. Para tanto, serão enfatizados os aspectos metodológicos aplicados e as arquiteturas e tecnologias pesquisadas. A seção 2 faz a discussão da arquitetura proposta com base na revisão de escopo realizada. A última seção apresenta a conclusão e propostas de trabalhos futuros.

2 Desenvolvimento

Esta seção apresenta o delineamento da pesquisa proposta para o estabelecimento da arquitetura de comunicação de dados. Para tanto, será realizada uma breve introdução a sistemas de monitoramento de pacientes, categorizando estes sistemas. A metodologia de pesquisa será apresentada em detalhes, tendo em vista que o principal resultado deste artigo decorre diretamente da revisão de escopo

5 Parecer consubstanciado do CEP nº 879.910 aprovado em 16/11/2014.

realizada. As demais seções foram organizadas de modo a apresentar o resultado da revisão de escopo, com relação as arquiteturas de monitoramento de pacientes pesquisadas e que proporcionem as bases para o sistema proposto.

2.1 Sistemas de monitoramento remoto de pacientes

O monitoramento remoto de pacientes pode proporcionar o cuidado de pacientes acometidos por doenças crônicas e idosos que necessitam de monitoramento médico, porém que desejam permanecer no seu ambiente habitual. Também há benefícios no uso em ambiente hospitalar, onde a população precisa de cuidados médicos especializados. Nesse contexto, o monitoramento remoto é baseado na monitorização dos sinais vitais e na utilização de tecnologias para a transmissão desses dados. É possível identificar basicamente três tipos de técnicas de monitoramento remoto (Bratan; Clarke, 2006):

- **O monitoramento regular**, onde o objetivo é detectar alguma alteração significativa nos parâmetros, os quais podem ser indicadores de uma deterioração precoce, por exemplo, de pacientes durante a gravidez;
- **A monitorização de ajuda**, com o propósito de monitorar pacientes que podem sofrer uma deterioração rápida, assim exigindo uma intervenção imediata dos médicos, por exemplo, em casos com exacerbação aguda de pacientes com doenças crônicas;
- **O monitoramento no ambulatório**, com a finalidade de identificar uma mudança crítica e/ou súbita nos sinais vitais de um paciente aparentemente saudável, por exemplo, no caso de alteração prolongada do segmento ST, o qual representa a repolarização ventricular (Cai; Xiaoying, 2010) e pode indicar o início de um infarto do miocárdio iminente (essa é uma das alterações mais comuns encontradas no eletrocardiograma ou ECG).

O intuito de cada técnica é a triagem dos casos para que os recursos possam ser alocados de acordo com suas necessidades e para que os pacientes recebam o tratamento conveniente dadas as suas condições. O Quadro 1 traz as características das técnicas de monitoramento remoto de pacientes.

Quadro 1 Áreas de aplicação do monitoramento remoto de pacientes.

	Monitoramento regular	Monitoramento de ajuda	Monitoramento no ambulatório
Propósito	Prevenção, em longo prazo	Hospital em casa, em curto prazo	Prevenção, em curto prazo
Parâmetros (exemplos)	Pressão arterial (<i>blood pressure</i> ou BP), peso, glicose, respiração	ECG, Saturation of Peripheral Oxygen (SpO2), temperatura, BP	ECG

Continua

Quadro 1 Áreas de aplicação do monitoramento remoto de pacientes. (Continuação)

	Monitoramento regular	Monitoramento de ajuda	Monitoramento no ambulatório
Doenças (exemplos)	Insuficiência cardíaca crônica, diabetes, asma	Exacerbações de doenças crônicas, infecções, pós-operatório	Isquemia, angina instável, portadores de marcapasso
Medições	Periódico	Contínuo	Contínuo
Localização Telemonitor	Fixo	De cabeceira	Móvel
Análise de dados	Frequentemente	Local	Local
Transmissão de dados	A pedido	Automatizado	A pedido
Energia	Energia elétrica	Energia elétrica	Bateria

Fonte: (BRATAN; CLARKE, 2006).

O monitoramento remoto de pacientes possui algumas vantagens como a redução significativa do custo dos serviços de saúde, quando comparado ao sistema de monitoramento presencial e, em alguns casos, a tranquilidade de poder andar livremente por não haver a necessidade do paciente estar ligado a grandes aparelhos, como no monitoramento presencial (Cai; Xiaoying, 2010). Com isso, é possível diminuir a necessidade de internação hospitalar e a frequência de visitas aos consultórios médicos. Um sistema de monitoramento proporciona o acompanhamento do estado dos pacientes em tempo real e de maneira remota, observando a evolução de seu quadro clínico no dia a dia, permitindo a readequação do tratamento, se necessário (Silva, 2012).

2.2 Metodologia

Essa pesquisa caracteriza-se como hipotético-dedutiva. Através do método hipotético-dedutivo, Popper concluiu que uma teoria é válida até o momento que é refutada. Para isso, as teorias são testadas para encontrar as soluções mais justas e plausíveis com a realidade (Prodanov; Freitas, 2013). A hipótese de pesquisa considera se “é possível e/ou viável interligar sensores de monitoramento corporal em uma rede de dados que fornecerá acesso a uma aplicação remota de monitoramento de pacientes”.

De modo a identificar as tecnologias existentes, foi realizada uma pesquisa por meio de uma revisão de escopo. A revisão de escopo se inicia com a elabora-

ção de questões de pesquisa com um escopo claramente articulado. Isso inclui a definição do conceito, a população-alvo e os resultados de interesse para estabelecer uma estratégia de busca eficiente (Levac; Colquhoun; O'Brien, 2010). Neste projeto, as questões de pesquisa articuladas foram:

- Existem trabalhos científicos que utilizam o conceito de monitoramento de pacientes?
- Quais são as principais características entre as arquiteturas de sistemas de monitoramento de pacientes pesquisadas?

Após identificar as questões de pesquisa é feito um levantamento de referências bibliográficas buscando responder as questões de pesquisa, de modo a validar ou refutar o objetivo do estudo (Levac; Colquhoun; O'Brien, 2010). Para isso, foi realizada uma busca de evidências de pesquisa através de diferentes fontes, como o Portal Capes, IEEE Xplore, ACM Digital Library e Google Scholar. Inicialmente foram levantados 88 artigos. Para ajudar a selecionar os estudos que não colaborariam com a questão central de pesquisa, foram utilizados critérios de exclusão como o ano de publicação do documento e a avaliação das informações contidas no resumo com relação ao alinhamento com as questões de pesquisa. O período definido para a data de publicação dos artigos foi de 2005 a 2016. Esses critérios foram aplicados a todos os estudos levantados. Após a aplicação dos critérios, 46 artigos foram selecionados.

A próxima etapa é a extração de dados, a qual determina os elementos essenciais de informação obtidos através dos relatórios de pesquisa primária. Um método considerado eficaz é o analítico descritivo. Este método envolve a criação de um quadro analítico comum a todos os relatórios primários e a coleta de informações gerais sobre cada estudo (ARKSEY; O'MALLEY, 2005). Este quadro possui dados como o nome do artigo, o ano de sua publicação, a quantidade de vezes que o artigo foi citado, o qualis da CAPES, o resumo, o evento onde foi publicado, a avaliação dos pesquisadores relatando se o artigo foi incluído ou excluído e sua justificativa.

As informações extraídas sobre os estudos devem ser tabuladas de forma consistente com a questão de pesquisa. Logo após a extração dos dados, o próximo passo é a síntese, buscando integrar os resultados qualitativos e quantitativos, averiguando-se como os resultados qualitativos podem ajudar a explicar os dados quantitativos. A fase final de uma revisão de escopo envolve escrever os resultados da avaliação e a divulgação dos resultados para os potenciais interessados (ARKSEY; O'MALLEY, 2005). De acordo com a metodologia utilizada, a seção 1.3 utiliza os dados extraídos dos artigos para responder de forma coesa as questões de pesquisa.

2.3 Arquiteturas de monitoramento de pacientes

Uma arquitetura eficaz para o monitoramento de pacientes deve considerar quesitos como (Varshney; Sneha, 2006):

- A realização do monitoramento e a transmissão dos sinais vitais;
- A confiabilidade da entrega desses sinais;
- O tempo de entrega dos dados coletados;
- A economia de energia, onde o desafio é conservar a energia do dispositivo;
- A escalabilidade, onde a rede de monitoramento de paciente deve ser bem dimensionada considerando a quantidade de pacientes e de equipamentos;
- A confidencialidade e a privacidade, pois a transmissão dos sinais vitais adquiridos devem ser guardados em sigilo.

As subseções seguintes apresentam as arquiteturas investigadas durante a execução do presente trabalho.

2.3.1 *Patient health management system*

A Figura 1 mostra a arquitetura do “Patient HealthManagement System” que é constituída por três camadas. A primeira camada é composta por diversos tipos de sensores, os quais obtêm os sinais fisiológicos em tempo real. Aos dados recolhidos pelos sensores é adicionado um ID único, com a finalidade de identificar o relatório correspondente a cada paciente. Após isso, os dados são transmitidos para um dispositivo de processamento, sendo então enviados para a próxima camada através do *gateway* 1 (Mukherjee; Dolui; Datta, 2014).

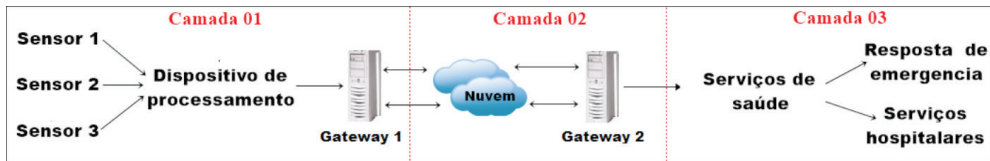


Figura 1 Arquitetura do “Patient HealthManagement System”.

Fonte: Adaptado de (MUKHERJEE; DOLUI; DATTA, 2014).

A comunicação feita entre os sensores e os *gateways* é executada através de sistemas de comunicação de curto alcance, incluindo rede local (LAN), ZigBee ou Bluetooth. A segunda camada é formada por diversas interfaces de aplicações. O armazenamento em nuvem mantém o histórico médico do paciente e os registros atuais dos parâmetros monitorados. Os dados armazenados exercem um papel importante no sistema de resposta a emergências e no monitoramento, podendo correlacionar os dados obtidos pelos sensores com os previamente armazenados ou com os valores paramétricos. Dessa forma, os dados são transmitidos para a terceira camada, através do *gateway* 2. A terceira camada do sistema oferece serviços de aconselhamento para o paciente. O sistema de resposta de emergência tem a função de informar os profissionais da saúde, de acordo com o nível da

emergência. Assim, a equipe de resposta pode tomar a ação necessária (Mukherjee; Dolui; Datta, 2014).

Essa arquitetura proposta, de acordo com o Quadro 1, pode ser classificada como monitoramento no ambulatório devido à possibilidade de coletar os sinais fisiológicos em tempo real (propiciando medições contínuas) e a função de informar os sinais do paciente para que os profissionais de saúde possam tomar as ações de acordo com os dados fornecidos.

2.3.2 *Remote patient monitoring service using heterogeneous networks*

A arquitetura apresentada na Figura 2 possui acesso a uma rede sem fio heterogênea e cada paciente está equipado com sensores e com um transceptor sem fio heterogêneo, onde esse transceptor é um dispositivo de comunicação sem fio que combina a funcionalidade de um transmissor e de um receptor. Em uma rede sem fio heterogênea, os usuários podem acessar diversas redes sem fio de acordo com seu desempenho e custo. A rede sem fio heterogênea pode ser usada no monitoramento remoto de paciente com a funcionalidade “sempre conectado”, o que permitirá que a equipe de saúde seja informada caso alguma anomalia ocorra ao paciente. Com o acesso a uma rede heterogênea, o paciente pode utilizar diferentes tipos de tecnologias sem fio para transferir os dados monitorados, como por exemplo *Wireless Local Area Network* (WLAN) com base *Worldwide Interoperability for Microwave Access* (WiMAX) e tecnologias WLAN baseados em Wi-Fi (Niyato; Hossain; Camorlinga, 2009).

Os *buffers* dos dispositivos de monitoramento transmitem os dados coletados ao centro de saúde através da *Radio Access Network* (RAN). Este é um serviço de valor agregado fornecido por um provedor de serviços de saúde *online*, ou seja, um hospital ou um centro de saúde. Este provedor deve pagar ao fornecedor de serviços de rede sem fio (i. e., o operador de rede) para reservar uma determinada quantidade de conexões aos pacientes. Os dados são então empacotados e armazenados em uma fila definida como dados “normais” para a espera da transmissão, porém, se alguma anomalia é detectada, uma mensagem especial com informações do evento (como a localização e a condição do paciente) é gerada e armazenada em uma fila determinada como dados “críticos”. Neste caso, a prioridade de transmissão é a dos dados “críticos”, para que o paciente possa ser tratado prontamente (Niyato; Hossain; Camorlinga, 2009).

A arquitetura apresentada é classificada, segundo o Quadro 1, como monitoramento de ajuda, em virtude da capacidade de transmitir os dados de forma automática e por usar uma rede sem fio heterogênea, a qual permite que o paciente seja monitorado continuamente.

2.3.3 A *lightweight durable and portable ecg monitoring system*

A Figura 3 expõe a arquitetura “A *Lightweight Durable and Portable ECG Monitoring System*”, que consiste basicamente em duas partes: a primeira é responsável pelo dispositivo de monitorização do sinal de ECG e a segunda pelo programa de aplicação desses dados. O dispositivo de monitoramento de sinal ECG é constituído por uma CPU, um módulo de rádio e uma célula de bateria. O equipamento possui um circuito integrado, e os eletrodos positivos e negativos estão presos e separados do interruptor de alimentação (Chen et al., 2013).

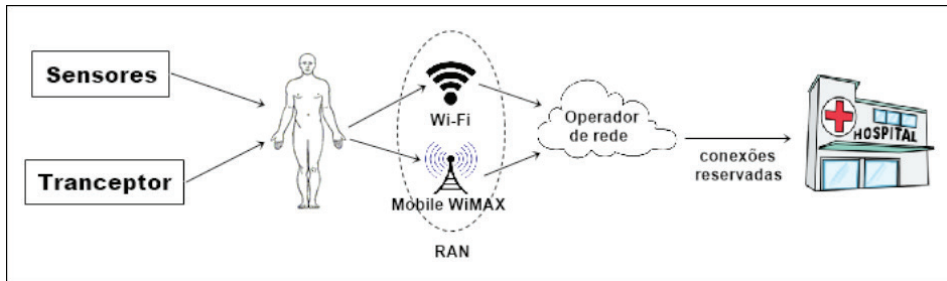


Figura 2 Arquitetura do “Remote Patient Monitoring Service using Heterogeneous Networks”.

Fonte: Adaptado de (NIYATO; HOSSAIN; CAMORLINGA, 2009).

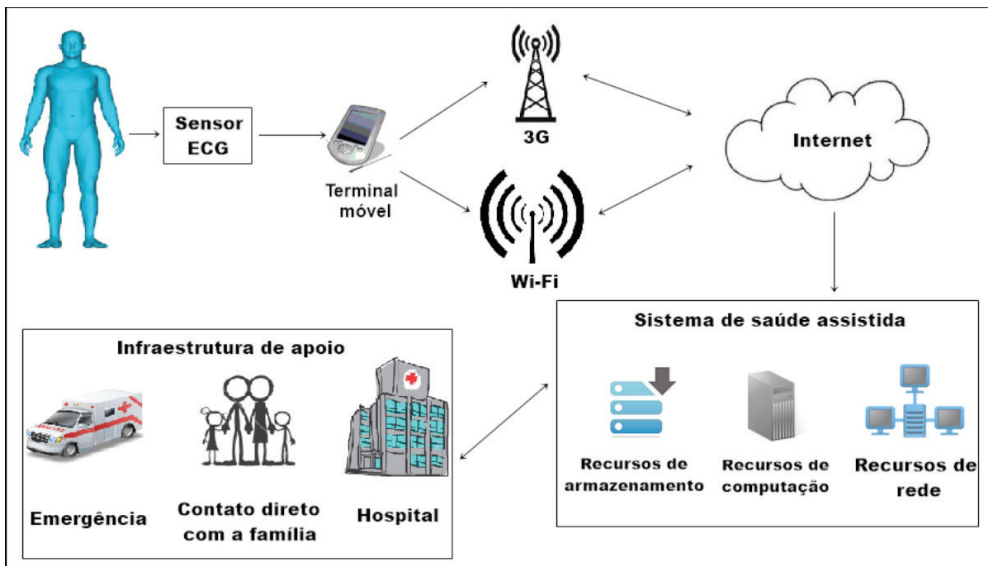


Figura 3 Arquitetura “A Lightweight Durable and Portable ECG Monitoring System”.

Fonte: Adaptado de (CHEN et al., 2013).

O dispositivo de monitorização inclui a coleta de sinal ECG, amplificação, filtragem e digitalização. Os eletrodos começam a receber o sinal de pulso do corpo humano passa por uma conversão A/D depois da pré-amplificação, filtragem e amplificação, e em seguida, o armazenamento. A CPU executa um comando para transmitir os dados através do módulo de rádio. Este sistema utiliza redes sem fio para a realização da comunicação dos dados, através de tecnologias como Bluetooth, Wi-Fi ou 3G. Estes dados são transmitidos para o terminal móvel. Este terminal móvel deve optar pela transmissão desses dados para um hospital ou para um sistema de saúde assistida em nuvem para serem analisados. Caso o sistema em nuvem seja utilizado, os dados pertinentes a saúde do usuário são armazenados e analisados no sistema de saúde assistida, o qual fornecerá os serviços de saúde adequados (Chen et al., 2013).

Essa arquitetura é composta por um sistema de monitoramento de sinais cardíacos, implementado através do sensor de ECG. Esses sinais podem ser transmitidos para hospitais ou para um sistema de saúde assistida. Por ser um sistema portátil, esta arquitetura pode ser classificada, segundo o Quadro 1, como monitoramento de ajuda.

2.3.4 *Angelcare mobile system*

O sistema de monitoramento “AngelCare”, representado pela Figura 4, foi desenvolvido para dispositivos móveis e é responsável pelo monitoramento de pacientes e pela transmissão dos dados coletados a um servidor web. O servidor web armazena as informações do paciente para o acesso online e envia alertas sobre o estado do paciente, sempre que necessário. Esta arquitetura descreve dois cenários: um com o paciente em casa e o outro com o paciente no hospital. Caso o paciente esteja no hospital, a comunicação entre os dispositivos ocorre através de uma LAN cabeada ou sem fio. Se o paciente está fora do hospital, o controle é feito usando Bluetooth e *General Packet Radio Service* (GPRS) (Ribeiro et al., 2010).

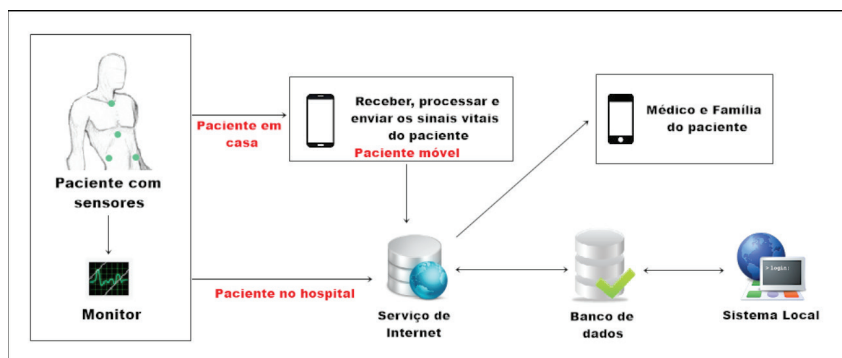


Figura 4 Arquitetura do sistema de monitoramento “AngelCare”.

Fonte: adaptado de (RIBEIRO et al., 2010)

O dispositivo médico conectado ao paciente se comunica com o celular via Bluetooth e envia os sinais vitais para o mesmo. Estes dados são comparados com valores previamente cadastrados no sistema. Caso alguma anomalia seja detectada, os dados são enviados imediatamente para o serviço de Internet (supervisor) através de GPRS, caso contrário, os dados são enviados periodicamente para o servidor. Ao receber os sinais vitais do paciente o serviço de Internet envia alertas, contendo esses dados, para a família e o médico do paciente via *Short Message Service* (SMS). Todas as informações são armazenadas no banco de dados e podem ser acessadas através de um módulo online fornecido pelo sistema local (Ribeiro et al., 2010).

Segundo o Quadro 1, o sistema de monitoramento “AngelCare” pode ser classificado como monitoramento regular, caso a implantação seja feita em um hospital. Caso contrário (i.e. paciente esteja fora do hospital), esse sistema se encaixa na categoria de monitoramento de ajuda devido a possibilidade de transmitir os dados de forma automática.

2.3.5 *Wireless patient monitoring system*

A Figura 5 exhibe um sistema de monitoramento onde nós sensores estão ligados ao paciente, coletando seus sinais vitais. Esses dados são integrados por um dispositivo que os envia para a realização de sua identificação. Essa transmissão baseia-se em comunicação de curto alcance que pode ser implementada usando Bluetooth (Leister et al., 2008).

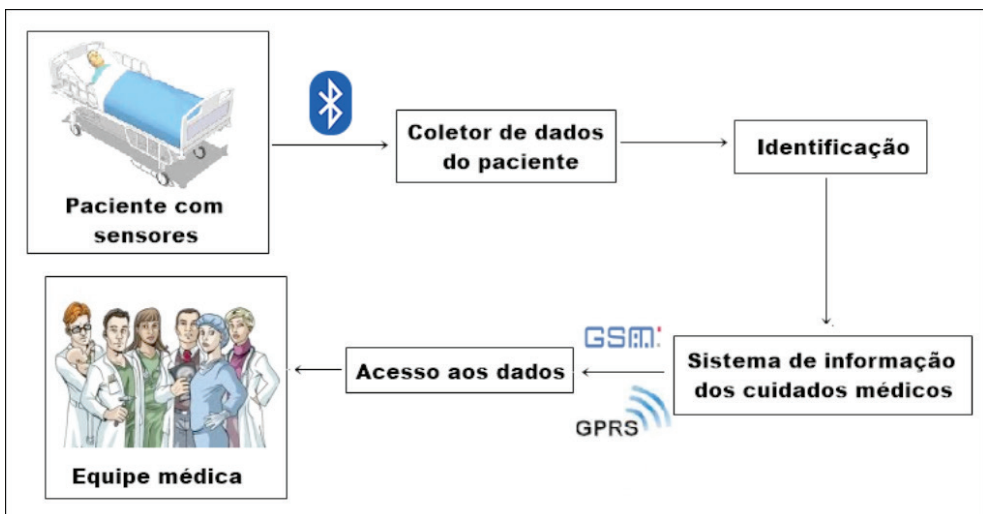


Figura 5 Modelo do “Wireless Patient Monitoring System”.

Fonte: Adaptado de (LEISTER et al., 2008).

A camada de identificação determina a quem pertence os dados recolhidos e envia essa identidade ao sistema de informação dos cuidados médicos. O sistema de informação dos cuidados médicos é responsável pelo processamento, armazenamento e transmissão dos dados para a próxima camada. Tecnologias como GSM e GPRS podem ser implementadas para essa transmissão. A camada de acesso aos dados apresenta os sinais fisiológicos para a equipe médica (Leister et al., 2008).

Segundo o Quadro 1, esse modelo de monitoramento de pacientes é classificado como monitoramento no ambulatório. Nota-se que para transmitir os dados coletados pelos sensores essa arquitetura utiliza tecnologias como Bluetooth, GSM e GPRS, as quais proporcionam mais mobilidade aos pacientes.

3 Discussão e resultados

Como pôde ser observado na seção 1, as arquiteturas de monitoramento de pacientes coletam os dados por meio de sensores, para que esses dados possam ser processados de acordo com a aplicação desejada. Percebe-se que as principais diferenças entre cada uma das arquiteturas de monitoramento de pacientes discutidas estão relacionadas com as tecnologias utilizadas (sensores, microcontroladores etc), em como os dados coletados serão transmitidos e a implementação da aplicação proposta por cada autor.

Analisando as arquiteturas de monitoramento de pacientes pesquisadas, nota-se que existem alguns pontos semelhantes entre elas, como por exemplo, os sensores mais utilizados por essas arquiteturas (ECG, BP e SpO2). Outra semelhança é que grande parte dessas arquiteturas possuem um “nó agregador”, o qual tem a função de recolher os dados coletados pelos sensores e transmiti-los para a próxima camada da arquitetura implementada. Este nó também pode ser chamado de terminal móvel, servidor pessoal ou terminal de dados, dependendo do autor, mas geralmente executam a mesma função. Para realizar tal função, cada arquitetura possui um dispositivo diferente, onde os mais usados são PDA, *smartphone*, ou microcontrolador.

Observando as arquiteturas apresentadas, verifica-se que a transmissão dos dados coletados geralmente é feita através de tecnologias como Bluetooth, GSM, GPRS, 3G ou Wi-Fi. O processamento desses dados é realizado de acordo com a arquitetura usada, onde as opções mais utilizadas são o armazenamento dos dados para futuras consultas, ou apenas a transmissão desses dados, os quais serão analisados pelos profissionais de saúde. Há casos em que essas duas opções são usadas. O armazenamento desses sinais pode ser realizado através de um banco de dados, mas o mais comum é o uso do armazenamento em nuvem. Após o processamento e armazenamento dos dados, estes são transmitidos para o hospital,

onde serão analisados por especialistas. Em algumas arquiteturas há a disponibilidade de aplicações para que os usuários (pacientes, familiares ou médicos) possam consultar esses dados periodicamente, através de um *smartphone* ou de um computador pessoal.

Em relação a transmissão dos dados, algumas arquiteturas classificam os sinais vitais com a finalidade de estabelecer uma prioridade de transmissão. Basicamente essa classificação é feita de acordo com os dados preestabelecidos pelos profissionais de saúde, onde esses dados são comparados com os dados coletados. Assim, caso haja alguma mudança relevante nos sinais vitais do paciente, esses dados são transmitidos prontamente para que o profissional de saúde tome as ações necessárias.

A arquitetura proposta (Figura 6) é composta por sensores responsáveis pelo monitoramento de sinais vitais. Após a realização da coleta dos dados, cada sensor os transmite para um nó agregador, onde ocorrerá o processamento dos dados. Os dados processados são transmitidos para um banco de dados em nuvem. Após o armazenamento desses dados, eles podem ser enviados para a aplicação desejada, a qual pode estar hospedada no hospital, onde o profissional de saúde pode fazer uma análise para que o paciente receba o tratamento adequado. Além do hospital, os dados também podem ser transmitidos para uma aplicação online, onde o paciente e seus familiares possam consulta-los. Sugere-se que a plataforma escolhida para a implementação seja preferencialmente de configuração aberta com relação ao hardware e ao software, de modo a facilitar qualquer modificação necessária para os experimentos e testes.

4 Considerações finais

O objetivo primário do presente trabalho foi determinar quais são as arquiteturas conhecidas que permitem interligar um sistema de monitoramento de pacientes a uma rede de dados, com o intuito de fornecer acesso a uma aplicação de monitoramento de pacientes. Nesse contexto, o princípio fundamental foi determinar as principais características de tais arquiteturas de modo a propiciar a identificação de elementos que pudessem corroborar a hipótese de pesquisa.

Com base no que foi exposto nas seções 1.3 e na seção 2, fica comprovado que existem subsídios que fundamentam a hipótese de pesquisa, sendo que foi possível estabelecer uma proposta de arquitetura para o contexto proposto. Esta arquitetura permite a interligação de sensores de monitoramento corporal, a captura de dados pertinentes a saúde dos pacientes e o seu envio em uma rede de dados, de modo a disponibilizá-los remotamente, via uma aplicação, para médicos e/ou pacientes. Com isso torna-se possível o acompanhamento remoto do quadro clínico do paciente e diagnósticos a distância.

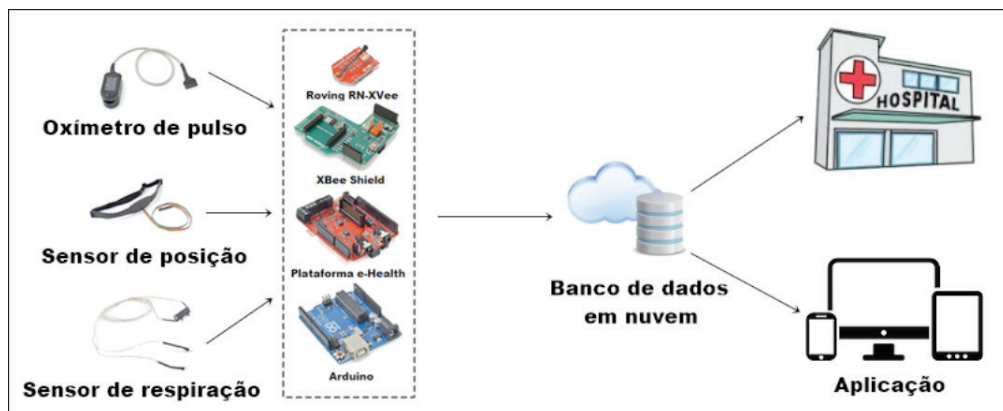


Figura 6 Arquitetura proposta para o sistema de monitoramento de pacientes.

Fonte: O próprio autor.

Observa-se que a arquitetura proposta é de cunho conceitual e deve ser colocada a prova e validada. Com isso, propõe-se como trabalho futuro a identificação de tecnologias e a especificação de um primeiro estudo de caso que possa demonstrar a arquitetura alcançada durante a especificação deste artigo. A sugestão referente a configuração aberta com relação ao hardware e ao software tem como princípio fundamental a disponibilização do sistema, de modo mais acessível, no contexto do SUS. Com isso tenta-se solucionar uma questão importante referente ao fornecimento de melhores serviços de saúde, dado o aumento do número de usuários e a existência de recursos financeiros e humanos limitados.

Agradecimentos

Os autores do artigo gostariam de agradecer o apoio oferecido pelas agências DECIT/SCTIE/MS/CNPq/FAPEG na forma de recurso financeiro para a aquisição de equipamento, garantido pelos editais 006/2012 e 12/2013.

Referências

- ARKSEY, H.; O'MALLEY, L. Scoping studies: towards a methodological framework, *International journal of social research methodology*, vol. 8, n. 1, 19-32. 2005.
- Bratan, T.; Clarke, M. Towards the design of a systems architecture for remote patient monitoring. In.: *Proceedings of the 27th Annual International Engineering in Medicine and Biology Society*, p. 106-109, Shanghai, China. 2006.

- Cai, K.; Xiaoying, L. Development of remote monitoring cardiac patients system based on GPRS, In.: **Proceedings of the International Conference on Biomedical Engineering and Computer Science**, p. 1-4, Wuhan, China. 2010.
- Chen, M. et al. Enabling comfortable sports therapy for patient: a novel lightweight durable and portable ECG monitoring system. In.: **Proceedings of the 15th International Conference on e-Health Networking, Applications & Services**, p. 271-273, Lisbon, Portugal. 2013.
- Leister, W. et al. Threat assessment of wireless patient monitoring systems. In.: **Proceedings of the 3rd International Conference on Information and Communication Technologies: From Theory to Applications**, pp. 1-6, Damascus, Syria. 2008.
- Levac, D.; Colquhoun H.; O'Brien, K.K. **Scoping studies**: advancing the methodology. *Implementation Science*. 2010. 9 p. Disponível em: <<http://www.implementationscience.com/content/5/1/69>>
- Mukherjee, S.; Dolui, K.; Datta, S. K. Patient health management system using e-health monitoring architecture. In.: **Proceedings of the IEEE International Advance Computing Conference**. p. 400-405, Gurgaon, India. 2014.
- Niyato, D.; Hossain, E.; Camorlinga, S. Remote patient monitoring service using heterogeneous wireless access networks: architecture and optimization. *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, v. 27, n. 4, p. 412-423. 2009.
- Prodanov, C. C.; Freitas, E. C. **Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. 2a edição. Novo Hamburgo, RS. Feevale, 2013. p.31-34.
- Ribeiro, A. G. C. D. et al. AngelCare mobile system: homecare patient monitoring using bluetooth and GPRS. In.: **Proceedings of the 32nd Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society**, p. 2200-2203, Buenos Aires, Argentina. 2010.
- Silva, M.D.C. Monitoramento remoto preventivo de pacientes com doenças cardiovasculares utilizando dispositivo móvel como agente inteligente. 2012. 141. **Dissertação (Mestre em Informática)** – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

Varshney, U.; Sneha, S. Patient monitoring using adhoc wireless networks: reliability and power management. **IEEE Communications Magazine**, v. 44, n. 4, 49-55. 2006.

Simulação computacional de uma arquitetura para monitoramento de sinais vitais de pacientes

Luana Coelho de Moraes¹
Stella Jacyszyn Bachega²

Dalton Matsuo Tavares³

Resumo: O monitoramento de pacientes tem se destacado entre as práticas utilizadas para promoção e reabilitação da saúde. Com isso, a inovação tecnológica ganha cada vez mais importância nesse segmento. Como técnica de auxílio a este tipo de inovação, a simulação computacional vem sendo amplamente utilizada. Nesta perspectiva, o presente trabalho tem como objetivo representar, via simulação computacional, uma arquitetura para monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes. A pesquisa é classificada como hipotético-dedutiva, a abordagem utilizada é quantitativa e o procedimento de pesquisa empregado é experimental. Para tanto, foi usada a simulação do tipo matemática realizada de forma numérica e estocástica. Este artigo mostra que é possível testar e validar a arquitetura em desenvolvimento para monitoramento de sinais vitais de pacientes, em longa distância, por meio de simulação computacional.

Palavras-chave: Simulação computacional. Sistema de monitoramento de pacientes. Arquitetura.

-
- 1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Engenharia. Contato: luanacoelho@live.com. Bolsista do Programa Institucional de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI/UFG/CNPq).
 - 2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Engenharias. Contato: stella@ufg.br
 - 3 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Biotecnologia. Contato: dalton_tavares@ufg.br

1 Introdução

O constante aumento da expectativa de vida no final do século XX acarretou na modificação do perfil das patologias, sendo que a idade avançada e hábitos criados ao longo da vida são causas de doenças crônicas degenerativas, as quais requerem uma atenção especial (MALTA et al., 2006). Diante disso, faz-se necessário o uso de práticas para a promoção e reabilitação da saúde além da prevenção e tratamento de doenças (LUCCHESI et al. 2010). Dentre essas práticas se destaca o monitoramento de pacientes com o intuito de diminuir o agravamento das doenças e auxiliar na alocação de recursos e diagnósticos precoces, visando a diminuição dos índices de mortalidade (PEIXOTO et al., 2008).

Percebe-se então, que a inovação tecnológica é um ponto de extrema importância nos métodos de monitoramento de pacientes. De acordo com Barra et al. (2006), desde os primórdios são relatados inúmeros benefícios fornecidos pela tecnologia à saúde, os quais modificam, de forma excepcionalmente positiva, o diagnóstico e o tratamento de doenças. Por exemplo, o monitoramento pode ser realizado através de um smartphone que, conforme Mims (2010), transmite informações do paciente em tempo real para os médicos. Torna-se possível, a partir disso, configurar novas aplicações para o monitoramento de sinais vitais e sintomas de doenças. Isso possibilita o rápido atendimento de emergências além do compartilhamento de informações entre os profissionais envolvidos.

Quando se trata de simulação computacional, nota-se que esta técnica vem sendo utilizada como auxílio ao desenvolvimento tecnológico no monitoramento de pacientes, como pode ser visto em Badal et al. (2013), Chunming e Xuemei (2010), Hasan et al. (2014), Sirait et al. (2013) e Sloane e Gelhot (2004). A simulação computacional auxilia o processo decisório, tornando possível optar pela melhor decisão após várias experimentações, o que é fundamental quando se quer evitar falhas e permitir assim o melhor bem-estar dos pacientes.

Ao se fazer necessária a manipulação e validação de variáveis em um curto horizonte de tempo, modelos de simulação se destacam por flexibilizar essas ações, que muitas vezes seriam impraticáveis por conta do alto preço ou pela impossibilidade de realizá-las. Assim sendo, a simulação se trata da representação de um sistema, baseado em um modelo real, para que se consiga elaborar cenários nos quais possam ser compreendidos seus comportamentos e deste modo, facilitar o processo decisório (DIAS; CORREA, 1998; LAW; KELTON, 2006). Visto isso, advoga-se que a simulação pode e deve ser aplicada para teste e validação de arquiteturas de monitoramento de sinais vitais em pacientes, antes de seu efetivo teste em seres humanos.

Este artigo contribui com a etapa de realização de testes, via simulação computacional, da arquitetura desenvolvida para o monitoramento em tempo real

do estado geral de saúde de pacientes, no âmbito do Projeto de Pesquisa intitulado “Arquitetura Para Monitoramento de Sinais Vitais em Longa Distância em Saúde” vinculado ao Grupo de Desenvolvimento de Produtos Mecatrônicos. O referido projeto possui o intuito de desenvolver uma arquitetura que proporcione o monitoramento remoto de pacientes atendidos no Sistema Único de Saúde (SUS)⁴, que seja de baixo custo e dotada de uma gama de sensores que não sejam específicos de fabricante.

Neste sentido, o presente artigo possui como objetivo representar, via simulação computacional, uma arquitetura para monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes. Cabe salientar que o escopo dessa pesquisa é a representação da arquitetura para o entendimento do funcionamento de como o monitoramento de sinais vitais de pacientes poderá ser realizado no âmbito de um hospital. Assim, a simulação computacional é utilizada para compreender o contexto da aplicação da tecnologia em desenvolvimento. O modelo resultante da pesquisa permite a análise do comportamento do sistema via animação dinâmica, considerando os dados inseridos no modelo.

Para tanto, na primeira seção é apresentada a revisão bibliográfica; na segunda é exposta a metodologia da pesquisa; na terceira seção são apresentados os resultados obtidos e suas discussões; e, na última seção, as considerações finais.

2 Revisão bibliográfica

Simulação trata-se de um modelo detalhado de um sistema real, utilizado para realizar experimentações a fim de definir as respostas do sistema quando são feitas mudanças em sua estrutura, ambiente ou condições de contorno (HARRELL; GHOSH; BOWDEN, 2012). No mesmo sentido, Berends e Romme (1999) definem simulação como sendo um método de criação de conhecimento racional a partir de modelos objetivos, que demonstram o comportamento de processos da vida real. Refere-se a concepção de um modelo e experimentação com o mesmo por meio da manipulação de variáveis dentro dele.

A simulação, quando realizada com auxílio de computadores, é denominada simulação computacional. De acordo com Law e Kelton (2006), este método refere-se a técnicas que utilizam computadores para imitação ou simulação de operações ou processos do mundo real.

Pode-se utilizar de simulação em uma vasta gama de aplicações, como projeto e análise de sistemas de produção, avaliação de requisitos de sistemas de computadores e de armas militares, projeto de sistemas de comunicação e de instalações, avaliação de projetos de organizações de serviços, entre outras. Com

4 Parecer consubstanciado do CEP nº 879.910 aprovado em 16/11/2014.

isso, Buffa e Sarin (1987) classificam os tipos de uso de simulação em três categorias, sendo elas: projeto, diagnóstico e treinamento.

Salvo as inúmeras vantagens do uso de simulação, a incomplexidade de sua aplicação quando comparada aos métodos analíticos pode trazer armadilhas e causar adversidade em projetos. Law e Kelton (2006) e Freitas Filho (2008) abordam tais armadilhas, que segundo os primeiros autores podem ser: falha na definição do conjunto de objetivos no início do estudo de simulação; inadequado nível de detalhamento do modelo; falhas de comunicação com os gestores durante o estudo; tratamento do estudo de simulação como apenas um exercício de utilização de software em computador; falta de inclusão de pessoas com conhecimento de estatística e pesquisa operacional na equipe de modelagem; adoção de software de simulação inadequado; confiança de que os simuladores tornam a simulação acessível a todos; ignorância das fontes de aleatoriedade no sistema atual; mau uso da animação; uso arbitrário de distribuições de probabilidade como dados de entrada; análise de resultados a partir de uma rodada usando fórmulas estatísticas; uso de uma única replicação de um modelo de simulação e consideração dos resultados obtidos como “a verdadeira resposta”; comparação de modelos alternativos do sistema com uma única replicação em cada modelo e; uso de medidas de desempenho erradas.

Diversos autores sugerem um conjunto de passos para a condução de um estudo de simulação. Neste trabalho, são seguidos os passos propostos por Law e Kelton (2006), a saber: formulação do problema e planejamento do estudo; coleta de dados e definição do modelo; validação do modelo; construção do programa computacional e verificação; realização de execuções piloto; validação do modelo programado; projeto dos experimentos; realização das execuções de simulação; análise de resultados; documentação, apresentação e implementação dos resultados. Estas etapas são discutidas na seção 3.

3 Metodologia

Esta pesquisa caracteriza-se como hipotético-dedutiva (CARVALHO, 2000). A principal proposição considera que é possível testar e validar a arquitetura desenvolvida para monitoramento de sinais vitais de pacientes, em longa distância, por meio de simulação computacional.

O procedimento de pesquisa empregado nesse trabalho é experimental, que, segundo Bryman (1989), é o mais indicado para abordagens quantitativas. Esse procedimento se relaciona com experimentos controlados em laboratório e também com modelagens matemáticas e simulações computacionais (BRYMAN, 1989). O referido procedimento é utilizado nesta pesquisa pelo uso de simulação.

A simulação pode ser definida como a técnica na qual se utiliza um objeto ou representação parcial ou total de uma tarefa a ser replicada (ZIV et al., 2006). Neste trabalho é usada a simulação do tipo matemática realizada de forma numérica e estocástica (LAW; KELTON, 2006). A simulação computacional foi feita com o uso do software ProModel® Professional SP4 Versão 8.6, seguindo-se as etapas para realização de um estudo de simulação conforme Law e Kelton (2006).

O sistema foi modelado e analisado de acordo com as recomendações para sistemas terminais (FREITAS FILHO, 2008). O nível de confiança considerado foi de 95%, para identificação do intervalo de confiança de cada medida de desempenho. Para este modelo, foram realizadas trinta replicações, sendo cada uma com duração de vinte e quatro horas. O período de aquecimento utilizado foi de oito horas, que corresponde ao tempo mínimo utilizado de internação do paciente. O número de replicações foi considerado satisfatório, pois o *half-width* encontrado foi de até dez por cento da média amostral (meta estabelecida). O *half-width* foi interpretado conforme Kelton, Sadowski e Sadowski (2002).

4 Discussão e resultados

A discussão das etapas seguidas para o desenvolvimento do estudo de simulação, conforme Law e Kelton (2006), estão a seguir:

- Etapa 1) Formulação do problema e planejamento do estudo: dentre as informações contidas aqui estão a definição do tempo requerido para finalizar cada etapa do projeto de simulação, a identificação das pessoas envolvidas, a geração de hipóteses, entre outras.
- Etapa 2) Coleta de dados e definição do modelo: o cenário elaborado foi inspirado na realidade de um hospital real. A arquitetura em estudo foi abstraída através de um modelo conceitual e foram coletados os dados técnicos referentes a arquitetura. O modelo conceitual foi elaborado por meio da técnica IDEF-SIM (BATEMAN et al., 2013).
- Etapa 3) Validação do modelo conceitual: o modelo conceitual elaborado foi percorrido de modo estruturado e validado para o início da próxima fase.
- Etapa 4) Construção do programa computacional e verificação: programação do modelo no software de simulação computacional ProModel®. Em seguida foi feita a verificação do funcionamento e realizados possíveis ajustes.
- Etapa 5) Realização de execuções piloto: foram feitas execuções iniciais para a validação do modelo, nas quais executa-se o programa com os

mesmos parâmetros, considerando que uma simulação é composta de diversas execuções.

Etapa 6) Validação do modelo programado: determinação de que o modelo é uma representação segura da arquitetura testada. Para tal validação fez-se a checagem e calibração do modelo frente às especificidades da arquitetura desenvolvida.

Etapa 7) Projeto dos experimentos: definição de quais projetos de sistemas seriam simulados, qual a duração, as configurações e as condições iniciais da simulação.

Etapa 8) Realização das execuções de simulação: foram efetuadas execuções do modelo elaborado, para que os resultados e medidas de desempenho fossem empregados na validação.

Etapa 9) Análise de resultados: determinação do desempenho absoluto de configurações específicas do sistema a partir do emprego de técnicas estatísticas, por exemplo, para analisar os dados de saída das execuções realizadas.

Etapa 10) Documentação e implementação: elaboração de documentação adequada do estudo com a finalidade de contribuir para o entendimento do trabalho realizado, promovendo a credibilidade dos resultados que o mesmo apresentará.

Portanto, formulou-se o problema e realizou-se o planejamento do estudo, a coleta dos dados e a definição do modelo, por meio do modelo conceitual desenvolvido com uso da técnica IDEF-SIM, o qual foi validado na etapa seguinte. Realizou-se, então, o estudo de simulação, construindo o modelo computacional do cenário elaborado no modelo conceitual, com uso do software ProModel®. Para a realização desta etapa, foi necessário o uso de algumas lógicas de programação presentes no software utilizado. As lógicas utilizadas e suas respectivas funções foram (PROMODEL, 2012):

- BEGIN: Define um bloco de declaração com um END correspondente. BEGIN e END são quase sempre usados em conjunção com outras declarações de controle como o IF... THEN e WHILE... DO.
- If...Then...Else: Executa um bloco de declaração ou declaração se a expressão booleana é verdadeira. Se uma instrução ELSE está inclusa e a expressão booleana é falsa, uma declaração alternativa ou bloco de instrução é executado.
- JOIN: Junta-se uma determinada quantidade de um tipo de entidade designada para a entidade atual.
- MOVE WITH: Utilizado para mover uma entidade designada usando um recurso, tal como uma pessoa ou empilhador. Com o operador OR, é possível designar recursos alternativos para fazer o movimento. A declaração capta o primeiro recurso disponível, designada na sua expressão, e faz o movimento.

- ORDER: Faz com que o número especificado de entidades a ser criada seja colocado no sistema no local designado.
- USE: Captura um recurso, ou a combinação dos recursos, quando cada recurso se torna disponível. Uma vez que o recurso foi capturado, este é usado pela quantidade de tempo especificada e, em seguida, liberado quando a duração especificada é longa.
- WAIT: Simula o tempo que leva para processar uma entidade. WAIT atrasa o processamento adicional da entidade até que tenha decorrido o tempo especificado. O resto do modelo continua enquanto uma entidade espera.
- CONTENTS: Retorna o número total de entidades numa localização, ou o número de um certo tipo de entidade em um local.
- MOVE FOR: Utilizado para indicar a quantidade de tempo necessária para mover a entidade.

Realizou-se, então, a programação do cenário elaborado. Para tanto, seguiu-se o modelo conceitual desenvolvido por meio da técnica IDEF-SIM (vide Figura 1). A legenda do IDEF-SIM encontra-se no Quadro 1. A partir do modelo conceitual, pôde-se efetuar a modelagem e a simulação computacional no software ProModel®.

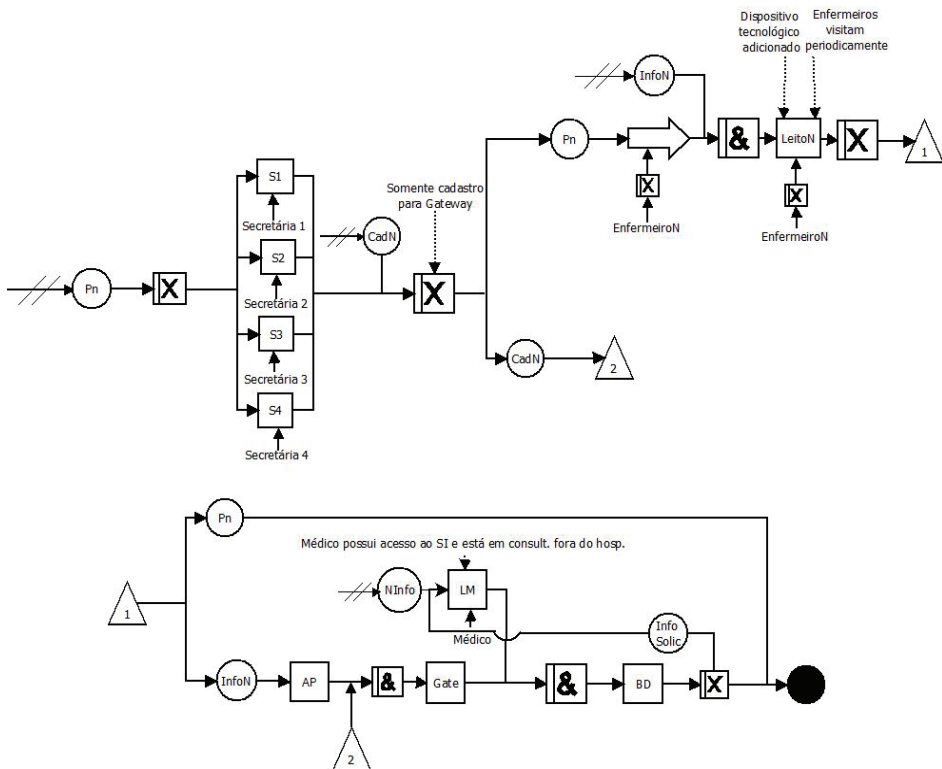


Figura 1 Modelo conceitual utilizando a técnica IDEF-SIM.

Fonte: Dados da pesquisa.

Quadro 1 Legenda do IDEF-SIM desenvolvido.

Entidade	Nome
CadN	Cadastro do Paciente N
InfoN	Informações do Paciente N coletadas no dispositivo tecnológico
Info Solic	Informação Solicitada
Ninfo	Necessidade de informação de paciente
Pn	N Pacientes
Recurso	Nome
Enfermeiro N	N enfermeiros (N = 1, 2, ..., 13)
Funções	Nome
AP	<i>Access Point</i>
BD	Banco de dados
Gate	<i>Gateway</i>
LeitoN	N leitos disponíveis (N = 1, 2, ..., 64)
LM	Local do médico
Sn	Secretaria do Hospital (n = 1, 2, 3, 4)

Fonte: Dados da pesquisa.

O cenário considerado para o desenvolvimento do modelo conceitual e computacional (Figuras 2 e 3) foi: em um hospital, os pacientes chegam até o local, respeitando uma distribuição probabilística de tempo (distribuição uniforme) e aguardam o atendimento nas cadeiras de espera. Para serem atendidos, há a necessidade de se cadastrarem na secretaria do hospital (“dar entrada”). A secretária cadastra o paciente, e esse cadastro é armazenado em um banco de dados. Esses pacientes são direcionados para os quartos por enfermeiros que instalam um dispositivo tecnológico para o monitoramento de sinais vitais desses pacientes.

Após o primeiro atendimento, de tempos em tempos, os enfermeiros se direcionam aos quartos para solicitarem as medições nos pacientes. As medições são realizadas da seguinte forma: o enfermeiro, via dispositivo móvel (celular), entra em um sistema de informação e solicita as medições no dispositivo tecnológico. O dispositivo tecnológico coleta, a partir do paciente, as informações solicitadas pelo enfermeiro no celular e envia essas informações para um *access point*. Esse *access point* envia as informações para um *gateway* e este envia as informações para o banco de dados. Esse banco de dados possui todo o histórico do paciente.

O médico, em qualquer lugar que esteja, por exemplo, em seu consultório, pode solicitar o acesso aos dados do paciente via dispositivo móvel (tablet, celular etc.) ou fixo (computador desktop etc.), desde que esses dispositivos tenham

acesso ao sistema de informação. Quando solicitadas, todas as informações do paciente são, então, direcionadas ao dispositivo utilizado pelo médico.

Salienta-se que na Figura 2 são apresentadas as partes iniciais do cenário considerado para o desenvolvimento do modelo computacional, onde há: a) a vista do hospital, inserida no software ProModel®; b) demonstração da área de espera dos pacientes que chegam para serem atendidos; c) cadastro dos pacientes que chegaram na área de espera. Nota-se que o cadastro é realizado pelas secretárias.

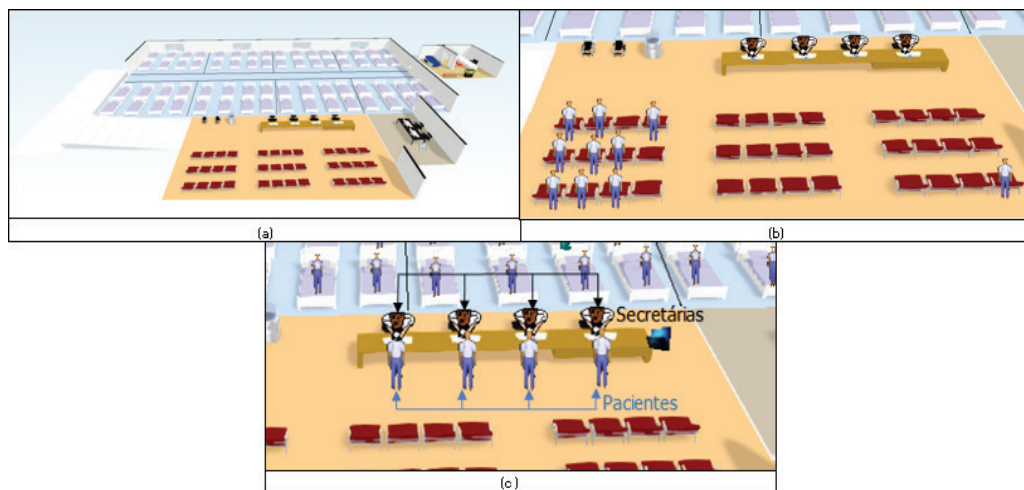


Figura 2 Partes iniciais do cenário considerado para o desenvolvimento do modelo computacional. (a) Vista do hospital no software ProModel®. (b) Pacientes chegam ao hospital e aguardam nas cadeiras de espera. (c) Realização do cadastro do paciente pela secretária.

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 3 há as demais partes do cenário elaborado, a saber: a) os cadastros realizados pelas secretárias são armazenados no banco de dados; b) os pacientes sendo encaminhados pelos enfermeiros para os quartos de internação; c) indicação dos quartos com pacientes internados, já com o dispositivo de monitoramento remoto de pacientes. Neste momento, o enfermeiro está realizando rondas para verificação de pacientes; d) as informações geradas pelos dispositivos de monitoramento, neste momento, estão sendo enviadas do *access point* para o *gateway*, e posteriormente serão encaminhadas para o banco de dados; e) o médico solicita acesso as informações dos pacientes, diretamente do consultório; f) as informações dos pacientes que estão no banco de dados, e que foram solicitadas pelo médico, são enviadas para o consultório.

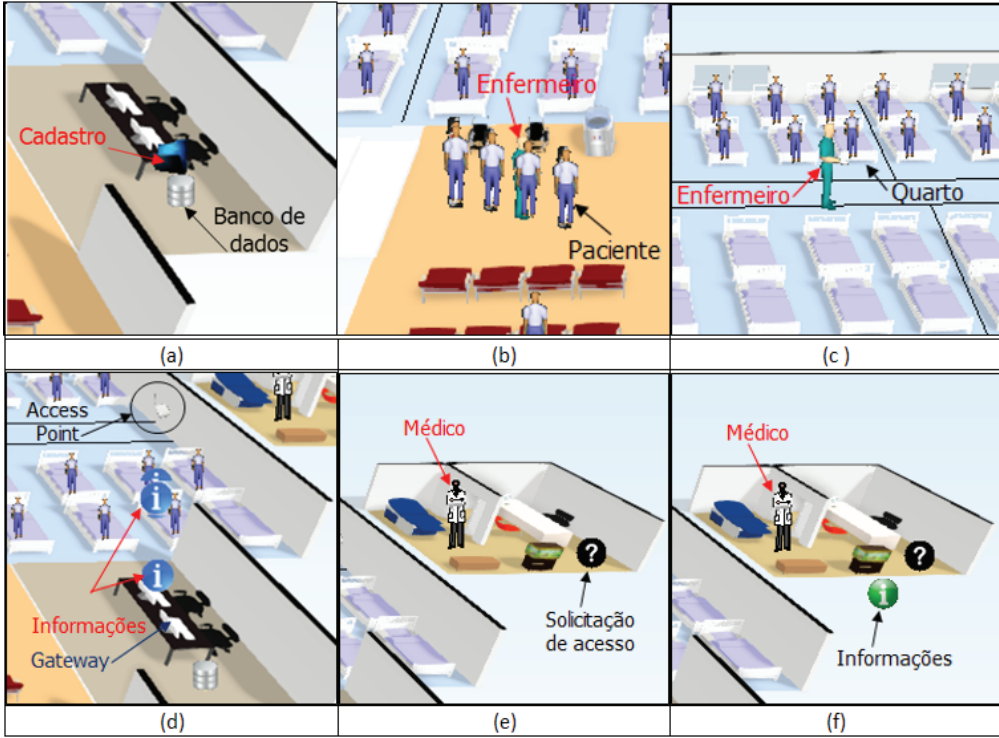


Figura 3 Demais partes do cenário considerado para o desenvolvimento do modelo computacional. (a) Armazenamento do cadastro no banco de dados. (b) Pacientes direcionados por enfermeiros para o quarto. (c) Enfermeiros se direcionam aos quartos para solicitar medições. (d) *Access point* envia as informações do paciente para um *gateway*. (e) Médico solicita acesso aos dados do paciente. (f) Informações do paciente são direcionadas ao médico.

Fonte: Dados da pesquisa.

A Tabela 1 apresenta os resultados do modelo desenvolvido quanto a entidade ‘pacientes’. As medidas de desempenho analisadas foram o total de saídas do sistema (número de pacientes atendidos), a quantidade atual de pacientes que ainda permaneceram no sistema (pacientes ainda em internação após o término das replicações) e tempo médio no sistema em horas. Para cada medida de desempenho, é possível verificar os valores: média, mínimo, máximo, desvio padrão e *half-width*.

Tabela 1 Resultados sobre os pacientes.

Medida de desempenho	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Half-width
Total de saídas (pacientes)	51,80	24,00	73,00	12,63	4,72

Continua

Tabela 1 Resultados sobre os pacientes. (Continuação)

Medida de desempenho	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Half-width
Quantidade atual no sistema (pacientes)	60,80	28,00	88,00	13,80	5,15
Tempo médio no sistema (horas)	16,17	14,84	17,53	0,59	0,22

Fonte: Dados da pesquisa.

Verificou-se que, em média, 51,80 pacientes foram completamente atendidos. Essa medida de desempenho teve um mínimo de 24,00 e uma máximo de 73,00 pacientes. A quantidade de pacientes que ainda permaneceu no sistema foi de, em média, 60,80 pacientes, com o mínimo de 28,00 e o máximo de 88,00 pacientes.

Quanto ao tempo médio no sistema, o paciente ficou, em média, 16,17 horas no hospital. O menor tempo médio no sistema obtido nas replicações foi de 14,84 horas e o maior tempo médio obtido foi de 17,53 horas. Ressalta-se que todos os *half-widths* foram inferiores a 10% das médias amostrais, indicando que o número de replicações realizadas foi satisfatório.

5 Considerações finais

A simulação computacional tem se destacado como técnica de apoio a inovações tecnológicas no segmento da saúde. Quando se trata de monitoramento remoto de pacientes à longa distância, esta técnica tem sido empregada.

O presente trabalho apresentou o cenário desenvolvido durante o estudo de simulação computacional da arquitetura para monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes. Por meio da elaboração de um modelo conceitual utilizando a técnica IDEF-SIM e sua implementação como modelo simulado no software Pro-Model®, tornou-se possível representar a arquitetura em desenvolvimento para monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes, considerando a realidade de um hospital. Portanto, o objetivo deste artigo foi atingido e a proposição levantada foi corroborada.

Esta pesquisa contribui ao divulgar o uso da simulação computacional como técnica para estudo de arquiteturas para monitoramento remoto de pacientes à longa distância, melhorando a compreensão sobre este tema. Ainda, expõe que esta técnica pode ser utilizada como apoio a decisão em projetos de desenvolvimento tecnológico e inovação.

Sugere-se, como pesquisa futura, o acompanhamento da evolução da arquitetura desenvolvida e a elaboração de um novo cenário após a aplicação prática da tecnologia em desenvolvimento. Após a experimentação, sugere-se a comparação dos cenários e, por meio da alimentação de dados reais ao modelo simulado, a busca por melhorias da arquitetura em funcionamento.

Agradecimentos

Os autores do artigo gostariam de agradecer o apoio oferecido pelas agências DE-CIT/SCTIE/MS/CNPq/ FAPESP na forma de recurso financeiro para a aquisição de equipamento, garantido pelos editais 006/2012 e 12/2013. Também, gostariam de agradecer ao CNPq pela bolsa concedida pelo Programa Institucional de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI/UFMG/CNPq).

Referências

- BADAL, A.; ZAFAR, F.; DONG, H.; BADANO, A. A real-time radiation dose monitoring system for patients and staff during interventional fluoroscopy using a GPU-accelerated Monte Carlo simulator and an automatic 3D localization system based on a depth camera. In: Progress in Biomedical Optics and Imaging – SPIE. *Proceedings...SPIE 2013*, v. 8668, 11 p., 2013.
- BARRA, D. C. C.; NASCIMENTO, E. R. P.; MARTINS, J. J.; ALBUQUERQUE, G. L.; ERDMANN, A. L. Evolução histórica e impacto da tecnologia na área da saúde e da enfermagem. *Revista Eletrônica de Enfermagem*, Goiânia, v.8, n.2, p.422-430, 2006. Disponível em: <http://www.fen.ufg.br/revista/revista8_3/v8n3a13.htm>. Acesso em: 24 mar. 2015.
- BATEMAN, R. E.; BOWDEN, R. O.; GOGG, T. J.; HARREL, C. R.; MOTT, J. R. A.; MONTEVECHI, J. A. B. *Simulação de sistemas: aprimorando processos de logística, serviços e manufatura*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.
- BERENDS, P.; ROMME, G. Simulation as a research tool in management studies. *European Management Journal*, v.17, n.6, pp.576–583, 1999.
- BRYMAN, A. *Research methods and organization studies*. London: Uniwin Hyman, 1989. 224 p.
- BUFFA, E. S.; SARIN, R. K. *Modern Production/Operations Management*. 8ª ed. John Wiley & Sons, 1987. 834 p.

- CARVALHO, M. C. M. de. A construção do saber científico: algumas proposições. In: CARVALHO, M. C. M. de (org.). **Construindo o saber**. 2.ed. Campinas, SP: Papirus. pp.63-86. 2000.
- CHUNMING, W.; XUEMEI, Z. Routing Algorithm Simulation of The Patient Monitoring System Based on ZigBee. In: 2010 International Conference on Networking and Digital Society. **Proceedings...ICNDS 2010**, v.2, p.26-29, 2010.
- DIAS, G. P. P.; CORREA, H. L. Uso de simulação para dimensionamento e gestão de estoques de peças sobressalentes. In: Simpósio de Administração da Produção, Logística e Operações Internacionais. **Anais...SIMPOI**, 12 p., 1998.
- FREITAS FILHO, P. J. **Introdução à modelagem e simulação de sistemas**. Florianópolis: Visual Books. 2^a ed. 2008.
- HARRELL, C.; GHOSH, B. K.; BOWDEN, R. O. **Simulation using ProModel**. New York: McGraw Hill, 2012.
- HASAN, K.; RUSHO, R. Z.; HOSSAIN, T.; GHOSH, T. K.; AHMAD, M. Design and simulation of cost effective wireless EEG acquisition system for patient monitoring. In: 2014 International Conference on Informatics, Electronics and Vision. **Proceedings... ICIEV 2014**, p. 1-5, 2014.
- KELTON, W. D.; SADOWSKI, R. P.; SADOWSKI, D. A. **Simulation with Arena**. 2nd ed., New York: McGraw-Hill, 2002.
- LAW, A. M.; KELTON, W. D. **Simulation Modeling & Analysis**. 4th edition, New York: McGraw- Hill, 2006.
- LUCCHESI, R.; VERA, I.; ROCHA, W. As políticas públicas de saúde – SUS - como referência para o processo ensino-aprendizagem do enfermeiro. **Revista Eletrônica de Enfermagem**. v. 12, n. 03, 2010.
- MALTA, D. C.; CEZÁRIO, A. C.; MOURA, L.; MORAIS NETO, O. L.; SILVA JÚNIOR, J. B. Construção da vigilância e prevenção das doenças crônicas não transmissíveis no contexto do sistema único de saúde. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, n. 15, p. 47-64, 2006.
- MIMS, C. **Android-Powered Sensors Monitors Vital Signs and More**. MIT Technology Review, 2010. Disponível em: <<http://www.technologyreview.com/>

view/419141/android-powered-sensors-monitors-vital-signs-and-more/>. Acesso em: 24 mar. 2015.

PEIXOTO, M. R. G.; MONEGO, E. T.; ALEXANDRE, V. P.; SOUZA, R. G. M.; MOURA, E. C. Monitoramento por entrevistas telefônicas de fatores de risco para doenças crônicas: experiência de Goiânia, Goiás, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v.24, n.6, p.1323-1333, Jun, 2008.

PROMODEL. *ProModel 2011 User Guide*: version 8.6. 648 p., 2012.

SIRAIT, D. C.; BASARI; ZULKIFLI, F. Y.; RAHARDJO, E. T. An implanted dipole antenna for RFID-based patient monitoring system. In: 2013 International Conference on Quality in Research. *Proceedings... QiR 2013*, p. 142-145, 2013.

SLOANE, E.B.; GELHOT, V. Applications of the Petri net to simulate, test, and validate the performance and safety of complex, heterogeneous, multi-modality patient monitoring alarm systems. In: Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology. *Proceedings... EMBC 2004*, v. 26, p. 3492-3495, 2004.

ZIV, A.; WOLPE P. R.; SMALL, S.D.; GLICK, S. Simulation-based medical education: an ethical imperative. *Simulation in Healthcare: The Journal of the Society for Simulation in Healthcare*, v. 1, n. 4, pp. 252-256, 2006.

Tecnologias de monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes: uma abordagem teórico-conceitual

Luana Coelho de Moraes¹
Stella Jacyszyn Bachega²

Dalton Matsuo Tavares³

Resumo: O progressivo aumento da expectativa de vida desde o final do século passado ocasionou modificações nas características das doenças existentes e acarretou o aumento de doenças crônicas e degenerativas. À vista disso, percebe-se a necessidade do uso de práticas que auxiliem na prevenção e no tratamento de doenças. Neste sentido, tecnologias de monitoramento de pacientes têm se destacado, pois contribuem para a promoção e reabilitação da saúde, ao passo que facilitam o rápido atendimento a emergências e o compartilhamento de informações entre profissionais da saúde. Desta forma, o presente artigo tem como objetivo expor os resultados de um estudo bibliográfico utilizado como base para a arquitetura desenvolvida para o monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes atendidos no SUS. Para tanto, utilizou-se de uma pesquisa de cunho teórico-conceitual, tratando-se de uma revisão da literatura.

Palavras-chave: Tecnologia. Monitoramento de pacientes. Pesquisa teórico-conceitual.

-
- 1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Engenharias. Contato: luanacoelho@live.com. Bolsista do Programa Institucional de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI/UFG/CNPq).
 - 2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Engenharias. Contato: stella@ufg.br
 - 3 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Biotecnologia. Contato: dalton_tavares@ufg.br

1 Introdução

O monitoramento de pacientes tem sido largamente utilizado como forma de diminuição do agravamento de doenças e auxílio à alocação de recursos e diagnósticos precoces, visando a diminuição dos índices de mortalidade (PEIXOTO et al., 2008). Percebe-se, então, que este tipo de tecnologia se faz necessária cada vez mais para a promoção e reabilitação da saúde, além da prevenção e tratamento de doenças (LUCCHESI et al. 2010). Graças ao aumento da expectativa de vida decorrente da modificação do perfil das patologias, a idade avançada e hábitos criados ao longo da vida podem ocasionar o surgimento de doenças crônicas degenerativas, as quais requerem uma atenção especial (MALTA et al., 2006).

Neste sentido, Barra et al. (2006) declaram que cada vez mais são apresentados os benefícios fornecidos pela tecnologia à saúde, melhorando gradualmente o diagnóstico e o tratamento de doenças. Tratando-se da tecnologia de monitoramento, Mims (2010) afirma que pode ser realizado, através de um *smartphone*, por exemplo, a transmissão de informações do paciente, em tempo real, para os médicos. Isso possibilita o rápido atendimento de emergências, além do compartilhamento de informações entre os profissionais envolvidos.

Badal et al. (2013), Chunming e Xuemei (2010), Hasan et al. (2014), Sirait et al. (2013) e Sloane e Gelhot (2004) utilizam-se da simulação computacional como auxílio no desenvolvimento de arquiteturas de monitoramento de pacientes. Já Alghamdi e Fouchal (2014), Ayatollahitafti e Ngadi (2012), Chávez-Santiago et al. (2009), Gorce et al. (2009), Kumar e Mukesh (2013), Maskooki et al. (2011), Nadeem et al. (2015), Otto et al. (2006), Prabh et al. (2012), Tello et al. (2013), Ullah e Kwak (2012), Yu (2009), entre outros autores, trazem uma discussão mais ampla sobre Redes de Área Corporal (*Body Area Network* ou BAN), tecnologia que se utiliza de sensores colocados sobre o corpo humano e uma rede sem fio para o monitoramento em tempo real dos sinais vitais de pacientes.

O presente artigo contribuiu com a etapa de pesquisa bibliográfica para o desenvolvimento da arquitetura de monitoramento em tempo real do estado geral de saúde de pacientes, no âmbito do Projeto de Pesquisa intitulado “Arquitetura Para Monitoramento de Sinais Vitais em Longa Distância em Saúde” vinculado ao Grupo de Desenvolvimento de Produtos Mecatrônicos. O referido projeto possui o intuito de desenvolver uma arquitetura que proporcione o monitoramento remoto de pacientes atendidos no Sistema Único de Saúde (SUS),⁴ que seja de baixo custo e dotada de uma gama de sensores que não sejam específicos de fabricante.

Nesta perspectiva, o presente trabalho possui como objetivo apresentar o estudo bibliográfico utilizado como base para a arquitetura em desenvolvimento

4 Parecer consubstanciado do CEP nº 879.910 aprovado em 16/11/2014.

para o monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes atendidos no SUS. Para isto, apresenta-se, na primeira seção, a abordagem proposta; na segunda é exposta a metodologia da pesquisa; na terceira seção, os resultados obtidos; e, na última seção são apontadas as considerações finais.

2 Revisão de literatura

A partir da necessidade de se conhecer as tecnologias existentes no ramo de monitoramento remoto de pacientes, pode-se verificar em diversos trabalhos a variedade de métodos e tecnologias de transmissão sem fio. Segundo Teixeira (2009), a escolha de determinada tecnologia para o monitoramento de sinais vitais humanos deve ser definida de acordo com as características do sistema a ser implementado, ou seja, deve-se levar em consideração a disponibilidade, a segurança dos dados, a rapidez da entrega dos dados diante de uma situação de emergência, a robustez e a mobilidade.

Os Quadros 1 e 2 apresentam resumidamente as tecnologias identificadas, as quais contribuíram para a definição da arquitetura de monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes atendidos no SUS. Além disso, o quadro apresenta os autores que utilizaram desses métodos em seus estudos, o título e o ano de publicação dos resultados.

Quadro 1 Tecnologias utilizadas em monitoramento de pacientes (Parte 1).

Tecnologia	Título do artigo	Autores	Ano
Simulador Monte Carlo acelerado por GPU	<i>A real-time radiation dose monitoring system for patients and staff during interventional fluoroscopy using a GPU-Accelerated Monte Carlo simulator and an automatic 3D localization system based on a depth camera</i>	Badal et al.	2013
ZigBee	<i>Routing algorithm simulation of the patient monitoring system based on ZigBee</i>	Chunming e Xuemei	2010

Fonte: Dados da pesquisa.

Quadro 2 Tecnologias utilizadas em monitoramento de pacientes (Parte 2).

Tecnologia	Título do artigo	Autores	Ano
Radio Frequency Identification (RFID)	<i>An implanted dipole antenna for RFID-based patient monitoring system</i>	Sirait et al.	2013
Sistema sem fio EEG	<i>Design and simulation of cost effective wireless EEG acquisition system for patient monitoring</i>	Hasan et al.	2014

Continua

Quadro 2 Tecnologias utilizadas em monitoramento de pacientes (Parte 2). (Continuação)

Tecnologia	Título do artigo	Autores	Ano
Body Area Network (BAN)	<i>System architecture of a wireless body area sensor network for ubiquitous health monitoring</i>	Otto et al.	2005
	<i>Wireless body area networks for healthcare: a feasibility study</i>	Yu	2009
	<i>Opportunistic relaying protocols for human monitoring in BAN</i>	Gorce et al.	2009
	<i>Architecture of an ultra wideband wireless body area network for medical applications</i>	Chávez-Santiago et al.	2009
	<i>Opportunistic routing for body area network</i>	Maskooki et al.	2011
	<i>An efficient algorithm with reduced delay in body area networks</i>	Ayatollahitafti e Ngadi	2012
	<i>BANMAC: an opportunistic MAC protocol for reliable communications in body area networks</i>	Prabh et al.	2012
	<i>An ultra low-power and traffic-adaptive medium access control protocol for wireless body area network</i>	Ullah e Kwak	2012
	<i>Remote monitoring system of ECG and body temperature signals</i>	Tello et al.	2013
	<i>State of the art: security in wireless body area networks</i>	Kumar e Mukesh	2013
	<i>A mobile wireless body area network platform</i>	Alghamdi e Fouchal	2014
<i>Application specific study, analysis and classification of body area wireless sensor network applications</i>	Nadeem et al.	2015	

Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se que as tecnologias utilizadas nos trabalhos verificados foram simulador Monte Carlos acelerado por GPU, ZigBee, RFID, Sistema sem fio EEG e BAN. Ainda, notou-se que os trabalhos identificados, com o propósito de monitorar remotamente pacientes, foram de 2005 até 2015.

3 Metodologia

A presente pesquisa é caracterizada como teórico-conceitual. Segundo Heerdt e Leonel (2007), este procedimento de pesquisa trata-se de uma revisão da literatura, a partir da qual pode se desenvolver um levantamento bibliográfico com a

finalidade de apoiar um novo estudo. O principal objetivo, de acordo com Silva e Silva (2004), é explicar uma problemática, de forma independente ou como parte de uma pesquisa descritiva ou experimental, partindo de referenciais teóricos publicados em documentos.

Berto e Nakano (2000) classificam como pesquisas teórico-conceituais, discussões conceituais que têm como base a literatura e as revisões bibliográficas. Segundo estes autores, este tipo de pesquisa versa sobre uma série de reflexões com fundamento em um fato observado ou exposto na literatura, a partir de um conjunto de opiniões e ideias de diversos autores sobre o mesmo assunto ou, até mesmo, da simulação e modelagem teórica.

Portanto, nesta pesquisa, o intuito de adoção do procedimento teórico-conceitual é a pré-orientação teórica sobre o tema abordado na pesquisa e para a identificação das tecnologias atualmente utilizadas para monitoramento remoto de pacientes.

4 Discussão e resultados

Nesta seção, são apresentados alguns estudos referentes ao monitoramento remoto de pacientes baseados em diferentes tecnologias, tais como, simulador Monte Carlo acelerado por GPU, ZigBee, *Radio Frequency Identification* (RFID), sistema sem fio EEG e *Body Area Network* (BAN).

4.1 Sistema de controle de dose de radiação usando simulador Monte Carlo acelerado por GPU

Badal et al. (2013) mostram que sistemas de monitorização de radiação capazes de controlar com precisão a dose de radiação recebida pelo paciente e a equipe médica durante a fluoroscopia intervencionista podem ser utilizados para minimizar a probabilidade e gravidade das lesões de pele e estimar as doses nos órgãos acumuladas por radiação induzida. Além disso, descrevem um método para monitorizar em tempo real as doses usando sensores automáticos na sala de imagem e um simulador de computador acelerado por GPU.

O código de simulação Monte Carlo MC-GPU é usado para estimar doses decorrentes da radiação primária e dispersas a pacientes e funcionários, juntamente com as incertezas estatísticas associadas. Badal et al. (2013) demonstram que um sistema de monitoramento de dose com base em simulações Monte Carlo pode ser utilizado para estimar em tempo real as médias e picos de doses em órgãos, tanto para o paciente quanto para a equipe em fluoroscopia intervencionista, e fornecer informações oportunas sobre possíveis overdoses enquanto o pro-

cedimento de imagem está sendo realizado. A Figura 1 apresenta um fluxograma detalhado descrevendo os diferentes elementos da estrutura do software utilizado.

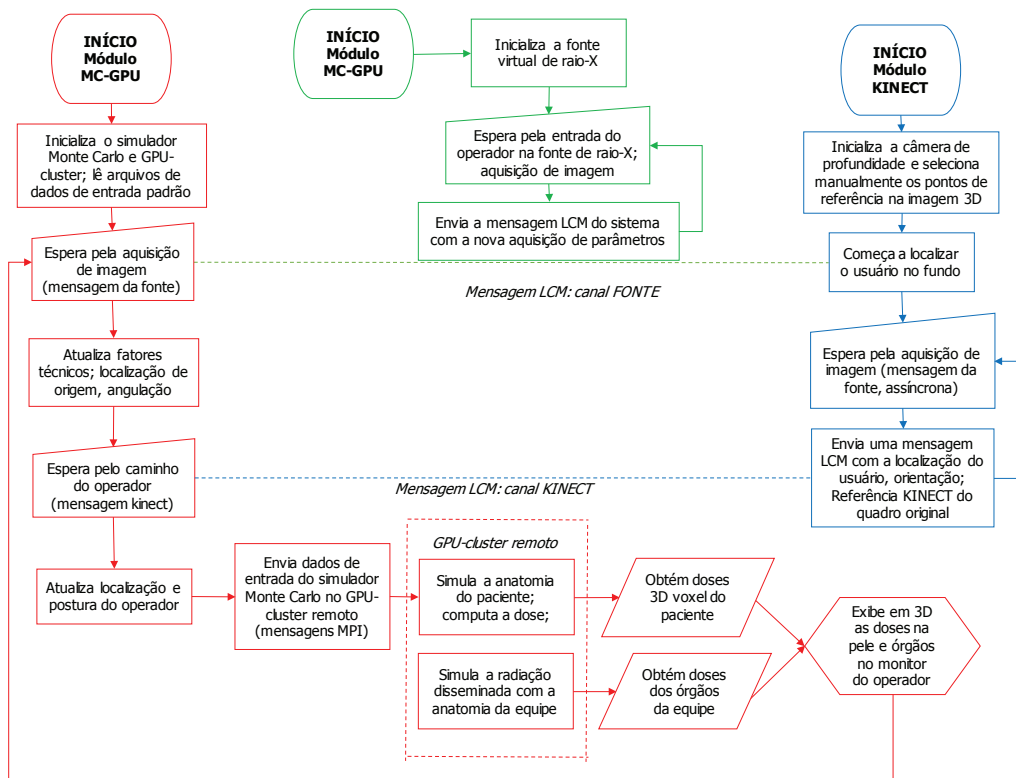


Figura 1 Fluxograma da estrutura computacional de monitorização.

Fonte: Adaptado de Badal et al. (2013).

4.2 Sistema de Monitoramento de Pacientes baseado em ZigBee

De acordo com Chunming e Xuemei (2010), o Sistema de Monitoramento de Pacientes baseado em ZigBee foi desenvolvido a fim de melhorar a validade de protocolo de roteamento e controle de sobrecarga do sistema de monitoramento de pacientes baseado em ZigBee, comparando e analisando dois tipos de algoritmos de roteamento (DSR – *Dynamic Source Routing* e AODV – *Ad hoc On-demand Distance Vector*), e usando a ferramenta de simulação OPNET para a simulação do protocolo de roteamento AODV.

O princípio do sistema de monitoramento de pacientes funciona da seguinte maneira: o sistema, através de nós sensores sem fio, recolhe dados fisiológicos, através de abordagem *multi-hop relay* para transmitir dados para o nó central

ZigBee. Este, por sua vez, transfere dados para o computador central de monitoramento, através do software de monitoramento, para valorizar o monitoramento em tempo real de dados fisiológicos (CHUNMING; XUEMEI, 2010).

O diagrama da arquitetura do sistema de monitoramento de pacientes é mostrado na Figura 2.

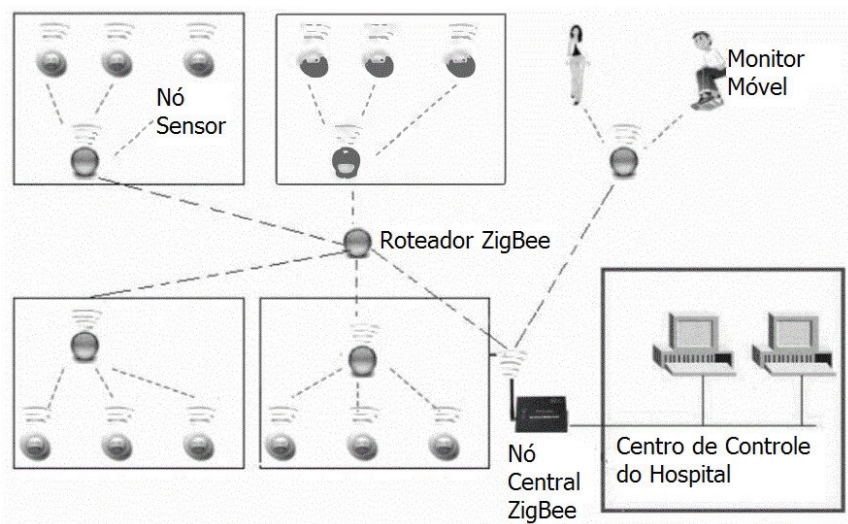


Figura 2 Arquitetura do sistema de monitoramento de pacientes.

Fonte: Adaptado de Chunming e Xuemei (2010).

4.3 Sistema de Monitoramento de Pacientes com base em RFID

Segundo Sirait et al. (2013), *Radio Frequency Identification* (RFID) é uma das tecnologias desenvolvidas que é utilizada em várias aplicações, inclusive para aplicações do campo médico. Para a finalidade de monitoramento do paciente, o sistema RFID é constituído por uma *tag* médica que é implantada no corpo humano, e uma unidade de leitura que é instalada longe ou em proximidade do corpo.

De acordo com Sirait et al. (2013), este sistema de comunicação pode reduzir o erro médico, o risco de a *tag* ser perdida, e pode ser utilizado para doente não cooperante. O dispositivo de monitorização será conectado em uma rede existente que permite proporcionar a mobilidade dos pacientes. Assim, os médicos ou profissionais de saúde podem obter facilmente informações médicas do paciente, sem gastar muito tempo através de uma conexão de rede. A aplicação de RFID para sistema monitoramento de paciente poderia ser uma antena implantada no paciente, e outra antena de recepção instalada no quarto, por exemplo.

3.4 Sistema sem fio EEG para Monitoramento de Pacientes

Hasan et al. (2014) têm como objetivo projetar um sistema sem fio EEG de baixo custo de aquisição para o fácil monitoramento de pacientes. O sistema inclui a aquisição e transmissão de dados, e a unidade que contém o site de monitoramento de pacientes recebendo estes dados.

O sistema desenvolvido também é adequado para aplicações como controle remoto de dispositivos, resgate, entre outras. A decodificação e o processamento do sinal EEG móvel com alta taxa de transferência de informações (ITR – *Information Transfer Rate*) são incorporados ao sistema. A peculiaridade da pesquisa proposta é a inclusão do filtro Butterworth, que tem uma melhor estabilidade e possibilitou um corte de custo razoável (HASAN et al., 2014).

O sistema proposto é mostrado na Figura 3, a qual na Figura 3 (a) mostra o diagrama de blocos de aquisição e de transmissão de dados de EEG, e na Figura 3 (b) mostra-se o diagrama de blocos de recepção e de controle da unidade que apresenta o sistema de monitoramento de pacientes.

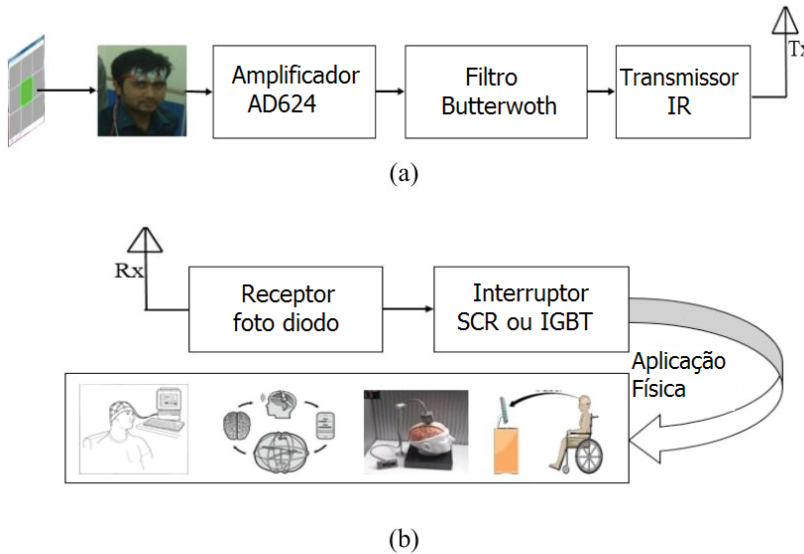


Figura 3 Diagrama de blocos do sistema proposto. (a) Aquisição e Transmissão. (b) Receptor e Controle do circuito.

Fonte: Adaptado de Hasan et al. (2014).

4.5 Body area network (BAN)

Otto et al. (2005) afirmam que os recentes avanços tecnológicos em sensores, microeletrônica de baixo consumo de energia e miniaturização e rede sem fio

habilitam a criação e proliferação de redes de sensores sem fio capazes de fazer o monitoramento e controle de ambientes autonomamente. Uma das aplicações mais promissoras de redes de sensores é para a vigilância da saúde humana. Uma série de sensores sem fio minúsculos, estrategicamente colocados sobre o corpo humano, criam um corpo de rede sem fio que pode monitorar vários sinais vitais, fornecendo *feedback* em tempo real para o usuário e equipe médica (OTTO et al., 2005).

Segundo Otto et al. (2005), *Wireless Body Area Network* promete revolucionar a monitorização da saúde. No entanto, os projetistas de tais sistemas enfrentam uma série de tarefas desafiadoras, pois eles precisam atender às exigências muitas vezes bastante conflitantes, para o tamanho, tempo de funcionamento, precisão e confiabilidade.

BAN (*Body Area Networks*) são redes que utilizam diferentes sensores para controlar o status dos pacientes (AYATOLLAHITAFTI; NGADI, 2012). Nestas redes, de acordo com o tipo de doença e observação médica, os sensores são colocados no corpo do paciente e controlam a pressão, a temperatura corporal e assim por diante. Segundo Ayatollahitafti e Ngadi (2012), um problema para os médicos é a informação que é enviada com atraso. Enviar as informações com atraso pode causar a morte de milhares de pacientes no mundo.

Nadeem et al. (2015) afirmam que a evolução da computação vestível e avanços em dispositivos sensores têm motivado várias aplicações de *Body Area Sensor Networks* (BASN). Nos últimos anos as BASNs surgiram como uma das principais categorias de redes de sensores sem fio (RSSF). Esta tecnologia de rede emergente pode ser usada em várias esferas da vida. Uma série de pesquisas tem sido publicada sobre o mecanismo de camada física de BASN ou MAC, mas muito pouco tem sido discutido sobre o ponto de vista da aplicação.

Ullah e Kwak (2012) afirmam que WBAN é a maneira mais confiável e mais barata para cuidar de pacientes que sofrem de doenças crônicas, como asma, diabetes e doenças cardiovasculares. Alguns dos atributos mais importantes de WBAN são o baixo consumo de energia e o atraso. Ullah e Kwak (2012) apresentam um protocolo MAC de tráfego adaptativo, que leva em conta as informações de trânsito dos nós sensores. O protocolo ajusta dinamicamente o ciclo de trabalho dos nós sensores de acordo com seus padrões de tráfego, resolvendo assim a questão de escuta ociosa e ouvindo problemas. O tráfego-padrão de todos os nós sensores é organizado e mantido pelo coordenador.

A utilização de tecnologia sem fio em serviços médicos tradicionais atende pacientes com maior mobilidade (CHÁVEZ-SANTIAGO et al., 2009). Isto tem um efeito positivo sobre a velocidade de recuperação de um paciente depois de procedimentos cirúrgicos maiores ou doença prolongada. Chávez-Santiago et al. (2009) apresentam a arquitetura de uma rede sem fio de saúde que explora as capacidades

da tecnologia de banda ultralarga (*Ultrawide Band* ou UWB) para sensoriamento médico no corpo com o intuito de realizar o rastreamento e tratamento de imagens. Segundo Chávez-Santiago et al. (2009), os requisitos de comunicação para um corpo ligado via tecnologia UWB (WBAN) devem ser levantados, pois tanto o corpo quanto os sensores devem ser levados em consideração. Estes autores dão especial atenção para as exigências de uma cápsula endoscópica, que é um dos sensores mais exigentes quanto ao rendimento em telemedicina moderna.

De acordo com Maskooki et al. (2011), WBAN é uma aplicação interessante de redes de sensores que pode revolucionar a interação com o mundo exterior. WBAN, como qualquer outra tecnologia de rede de sensores, sofre com relação aos recursos energéticos limitados e, portanto, tem dificuldade para preservar a energia dos nós. Com isso, Maskooki et al. (2011) propuseram um esquema oportunista para explorar os movimentos do corpo, para aumentar a autonomia energética de todo o sistema. Os resultados mostram que, comparando com os métodos existentes, o trabalho pode aumentar o tempo de utilização da rede.

Yu (2009) faz um estudo de viabilidade da introdução de WBAN e, também, fornece uma compreensão de possibilidades e desafios existentes quando se usa comunicações sem fios de curto alcance neste domínio. Para isso, Yu (2009) estabeleceu um protótipo do sistema BAN usando a tecnologia *Bluetooth* e o sinal de eletrocardiograma (ECG) para testar o desempenho da transmissão de dados através deste sistema.

Body Area Networks (BAN) oferecem perspectivas promissoras para instrumentos de apoio aos seres humanos em muitos aspectos da sua vida (GORCE et al., 2009). Entre todas as aplicações possíveis, Gorce et al. (2009) se concentram em aplicações de monitoramento corporal que têm um corpo equipado com um conjunto de sensores que transmitem em tempo real as suas medidas para um nó de processamento comum. A topologia de rede subjacente é uma topologia em estrela que é bastante usual no vasto âmbito de redes de sensores sem fio.

Prabh et al. (2012) consideram comunicações confiáveis em *Body Area Networks* (BAN), onde um conjunto de nós colocado no corpo humano é conectado usando ligações sem fios. Para manter a Taxa de Absorção Específica (*Specific Absorption Rate* ou SAR) tão baixa quanto possível. Por razões de segurança sanitária, essas redes operam em baixo regime de potência de transmissão, o que, no entanto, é conhecido por ser propenso a erros (PRABH et al., 2012). Tem-se observado que as flutuações da intensidade do sinal recebido (*Rate of Signal Strength* ou RSS) até os nós de um movimento da pessoa, mostram certas regularidades e que a magnitude dessas flutuações é significativa. Com isso, Prabh et al. (2012) apresentam o BANMAC. Este é um protocolo MAC que monitora e prevê as flutuações de canais e horários de transmissões oportunistas, quando for provável que o RSS seja mais elevado. O protocolo MAC é capaz de proporcionar

atendimento diferenciado e resolver a interferência de co-canal em caso de múltiplas BANs co-localizadas em uma vizinhança.

Alghamdi e Fouchal (2014) também propõem uma arquitetura de sistema para uma plataforma de monitorização móvel da saúde com base em um WBAN, detalhando as características de WBAN a partir de cada ponto de vista de hardware e software. Segundo Alghamdi e Fouchal (2014), a arquitetura do sistema desta plataforma é o sistema de três camadas, no qual cada camada é detalhada. Mostram o uso desta plataforma numa área ampla para detectar e acompanhar o movimento da doença no caso de situação de epidemia. Com isso, o sucesso de tal processo poderia ajudar na administração médica para interromper doenças de forma mais rápida do que o habitual.

Tello et al. (2013) apresentam um sistema de monitoramento remoto para sinais eletrocardiográficos e de temperatura. O sistema é composto por um módulo de aquisição de hardware, um módulo de transmissão *Bluetooth* e, finalmente, um módulo de visualização (PC ou dispositivos móveis). As informações são enviadas via IP (GPRS ou Wi-Fi) para um servidor de banco de dados contendo dados clínicos, o qual pode ser acessado através de uma aplicação web. Segundo Tello et al. (2013), o sistema foi avaliado por meio de testes com diferentes pacientes com o apoio de um médico para a obtenção de um desempenho positivo.

De acordo com Kumar e Mukesh (2013), WBAN enfrenta problemas de segurança variados como a perda de informações, autenticação e controle de acesso. Por isso, em seu trabalho, apresentam os desafios de segurança enfrentados por esse tipo de rede, com o intuito de se criar a WBAN realmente segura para a ampla gama de aplicações médicas e não-médicas.

5 Considerações finais

O presente artigo apresentou os resultados de uma revisão da literatura, a qual foi utilizada como base para a arquitetura em desenvolvimento no âmbito do projeto FAPEG intitulado “Arquitetura Para Monitoramento de Sinais Vitais em Longa Distância em Saúde”, a qual tem por objetivo o monitoramento remoto de sinais vitais de pacientes atendidos no SUS.

Dentre as tecnologias elencadas neste trabalho, são abordadas primariamente o papel de ferramentas de simulação computacional, Redes de Área Corporal (BANs) e o papel fundamental da tecnologia sem fio (wireless) no âmbito de sistemas de monitoramento de pacientes. Considerando o papel de simulação computacional, fica clara sua importância ao se inspecionar o comportamento de partes de um sistema de monitoramento de pacientes ou de uma arquitetura completa.

BANs são destacadas como tendo papel fundamental na vigilância de saúde e na disponibilização de informações em tempo real, características desejáveis para

a arquitetura em desenvolvimento. Observa-se que a disponibilização de informações de pacientes em tempo real, principalmente em quadros clínicos crônicos, é fundamental para a manutenção do bem-estar do paciente. Nesse contexto, tecnologias de BANs são consideradas como sendo de baixo custo, frente aos benefícios que proporcionam. Uma última observação quanto a BANs diz respeito a mobilidade inerente da tecnologia e, por conseguinte, sua necessidade por eficiência energética.

Como já observado (seção 1), a escolha de tecnologias para o sistema pretendido é definida de acordo com as características a serem implementadas. São características previstas em uma primeira etapa a disponibilidade do sistema, a rapidez na entrega dos dados diante de situações de emergência, a robustez e principalmente a mobilidade. Foi postergado para uma segunda etapa, as questões relativas à segurança devido ao prazo previsto para a entrega da versão preliminar do projeto (outubro/2016). Assim, o objetivo deste trabalho foi alcançado com êxito, tendo em vista a clara contribuição quanto ao desenvolvimento da arquitetura, ao se considerar a possibilidade de criação de um cenário de BAN e o aperfeiçoamento deste cenário, por exemplo, utilizando-se um simulador de eventos discretos como o ProModel®.

Agradecimentos

Os autores do artigo gostariam de agradecer o apoio oferecido pelas agências DE-CIT/SCTIE/MS/CNPq/ FAPEG na forma de recurso financeiro para a aquisição de equipamento, garantido pelos editais 006/2012 e 12/2013. Também, gostariam de agradecer ao CNPq pela bolsa concedida pelo Programa Institucional de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI/UFG/CNPq).

Referências

- ALGHAMDI, B.; FOUCHAL, H. A mobile wireless body area network platform. *Journal of Computational Science*, v. 5, n. 4, p. 664–674, 2014.
- AYATOLLAHITAFTI, V.; NGADI, M. A. An efficient algorithm with reduced delay in body area networks. *International Journal of Applied Information Systems*, v. 4, n. 4, p. 19-23, 2012.
- BADAL, A.; ZAFAR, F.; DONG, H.; BADANO, A. A real-time radiation dose monitoring system for patients and staff during interventional fluoroscopy using a GPU-accelerated Monte Carlo simulator and an automatic 3D localization system based on a depth camera. In: *Progress in Biomedical Optics*

- and Imaging – SPIE, 2013, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: SPIE 2013, v. 8668, 11 p., 2013.
- BARRA, D. C. C.; NASCIMENTO, E. R. P.; MARTINS, J. J.; ALBUQUERQUE, G. L.; ERDMANN, A. L. Evolução histórica e impacto da tecnologia na área da saúde e da enfermagem. **Revista Eletrônica de Enfermagem**, v.8, n.2, p. 422-430, 2006.
- BERTO, R. M. V. S.; NAKANO, D. N. Metodologia da pesquisa e a engenharia de produção. **Produção**. v. 9, n. 2, p. 65-75, 2000.
- BRYMAN, A. **Research methods and organization studies**. London: Uniwin Hyman, 1989. 224 p.
- CHÁVEZ-SANTIAGO, R.; KHALEGHI, A.; BALASINGHAM, I.; RAMSTAD, T. A. Architecture of an ultra wideband wireless body area network for medical applications. In: Applied Sciences in Biomedical and Communication Technologies International Symposium, 2, 2009, Bratislava. **Proceedings...** Bratislava: IEEE, 2009, p. 1-6.
- CHUNMING, W.; XUEMEI, Z. Routing Algorithm Simulation of The Patient Monitoring System Based on ZigBee. In: International Conference on Networking and Digital Society, 2, 2010, Wenzhou. **Proceedings...** Wenzhou: IEEE, 2010, v. 2, p. 26-29.
- GORCE, J. M.; GOURSAUD, C.; VILLEMAUD, G.; D'ERRICO, R.; OUVRY, L. Opportunistic relaying protocols for human monitoring in BAN. In: Personal, Indoor and Mobile Radio Communications International Symposium, 20, 2009, Tóquio. **Proceedings...** Tóquio: IEEE, 2009, p. 732-736.
- HASAN, K.; RUSHO, R. Z.; HOSSAIN, T.; GHOSH, T. K.; AHMAD, M. Design and simulation of cost effective wireless EEG acquisition system for patient monitoring. In: International Conference on Informatics, Electronics and Vision, 2014, Dhaka. **Proceedings...** Dhaka: IEEE, 2014, p. 1-5.
- HEERDT, M. L.; LEONEL, V. **Metodologia Científica e da Pesquisa: livro didático**. 5 ed. Palhoça: UnisulVisual, 2007, 266 p.
- KUMAR, R.; MUKESH, R. State of the art: security in wireless body are networks. **International Journal of Computer Science & Engineering Technology (IJCSET)**, v. 4, n. 5, p. 622-630, 2013.

- LUCCHESI, R.; VERA, I.; ROCHA, W. As políticas públicas de saúde – SUS – como referência para o processo ensino-aprendizagem do enfermeiro. *Revista Eletrônica de Enfermagem*, v. 12, n. 3, p. 562-566, 2010.
- MALTA, D. C.; CEZÁRIO, A. C.; MOURA, L.; MORAIS NETO, O. L.; SILVA JÚNIOR, J. B. Construção da vigilância e prevenção das doenças crônicas não transmissíveis no contexto do sistema único de saúde. *Epidemiologia e Serviços de Saúde*, v. 15, n. 3, p. 47-65, 2006.
- MASKOOKI, A.; SOH, C. B.; GUNAWAN, E.; LOW, K. S. Opportunistic routing for body area network. In: Consumer Communications and Networking Conference (CCNC), 2011, Las Vegas. *Proceedings...* Las Vegas: IEEE, 2011, p. 237-241.
- MIMS, C. *Android-Powered Sensors Monitors Vital Signs and More*. MIT Technology Review, 2010. Disponível em: <<http://www.technologyreview.com/view/419141/android-powered-sensors-monitors-vital-signs-and-more/>>. Acesso em: 24 mar. 2015.
- NADEEM, A.; HUSSAIN, M. A.; OWAIS, O.; SALAM, A.; IQBAL, S.; AHSAN, K. Application specific study, analysis and classification of body area wireless sensor network applications. *Computer Networks*, v. 83, p. 363–380, 2015.
- OTTO, C.; MILENKOVIĆ, A.; SANDERS, C.; JOVANOVIĆ, E. System architecture of a wireless body area sensor network for ubiquitous health monitoring. *Journal of Mobile Multimedia*, v. 1, n. 4, p. 307-326, 2005.
- PEIXOTO, M. R. G.; MONEGO, E. T.; ALEXANDRE, V. P.; SOUZA, R. G. M.; MOURA, E. C. Monitoramento por entrevistas telefônicas de fatores de risco para doenças crônicas: experiência de Goiânia, Goiás, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v.24, n.6, p.1323-1333, 2008.
- PRABH, K. S.; ROYO, F.; TENNINA, S.; OLIVARES, T. BANMAC: an opportunistic MAC protocol for reliable communications in body area networks. In: Distributed Computing in Sensor Systems (DCOSS) International Conference, 8, 2012, Hangzhou. *Proceedings...* Hangzhou: IEEE, 2012, p. 166-175.
- SILVA, H. H. R.; SILVA, M. L. A. *Metodologia da pesquisa*. São Paulo: Salesiano, 2004.

- SIRAIT, D. C.; BASARI; ZULKIFLI, F. Y.; RAHARDJO, E. T. An implanted dipole antenna for RFID-based patient monitoring system. In: 2013 International Conference on Quality in Research (QiR), 2013, Yogyakarta. **Proceedings...** Yogyakarta: IEEE, 2013, p. 142-145.
- SLOANE, E.B.; GELHOT, V. Applications of the Petri net to simulate, test, and validate the performance and safety of complex, heterogeneous, multi-modality patient monitoring alarm systems. In: Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, 26, 2004, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: IEEE, 2004, p. 3492-3495.
- TEIXEIRA, I. M. **Considerações de QoS para telemedicina e e-health em redes sem fio.** 2009. Disponível em: <<http://wiki.martin.Incc.br/atagomes-cursos-Incc-gb500-20094/file/gb500-iuri.pdf>>. Acesso em: 28 jun. 2015.
- TELLO, J. P.; MANJARRÉS, O.; QUIJANO, M.; BLANCO, A.; VARONA, F.; MANRIQUE, M. Remote monitoring system of ecg and body temperature signals. **IEEE Latin America Transactions**, v. 11, n. 1, p. 314-318, 2013.
- ULLAH, S.; KWAK, K. S. An ultra low-power and traffic-adaptive medium access control protocol for wireless body area network. **Journal of Medical Systems**, v. 36, n. 3, p. 1021-1030, 2012.
- YU, B. **Wireless body area networks for healthcare: a feasibility study.** Relatório (Projeto de pesquisa científica – Signal Processing, Communications and Networking) – University of Florida. Flórida, 2009. 12 p.

Emprego de análise formal no processo de gerenciamento de habilidades

Luiz Gustavo Dias¹

Vaston Gonçalves da Costa²

Resumo: Gerenciamento de conhecimento é uma disciplina que emprega métodos para aumentar a competitividade de empresas. Em suma, o gerenciamento de conhecimento trata o conhecimento existente de uma matéria de forma a que possam inferir informações úteis para o desenvolvimento de ações. Ao contrário de métodos exploratórios, uma abordagem formal que visa inferir informações consistentes do conhecimento necessita de uma base lógica correta e completa. Neste sentido que o uso de técnicas advindas da lógica descritiva vem se mostrando bem aceita. Neste trabalho se apresenta uma abordagem baseada em lógica descritiva para auxiliar na extração de conhecimento de uma ontologia voltada para o gerenciamento de habilidades.

Palavras-chave: Representação do conhecimento. Lógica descritiva. Gerenciamento de habilidades.

1 Introdução

O conhecimento das competências e habilidades das pessoas que prestam serviço a uma empresa (sejam do quadro da empresa, ou que prestem serviço eventual) é o recurso mais importante de qualquer empreendimento. Pois, permite

1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Mestrado Profissional em Gestão Organizacional. Contato: gusttavodias@gmail.com

2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Matemática e Tecnologia. Contato: vaston@ufg.br

gerenciar, dentre outras coisas, uma melhor tomada de decisão, planejar estratégias ou propor novas abordagens para problemas.

Gerenciar o conhecimento das habilidades dos recursos humanos de uma empresa não pode ser relegado a poucas pessoas de um departamento de pessoal. É necessário estabelecer uma base de dados que agregue todas as informações das pessoas que podem ser úteis no desenvolvimento da companhia, isto é, capacidade, experiência, áreas de conhecimento.

Representar todo o conhecimento das habilidades de pessoas pode contribuir para expor falhas que precisam ser tratadas e os níveis de competências de cada uma. O que, permite planejar contratações, buscar pela melhor abordagem para qualificar o quadro e, bem como, definir o crescimento na carreira dentro da empresa (plano de cargos).

Computacionalmente, representação e explicação do conhecimento é uma parte da área da inteligência artificial que se preocupa em como um agente usa o que é conhecido para decidir o que fazer. Isto é, representação e explicação do conhecimento é o estudo do pensamento como um processo computacional (BRACHMAN; LEVESQUE, 2004).

Do ponto de vista prático, pode-se citar um grande interesse atual em lógica de descrição (DL *description logic*) no desenvolvimento da chamada Web Semântica, onde enormes bases de conhecimento, de procedências diversas, estarão disponíveis na rede para serem consultadas e manipuladas por agentes inteligentes de *software*. De fato a linguagem OWL (*Web Ontology Language*) fornece a DL uma sintaxe ao estilo XML, visando a integração destas lógicas com as ferramentas e os formalismos mais comuns da WWW; satisfeitas certas restrições, uma ontologia escrita em OWL correspondente exatamente a uma teoria em DL.

O uso de DL e seus mecanismos de inferências se mostram adequados para os mais variados empregos na área de representação de conhecimento pois são capazes de compreender diferentes formas nas quais pode se representar o conhecimento e de retirar conclusões a partir das informações encontradas (SILVA et al., 2007).

2 Desenvolvimento

No contexto de gestão do conhecimento é sabido que o uso de fragmentos de lógica de primeira ordem é bem recebido como base lógica para a representação e manipulação de conhecimento e sua análise formal, em particular o fragmento decidível de primeira ordem de uma lógica de descrição (DL), ALC.

Especificamente, em DL termos de conceitos descrevem classes de indivíduos em algum universo, enquanto termos de papéis (também chamados de proprie-

dades) representam relações binárias ligando indivíduos. Em ALC, a sintaxe de conceitos e propriedades é definida pela gramática apresentada na figura 1.

C, D	\rightarrow	A	(conceito atômico)
		\top	(conceito universal)
		\perp	(conceito vazio)
		$\neg C$	(negação)
		$C \sqcap D$	(interseção)
		$C \sqcup D$	(união)
		$\forall R.C$	(restrição de valor)
		$\exists R.C$	(quantificação existencial)

Figura 1 Sintaxe de Conceitos e propriedades ALC.

A representa o conceito atômico e R representa os nomes atômicos de papéis (o único tipo de termo de papel). Uma das maneiras usuais de interpretar termos de conceitos consiste em traduzi-los para expressões de teoria dos conjuntos.

Formalmente, define-se uma interpretação como sendo um mapeamento \mathcal{I} de termos de conceitos para conjuntos de indivíduos de um universo Δ e de termos de papéis para relações binárias sobre Δ , que satisfazem condições. Tais condições são explicitadas na figura 2.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{I}(\top) &= \Delta \\
 \mathcal{I}(\perp) &= \emptyset \\
 \mathcal{I}(\neg C) &= \Delta - \mathcal{I}(C) \\
 \mathcal{I}(C \sqcap D) &= \mathcal{I}(C) \cap \mathcal{I}(D) \\
 \mathcal{I}(C \sqcup D) &= \mathcal{I}(C) \cup \mathcal{I}(D) \\
 \mathcal{I}(\forall R.C) &= \{a \in \Delta \mid \forall b. [(a, b) \in \mathcal{I}(R) \Rightarrow b \in \mathcal{I}(C)]\} \\
 \mathcal{I}(\exists R.C) &= \{a \in \Delta \mid \exists b. [(a, b) \in \mathcal{I}(R) \wedge b \in \mathcal{I}(C)]\}
 \end{aligned}$$

Figura 2 Condições do mapeamento de conceitos para conjuntos.

Se um indivíduo a pertence ao conjunto representado por um termo de conceito C , dizemos que a *está em* C . Se um par (a, b) de indivíduos pertence à relação binária representada por R , dizemos que b *preenche a propriedade* R *de* a , ou que b *é um preenchedor de* R .

Informalmente, um termo de conceito da forma $\forall R.C$ representa o conjunto de todos os indivíduos que possuem todos os preenchedores de R (caso existam) em C . Um termo de conceito da forma $\exists R.C$ representa o conjunto de todos os indivíduos que possuem pelo menos um preenchedor de R em C .

Em DL, uma fórmula de *subsunção*, apresentada na figura 3 (a), representa o enunciado de que a classe denotada por C está contida na classe denotada por D . Uma fórmula de *equivalência*, apresentada na figura 3 (b), representa o enunciado de que C subsume D e D subsume C ; ou seja, C e D denotam a mesma classe.

$$C \sqsubseteq D \quad C \equiv D$$

(a) (b)

Figura 3 Fórmulas de subsunção (a) e equivalência (b).

Uma *TBox* (de *terminologia*) é uma coleção de fórmulas de subsunção e/ou equivalência em DL tomadas como axiomas. Em outras palavras, uma *TBox* é uma *teoria* na linguagem de DL. O processo de *inferência* ou *dedução* consiste em descobrir que fórmulas de DL são consequências lógicas de uma *TBox* T .

Definimos uma *ontologia* (cf. (GRUBER et al., 1995)) como simplesmente uma DL *TBox*. O uso mais comum de uma ontologia é o de armazenar uma taxonomia de termos em certo domínio de conhecimento. Do ponto de vista de uma DL, esta taxonomia é definida por meio de *hereditariedade*, que é exatamente a relação de subsunção entre termos. Os termos e propriedades em uma ontologia podem ser caracterizados por meio de uma fórmula em DL. Ontologias são usualmente expressas em OWL (*Web Ontology Language*) (cf. (DEAN; MIKE; SCHREIBER, 2004)). OWL tem uma sublinguagem (OWL DL) cujos construtores coincidem com os permitidos em DL.

3 Procedimentos utilizados

Silva et al. (2007) propuseram a estrutura de uma ontologia voltada para segurança da Informação tendo como base para sua criação normas e políticas de segurança definidas por consórcios e ISOS.

No âmbito do gerenciamento de habilidades não há uma referência mínima do que deve se conter numa ontologia que lida com habilidades. Pode-se, contudo, citar os trabalhos de (COLUCCI et al., 2003) que apresenta uma ontologia que lida com a oferta e demanda de habilidades, como se fosse voltada para um mercado de compra e venda de habilidades.

Mas, para situações específicas, podem se criar ontologias cada vez mais especialistas. É o caso da proposta de (JOHNSTON; JEFFRYES, 2013) buscam mostrar em sua pesquisa a importância da gerência de dados relacionada ao cotidiano universitário. Os autores buscam identificar as habilidades de gerenciamento de dados necessárias para identificar pessoas que são capazes de gerir adequadamente os dados na era digital, e também para que posteriormente se

torne possível desenvolver uma metodologia educacional baseada na gerência de dados. O trabalho foi produzido através de entrevistas realizadas a um grupo de pesquisa composto por quatro estudantes de engenharia e um docente, ambos de uma universidade de Minnesota. A coleta de dados foi realizada levando em consideração a fase de vida dos dados, sendo nomeadas pelos autores como: Dados Brutos, Coleta & Organização, Processamento/Análise, Compartilhar/Arquivar e Preservação dos dados.

Este estudo possui abordagem qualitativa, uma vez que será apresentada uma análise bibliográfica que visa emergir aspectos subjetivos sobre determinado assunto (Dalfovo, 2008). Para que fosse possível a realização do mesmo, foi necessária a aquisição de material bibliográfico que trabalhasse o tema “Gestão do conhecimento”, para isso foram definidos como diretórios de pesquisa, periódicos de renome como sendo eles: *Journal of Professional Issues in Engineering Education and Practice* (JPIEEP), *International Journal of Project Management* (IJPM), *Information & Management* (IM), *Journal of Universal Computer Science* (JUCS).

Também pode se citar os trabalhos de (WU; CHEN; LIN, 2004) (PANT; BAROUDI, 2008) (CARBONE; GHOLSTON, 2004) que abordam as características necessárias de pessoas para determinadas atividades.

3.1 Uma ontologia para gerenciamento de habilidades

Antes, cabe lembrar que uma ontologia é mais do que um vocabulário. Seu propósito é: primeiro, armazenar a taxonomia para a representação de habilidades; segundo, armazenar as formas lógicas que conectam as habilidades às necessidades da empresa; terceiro, armazena axiomas de forma a suportar inferências em DL.

Taxonomia

Além de definir um vocabulário comum que os usuários devem se empenhar em empregar, a ontologia deve ajudar na tarefa de extrair conhecimento de textos em linguagem natural, conforme (AUSSENAC-GILLES; SÖRGEL, 2005).

Para auxiliar no processo de extração de conhecimento de textos, cada conceito é associado com seu sinônimo via *Wordnet*. Na ontologia a associação é realizada via a anotação de propriedade *hasSynSet*.

Descrição

Esta parte da ontologia armazena a representação formal das habilidades pessoas e possivelmente a representação formal dos controles associados a habilidade. Isto é, as habilidades podem ser pensadas como *o que deve se ter* enquanto

o controle especifica esta ação, isto é, *o que garante se ter*. Por exemplo, pode-se querer um engenheiro com habilidade = experiência, e o controle de experiência para engenheiro = 5 anos de experiência em atividade, por exemplo.

Axiomas

As equivalências e subsunções necessárias para garantir que sentenças com significados próximos devem ser mapeados a mesma forma lógica.

Para exemplificar, a figura 4 mostra a equivalência da sentença: “Desenvolva X para obter Y” é equivalente à “Obtenha Y” em DL.

4 Discussão e resultados

A proposta do trabalho é desenvolver uma ontologia para Gerenciamento de Habilidades. Para tal, deve-se construir assistente de formalização para se evitar o emprego de uma grande quantidade de axiomas para teoria, e se evitar uma taxonomia com redundâncias.

Além deste assistente, deve-se empregar um raciocinador que permita consultar a base de conhecimento bem como responda as perguntas realizadas nos conhecimentos da base. Optou-se por empregar o raciocinador Pellet que é gratuito e pode ser acoplado no auxiliar de ontologias Protégè. A figura 5 apresenta as etapas necessárias para a construção da ontologia.

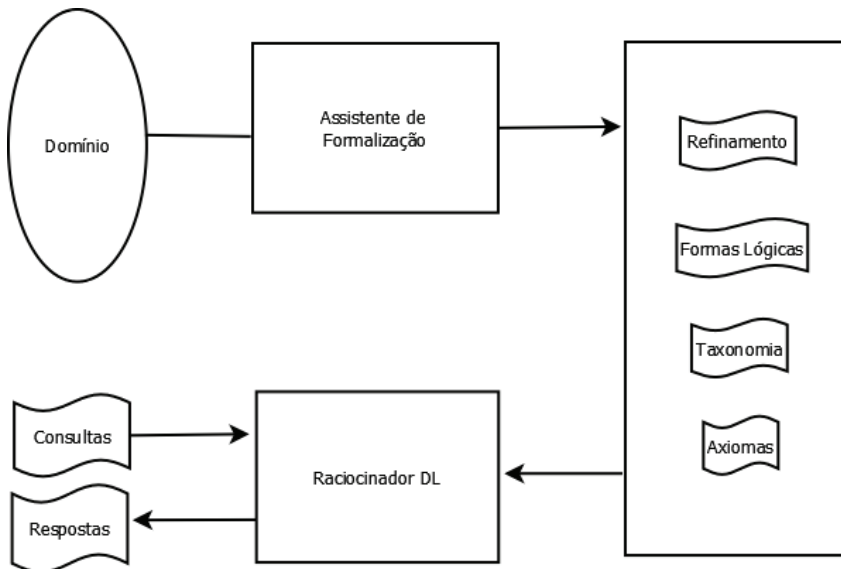


Figura 5 Elementos de validação da Ontologia para Gerenciamento de Habilidades.

5 Conclusões ou considerações finais

O trabalho propõe a construção de uma ontologia que possa auxiliar na representação e extração de conhecimento de bases envolvendo habilidades de pessoas.

Veja que os estudos mostram que as ontologias para tal abordagem variam muito de um perfil de empresa para outro, nesta etapa do trabalho optou-se por criar uma ontologia genérica, baseada no trabalho de (SILVA et al., 2007), que sirva com um *framework* para uma especialização para negócios específicos.

A próxima etapa consiste em criar uma ontologia específica e aplicar a estes conceitos de inferência de conhecimento automáticas ou semi-automáticas em um caso real.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES, CNPq, UFG/RC, FAPEG e o programa de pós-graduação em Gestão Organizacional.

Referências

- AUSSENAC-GILLES, N.; SÖRGEL, D. **Text analysis for ontology and terminology engineering.** *Appl. Ontol.*, IOS Press, Amsterdam, The Netherlands, The Netherlands, v. 1, n. 1, p. 35-46, jan. 2005. ISSN 1570-5838. Disponível em: <<http://dl.acm.org/citation.cfm?id=1412350.1412354>>.
- BRACHMAN, R. J.; LEVESQUE, H. J. **Knowledge Representation and Reasoning.** Massachusetts: Morgan Kaufmann, 2004.
- CARBONE, T. A.; GHOLSTON, S. Project manager skill development: A survey of programs and practitioners. **Engineering Management Journal**, v. 16, n. 3, p. 10-16, 2004.
- COLUCCI, S. et al. A formal approach to ontology-based semantic match of skills descriptions. **Journal of Universal Computer Science**, v. 9, n. 12, p. 1437-1454, dec 2003. Disponível em: <http://www.jucs.org/jucs_9_12/a_formal_approach_to>.
- DEAN; MIKE; SCHREIBER, Guus. **OWL Web Ontology Language Reference.** 2004. Disponível em: <<http://www.w3.org/TR/owl-ref/>>.
- GRUBER, T. R. et al. Toward principles for the design of ontologies used for knowledge sharing. **International Journal of Human Computer Studies**, Citeseer, v. 43, n. 5, p. 907-928, 1995.

- JOHNSTON, L.; JEFFRYES, J. Data management skills needed by structural engineering students: A case study at the university of minnesota. **Journal of Professional Issues in Engineering Education and Practice**, 2013.
- PANT, I.; BAROUDI, B. Project management education: The human skills imperative. **International journal of project management**, v. 26, n. 2, p. 124-128, 2008.
- SILVA, G. et al. Dealing with the formal analysis of information security policies through ontologies: A case study. In: MEYER, Thomas; NAYAK, Abhaya (Ed.). **3rd Australasian Ontology Workshop. (AOW2007)**. Queensland, Australia: ACS, 2007. v. 85.
- WU, J.-H.; CHEN, Y.-C.; LIN, H.-H. Developing a set of management needs for is managers: a study of necessary managerial activities and skills. **Information & Management**, v. 41, n. 4, 2004.

Programação da produção em sistema *Flow Shop*: análise hipotética na indústria de bicicletas

Nayara Macedo Vinhal¹
Gislene da Silva Fonseca²

José dos Reis Vieira de
Moura Junior³

Resumo: Há diversas dificuldades presentes em um planejamento de programação da produção, dentre estas, estão a definição de cada fase do planejamento do projeto, bem como a descrição, programação de execução das atividades presentes no mesmo e a sua duração. Nos ambientes industriais existem diversas configurações de máquinas, e neste trabalho será abordado apenas o ambiente *Flow Shop*. Assim, neste trabalho é apresentado o *toolbox* Torsche que auxilia no sequenciamento de tais atividades de programação em um ambiente de *Flow Shop* de uma indústria de bicicletas hipotética, enquanto este ainda possa ser empregado em outros ambientes de problemas de programação da produção.

Palavras-chave: Programação da produção. *Flow Shop*. *Toolbox* Torsche.

1 Introdução

O processo de produção de bens como é conhecido hoje surgiu através da revolução industrial aliado a várias mudanças no contexto político, econômico e social, tornando o sistema de produção em algo complexo (MENEGHELLI, 1999).

-
- 1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Matemática e Tecnologia. Aluna do curso de Matemática Industrial. Contato: nayara.macedov@gmail
 - 2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Engenharia. Aluna do curso de Engenharia de Produção. Contato: gis-sf@hotmail.com
 - 3 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Matemática e Tecnologia. Orientador. Contato: zereis@ufg.br

Compreende-se como sistema de produção, um conjunto de recursos físicos, humanos e procedimentais inter-relacionados que foram concebidos de forma a atender necessidades no qual a relação custo-benefício seja compensatória (FERNANDES; FILHO, 2010).

Implementar o planejamento, programação e controle da produção (PPCP) representa ganhos para a empresa, uma vez que o objetivo do PPCP é fazer o planejamento e supervisão de atividades existentes dentro do sistema produtivo da empresa, de modo a otimizar os recursos necessários para produção de bens ou serviços, visando atingir os objetivos e metas da empresa com o menor custo possível. O que, conseqüentemente proporciona a empresa condições de competir com outras empresas no mercado (CORRÊA; GIANESI; CAON, 2011).

O sistema produtivo de uma empresa pode ser dividido em três níveis hierárquicos de atuação: estratégico, tático e operacional. Sendo que cada um destes, é responsável por um tipo de planejamento – planejamento estratégico da produção, planejamento-mestre da produção e programação da produção. E esses planejamentos são baseados em um prazo de execução: longo, médio e curto prazo (TUBINO, 2007).

O bom funcionamento e eficiência do sistema produtivo de uma empresa depende da boa integração entre estes três níveis de planejamento. O qual a programação e sequenciamento da produção tem um papel muito importante, pois esta lida diretamente com a alocação de recursos da empresa ditando o seu desempenho, logo, é de suma importância que esta etapa do processo de fabricação seja feita da melhor maneira possível.

A programação e sequenciamento da produção se refere a alocação de recursos ao longo do tempo, e a maneira que a sequência de operações deve ser ordenada seguindo uma prioridade, para a fabricação de um ou mais produtos. E é baseada em tomadas de decisões que busca otimizar processos industriais, a fim de reduzir custos, tempo de processamento, gasto com transporte, entre outros.

A programação e sequenciamento da produção de um sistema produtivo pode se tornar uma tarefa muito complexa, dependendo das características presentes em seu ambiente produtivo, tais como: produzir grandes quantidades de itens de produtos diferentes, alocar grande quantidade de recursos, lidar com recursos limitados de forma eficiente, considerar tempos de *setup* em uma linha de produção, dentre outros.

Posto isso, o objetivo do presente trabalho é fazer o levantamento bibliográfico acerca do problema de programação da produção (*Scheduling*), para o melhor entendimento dos ambientes de programação da produção, com foco no ambiente do sistema de produção *Flow Shop* e propor o uso do software *toolbox* Torsche para a resolução do mesmo.

2 Revisão bibliográfica

O problema de *scheduling* ganhou destaque em meados da década de 20, com o trabalho de Henry Gantt, no entanto, a primeira obra publicada sobre o tema foi realizada apenas na década de 50. Após este período, o tema vem sendo amplamente estudado tanto em meio acadêmico, como industrial (PINEDO, 2012).

Segundo Pinedo (2012), *scheduling* é um processo de tomada de decisão que lida com alocação de recursos e tarefas ao longo do tempo, visando a otimização de um ou mais objetivos.

Para realizar a programação da produção, é preciso saber quais são os tipos e quantidades de recursos que a empresa dispõe em seu sistema produtivo, para então determinar quais atividades podem ser realizadas, a sua duração, e quando deve começar e terminar o seu processamento (BAKER; TRIETSCH, 2009).

De forma geral, o problema de *scheduling* pode ser definido como sendo um conjunto de n Jobs (tarefas a serem processadas), $J = \{J_1, J_2, \dots, J_n\}$, que são processados por um conjunto de m máquinas disponíveis (recursos que fazem o processamento das tarefas), $M = \{M_1, M_2, \dots, M_m\}$, mediante a um tempo de processamento P_{jm} , onde cada operação segue uma sequência tecnológica. E este tipo de problema pode ser influenciado por diversos fatores, tais como: prioridade das atividades (w_j), *due-date* (prazo de entrega - d_j), tamanho do lote de produção, quantidade e capacidade das máquinas, precedência de operação, dentre outros (RODAMMER; WHITE, 1988).

Os problemas de *scheduling* podem ser classificados como determinístico e estocástico. O determinístico tem a programação definida com base num conjunto finito de elementos já conhecido (tempo de processamento, *due date*, entre outros) do problema. Já o estocástico, o tempo de processamento e outros parâmetros são variáveis aleatórias e possui distribuição de probabilidade (BAKER; TRIETSCH, 2009).

O problema de *scheduling* foi descrito de várias formas na literatura, como pode ser verificado em: (MACCARTHY; LIU, 1993), (LÓPEZ; BARCIA; EYADA, 1995) e (CHEN; POTTS; WOEGINGER, 1998). Sendo que a notação mais usual é expressada como $(\alpha | \beta | \gamma)$, onde: α representa a quantidade de máquinas e o ambiente de produção que o problema está inserido, β representa os tipos de processo e restrições tecnológicas do problema e γ representa a medida de desempenho ou função objetivo do problema.

O ambiente do sistema de produção de uma empresa se refere a qual tipo e quantidade de máquina que está inserida em seu layout de produção. E cada ambiente dos problemas de *scheduling* tem um conjunto de proposições que devem ser respeitadas (BAKER; TRIETSCH, 2009). As possíveis configurações do ambiente dos ambientes de produção estão descritas no quadro 1.

Quadro 1 Ambientes do sistema de produção.

Ambiente	Descrição
Máquina Única (1)	Realiza operações em uma única máquina
Máquinas em Paralelo (P_m, Q_m, R_m)	Realiza operações em m máquinas em paralelo
<i>Flow Shop</i> (F_m)	m quantidade de máquinas em série processa todos os n <i>Jobs</i> em uma sequência pré-determinada
<i>Job Shop</i> (J_m)	Ambiente com m máquinas, e cada <i>Job</i> segue uma sequência de processamento diferente
<i>Open Shop</i> (O_m)	Similar ao <i>Job Shop</i> , onde cada <i>Job</i> segue uma rota distinta, mas neste caso, não há necessidade de precedência de máquina

Fonte: Elaborada pelas autoras, 2016.

O campo β apresenta as possíveis restrições tecnológicas que os problemas de *scheduling* pode ter e estão descritas no quadro 2.

Quadro 2 Restrições presentes em problemas de programação da produção.

Simbologia	Restrição	Descrição
r_j	Tempo de liberação	Tempo em que o <i>Job j</i> está disponível para ser processado
<i>prmp</i>	Preempção	Infere que o <i>Job</i> pode ser interrompido durante o seu processamento
<i>prec</i>	Precedência	Requere que um <i>Job</i> precisa ser concluído para dar início ao processamento do próximo <i>Job</i> que está na sequência
s_{jk}	Sequência de tempo de <i>setup</i>	Representa a sequência de tempo de <i>setup</i> dependente que está incluído entre o processamento dos <i>Jobs j</i> e k . É o tempo de preparação da máquina
<i>brkdown</i>	Breakdown	Indica que a máquina não está continuamente disponível para uso
M_j	Restrição de máquina elegível	Apenas o conjunto de máquinas que pertence a M_j pode processar o <i>Job j</i>
<i>prmu</i>	Permutação	Representa a ordem de execução da fila de espera. Considera-se no caso em que ocorram potenciais elementos prioritários
<i>block</i>	Bloqueio	Permite que uma máquina bloqueie o recebimento de um <i>Job</i> . Geralmente ocorre em casos em que não há estoques intermediários
<i>nwt</i>	Sem espera	O <i>Job</i> é processado ininterruptamente, onde acabando de sair de uma máquina ele entra em outra até completar todo o ciclo

Continua

Quadro 2 Restrições presentes em problemas de programação da produção. (Continuação)

Simbologia	Restrição	Descrição
<i>rcrc</i>	Recirculação	Um <i>Job</i> pode ser processado por uma mesma máquina mais de uma vez
<i>batch (b)</i> <i>batch (b)</i>	Processamento em lote	Uma máquina pode ser apta a processar um número de <i>Jobs b</i> simultaneamente. Cada <i>Job</i> pode ter um tempo diferente, mas o tempo de processamento do lote só ocorre quando o último tenha terminado
<i>fmls</i>	Família de tarefas	<i>n Jobs</i> podem pertencer a <i>F</i> diferentes famílias de tarefas. Os <i>Jobs</i> de uma mesma família podem ter tempos de processamento diferentes, mas o tempo de <i>setup</i> deve ser zero

Fonte: Elaborada pelas autoras, 2016.

O campo γ apresenta as funções objetivos mais comuns de um problema de *scheduling* conforme o quadro 3.

Quadro 3 Funções objetivo ou medida de desempenho.

Simbologia	Função objetivo	Descrição
C_{max}	Makespan	Representa o tempo de conclusão de todos os <i>Jobs</i>
L_{max}	Atraso máximo de pontualidade	Representa o maior atraso de pontualidade dos <i>Jobs</i>
$\sum w_j C_j$	Tempo de conclusão total ponderado	Leva em consideração o maior número de <i>Jobs</i> com maior peso concluídos o mais cedo possível
$\sum w_j T_j$	Tempo de atraso ponderado total	Somatório de todos os tempos de processamento que foram atrasados
$\sum w_j U_j$	Número total de tarefas em atraso ponderadas	Somatório de todas as tarefas em atraso considerando suas importâncias (pesos)

Fonte: Elaborada pelas autoras, 2016.

De acordo com Alharkan (2010), a programação da produção deve garantir que todos os *Jobs* devem ser processados sem ocorrer sobreposição, todas as restrições do problema devem ser respeitadas e os critérios selecionados para a função objetivo devem ser otimizados.

Há vários métodos (algoritmos) para resolver os problemas de *scheduling*, e estes podem ser classificados em duas categorias: Exatos, analisa todas as soluções possíveis e fornece o resultado ótimo, requer grande quantidade de tempo para encontrar a melhor solução e gera grande esforço computacional. E heurísticos (ou aproximados): fornece soluções satisfatórias rapidamente e requer menor

esforço computacional. Fica a critério da pessoa responsável pelo planejamento e programação do sistema de produção escolher qual método usar.

3 Estudo de caso

Neste artigo é apresentado um exemplo hipotético da fabricação de quatro modelos diferentes de bicicletas, que possuem o mesmo processo de fabricação, com tempos de processamento diferentes, com *buffer* (estoque intermediário) limitado e sem consideração de tempos de *setup* (trocas de ferramentas entre mudanças de produtos), em um ambiente *Flow Shop*, para mostrar a aplicação do *toolbox* Torsche em um problema de sequenciamento da produção.

Etapas da fabricação para os quatro modelos:

- a) Montar garfo e mesa – fazer a montagem do garfo e mesa no quadro da bicicleta;
- b) Roda dianteira – colocar a roda dianteira da bicicleta;
- c) Pedal – montar a estrutura do prato pedaleiro e colocar o pedal;
- d) Traseira – montar a estrutura onde será colocada a roda traseira (cassete) e colocar a roda traseira;
- e) Corrente – colocar a corrente na estrutura da bicicleta;
- f) Cabeamento – fazer o cabeamento dos freios dianteiro e traseiro;
- g) Testes – realizar testes na bicicleta que foi fabricada;
- h) Desmontar – desmontagem da mesa e retirada da roda dianteira para embalar a bicicleta;
- i) Embalar – embalagem da bicicleta;
- j) Estoque – estoque do produto acabado pronto para expedição.

Na tabela 1 estão os detalhes sobre o processo de fabricação de cada modelo de bicicleta.

Tabela 1 Dados sobre as etapas de fabricação das bicicletas.

Etapas de fabricação	Buffer	Tempos de processamento para o modelo 1 (segundos)	Tempos de processamento para o modelo 2 (segundos)	Tempos de processamento para o modelo 3 (segundos)	Tempos de processamento para o modelo 4 (segundos)
Montar garfo e mesa	2	50	55	65	65
Roda dianteira	2	35	45	45	40
Pedal	2	50	60	75	70

Continua

Tabela 1 Dados sobre as etapas de fabricação das bicicletas. (Continuação)

Etapas de fabricação	Buffer	Tempos de processamento para o modelo 1 (segundos)	Tempos de processamento para o modelo 2 (segundos)	Tempos de processamento para o modelo 3 (segundos)	Tempos de processamento para o modelo 4 (segundos)
Traseira	1	120	135	125	145
Corrente	2	43	45	50	55
Cabeamento	2	40	50	60	55
Testes	2	60	60	60	60
Desmontar	1	35	50	45	55
Embalar	1	30	40	50	45

Fonte: Elaborada pelas autoras, 2016.

Cada etapa de fabricação é feita em um posto de trabalho, e cada posto de trabalho será representado como sendo uma máquina. Cada modelo de bicicleta é representado como um *Job*. O objetivo do problema é minimizar o tempo de conclusão da fabricação dos quatro modelos de bicicleta, logo, o problema em estudo pode ser formulado como um problema do tipo **$F_9 | \text{block} | C_{max}$** . Neste problema tem-se 9 máquinas dispostas no formato de *Flow Shop* (sequenciais) e que possuem um estoque intermediário limitado, permitindo a interrupção do fluxo de produção, uma vez que o posto de trabalho posterior não tenha *buffer* suficiente para receber mais itens. A função objetivo neste caso é a programação de todos os itens e sua conclusão o mais cedo possível, também conhecido por *Makespan*.

A programação e sequenciamento da produção de um sistema produtivo pode se tornar uma tarefa muito complexa, dependendo das características presentes em seu ambiente produtivo, tais como, produzir grandes quantidades de itens de produtos diferentes, alocar grande quantidade de recursos, lidar com recursos limitados de forma eficiente, considerar tempos de *setup* em uma linha de produção, dentre outros fatores.

E mediante a essa perspectiva, o uso de ferramentas computacionais (*softwares*) que auxiliam em tomada de decisões, acerca do problema de programação e sequenciamento da produção, representa vantagens para as empresas, pois, essas ferramentas permitem fazer simulações de situações reais acerca do problema. Sendo possível avaliar o desempenho do ambiente produtivo da empresa antes da

situação real vir acontecer, o que ajuda a conter prováveis desperdícios e melhorar a capacidade produtiva da mesma.

A medida de desempenho utilizada neste trabalho foi a minimização do tempo de conclusão das atividades.

Por se tratar de um problema de *Flow Shop*, todas as operações do sistema produtivo devem seguir a mesma rota de fabricação. Onde as operações de determinado modelo de bicicleta só podem passar para próxima etapa se a anterior tiver sido concluída (restrição block).

A seguir estão os resultados fornecidos pelo *toolbox* Torsche para o problema proposto no estudo de caso descrito acima.

4 Discussão e resultados

A solução da programação da produção do primeiro teste do processo de fabricação descrito no estudo de caso está ilustrada na Figura 1, e a sua taxa de utilização do *buffer* para cada etapa do processo na Figura 2.

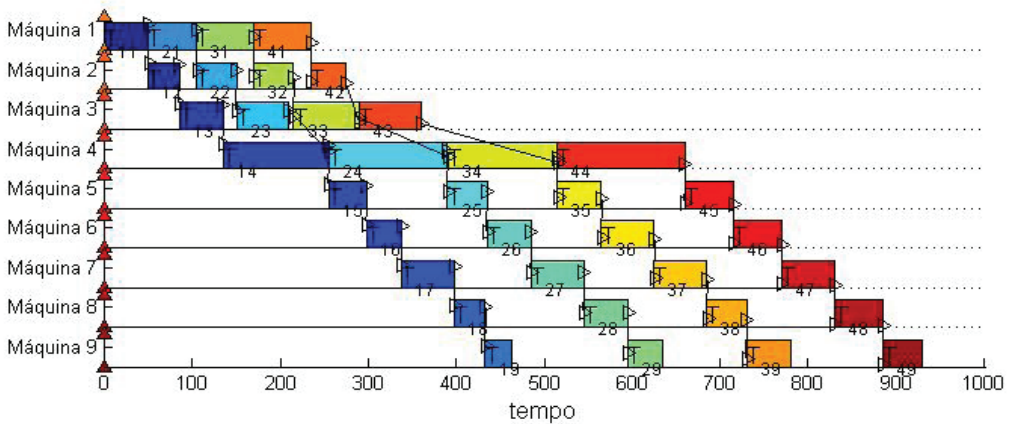


Figura 1 Primeiro teste.

Na Figura 1, o primeiro modelo de bicicleta foi representado pela cor azul escuro, o segundo modelo por azul claro, o terceiro por verde e o quarto modelo pela cor laranja.

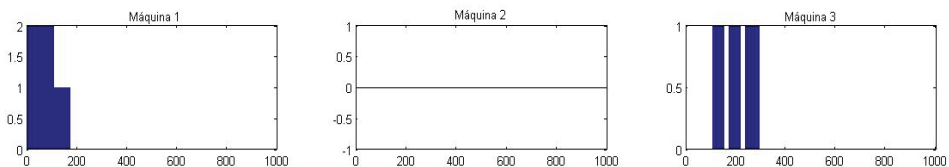


Figura 2 Taxa de utilização dos *buffers* do primeiro teste. (Continua)

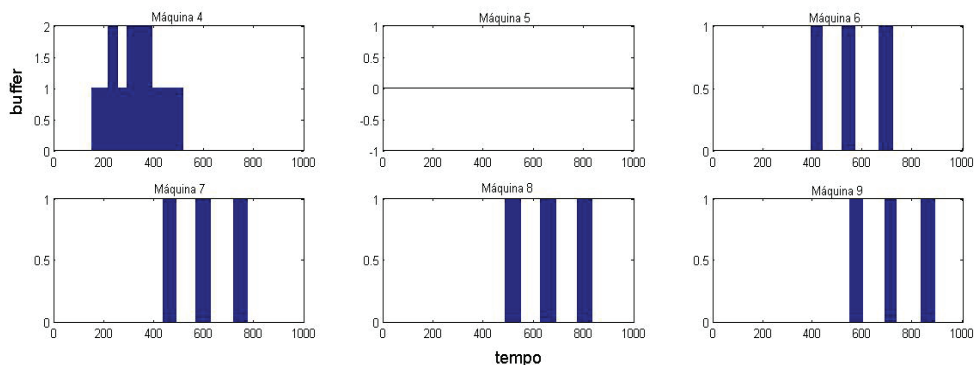


Figura 2 Taxa de utilização dos *buffer*s do primeiro teste. (Continuação)

Através deste modelo é possível ver o número máximo de 2 elementos em fila nas estações de trabalho 1 e 4 (por períodos de tempos consideráveis), o que indica que nestas etapas a quantidade de *buffer* precisa ser alterado para melhorar o processo, enquanto as estações 6 a 9 intercalaram seus *buffer*s entre 0 e 1 elementos. As estações 2 e 5 não formaram filas em nenhum instante (elemento no *buffer*).

Para o segundo teste do processo de fabricação, os valores do *buffer* de todas as etapas do processo foram modificados, utilizando um *buffer* com valor 10 para todas as operações. A solução do sequenciamento deste teste está ilustrada na Figura 3 (segundo a mesma sequência de processamento do primeiro teste: modelo 1 -> modelo 2 -> modelo 3 -> modelo 4), e as taxas de utilização do *buffer* estão representadas na Figura 4.

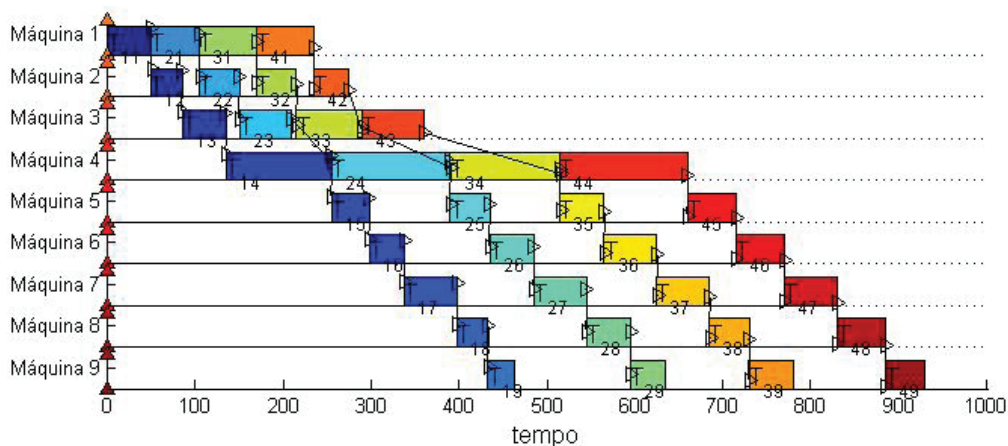


Figura 3 Segundo teste.

Como a sequência de operações foi mantida igual ao primeiro teste, nota-se que o tempo gasto para finalizar o processamento de todas as etapas foi o mesmo.

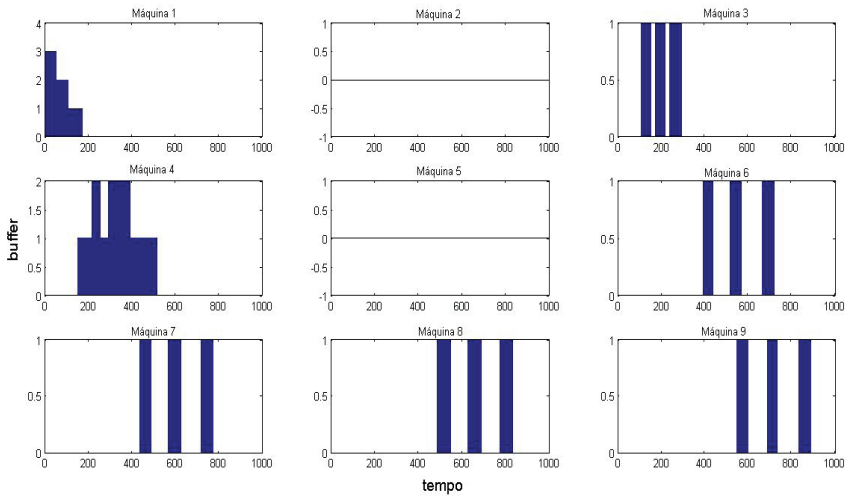


Figura 4 Taxa de utilização dos *buffers* do segundo teste.

Quanto a taxa de utilização do *buffer* do segundo cenário simulado, foi possível perceber o acúmulo em fila de no máximo 4 elementos na estação de trabalho 1 e que não impactou na formação de filas na estação de trabalho 4 em que acumula 2 elementos no *buffer* por um tempo considerável. As estações de trabalho 3, 6, 7, 8 e 9 intercalam na fila 1 elemento e 0. As estações de trabalho 2 e 5 em nenhum momento utilizaram o seu respectivo *buffer*.

No terceiro teste realizado (ilustrado na Figura 5), a ordem do processamento das operações foi alterada para: modelo 4 (representado pela cor azul escuro) -> modelo 1 (representado pela cor azul claro) -> modelo 2 (representado pela cor verde) -> modelo 3 (representado pela cor laranja).

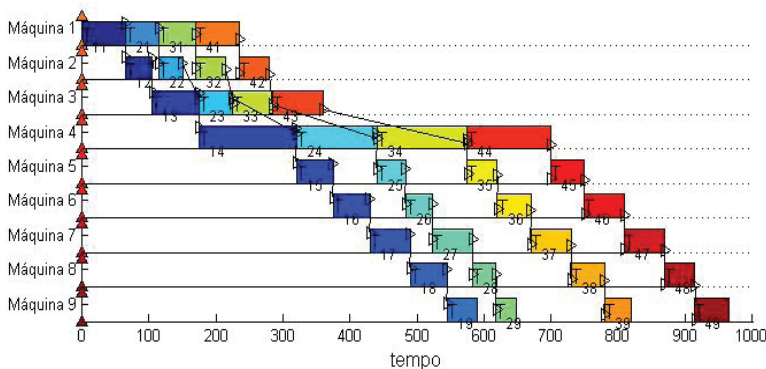


Figura 5 Terceiro teste.

O valor do *buffer* utilizado neste teste (ilustrado na Figura 6) foi o mesmo que o descrito no estudo de caso. Este teste foi realizado para comparar o efeito da troca de sequência com relação ao *buffer*.

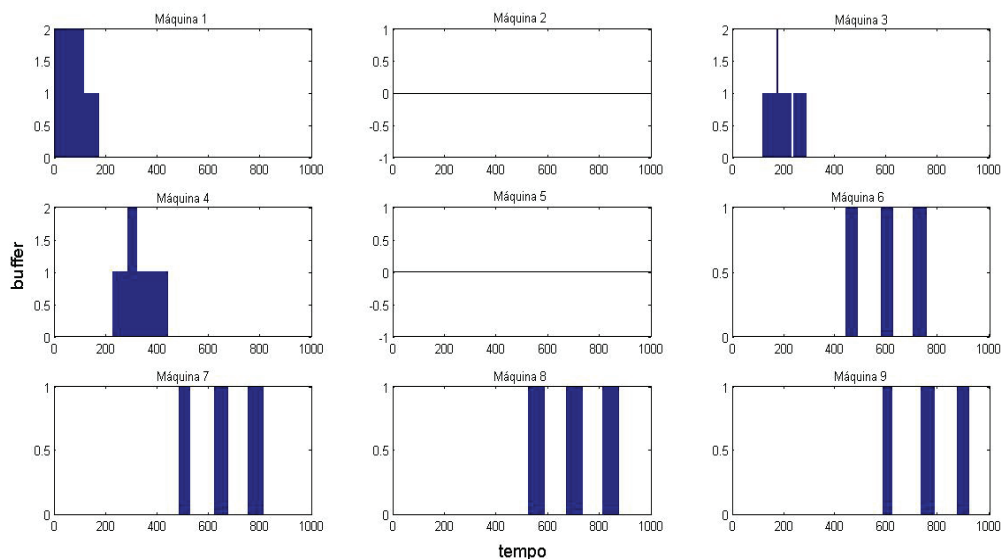


Figura 6 Taxa de utilização dos *buffers* do terceiro teste.

A partir da visualização deste gráfico pode-se observar que o *buffer* das estações de trabalho número 1, 3 e 4 alcançaram, em algum momento, o valor de pico de 2 elementos em fila. No entanto, nas estações 3 e 4 o intervalo de tempo com 2 elementos foi mínimo. Para as estações de trabalho 6 a 9 houveram momentos intercalados de 1 elemento em fila e nenhum, enquanto as estações 2 e 5 não tiveram elementos em fila em nenhum instante de tempo.

Comparando o cenário simulado 1 em relação ao 2, aumentando-se os valores de *buffer* de 2 para 10, foi possível perceber que, além da taxa de utilização do *buffer* da primeira etapa do processo (representado pela máquina 1), nenhum outro *buffer* do processo sofre modificação. Por se tratar de um estudo hipotético, mas com dados de processamento reais de uma indústria, foi possível verificar a possibilidade de mudanças no *buffer* intermediário das estações de trabalho. Esta comparação demonstra que, muitas vezes, na prática não são necessários *buffers* intermediários de grande capacidade, eliminando um conceito amplamente explorado pelas linhas de produção em massa e bem desenvolvidos em sistemas puxados de produção enxuta baseados em Kanban.

Comparando o cenário 1 em relação ao cenário 3, no qual são alternadas as ordens de processamento dos Jobs, percebe-se que, embora os padrões de uso de *buffer* nas estações de trabalho 1, 2, 5, 6, 7, 8 e 9 não tenham sido modificados, a

estação 3 passa a utilizar momentaneamente 2 elementos no *buffer* não alterando demais aspectos de fila. Por outro lado, a estação 4 recebe uma menor solicitação de *buffer*. Com isto, pode-se perceber a potencialidade de balanceamento de carga de *buffers* pelo ajuste da melhor sequência de processamento das tarefas em um sistema *Flow Shop*. No entanto, é importante ressaltar que este sequenciamento é capaz de otimizar o uso de um sistema de *buffers*, mas que podem afetar padrões de respostas globais do sistema como atrasos e tempos totais de processamento dos Jobs C_{max} . Assim, apesar de otimizar o uso dos *buffers* que permitam maior flexibilidade de uma planta industrial, em contrapartida, tem-se um aumento no tempo de conclusão total das tarefas.

Comparando estes dois cenários estudados, apesar de um melhor uso dos *buffers* indo do cenário 1 para o cenário 3, o tempo de conclusão total aumenta de $C_{max}=930$ segundos do cenário 1 indo para $C_{max}=965$ segundos do cenário 3.

5 Conclusões

A pesquisa descrita neste artigo teve como finalidade, mostrar a aplicação do *toolbox* Torsche para a resolução de problemas de Flow Shop de uma fábrica hipotética de bicicleta e realizar diferentes testes para avaliar o desempenho do sistema produtivo que foram simulados.

Através deste estudo foi possível compreender os aspectos básicos de uma programação da produção de um sistema Flow Shop com estoques intermediários. Além de possibilitar a compreensão acerca do impacto dos estoques intermediários no processo produtivo no que diz respeito à programação da produção e a influência do sequenciamento da produção na solução do problema.

Como proposta para trabalhos futuros, pretende-se considerar outros aspectos que estão presentes em um sistema de produção para tornar o modelo o mais próximo possível de um sistema real. Como por exemplo: tempo de *setup*, *duo date*, dentre outros.

Referências

- ALHARKAN, I. M. *Algorithms for sequencing and scheduling*. Saudi Arabia: Industrial Engineering Department - King Saud University, [2010]. Disponível em: <http://faculty.ksu.edu.sa/ialharkan/IE428/Algorithms_for_Sequencing_and_Scheduling1.pdf>. Acesso em: 05 de jul. 2016.
- BAKER, K. R.; TRIETSCH, D. *Principles of sequencing and scheduling*. Nova Jersey: Wiley. 2009. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470451793.fmatter/pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2016.

- CHEN, B.; POTTS, C. N.; WOEGINGER, G. J. **A review of machine scheduling: complexity, algorithms and approximability.** In: Du, D. -Z.; PARDALOS, P. M. Handbook of combinatorial optimization. Kluwer Academic Publisher. 1998. p. 21-169.
- CORRÊA, H. L.; GIANESI, I. G. N.; CAON, M. **Planejamento, promoção e controle da produção: MRP II/ERP: conceitos, uso e implementação: base para SAP, Oracle Applications e outros softwares integrados de gestão.** 5. ed. São Paulo: Atlas, 2011.
- FERNANDES, F. C. F.; FILHO, M. G. **Planejamento e controle da produção: dos fundamentos ao essencial.** São Paulo: Atlas, 2010.
- LÓPEZ, O. C.; BARCIA, R. M.; EYADA, O. Problema de programação da produção um esquema de classificação. *Prod.* São Paulo, v. 5, no.2, 145-168, jul./dez. 1995.
- MACCARTHY, B. L.; LIU, J. Addressing the gap in scheduling research: a review of optimization and heuristic methods in production scheduling. *International Journal of Production Research.* v. 31, n.1, p. 59-79. 1993.
- MENEGHELLI, L. **O ambiente das organizações na era da globalização.** Instituto Catarinense de PósGraduação. 1999. Disponível em: <<http://www.posunias-selvi.com.br/artigos/rev01-03.pdf>>. Acesso em: 07 ago. 2016.
- PINEDO, M. L. **Scheduling: theory, algorithms and systems.** 4. ed. Nova York: Springer, 2012.
- RODAMMER, F. A.; WHITE, Jr. K. P. A recent survey of production scheduling. *IEEE Transaction on Systems, Man and Cybernetics.* v. 18, n. 6, p. 841-851. 1988.
- TUBINO, D. F. **Planejamento e controle da produção.** São Paulo: Atlas, 2007.

Parte III
Biologia

***Diospyros burchellii*: estudo químico e avaliação biológica**

Romário Pereira da Costa¹

Evelise Costa Mesquita²

Hélder Nagai Consolaro³

Richele Priscila Severino⁴

Resumo: Este trabalho apresenta o estudo químico e a avaliação do potencial antioxidante do extrato etanólico (EEF) das folhas de *Diospyros burchellii* Hier (Ebenaceae), uma árvore nativa do Cerrado, conhecida popularmente como olho-de-boi. O perfil químico do EEF foi realizado por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando extração em fase sólida (SPE) para o preparo das amostras. O fracionamento do extrato foi feito por extração líquido-líquido e cromatografia de exclusão (Sephadex LH-20). As análises dos dados obtidos por CLAE-DAD, RMN de ¹H e CG-EM mostrou a presença das principais classes de metabólitos secundários presentes no extrato, sendo estes terpenoides, esteroides e flavonoides. O potencial antioxidante do extrato foi determinado pelo método de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), mostrando resultados promissores e motivando o isolamento das substâncias que desempenham esta atividade.

Palavras-chave: *Diospyros burchellii*, Ebenaceae, metabólitos secundários, antioxidante.

1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: romariop@live.com. Bolsista PIBIC - CNPq.

2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: e_v_elise@hotmail.com. Bolsista Pós-graduação - CAPES.

3 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Biotecnologia. Contato: helderconsolaro@gmail.com

4 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: richeleps@yahoo.com.br

1 Introdução

1.1 A importância do Cerrado e dos produtos naturais

O Brasil possui uma rica biodiversidade, sendo a maior diversidade genética vegetal do mundo, contando com o registro de mais de 55.000 espécies de um total 550.000 já conhecidas mundialmente. A biodiversidade abriga também uma grande diversidade química, representada por milhares de metabólitos secundário de diversas classes que por sua vez podem apresentar atividades biológicas e serem utilizados como protótipos para novos fármacos (DIAS, 1996; BARREIRO et al, 2009).

O cerrado brasileiro constitui o segundo maior bioma do Brasil e abriga mais de 11.000 espécies de plantas, dentre essas 4.400 são endêmicas. O Cerrado vem constantemente sendo degradado por ações antrópicas do homem, fazendo com que algumas espécies corram risco de extinção sem serem exploradas do ponto de vista químico e biológico (MYERES et al, 2000; BARREIRO, et al 2009).

Desde os primórdios a civilização humana utiliza produtos naturais como fonte terapêutica. O interesse por produtos naturais ficou maior principalmente devido às populações acreditarem que estes são isentos ou possuem poucos efeitos colaterais, o que nem sempre é real. Quando analisamos os percentuais das entidades químicas aprovadas pelo FDA (*Food and Drug Administration*) no período de janeiro de 1981 a dezembro de 2014, verifica-se que os produtos naturais contribuíram com 61,0% das descobertas, sendo 6,7% oriundos de produtos naturais, 32,0% derivados semisintéticos de produtos naturais, derivados de produtos naturais e produtos sintetizados com grupos farmacofóricos baseados em produtos naturais e 22,3% realizados por síntese total, considerando produtos naturais como protótipos (CALIXTO, 2000 ; CARVALHO et al, 2008 ; NEWMAN et al, 2016 ; PENNA et al, 2005).

Inúmeros fármacos foram derivados de metabólitos secundários de plantas, entre eles podemos citar taxol (1) (antitumoral), forskolina (2) (bronco e vasodilatador), artemisinina (3) (antimalárico), arglabina (4) (antitumoral) e quercetina (5) (antioxidante) (Figura 1) (GENESAN, 2008).

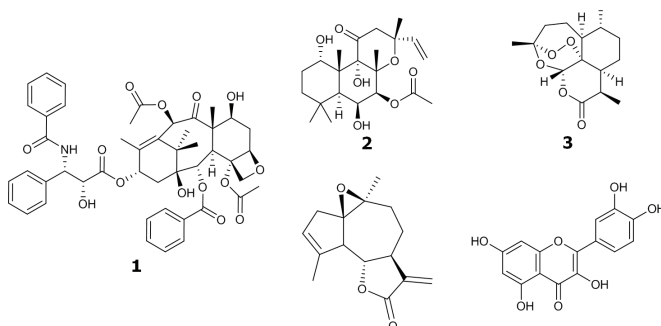


Figura 1 Fármacos derivados de metabólitos secundários de plantas.

1.2 O gênero *Diospyros* e a espécie *Diospyros burchellii* Hiern

O gênero *Diospyros* pertence à família das Ebenaceae, que é composta por 5 gêneros espalhados pelos trópicos e subtropicais. Este gênero possui 400 espécies e destas apenas 35 compreende a flora brasileira (GANESAN, 2008; CRONQUIST, 1981).

Muitas espécies desse gênero são descritas por possuírem atividades biológicas interessantes. Na medicina tradicional indiana, africana e chinesa, o gênero *Diospyros* é usado para o tratamento de coqueluche, irregularidade no ciclo menstrual, dores intestinais, úlceras gástricas, hanseníase, picada de cobra, asma, erupção cutânea, disenteria, infecções oculares, dores torácicas e gonorreia (BARROSO et al, 1978).

Em relação aos metabólitos secundários, este gênero é rico em naftoquinonas (simples, monoméricas e diméricas), além de triperpenos, flavonoides e glicosídeos antraquinônicos (WATT, 2014; HEGNAUER, 1966; GANAPATY, 2006).

Devido à importância medicinal do gênero *Diospyros*, realizou-se o estudo químico e a avaliação da atividade biológica da espécie *Diospyros burchellii* Hiern, que é conhecida popularmente como olho-de-boi, caqui-bravo e caqui-do-mato. Do ponto de vista químico não há relato de estudos desta espécie, tornando-a promissora para investigação química e biológica.

2 Metodologia

2.1 Obtenção do extrato das folhas *D. burchellii*

A espécie folhas *D. burchellii* foi coletada no Cerrado do centro-oeste, na região do Distrito Federal (Gama/DF 2011 Autorização n° 010698/2013-2 CNPq) e as folhas e o caule foram secos, triturados e submetidos à maceração com etanol, a temperatura ambiente. Após três dias de extração o material foi filtrado e o solvente evaporado, obtendo-se o extrato etanólico das folhas (EEF) e do caule (EEC).

2.2 Extração em fase sólida (SPE)

Primeiramente foram preparadas 4 amostras contendo cada uma 50 mg do extrato etanólico das folhas (EEF), diluídas em 1 mL de metanol/água (MeOH/H₂O) na proporção de 2:8. Posteriormente o cartucho (SILICYCLE, C₁₈, 500 mg/6 mL) foi condicionado com 30 mL da solução MeOH/H₂O (2:8) e logo em seguida as amostras foram introduzidas e submetidas a diferentes sistemas de eluição. Cada uma das

amostras foi submetida a um processo diferente de *clean up*, obtendo quatro frações para cada amostra (Tabela 1). Ao todo coletou-se 16 amostras que foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada com Detector de Arranjo de Diodo (CLAE-DAD) e por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H). Em alguns casos foi possível analisar as amostras utilizando Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG-EM).

Tabela 1 Sistemas de eluição utilizados no *clean up*

Sistema	Eluição (v/v)*
1	ACN/H ₂ O (25:75); ACN/H ₂ O (50:50); ACN/H ₂ O (75:25); ACN
2**	ACN/H ₂ O (25:75); ACN/H ₂ O (50:50); ACN/H ₂ O (75:25); ACN
3	MeOH/H ₂ O (25:75); MeOH/H ₂ O (50:50); MeOH/H ₂ O (75:25); MeOH
4**	MeOH/H ₂ O (25:75); MeOH/H ₂ O (50:50); MeOH/H ₂ O (75:25); MeOH

(*) Volume de 10 mL para cada mistura de solvente grau ultrapuro. (**) Os sistemas de eluição foram acidificados com 0,1% de HCO₂H. Legenda: ACN = acetonitrila; H₂O = água; MeOH = metanol.

2.3 Condições cromatográfica nas análises por CLAE

Para as análises em cromatografia líquida de alta eficiência as amostras foram preparadas utilizando filtro de membrana 0,22 μm PFE (Millex). As amostras foram analisadas em HPLC *Agilent Technologies* equipado com coluna de C18 (*Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18* 5 μm , 150 x 4,6 mm). A fase móvel usada foi gradiente acetonitrila/água de 0-100% (0,1% de ácido fórmico) em fluxo de 1,0 mL.min⁻¹, por um tempo de 30 minutos e monitorada por UV/DAD 217, 220, 240, 254 e 365 nm.

2.4 Condições cromatográficas nas análises por CG-MS

O equipamento de cromatografia a gás utilizado foi o *Agilent Technology Inc* CG/MS, equipado com um analisador tipo quadrupolo. Utilizou-se uma coluna capilar de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 μm de espessura de filme e fase estacionária contendo 5% de difenil, 95% dimetilpolisiloxana (HP-5MS) da *Agilent Technology*.

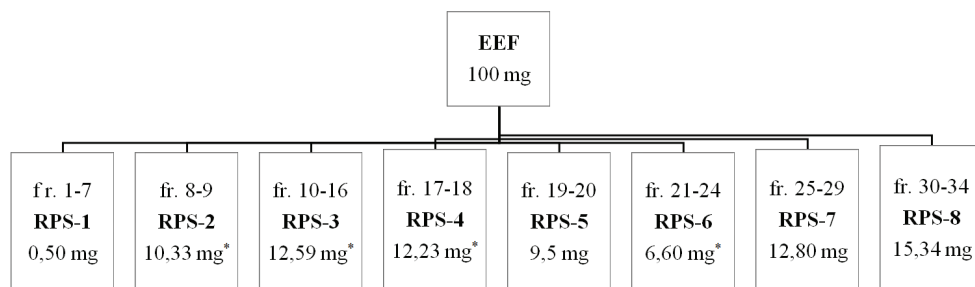
Programação de temperatura: 75 °C (1 min), 35 °C/min até 100 °C (5 min), 45 °C/min até 150 °C (5 min), 55 °C/min até 200 °C (15 min), 65 °C/min até 240 °C (2 min). O gás de arraste utilizado foi o hélio a um fluxo de 1,0 mL/min. O injetor operou a 250 °C no modo *splitless* e o espectrômetro de massas no modo positivo por impacto eletrônico (IE) com energia de 70 eV.

2.5 Análises por ressonância magnética nuclear de hidrogênio

Os experimentos de RMN ^1H foram realizados em colaboração com o Luciano Morais Lião do Instituto de química da UFG – Regional Goiânia.

2.6 Fracionamento do EEF em coluna de exclusão

Submeteu 100 mg do extrato etanólico das folhas de *D. burchellii* (EEF) a uma coluna de Sephadex LH-20 de 1,0 m x 0,06 m, eluída com metanol grau HPLC (Merck millipore). Originou 34 frações que foram analisadas em CCD de fase reversa e reunidas em 8 frações, sendo algumas analisadas por RMN ^1H e CG-EM (Fluxograma 1).

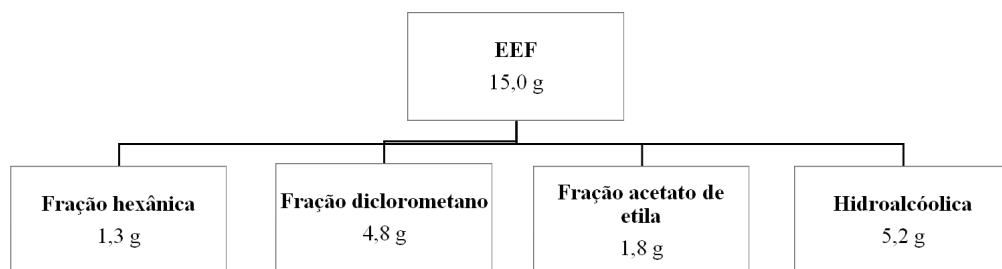


Fluxograma 1 Fracionamento do EEF por cromatografia de exclusão.

* Amostras que foram analisadas por RMN ^1H e CG-EM.

2.7 Partição líquido-líquido do EEF

Pesou 15,0 g do extrato etanólico das folhas de *D. burchellii* (EEF), solubilizou em 300 mL de uma mistura de metanol/água (2:8) e transferiu para um funil de separação. Submeteu-se o extrato a extração líquido-líquido com hexano (200 mL), diclorometano (200 mL) e acetato de etila (200 mL), todos em triplicata (Fluxograma 2).



Fluxograma 2 Fracionamento do EEF por partição líquido-líquido.

2.8 Avaliação da atividade antioxidante

Este ensaio baseia-se na redução do radical DPPH•, de coloração violeta e máximo de absorbância a 517 nm, que ao aceitar um elétron ou um H• torna-se uma molécula estável de coloração amarela consequentemente diminuindo a absorbância. 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 solução de ácido ascórbico padrão nas mesmas concentrações. Os ensaios foram realizados em tubos de ensaio, onde adicionou-se 150 µL da solução de amostra em diferentes concentrações e 2850 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, onde: $Abs_{amostra}$ = absorbância da amostra com a solução de DPPH; $Abs_{controle}$ = absorbância da solução metanólica de DPPH (controle negativo) (LU et al, 2011).

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

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 esta determinada através do cálculo da atividade antioxidante em diferentes concentrações de forma a traçar uma curva entre a capacidade antioxidante da amostra e sua concentração (MISHRA et al, 2011).

3 Discussão e resultados

A análise do extrato etanólico das folhas de *D. burchellii* (EEF) por CLAE-DAD permitiu a separação de constituintes químicos com alta absorção na região do ultravioleta-visível, sendo detectado majoritariamente a presença de flavonas e flavonóis, uma vez que essas substâncias apresentam duas bandas de maior absorção na região de 240-400 nm (Figura 2). Essas absorções são ocasionadas a partir da presença dos cromóforos do anel benzênico, podendo ocorrer deslocamentos batocrômico e hipso-crômico que depende do substituinte ligado a anel (MABRY et al, 2012).

Os espectros de UV-Vis das flavonas (I) e flavonóis (II) apresentam duas bandas características comumente chamadas de banda II que varia entre 240-280 nm e a banda I de 300-380 nm, sendo que a banda I está associada com a absorção do

anel B, e a banda II com a absorção do anel A (Figura 3). Entretanto os flavonóis com o grupo 3-hidroxil substituído (metilado ou glicosilado) possuem a banda I em 328-357 nm (ASSIMOS, 2014).

A cromatografia líquida de alta eficiência é uma técnica que permite a separação dos compostos utilizando como suporte uma fase estacionária e um eluente chamado de fase móvel. O detector utilizado neste trabalho foi DAD que permite detectar compostos com absorção na região da luz ultravioleta-visível, detectando em diferentes comprimentos de ondas. Além disso, é possível analisar o *scan* de absorção de cada banda cromatográfica separada no cromatograma, permitindo então sugerir a identidade das amostras analisadas sendo que para a confirmação devem ser utilizadas outras técnicas espectroscópicas e espectrométricas. Neste intuito de conhecer o extrato em estudo foi analisado previamente o *scan* de cada banda cromatográfica (Tabela 2) que em comparação com os comprimentos de ondas já citados na literatura sugeriu-se a presença de flavonoides com diferentes substituintes, que atualmente encontra-se em etapa de separação, purificação e identificação (VIHAKAS et al, 2014).

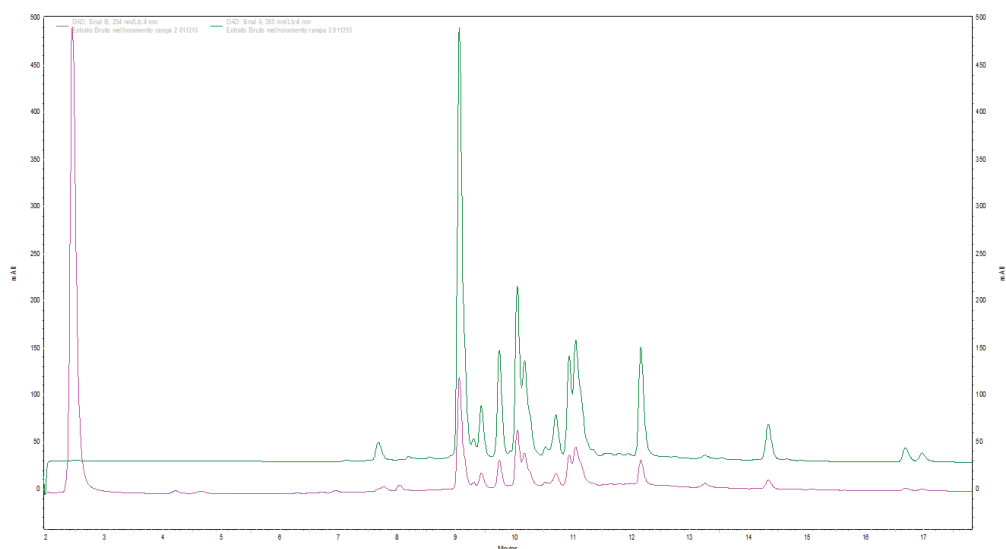


Figura 2 Cromatograma EFF (rosa 254 nm; verde 365 nm).

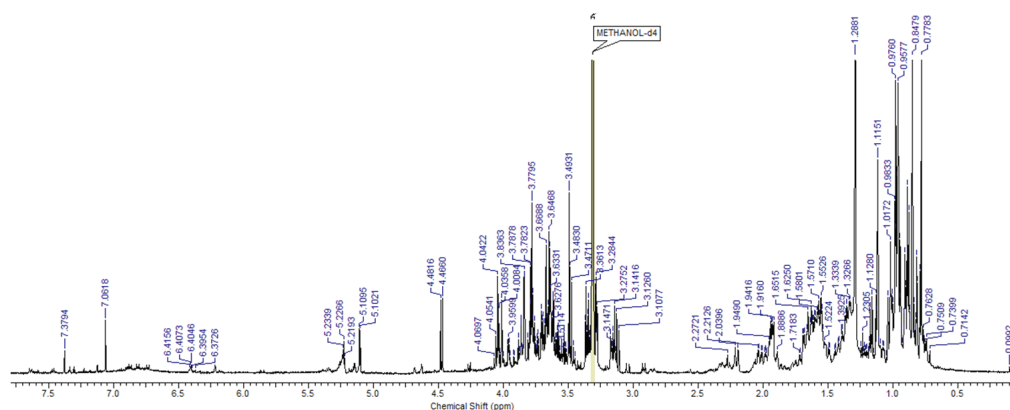


Figura 3 Esqueleto básico de uma flavona (I) e um flavonol (II).

Tabela 2 Bandas de absorção no ultravioleta dos picos observados no cromatograma do EEF

Tempo de retenção (min)	λ_{\max} (nm)	Tempo de retenção (min)	λ_{\max} (nm)
2,45	268	10,93	166; 318
9,06	258; 358	11,04	256; 351
9,43	264; 354	12,16	374
9,73	260; 356	14,34	366
10,04	256; 351	14,67	284
10,17	266; 356	16,67	362

Para auxiliar na identificação dos constituintes químicos presentes no EEF realizou-se também análise do espectro de RMN ^1H (Figura 4) que mostrou a presença de diferentes deslocamentos químicos (δ). Na região de δ 0,6-2,5 ppm observou-se a presença de singletos intensos, característico de terpenoides. Sinais característicos de unidades glicosídicas foram observados em δ 3,0-4,0 ppm, sugerindo a possibilidade de compostos glicosilados. O espectro ainda apresentou sinais em δ 6,5-8,5 ppm correspondentes a compostos aromáticos, que corroboram com a hipótese da presença de flavonoides, uma vez que eles possuem hidrogênios aromáticos (DE PAIVA et al, 2013).

**Figura 4** Espectro de RMN ^1H do EEF (CD_3OD , 400 MHz).

Segundo a literatura, o gênero *Diospyros* é rico em naftois, naftoquinonas, cumarinas e derivados de naftaleno. Estudos realizados recentemente relatam a presença de glicosídeos antraquinônicos, o que pode justificar um pouco dos sinais presentes no espectro de RMN ^1H , tanto dos açúcares como das substâncias aromáticas (GANAPATY et al, 2006).

A extração em fase sólida (SPE) é uma das técnicas mais utilizadas para extração e/ou concentração de amostras complexas, permitindo que os analitos em concentrações muito baixas sejam detectados por métodos espectroscópicos e eletroforéticos (JARDIM, 2010).

Para realizar o perfil químico e cromatográfico do EEF, alíquotas do extrato foram submetidas inicialmente à extração em Fase Sólida (SPE) utilizando quatro sistemas diferentes de eluição, objetivando realizar um *clean-up*. Posteriormente as 16 frações obtidas foram analisadas por CLAE-DAD, revelando perfis diferentes para cada sistema utilizado no *clean-up* (Figura 5). Através desses resultados foi possível determinar que os sistemas de eluição que continham acetonitrila/água (sistemas 1 e 2) apresentaram melhor separação dos compostos, no entanto optou-se em trabalhar com o sistema não acidificado (sistema 1) em função da dificuldade de eliminar o ácido fórmico quando em escala preparativa.

As análises realizadas por CG-EM levaram a cromatogramas e espectros de massas bastante complexos, mostrando a necessidade de purificações das frações estudadas.

No caso do sistema 1, onde houve a melhor separação cromatográfica, os espectros de RMN de ^1H confirmaram a separação dos constituintes de acordo com a polaridade da fase móvel (Figura 6). Observa-se que o espectro da fração 1 (sistema de eluição de maior polaridade) apresenta majoritariamente sinais característicos de açúcares livres (δ 3,0-4,0 ppm), ou seja, não ligados a metabólitos secundários. Observa-se ainda alguns sinais de baixa intensidade na região do campo baixo do espectro, o que corresponde a hidrogênios desblindados. Já o espectro da fração 2 mostrou a presença de sinais correspondentes a hidrogênios metilênicos. As frações 3 e 4 apresentaram espectros bastante parecidos, havendo sinais δ 0,6-2,5 ppm característicos de grupos metínicos, metilênicos e metílicos dos esqueletos esteroídicos ou triterpenoídicos, correspondendo provavelmente a esteroides ou triterpenos. Na fração 3 observa-se ainda alguns sinais em menor proporção, que podem ser característicos de flavonoides di e trissubstituídos.

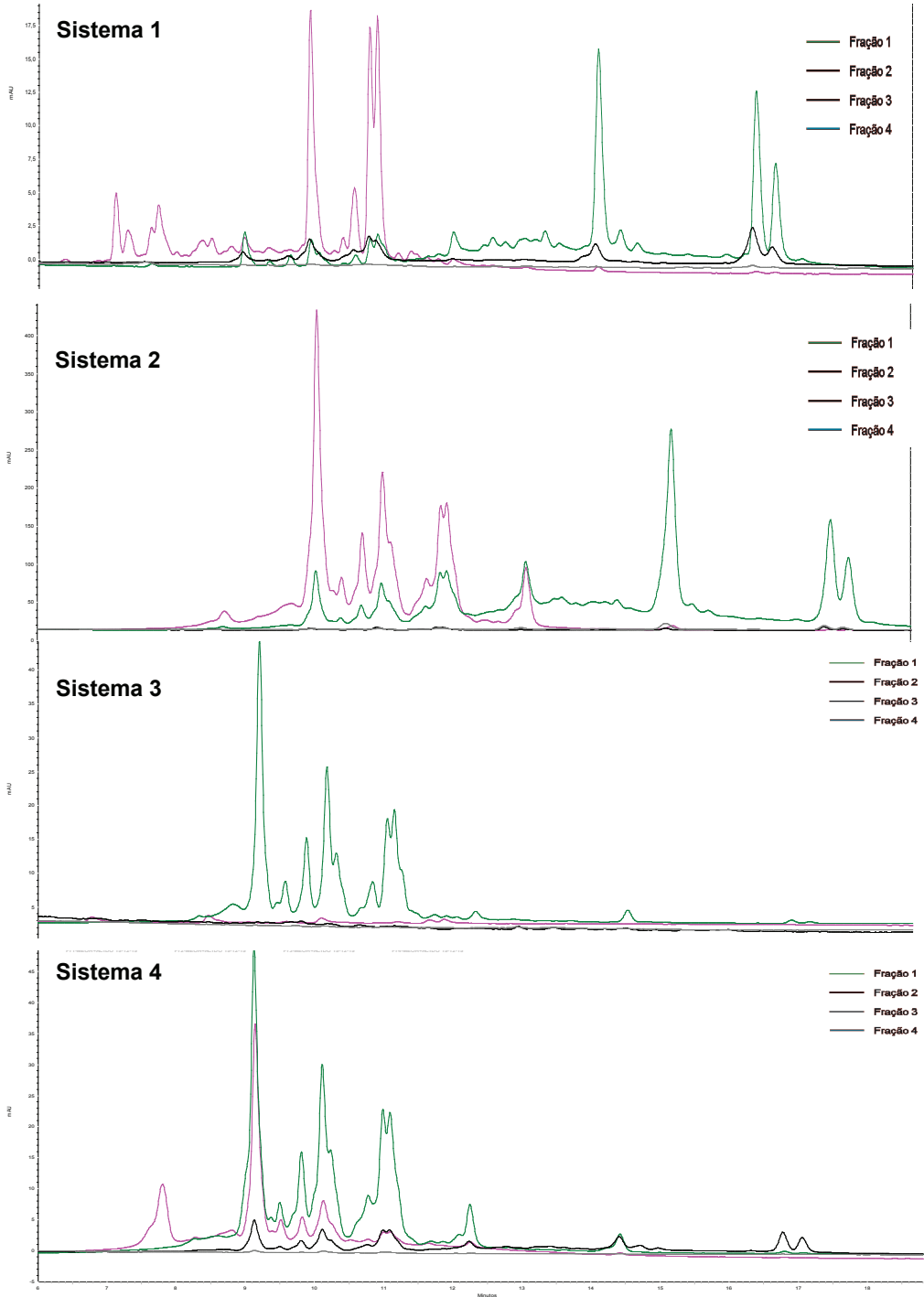


Figura 5 Perfil cromatográfico das frações oriundas do EEF, obtidas por SPE utilizando os sistemas 1 a 4.

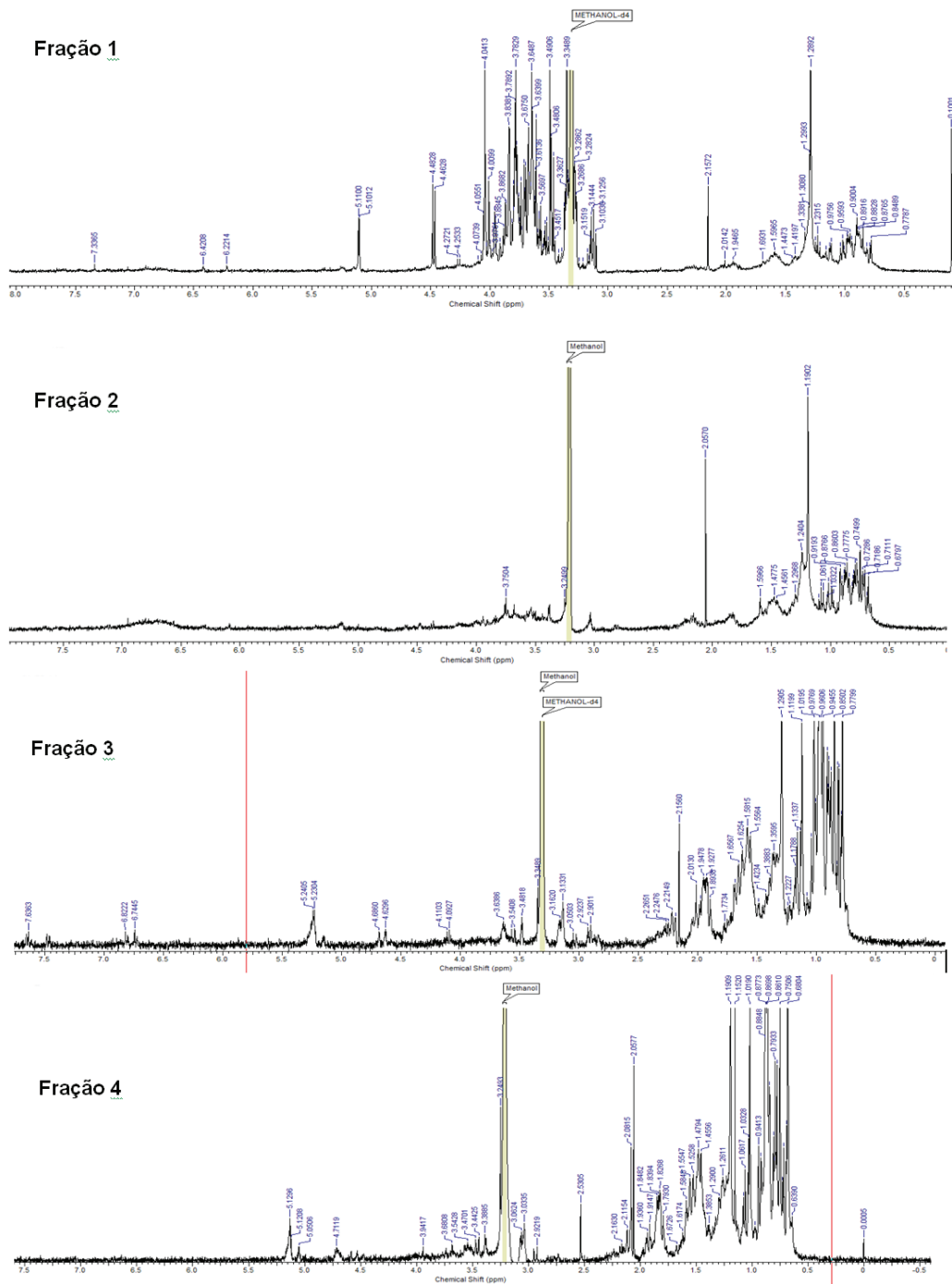


Figura 6 Espectros de RMN ¹H das frações obtidas por SPE com o sistema 1 (CD₃OD, 400 MHz).

Foi realizado um fracionamento do EEF por cromatografia de exclusão utilizando uma coluna de filtração gel de Sephadex LH-20, obtendo então 34 frações que foram reunidas de acordo com suas similaridades em 8 novas frações. As frações RPS-7 e RPS-8 foram descartadas, por não apresentarem um perfil promissor por cromatografia de camada delgada (CCD). As frações RPS-2, 3, 4 e 6 foram analisadas por RMN ^1H (Figura 6) e observou que as frações RPS-2 e 3 apresentavam baixa complexidade, dando então seguimentos para purificação das mesmas.

A fração RPS-2 possui uma coloração amarelo claro e os dados de RMN ^1H apresentam majoritariamente sinais característicos de triterpenos e esteroides (δ 0,6-1,2 ppm) que podem ser glicosilados (δ 3,0-4,0 ppm). Na região do campo baixo do espectro observam-se sinais de baixa intensidade correspondente a hidrogênios desblindados.

A fração RPS-3 apresenta uma coloração amarelo escuro e o espectro de RMN ^1H é parecido com o espectro da fração RPS-2, mas adicionalmente com sinais intensos bastante característicos de hidrogênios aromáticos (δ 6,0-8,5 ppm), sugerindo uma maior concentração de substâncias aromáticas, podendo estas serem glicosiladas (δ 3,0-4,0 ppm).

As frações RPS-4 e 6 apresentaram perfis bem parecidos, não havendo mais sinais característicos de hidrogênios blindados de terpenóides. A fração RPS-6 apresenta uma maior concentração de compostos aromáticos quando comparado com a fração RPS-4 e também diversos sinais na região do campo baixo, sugerindo as substâncias citadas no gênero.

Para avaliação do potencial antioxidante dos EEF e EEC, foi utilizado o método de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), sendo este um dos métodos mais populares e frequentemente utilizados para testar a capacidade de compostos atuarem como captadores de radicais livres ou doadores de hidrogênio. Os ensaios antioxidante do EEF e EEC apresentaram IC_{50} de 269,40 $\mu\text{g/mL}$ e 409,92 $\mu\text{g/mL}$, respectivamente, quando avaliados frente ao radical livre DPPH. O resultado obtido com EEF é moderado quando comparado ao controle (ácido ascórbico - IC_{50} 103,69 \pm 0,29 $\mu\text{g/mL}$), uma vez que se trata do extrato bruto. Esse resultado pode ser explicado graças a presença de compostos fenólicos, estes possuem estrutura química ideal para atuarem como redutores de radicais livres, por possuírem: (1) grupos hidroxila fenólicos que são propensos a doar um radical hidrogênio ou um elétron para um radical livre; (2) sistema aromático conjugado que permite a delocalização de um elétron não emparelhado (PYRZYNSKA et al, 2013).

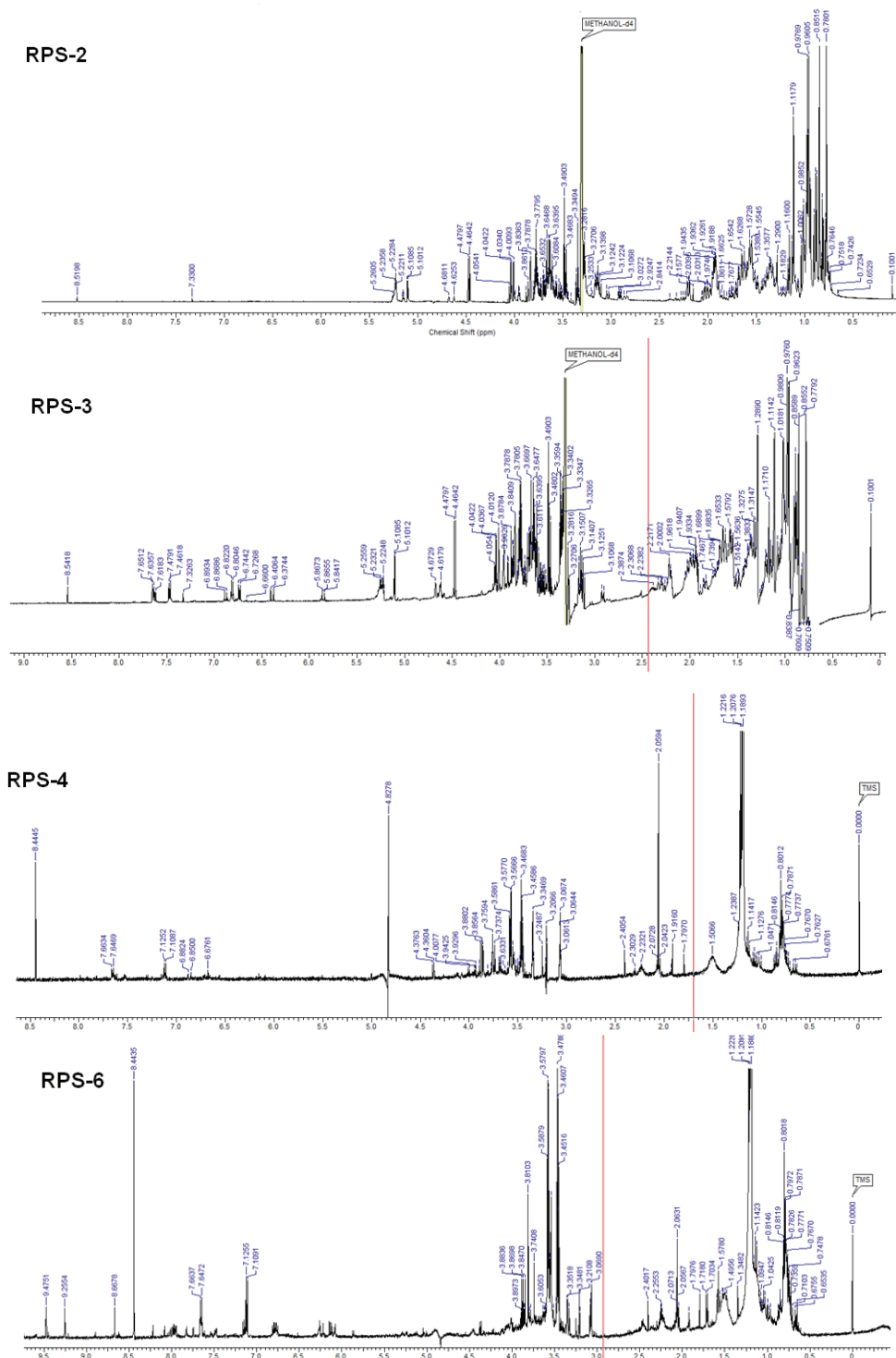


Figura 7 Espectros de RMN ¹H das frações RPS-2, RPS-3, RPS-4 e RPS-6 (CD₃OD, 400 MHz).

4 Considerações finais

Os resultados obtidos até o momento não são conclusivos e ilustram claramente a necessidade de continuidade deste projeto buscando isolar e identificar substâncias com atividade antioxidante.

Através do estudo químico realizado até o momento foi possível identificar as principais classes de metabólitos secundários presentes no extrato etanólico das folhas de *D. burchellii*.

Os trabalhos realizados se mostram promissores, pois a espécie possui alta capacidade de produzir estruturas químicas com diversidade molecular, tornando-se foco atraente na busca de substâncias com atividade antioxidante. Esta etapa do trabalho faz parte de um estudo complexo que continuará sendo desenvolvido a fim de contribuir para o conhecimento químico desta espécie.

Referências

- ASSIMOS, A. A. **Avaliação da concentração e dos tipos de flavonoides na própolis, utilizando métodos quimiométricos de classificação e calibração**. Dissertação (mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- BARREIRO, E. J.; BOLZANI, V. S. Biodiversidade: fonte potencial para a descoberta de fármacos. *Química nova*, p. 679-688, 2009.
- BARROSO, G. M. et al. Sistemática de angiospermas do Brasil. v. 1. 1978.
- CALIXTO, J. B. Efficacy, safety, quality control, marketing and regulatory guidelines for herbal medicines (phytotherapeutic agents). *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, v. 33, n. 2, p. 179-189, 2000.
- CARVALHO, A.C. B. et al. Situação do registro de medicamentos fitoterápicos no Brasil. *Rev Bras Farmacogn*, v. 18, n. 2, p. 314-319, 2008.
- CRONQUIST, A. **An integrated system of classification of flowering plants**. Columbia University Press, 1981.
- DE PAIVA, S. R.; FIGUEIREDO, M. R.; KAPLAN, M. A. C. Estudo fitoquímico de *Plumbago auriculata* Lam. *Revista Fitos Eletrônica*, v. 1, n. 02, p. 64-68, 2013.

- DIAS, B. F. S. A implementação da convenção sobre diversidade biológica no Brasil: desafios e oportunidades. **Biodiversidade: Perspectivas e Oportunidades Tecnológicas**, 1996.
- GANAPATY, S. et al. Antiprotozoal and cytotoxic naphthalene derivatives from *Diospyros assimilis*. **Phytochemistry**, v. 67, n. 17, p. 1950-1956, 2006.
- GANESAN, A. The impact of natural products upon modern drug discovery. **Current opinion in chemical biology**, v. 12, n. 3, p. 306-317, 2008.
- HEGNAUER, R. Ebenaceae Chemotaxonomie der Pflanzen. Birkhäuser, 1966.
- JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.
- LU, X. et al. Determination of total phenolic content and antioxidant capacity of onion (*Allium cepa*) and shallot (*Allium oschaninii*) using infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 129, n. 2, p. 637-644, 2011.
- MABRY, T.; MARKHAM, K. R.; THOMAS, M. B. **The systematic identification of flavonoids**. Springer Science & Business Media, 2012.
- MISHRA, B. B.; TIWARI, V. K. Natural products: an evolving role in future drug discovery. **European journal of medicinal chemistry**, v. 46, n. 10, p. 4769-4807, 2011.
- MYERS, N. et al. Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, v. 403, n. 6772, p. 853-858, 2000.
- NEWMAN, D. J.; CRAGG, G. M. Natural products as sources of new drugs from 1981 to 2014. **Journal of natural products**, v. 79, n. 3, p. 629-661, 2016.
- PENNA, G. O. et al. Talidomida no tratamento do eritema nodoso hansênico: revisão sistemática dos ensaios clínicos e perspectivas de novas investigações. **An Bras Dermatol**, v. 80, n. 5, p. 511-22, 2005.
- PYRZYNSKA, K.; PEKAL, A. Application of free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) to estimate the antioxidant capacity of food samples. **Analytical Methods**, v. 5, n. 17, p. 4288-4295, 2013.

VIHAKAS, M. et al. Flavonoids and other phenolic compounds: characterization and interactions with lepidopteran and sawfly larvae. 2014.

WATT, G. **A dictionary of the economic products of India**. Universidade de Cambridge Press, 2014.

Estudo preliminar da composição química de *eugenia dysenterica* dc. (myrtaceae)

José Henrique Faleiro¹
Hélder Nagai Consolaro²

Lorena Ramos Freitas de Sousa³
Richele Priscila Severino⁴

Resumo: O Cerrado brasileiro é um dos biomas mais ricos em biodiversidade cujo cenário de desmatamento é preocupante. As espécies do gênero *Eugenia* (Myrtaceae) são plantas do cerrado que têm sido investigadas quimicamente e do ponto de vista biológico, pois apresentaram diversas atividades farmacológicas (antidiabética, anti-inflamatória e antitumoral). No entanto a espécie *Eugenia dysenterica*, “cagaita”, cujas folhas, cascas e frutos são utilizadas na medicina popular (antidiarreico, para icterícia, diabete e problemas cardíacos), têm poucos trabalhos. Visando contribuir com a pesquisa de plantas do Cerrado e de valorizar a preservação deste bioma, este trabalho visou a caracterização do perfil químico dos extratos etanólicos das folhas, flores, galhos e sementes de *E. dysenterica*. O uso de técnicas espectrométricas de RMN de ¹H, CLAE-DAD e CG-EM permitiu visualizar as possíveis classes de metabólitos secundários presentes nos extratos etanólicos das partes analisadas.

Palavras-chave: *Eugenia dysenterica*. Cerrado. Químico.

-
- 1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: jose-henriquef@hotmail.com, Bolsista Pós-Graduação - CAPES.
 - 2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Biotecnologia. Contato: helderconsolaro@gmail.com
 - 3 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: lorennarf@yahoo.com
 - 4 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: richeleps@yahoo.com.br

1 Introdução

O hábito humano de consumir e utilizar produtos naturais para tratamento, prevenção e cura de doenças é milenar e universal, sendo o uso de tais substâncias tão antigo quanto à própria civilização humana e tem desempenhado papel importante na vida do homem como forma de acesso aos cuidados básicos de saúde, principalmente para a população mais pobre (VIEGAS JR, BOLZANI e BARREIROS, 2006).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (2014), seja por causa da pobreza ou péssimas qualidades no sistema de saúde, por volta de 65 a 80% da população mundial procuram nas plantas o tratamento de doenças. No entanto, entre as plantas medicinais mais usadas pela população somente algumas têm ação comprovada cientificamente. Intitula-se como planta medicinal todo ou qualquer vegetal que possua algum tipo de substância que possa ser usado para fins terapêuticos ou como precursor de fármacos semissintéticos (VEIGA JR. et al., 2005). Assim, podem ser utilizados o sumo ou extratos de algumas espécies como látex, raízes, caules, ramos, flores, folhas, frutos e até a resina, dependendo do efeito terapêutico almejado (VILELLA, et al., 2000).

O Brasil possui uma posição privilegiada em relação aos produtos naturais uma vez que é detentor de uma flora exclusiva, possuindo a savana com maior biodiversidade (Cerrado) e a maior floresta equatorial (Floresta Amazônica) do planeta (VEIGA JR et al., 2002).

O Cerrado brasileiro ocupa 24% do território e um terço da biodiversidade nacional com um arsenal de plantas que não foram investigadas, sendo rico em compostos químicos com potencial para o desenvolvimento de medicamentos (EMBRAPA, 2007; ESPINDOLA-DARVENE, 2007). O Cerrado é considerado um “*hotspot*” mundial de espécies endêmicas e vem perdendo sua cobertura vegetal pela ocupação humana, desmatamento, queimadas e ocupação ilegal, comprometendo assim sua biodiversidade (MMA/IBAMA, 2011).

Neste cenário destacam-se as espécies da família Myrtaceae, com cerca de 5500 espécies distribuídas em aproximadamente 142 gêneros. No Brasil, podem ser encontrados em torno de 23 gêneros com cerca de 1000 espécies (DA SILVA, et al., 2007).

Esta família já vem sendo utilizada na medicina popular para tratamento de diarreia, distúrbios intestinais, infecções na garganta, diabetes e outros. Também tem despertado a atenção da indústria farmacêutica, pois suas frutas são ricas em vitaminas e em substâncias antioxidantes (HU, et al., 2012; STEFANELLO, et al., 2011; FRANZON, 2009; ISHIKAWA, et al., 2008). Em sua composição química destaca-se a presença de flavonoides, terpenoides, taninos e derivados fenólicos (LAGO, et al., 2011).

Os principais gêneros desta família são *Psidium* (goiabeira, araçá), *Martiereea* (canbucá), *Campomanesia* (guabiroba), *Paivaea* (cambuci), *Syzygium* (Jamelão) e

Eugenia (cagaita)(MAGINA, 2008). O gênero *Eugenia* é um dos maiores da família Myrtaceae, e encontra-se distribuído em diferentes regiões do Brasil sendo muitas de suas espécies utilizadas na medicina popular (ROMAGNOLO, 2006). A investigação por atividades biológicas deste gênero, identificou atividades antidiabética, antioxidante, anti-inflamatória e antitumoral, que estão relacionados aos metabólitos secundários descritos: flavonóis poliidroxilados, formados principalmente por agliconaquercetina (1), miricetina (2), canferol (3), mearnsetina (4) e gossipetina (5) (Figura 1) (MAGINA, 2008). Destaca-se que menos de 10% das espécies desse gênero foram estudadas quimicamente e biologicamente (GILIOLI, et al., 2010).

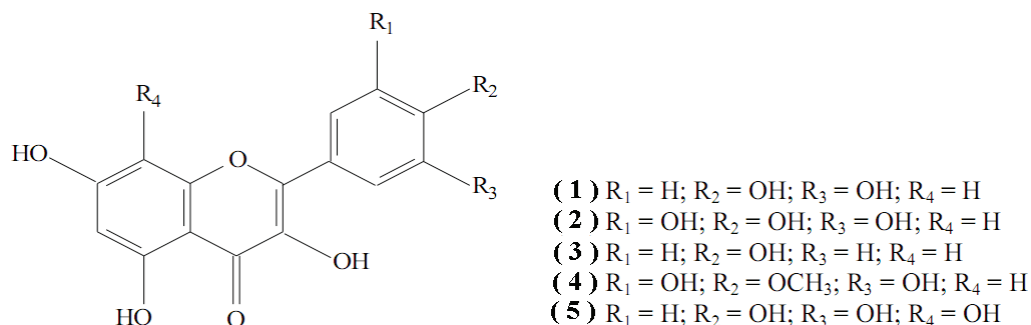


Figura 1 Esqueleto flavonol encontrado em espécies do gênero *Eugenia*.

Fonte: Magina (2008,p.14).

A espécie *E.dysenteria*, conhecida popularmente como cagaita ou cagaiteira, é uma espécie da flora apícola do Cerrado e destaca-se principalmente pelos seus frutos. Está distribuída nos estados da Bahia, Goiás e Minas Gerais (NAVES, 1999). Em relação a utilização medicinal, suas folhas e cascas são utilizadas na medicina popular como antidiarreico, para diabete e icterícia. O chá de suas folhas é empregado para problemas de coração e diarreia, enquanto que o chá de suas flores para o tratamento dos rins (CHAVES, 2001; DUBOC, et al., 2007).

Considerando as atividades biológicas e a quantidade de metabólitos secundários já isolados a partir do gênero *Eugenia*, se torna indiscutível o potencial farmacológico ainda pouco explorado de *E.dysenterica*.

2 Metodologia

2.1 Coleta do material vegetal

As diferentes partes da espécie *E.dysenterica* foram coletadas nas dependências da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão (UFG/RC), no município

de Catalão – GO, sob a Autorização nº 010698/2013-2 CNPq. Os dados e as coordenadas de GPS foram armazenados para coletas futuras, sendo esta parte do trabalho auxiliada pelo Hélder Nagai Consolaro, o qual realizou a identificação do material vegetal e a catalogação do mesmo.

2.2 Obtenção dos extratos etanólicos de *E. dysenterica*

O material vegetal (folha, flor, galho e semente) foi seco, moído e submetido à maceração com etanol a temperatura ambiente, sendo realizadas três extrações de sete dias cada. Após cada extração, o material foi filtrado e o solvente evaporado em rotaevaporador rotativo à baixa pressão, sendo obtidos os extratos brutos etanólicos de *E.dysenteria*.

2.3 Partição líquido-líquido dos extratos etanólicos de *E. dysenterica*

Para realizar a partição líquido-líquido pesou 20 g de cada um dos extratos brutos da flor (EEL), galho (EEG) e semente (EEG), e 15 g do extrato etanólico das folhas (EEF). Estes foram solubilizados em 300 mL de uma mistura de MeOH/H₂O (3:7) e submetidos à extração líquido-líquido com hexano (200 mL) e acetato de etila (200 mL), sendo cada uma das extrações realizadas em triplicata. Os solventes foram evaporados, obtendo-se as frações hexano (H), acetato de etila (A) e hidroalcóolica (W).

2.4 Condições cromatográfica para as análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Para as análises em cromatografia líquida de alta eficiência as amostras foram preparadas utilizando filtro de membrana 0,22µm PFE (Millex). As amostras foram analisadas em HPLC *Agilent Technologies* equipado com coluna de C18 (*Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18* 5 µm, 150 x 4,6 mm). A fase móvel usada foi gradiente acetonitrila/água 10-90% em fluxo de 1,0 mL.min⁻¹, por um tempo de 60 minutos e monitorada por UV/DAD 217, 220, 240, 254 e 365 nm.

2.5 Condições cromatográficas para as análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)

O equipamento de cromatografia a gás utilizado foi o *Agilent Technology Inc.* CG-EM, equipado com um analisador tipo quadrupolo. Utilizou-se uma coluna capilar de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura de filme e fase estacionária contendo 5% de difenil, 95% dimetilpolisiloxana

(HP-5MS) da *Agilent Technology*. Programação de temperatura: 75°C (1 min), 35 °C/min até 100 °C (5 min), 45 °C/min até 150°C (5 min), 55°C/min até 200 °C (15 min), 65 °C/min até 240 °C (2 min). O gás de arraste utilizado foi o hélio a um fluxo de 1,0 mL/min. O injetor operou a 250 °C no modo *splitless* e o espectrômetro de massas no modo positivo por impacto eletrônico (IE) com energia de 70 eV.

2.6 Análises por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H)

Os experimentos de RMN ¹H foram realizados em colaboração com o Luciano Morais Lião do Instituto de Química da UFG - Regional Goiânia, utilizando equipamento da marca Bruker, modelo Avance III – 11,7 Tesla (500 MHz para ¹H).

3 Discussão e resultados

3.1 Extratos etanólicos e extratos particionados

O presente estudo resultou no mapeamento do perfil químico da espécie *E. dysenteria*, utilizando-se de diversas partes vegetais (folha, flor, galho e sementes). As massas das partes vegetais e dos extratos obtidos estão descritas na Tabela 1. Os estudos foram realizados utilizando diferentes técnicas cromatográficas (CLAE-DAD e CG-EM) para a separação dos compostos e técnicas espectroscópicas (RMN de ¹H e EM) para caracterização dos mesmos, em comparação com dados da literatura.

Tabela 1 Massa do material vegetal seco e dos extratos obtidas após extração.

Parte vegetal	Material seco (g)	Extrato etanólico	Massa de extrato (g)	Rendimento (%)
Folha	134,7	EEF	19,0	14,1
Flor	1300,0	EEL	73,3	5,6
Galho	887,7	EEG	68,0	7,7
Semente	2300,0	EES	90,0	3,9

Com a finalidade de minimizar a complexidade química dos extratos, realizou-se partição líquido-líquido, onde as massas e o rendimento das frações foram calculados com base no peso dos extratos brutos etanólicos (Tabela 2).

As frações em hexano apresentaram menor rendimento, exceto para partição das folhas (EEFH). As frações hidroalcólicas (W) foram as partições com maior rendimento em todas as extrações. Estes resultados de rendimento evidenciam que há uma grande quantidade de metabólitos polares presentes no extrato etanólico das diferentes partes da *E.dysenterica*.

Tabela 2 Massa e rendimento das frações obtidas por partições líquido-líquido.

Extrato	Fração H (g) (rendimento)	Fração A(g) (rendimento)	Fração W (g) (rendimento)
EEF	5,26 (35%)	3,06 (20%)	6,23 (42%)
EEL	2,31 (12%)	3,73 (19%)	10,45 (52%)
EEG	1,10 (6%)	3,52 (18%)	10,38 (52%)
EES	1,27 (6%)	1,62 (8%)	16,00 (80%)

Legenda: H: hexano; A: acetato de etila; W: metanol/água.

O hexano (solvente apolar), usado na partição líquido-líquido é o responsável por extrair compostos com caráter lipofílico como esteroides, terpenos, lactonas e terpenoides. Já acetato de etila e a mistura metanol:água extraem os compostos polares e de polaridade intermediária, como compostos fenólicos, flavonoides, cumarinas e taninos (ORHAN et al., 2009).

3.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é uma técnica analítica importante de separação, uma vez que consegue separar misturas complexas de compostos similares utilizando como base uma fase estacionária e um eluente, conhecido como fase móvel, a altas pressões (COLINS, et al., 2006).

Vários métodos de detecção são passíveis de serem utilizados com CLAE, dentre eles o uso de métodos espectrofotométricos como ultravioleta (UV) e ultravioleta com arranjo de fotodiodos (DAD), pois apresentam imensa aplicação e menor custo de aquisição.

O detector empregado para os extratos de interesse foi do tipo DAD, que permite detectar em diferentes comprimentos de onda na região da luz ultravioleta-visível. Além disso, é possível avaliar o *scan* de absorção de cada banda cromatográfica separada no cromatograma, permitindo sugerir a identidade das amostras analisadas sendo que para a confirmação devem ser utilizadas outras técnicas espectroscópicas e espectrométricas.

Os perfis cromatográficos obtidos para cada um dos extratos de *E.dysenterica* estão descritos na Figura 2 e é possível observar uma vasta variabilidade de absorções. Os picos presentes nos cromatogramas apresentam tempos de retenção e quantidade de picos diferentes em cada extrato, indicando que possuem substâncias diferentes em sua composição. Outro ponto importante que foi observado nos cromatogramas do galho e semente foi abaixo quantidade de substâncias que possuem cromóforos, característica esta observada quando a composição é majoritária em relação a substâncias terpênicase esteroidais. Estas análises permitiram detectara complexidade química dos extratos estudados. Vale ressaltar que os extratos brutos das folhas e flores podem possuir muitas substâncias em comum, uma vez que é observado um número razoável de substâncias com o mesmo tempo de retenção.

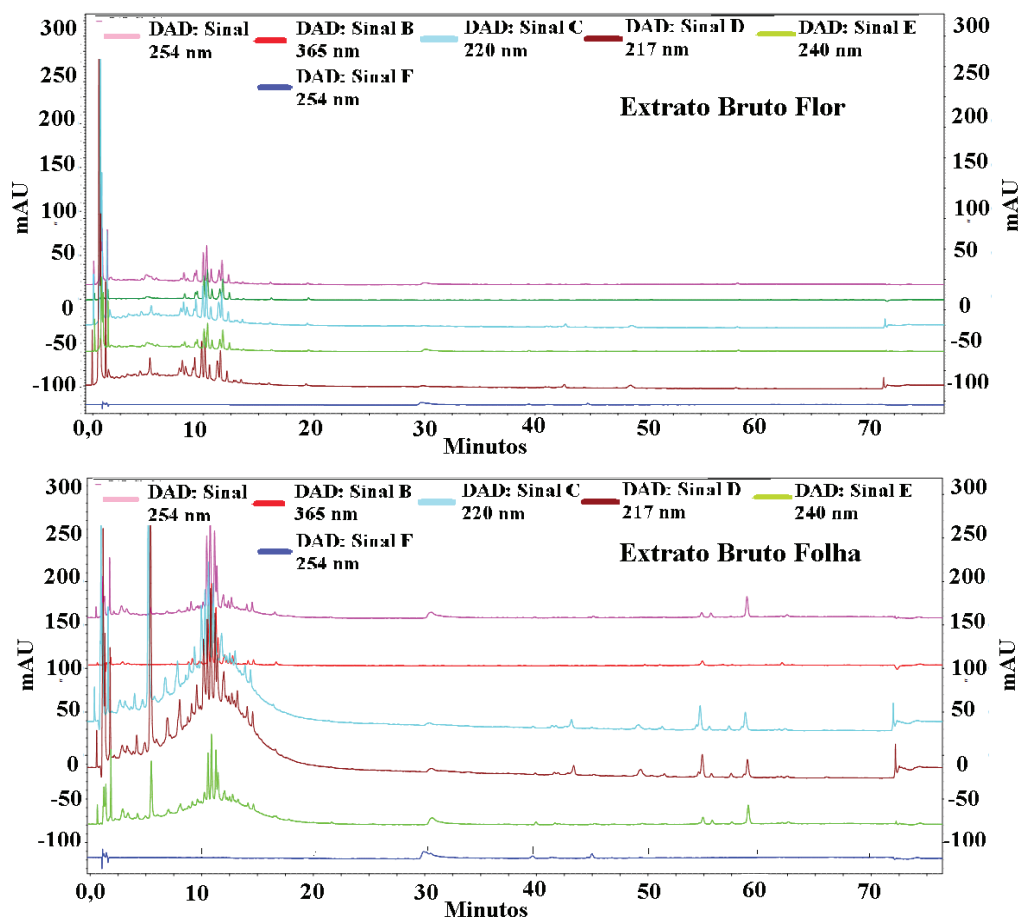


Figura 2 Perfil cromatográfico dos extratos das flores, folhas, galhos e sementes da espécie *E.dysenterica* utilizando CLAE-UV/DAD. (Continua)

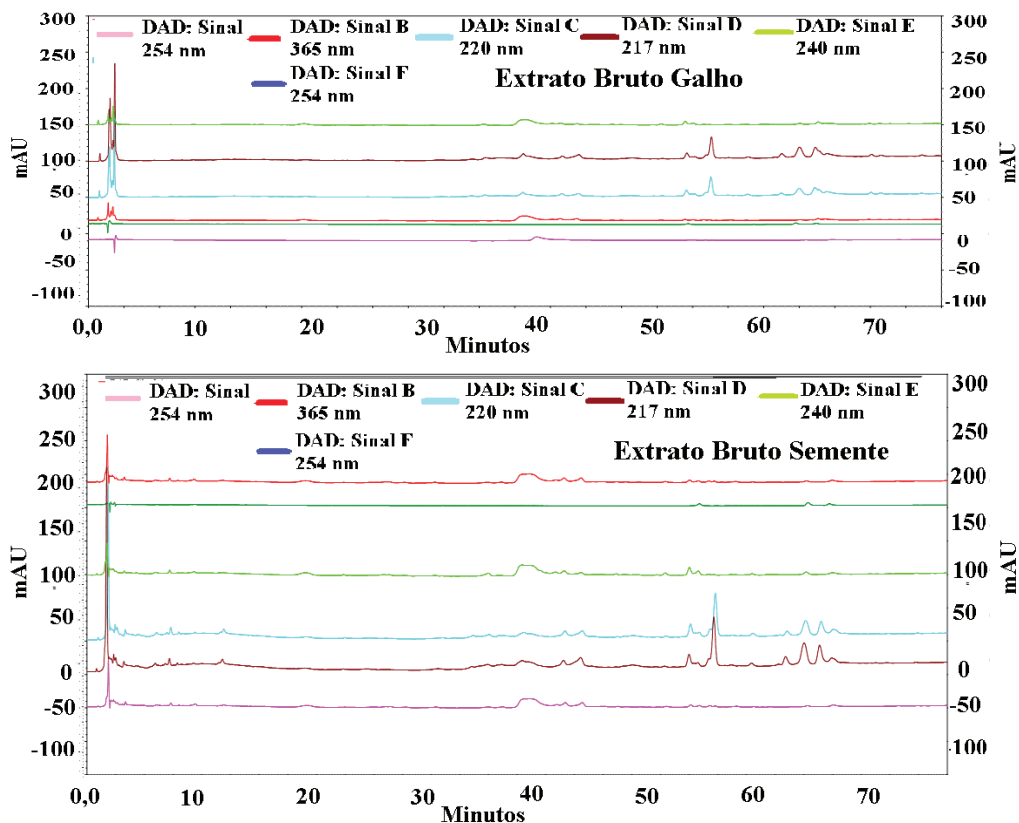


Figura 2 Perfil cromatográfico dos extratos das flores, folhas, galhos e sementes da espécie *E. dysenterica* utilizando CLAE-UV/DAD. (Continuação)

Fonte: O autor

Condições cromatográficas: coluna C18; acetonitrila/água em gradiente exploratório de 10-90% de acetonitrila durante 60 min; DAD: 217, 220, 240, 254, 365 nm.

3.3 Experimento de RMN de ^1H

Os extratos da *E. dysenterica* também foram submetidos a análise por RMN de ^1H (500 MHz) (Figura 3) e seus espectros mostraram a presença de sinais com grande variedade de deslocamentos químicos (δ). Observa-se que os extratos possuem constituição química bastante distinta, especialmente quando comparadas as diferentes partes do vegetal (EEF, EEL, EEG e EES). Os espectros sugerem a presença de esteroides caracterizados pelos sinais em δ_{H} 5,31-5,17 e δ_{H} 3,30, e um grande número de sinais intensos na região de δ_{H} 0,63-2,46, atribuídos aos hidrogênios metílicos, metilênicos e metínicos que caracterizam o esqueleto esteroidal (NASCI-

MENTO, 2014). Observa-se também deslocamentos químicos na faixa de 4,5-7,5 ppm, característicos de hidrogênios olefínicos que sofrem efeito de desblindagem exercido pela nuvem eletrônica da dupla ligação (SILVERSTEIN, et al., 2007).

Sinais característicos de hidrogênios glicosídicos foram observados entre δ_H 3,0-4,0 sugerindo a presença de compostos glicosilados. Outro indício da presença de unidade glicosídica pode ser observado pelos sinais do hidrogênio anomérico em δ_H 5,5-5,1, que pode corresponder a uma glicose ou galactose. O espectro apresenta ainda sinais em região de campo baixo com δ_H 6,5-8,5 correspondentes a compostos aromáticos, que compõem a estrutura química dos flavonoides. Em relação a baixa intensidade dos picos referentes aos flavonoides deve-se a complexidade do extrato bruto, onde ainda existe uma infinidade de compostos. Estas informações discutidas corroboram com a de outros autores que isolaram grande quantidade de flavonoides em espécies desta família (LAGO, et al., 2011; DE PAIVA, 2013).

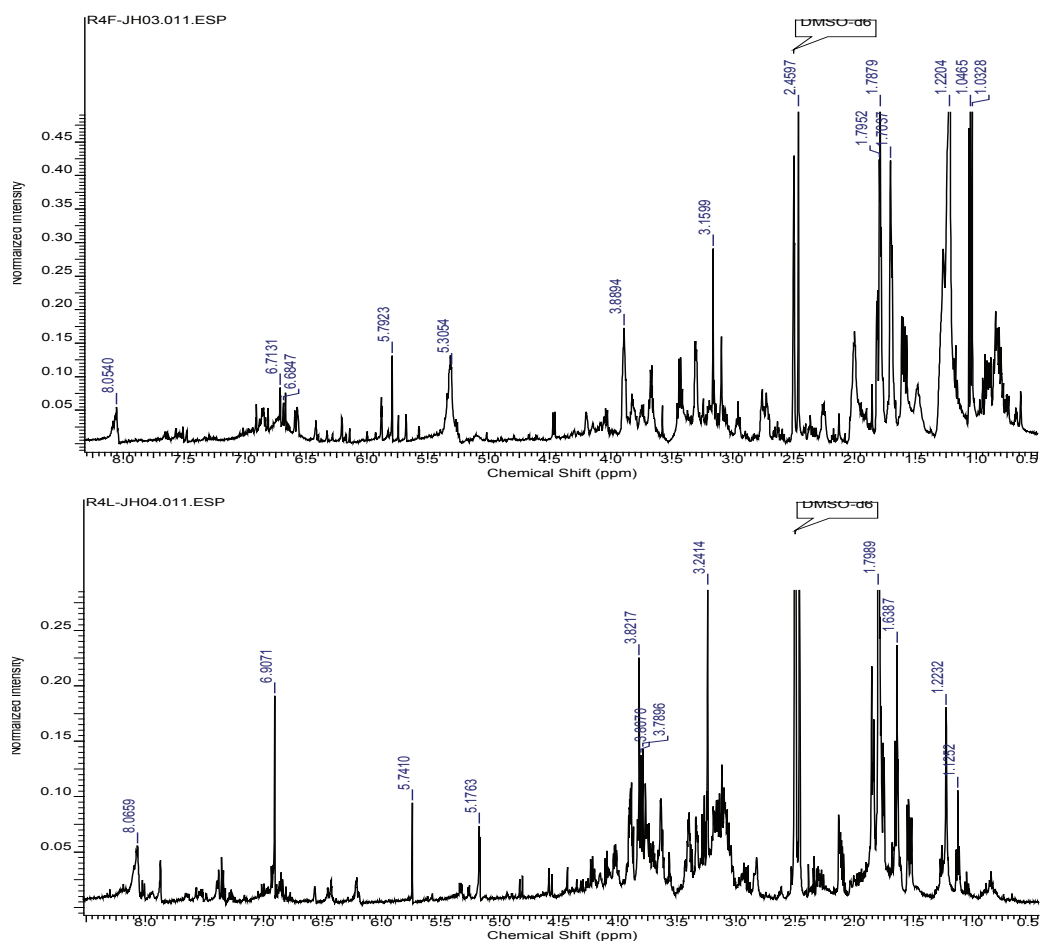


Figura 3 Espectros de RMN ¹H dos extratos brutos das folhas, flores, galhos e sementes de *E. dysenterica* (500MHz, DMSO-d₆). (Continua)

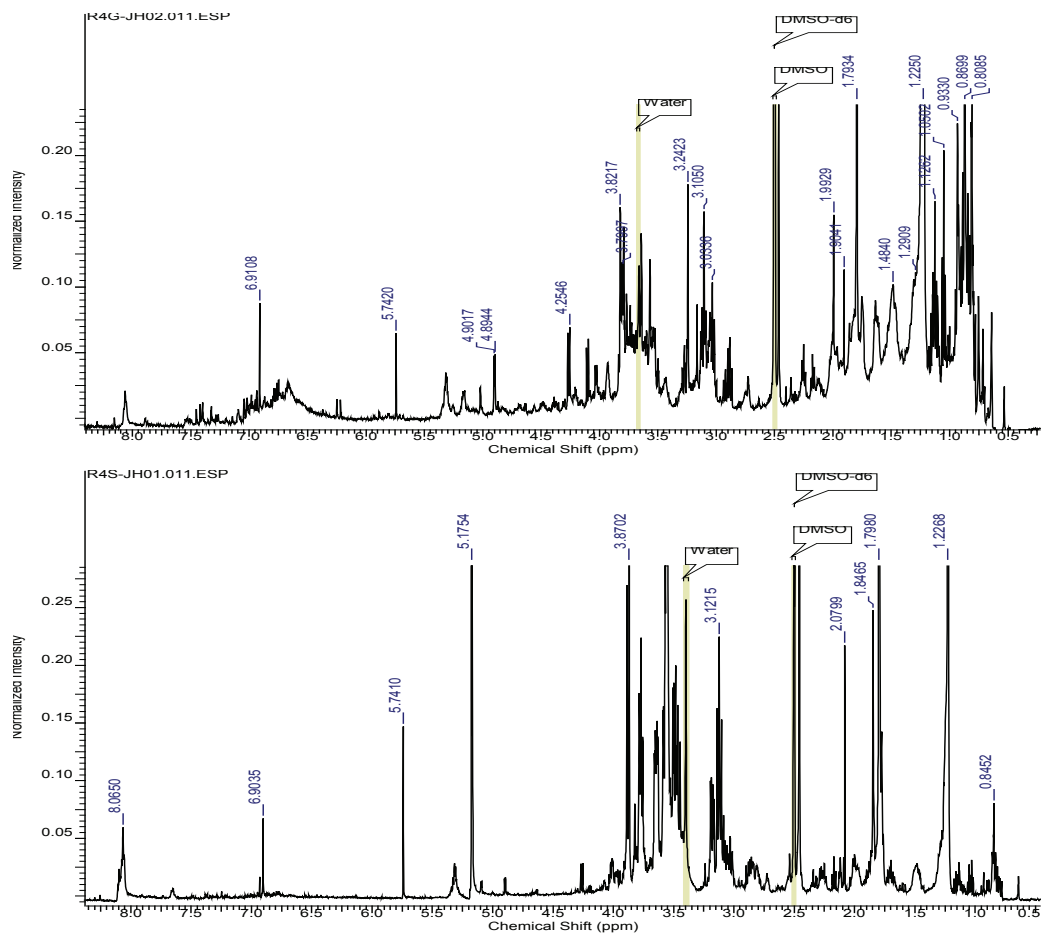


Figura 3 Espectros de RMN ¹H dos extratos brutos das folhas, flores, galhos e sementes de *E. dysenterica* (500MHz, DMSO-d₆). (Continuação)

Fonte: O autor.

3.4 Experimentos de CG-EM

As análises realizadas por CG-EM levaram a espectros de massas com alta complexidade, mostrando a necessidade de purificações das frações estudadas. No entanto, os cromatogramas dos extratos brutos (EEF, EEL, EEG e EES) foram utilizados para comparar as similaridades entre os extratos estudados. O monitorando da composição química dos extratos foi feito injetando no CG-MS uma alíquota dos extratos brutos das diferentes partes planta no modo *splitless*. Foi

possível comparar os cromatogramas pelos tempos de retenção e as intensidades das bandas cromatográficas entre os diferentes extratos etanólicos.

No cromatograma do extrato bruto das folhas (EEF) (Figura 4.A) foi possível observar majoritariamente as bandas cromatográficas com tempos de retenção 7,70; 10,23; 11,01; 12,95; e 13,12 minutos. Entre estas, destaca-se a banda em 13,12 minutos, uma vez que esta é a banda de maior intensidade representando um possível composto majoritário.

A banda cromatográfica em 12,95 minutos também é observada no cromatograma do extrato bruto das flores (EEL) (Figura 4.B) e representa o possível composto majoritário para a flor. Outras bandas também são semelhantes entre os extratos das folhas e das flores, como em 7,69; 10,77 e 14,62 minutos, entretanto com diferentes intensidades.

O sinal com tempo de retenção em 7,70 minutos foi encontrado em todos os cromatogramas (EEF, EEL, EEG e EES), sendo mais intenso e com maior representatividade no extrato bruto dos galhos (EEG) (Figura 4.C). Estes dados indicam a presença dos mesmos compostos em diferentes extratos. Os cromatogramas de maior similaridade são do extrato bruto dos galhos e das sementes (EEG e EES) (Figura 4.C e D), evidenciado pelas bandas cromatográficas nos tempos de retenção em 17,8; 19,11; 23,71 e 23,91 minutos. Destaca-se que algumas bandas cromatográficas são características de determinada parte da planta e não são observadas em nenhuma outra parte estudada. Exemplo disso temos as bandas em 11,01 minutos do EEF (Figura 4.A) e 14,62 minutos do EEG (Figura 4.C).

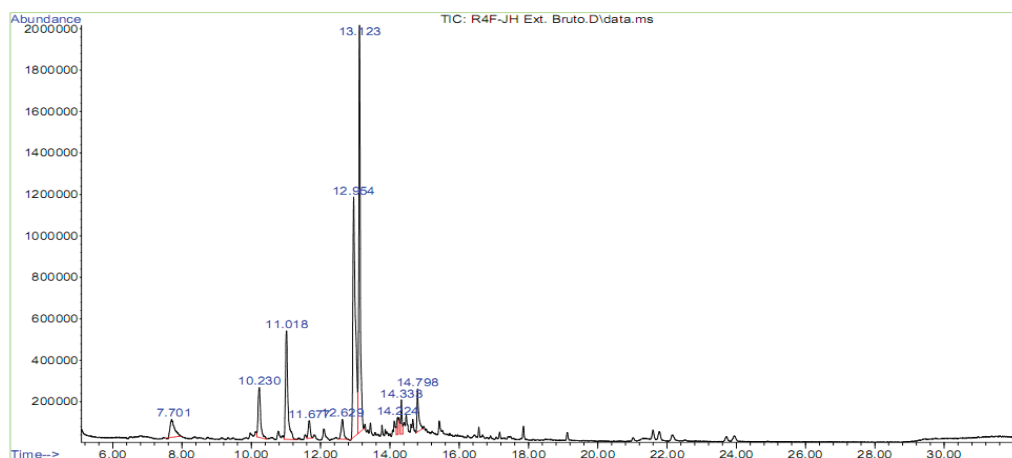


Figura 4 Cromatogramas dos extratos etanólicos das diferentes partes da espécie *E. dysenterica* obtidos por CG-EM. (Continua)

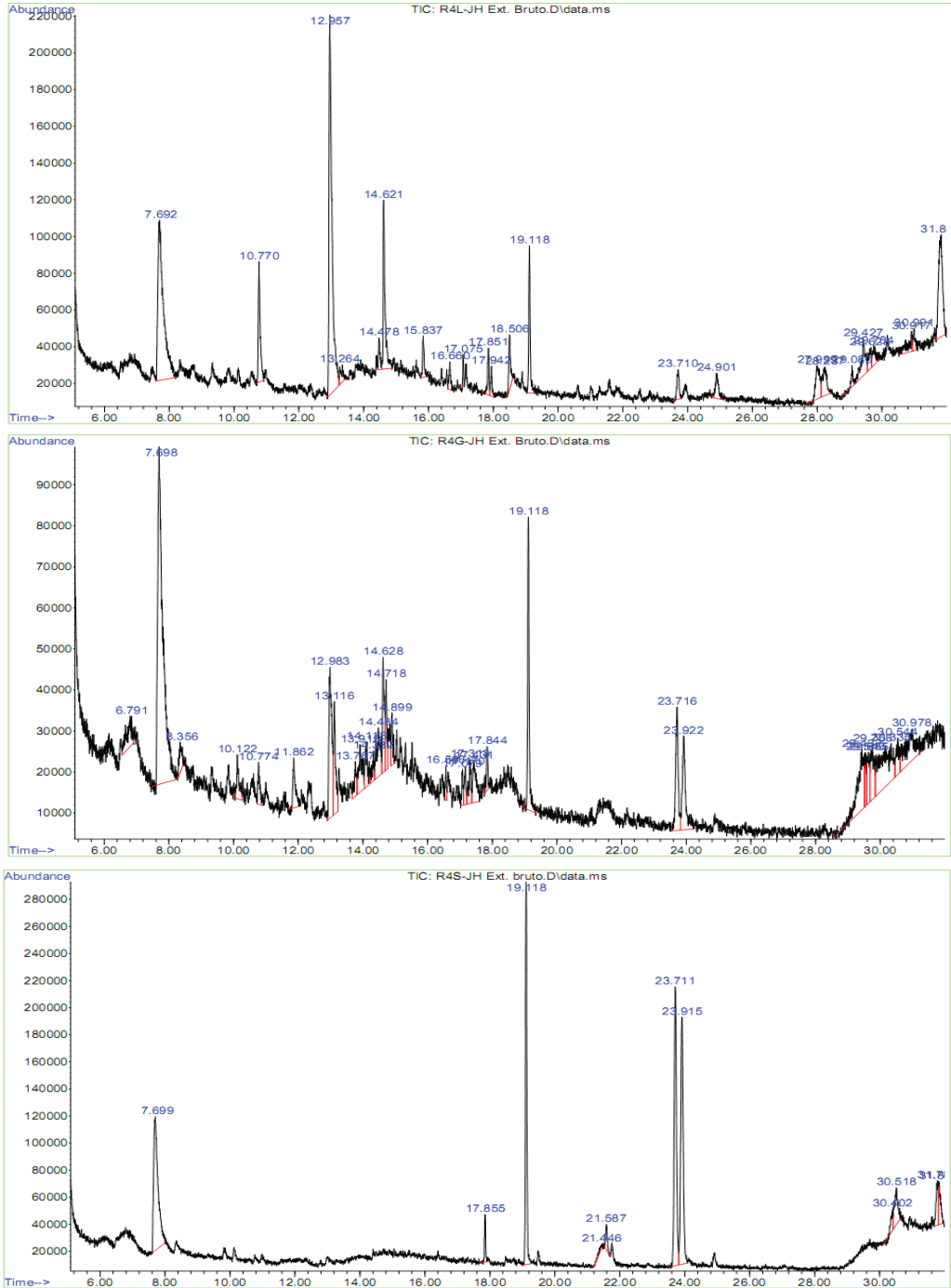


Figura 4 Cromatogramas dos extratos etanólicos das diferentes partes da espécie *E. dysenterica* obtidos por CG-EM. (Continuação)

Fonte: O autor.

4 Considerações finais

Os resultados obtidos trouxeram indícios da presença de diferentes classes de metabólitos secundários encontrados nos extratos etanólicos de *E. dysenterica*, tais como flavonoides, terpenos e compostos glicosilados. O estudo fitoquímico dos extratos particionados está sendo realizado para o isolamento e caracterização destes compostos, sendo que algumas substâncias foram isoladas e estão em fase de identificação estrutural.

Referências

- CHAVES, L. J. Melhoria e Conservação de Espécies Frutíferas do Cerrado. Disponível em: <<http://www.sbmp.org.br/cbmp.2001/palestras/palestra.htm>>. Acesso em: 10 abril. 2016, 16:30:12.
- COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 452, 2006.
- DA SILVA, A. L. G.; PINHEIRO, M. C. B.; Acta Bot. Bras. 2007, 21, 235. EMBRAPA – Agência de informação. Bioma Cerrado, 2007. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/Abertura.html>>. Acesso em: 16 de abril 2016, 13:45:45.
- DE PAIVA, S. R.; FIGUEIREDO, M. R.; KAPLAN, M. A. C. Estudo fitoquímico de *Plumbagoauriculata* Lam. Revista Fitos Eletrônica, v. 1, n. 02, p. 64-68, 2013.
- DUBOC, E.; GUERRINI, I. A. Desenvolvimento Inicial e Nutrição da Cagaita em Áreas de Cerrado Degradado. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 182, Embrapa. ISSN 1676-918X. Planaltina – DF, junho 2007.
- ESPINDOLA-DARVENE, L. S. “Cerrado: Fonte de Descoberta de Novos Medicamentos.” Brasília Médica, 44: p. 193-198, 2007.
- FRANZON, R. C. Espécies de arazás nativos merecem maior atenção da pesquisa. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2009. Disponível em: <<http://www.cpac.embrapa.br/noticias/artigosmidia/publicados/133/>>. Acesso em: 15 de maio de 2016, 14:34:55.

- GILIOI, A. Análise fitoquímica e atividade biológica de *Eugenia umbeliflora*. 2010. 150 f. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2010.
- HU, Y. C.; LUO, Y. D.; LI, L.; JOSHI, M. K. & LU, Y. H. “*In Vitro* Investigation of 2',4'-dihydroxy-6'-methoxy-3',5'-dimethylchalcone for Glycemic Control”. *J. Agric. Food Chem.*, v. 60: n. 10683, 2012.
- ISHIKAWA, T.; DANATINI, R. S.; DIAZ, I. E. C.; YOSHIDA, M.; BACCHI, E. M. & KATO, E. T. M. “Evaluation of gastroprotective activity of *Pliniaedulis* (Vell.)Sobral (Myrtaceae) leaves in rats”. *J. Ethnopharmacol.*, 118: 527, 2008.
- LAGO, J. H. G.; Souza, E. D.; Mariane, B.; Pascon, R.; Vallim, M. A.; Martins, R. C. C.; Baroli, A. A.; Carvalho, B. A.; Soares, M. G.; dos Santos, R. T.; Sartorelli, P.; *Molecules*, v. 16, n. 9827, 2011.
- MAGINA, M. D. A. Estudo Fitoquímico e Biológico de Espécies do Gênero *Eugenia*. 2008. 199 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- MMM – Ministério do Meio Ambiente/ Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Programa de monitoramento de desmatamento nos Biomas brasileiros por satélite, 2011. <http://www.mma.gov.br/estruturas/sbf_chm_rbbio/_arquivos/relatoriofinal_cerrado_2010_final_72_1.pdf>. Acesso em: 16 de maio 2016, 17:45:45.
- NASCIMENTO, M. N. G. Estudo químico de *Erythroxylum suberosum* (Erythroxylaceae) frente às catepsinas K, I e V. 2014. 122 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Goiás, Goiás, 2014.
- NAVES, R. V. Espécies frutíferas nativas dos cerrados de Goiás: caracterização e influências do clima e dos solos. 1999. 206 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1999.
- ORHAN, I.; DELIORMAN-ORHAN, D.; ÖZÇELIK, B. Antiviral activity and cytotoxicity of the lipophilic extracts of various edible plants and their fatty acids. *Food Chemistry*, v. 115, p. 701-705, 2009.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS) (2014). Disponível em: <<http://www.who.int/topics/cancer/en/>>. Acessado em abril de 2016, 13:22:49.

- ROMAGNOLO, M. B.; SOUZA, M. C. O gênero *Eugenia* L. (Myrtaceae) na planície alagável do Alto Rio Paraná, Estados de Mato Grosso do Sul e Paraná, Brasil. *Acta Botanica Brasilica*, v. 20, p. 529-548, 2006.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X. & KIEMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7a ed., Rio de Janeiro: LTC, p. 490, 2007.
- STEFANELLO, M. E. A.; PASCOAL, A. C. R. F. & SALVADOR, M. J. “Essential Oils from Neotropical Myrtaceae: Chemical Diversity and Biological Properties”. *Chem. Biodivers.* 8, p. 73, 2011.
- VIEGAS Jr, C.; BOLZANI V. S. E BARREIRO, E. J. Os produtos naturais e a química medicinal moderna. *Química Nova*, v.29, p. 326-337, 2006.
- VEIGA Jr, V. F., PINTO A. C., MACIEL, M. A. M. Medicinal plants; safe cure? *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 528, 2005.
- VEIGA Jr, V. F.; PINTO, A. C. O Gênero *Copaifera* L. *Química nova*, v.25, n.2, p. 273-86, 2002.
- VILELLA, T.; ANDRADE, B. S. B.; MELLO, U.; NORD, N.; SILVA, F. A. C. S.; REIS, S.L.A. Plantas medicinais e tóxicas. Corumbá – MS: III Simpósio sobre Recursos Naturais e Socioeconômicos do Pantanal, 27 a 30 de novembro de 2000.

Estudo químico e aleloquímico da linhagem fungica I1SYS1A1

Dayane Rodrigues de Brito¹

Marilene Nunes Oliveira²

Simone Yasue Simote Silva³

Sebastião da Cruz Silva⁴

Resumo: Os fungos compreendem um grupo heterogêneo de micro-organismos heterotróficos que vivem em associação com outros organismos. Considerando-se o aumento crescente da importância dada aos estudos desenvolvidos nesta área, bem como a necessidade do conhecimento da diversidade desses fungos, este trabalho teve como objetivo o estudo químico e aleloquímico da linhagem I₁S_YS₁A₁, isolada a partir de uma amostra de solo coletada em área de exploração mineralógica rica em cobre, localizada em Canaã dos Carajás/PA. A obtenção da biomassa fúngica deu-se a partir do cultivo em arroz. Os extratos etanólicos obtidos foram submetidos a cromatografia clássica à procura por novas substâncias que possam apresentar propriedades biológicas úteis. A partir do extrato etanólico foram realizados bioensaios de alelopatia. A avaliação do potencial fitotóxico foi realizada utilizando sementes das espécies *Senna obtusifolia* (mata-pasto) e *Mimosa pudica* (malícia), visando à inibição da germinação de sementes. O extrato apresentou resultado satisfatório no teste alelopático frente às sementes de malícia. Na separação cromatográfica foram obtidas duas substâncias, uma delas sendo o ergosterol.

Palavras-chave: Biodiversidade. Estudo Químico. Alelopatia.

-
- 1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica de Química e Física. Contato: day.brito1@hotmail.com. Bolsista de Produtividade em Pesquisa da Capes.
 - 2 Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – Unifesspa. Campus de Marabá, Instituto de Ciências Exatas. Contato: mnol@unifesspa.edu.br
 - 3 Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – Unifesspa. Campus de Marabá, Instituto de Ciências Exatas. Contato: simote@unifesspa.edu.br
 - 4 Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – Unifesspa. Campus de Marabá, Instituto de Ciências Exatas. Contato: simotesilva@unifesspa.edu.br

1 Introdução

O Brasil possui uma riqueza imensurável de fauna e flora, sendo o detentor da maior floresta equatorial e tropical do planeta, por isso não pode abdicar de sua aptidão para os produtos naturais. A química de Produtos Naturais no Brasil é a uma das áreas mais antigas dentro da química e que talvez congregue o maior número de pesquisadores (PINTO et al., 2002).

O reino fungi é o reino onde engloba não só os fungos como também os micélios e cogumelos, sendo este, o ramo da Biologia denominada de micologia ou micetologia (LACAZ et al., 2002). Dentre os micro-organismos que compõem a biomassa do solo, os fungos merecem destaque por se tratar do principal grupo decompositor da matéria orgânica, degradando a celulose e a lignina, além de outros polímeros amplamente encontrados em áreas florestais. Eles são essenciais para a ciclagem e transporte de nutrientes para as plantas, além de exercer papel importante na supressão de doenças (THORN, 1996; DORAN; HILL et al., 2000). Uma das suas propriedades mais importantes está associada à sua capacidade metabólica de produzir uma grande diversidade de micromoléculas bioativas.

Após a descoberta da penicilina (isolada do fungo *Penicilium notatum*), a investigação de fungos para fins farmacêuticos deu um avanço, descobriu-se uma das fontes mais prolíficas de produtos naturais. Pesquisas mostram o enorme potencial dos fungos em produzir diversas classes de substâncias que podem ser utilizadas na medicina e agricultura (CHAPLA et al., 2012). Esse fato pode ser evidenciado pela utilização de diversos medicamentos utilizados nos centros de saúde serem derivados de metabólitos de fungos (STROBEL e DAISY, 2003; FERRARA, 2006).

Isso mostra que os produtos naturais isolados de micro-organismos, de uma forma geral, têm uma importância sem precedentes, não só como medicamentos (exemplo antibióticos), mas também como agroquímicos no combate de plantas daninhas (PINTO et al., 2002).

Plantas daninhas são plantas que afetam a produção de culturas pela interferência sobre a produtividade primária, ocasionando danos na colheita e prejudicando a qualidade do produto (RIZZARDI et al., 2003).

O controle de plantas daninhas em áreas de pastagens cultivadas tem sido há muito tempo realizado pelo uso do fogo e da roçadeira e, mais recentemente, empregando herbicidas sintéticos. Embora o uso herbicida sintético seja considerado um método de controle eficaz para um número considerável de espécies de plantas daninhas, ele vem sendo questionado quanto ao seu impacto ambiental e à saúde (SOUZA FILHO, 2006). Por isso, a alelopatia representa uma alternativa ao controle dessas plantas daninhas.

O termo alelopatia é definido como qualquer efeito causado por uma planta, ou microrganismo, sobre outras plantas, por meio de compostos químicos lançados no meio ambiente. Esses compostos são conhecidos como aleloquímicos ou agentes aleloquímicos (PUTNAM e DUKE, 1978; RICE, 1984).

Tendo em vista a importância dos fungos e sua potencialidade, o presente trabalho avaliou o potencial alelopático e buscou o isolamento e caracterização de substâncias químicas.

2 Metodologia

2.1 Seleção do fungo e isolamento da linhagem

Foram coletadas amostras de solo mineralizado da Mina do Sossego em Canaã dos Carajás a partir de três pontos. Para cada ponto foram retiradas quatro amostras, sendo uma amostra por profundidade. A amostra I1SYS1A1 (primeiro isolado do solo coletado no ponto 1, profundidade 1 em meio de cultura SABOURAUD), com profundidade 0-20 cm.

O tratamento da amostra de solo para o isolamento da espécie se deu a partir da preparação de uma suspensão mãe e a partir desta realizou-se duas diluições com concentrações de 10^{-2} e 10^{-3} . A suspensão mãe foi preparada utilizando 25 g da amostra de solo em 225 mL de água deionizada esterilizada contendo clorafenicol e tetraciclina, ambos na concentração de 100 mg.L^{-1} . A partir das concentrações, foram tomados 100 μL de cada uma delas e dispensados em placas de Petri contendo meio de cultura (BDA (Batata dextrose e ágar), MALTE, SABOURAUD e CZAPEK). Todas as dispersões foram feitas em duplicatas denominadas de X e Y.

A linhagem I1SYS1A1 foi isolada a partir do meio de cultura SABOURAUD da placa de Petri denominada Y e preservada de acordo com a metodologia descrita por Castellani, 1939.

O fungo foi selecionado para estudo devido apresentar um rápido crescimento e coloração diferenciada.

2.2 Reativação da linhagem

A linhagem I1SYS1A1 (Figura 1) isolada do solo foi inoculada em duas placas de Petri contendo o meio BDA, utilizando a técnica de semeadura em superfície e incubadas a 25°C por aproximadamente 7 dias. Após esse período, o fungo foi cultivado em meio sólido (arroz).

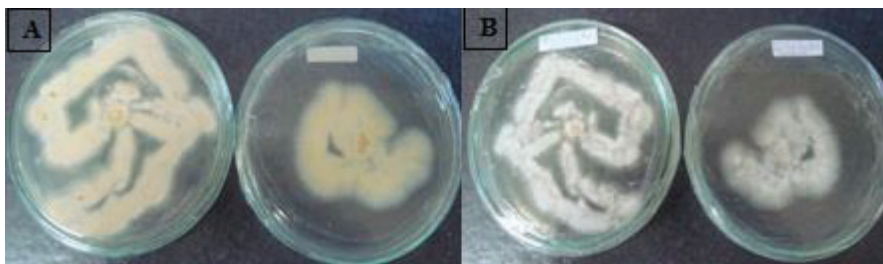


Figura 1 Linhagem IISYS1A1.

2.3 Cultivo da linhagem em meio sólido (arroz)

Para o cultivo em meio sólido (arroz Tio João) foram utilizados 10 Erlenmeyers de 1000 mL. Em cada frasco foram adicionados 200,0 g de arroz e 40,0 mL de água destilada. Estes foram devidamente vedados com “bonecas” de gaze e cone de papel para que fosse diminuído o risco de contaminação. Em seguida, esse material foi autoclavado por cerca de 50 min. a 120 °C. Após a etapa de esterilização e resfriamento até a temperatura ambiente foram introduzidos cerca de 3 a 4 fragmentos do fungo em cada frasco. O cultivo foi realizado em um período de 24 dias em modo estático, à temperatura ambiente (em torno de 25 °C) e ao abrigo da luz. Após o período de cultivo e conseqüentemente obtenção da biomassa fúngica foram obtidos os extratos. Todo o procedimento foi realizado na capela de fluxo laminar com o auxílio do bico de Bunsen para que fosse evitado qualquer risco de contaminação. A Figura 02 exibe as amostras 24 dias após o cultivo.



Figura 2 Cultivo em meio sólido (arroz Tio João).

2.4 Obtenção dos extratos

Após os 24 dias foi adicionado EtOH aos Erlenmeyers contendo a massa fúngica com dois objetivos: elimina o fungo garantindo a segurança durante a

manipulação e o segundo é obtenção de um extrato orgânico. Após 48 h todo o material foi filtrado com o auxílio de papéis de filtro; posteriormente o filtrado foi concentrado utilizando o aparelho rota-evaporador. Depois da primeira adição de EtOH, adicionou-se mais uma vez EtOH nos frascos por um período de três dias, em seguida, realizou-se a extração, e mais uma concentração no rota-evaporador, obtendo-se os extratos. As extrações foram devidamente identificadas e guardadas em frascos. Dos extratos obtidos, foram feitas coluna cromatográfica (CC) e avaliação do potencial alelopático.

2.5 Avaliação do pontencial alelopático do extrato ETOH

Parte do extrato obtido a partir da biomassa produzida em meio sólido foi testado na concentração 1% (m/v) visando à inibição das sementes das espécies invasoras de pastagens, *Senna obtusifolia* (mata-pasto) e *Mimosa pudica* (malícia). Cultivo exibido na figura 3.

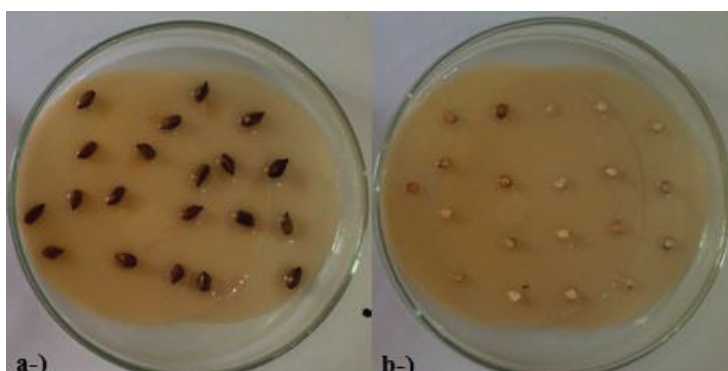


Figura 3 Avaliação do potencial alelopático da biomassa de I1SYS1A1.

O ensaio foi realizado na EMBRAPA em Belém. Foram utilizadas 6 placas de Petri com 9,0 cm de diâmetro com dois papéis de filtros no fundo de cada placa. Em cada placa foram adicionados 3 mL da solução metanólica, esperou-se a evaporação do solvente, adicionou-se solução antifúngica. Distribuiu-se em triplicata nas placas, 20 sementes de *Mimosa pudica* (malícia) e 20 sementes de *Senna obtusifolia* (mata-pasto). A solução antifúngica foi adicionada sempre que necessária durante os cinco dias de teste. As placas foram colocadas em câmara de germinação à temperatura de 25 °C com acompanhamento de 24 horas durante um período de 5 dias para verificação do aparecimento da radícula (germinação fisiológica). A cada dia foram contadas e eliminadas as sementes germinadas. A germinação foi comparada com as testemunhas (controle), utilizando apenas água com o mesmo número de sementes e descartando-as conforme fosse germinando.

O percentual de germinação (%G) foi calculado a partir da Equação 01, onde é feita a divisão da quantidade de sementes germinadas (SG) pela quantidade total de sementes na placa (ST), que foi vinte, e multiplicada por cem.

$$\%G = \frac{S_G}{S_T} \times 100$$

A partir dos valores de percentual de germinação obtidos, foram calculados os percentuais de inibição (%In) das sementes de malícia e de mata-pasto. Obtiveram-se as médias do percentual de germinação para cada tipo de semente (%Gsem) e de sua respectiva testemunha (%Gtest), sendo estes valores utilizados na Equação 02.

$$\%In = \left(\frac{\%G_{sem}}{\%G_{test}} - 1 \right) \times 100$$

2.6 Fracionamento dos extratos

Ao final da etapa de concentração, necessária a obtenção de um extrato seco, foi observado na superfície do extrato cristais na forma de agulha. Os referidos cristais foram retirados, lavados e analisados. Os estudos espectroscópicos dos cristais obtidos revelaram tratar-se uma substância (S1).

Dando continuidade à investigação química, o estudo cromatográfico clássico do extrato etanólico (34,59 g) foi realizado utilizando sílica gel (70 – 230 mesh) como fase estacionária e misturas de solventes em gradiente crescente de polaridade como fase móvel. Inicialmente, foi preparada e desenvolvida uma coluna filtrante (hXØ = 22 cm x 8 cm) para obtenção de fases previamente determinadas conforme mostra a figura abaixo.

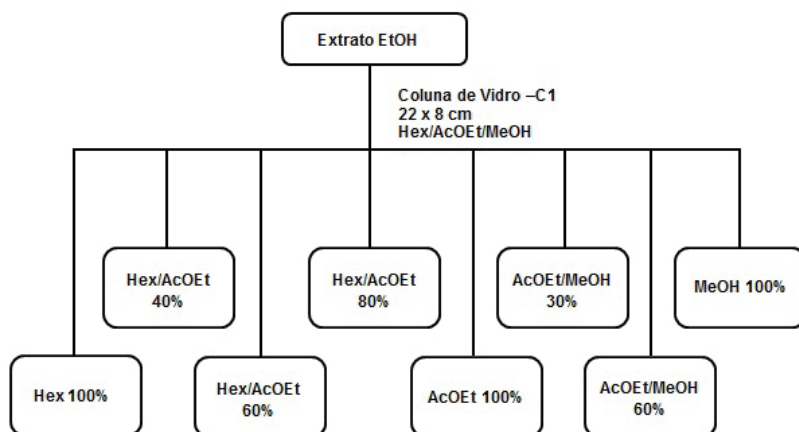


Figura 4 Fracionamento cromatográfico do extrato EtOH da biomassa de IISYS1A1.

2.7 Fracionamento de HEX/ACOET 40% (C2)

A fração Hex/AcOEt 40% foi submetida ao fracionamento cromatográfico clássico, $hX\varnothing = 12 \times 8$ cm, utilizando-se sílica gel (70 - 230 mesh) como fase estacionária e gradiente de eluição (figura 5), obtendo-se no total treze frações e uma substância (S2).

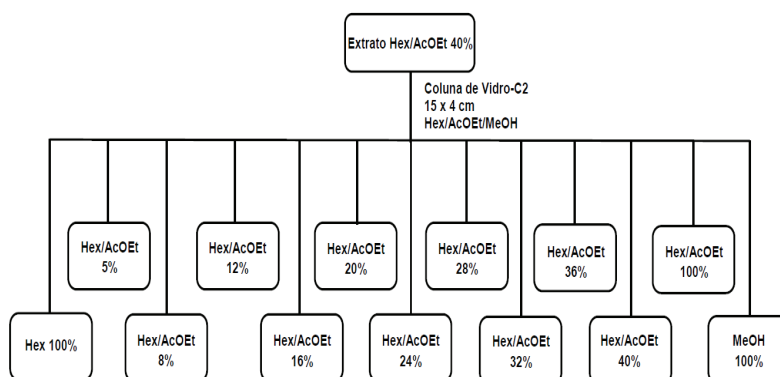


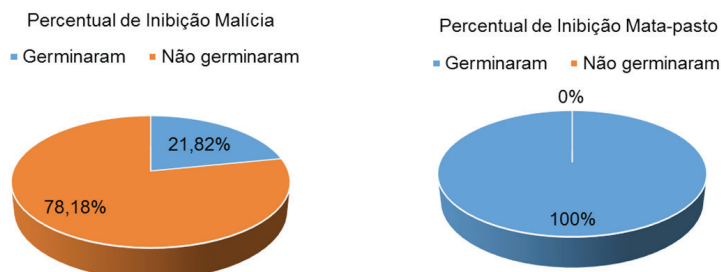
Figura 5 Fracionamento cromatográfico da amostra Hex/AcOEt 40%.

3 Resultados e discussão

3.1 Avaliação do potencial alelopático do extrato

A partir do bioensaio realizado observou-se que a espécie Malícia mostrou-se mais sensível ao efeito do extrato etanólico comparada a espécie mata-pasto, apresentando percentual de inibição da germinação de sementes igual 78,18%. Não foi observado nenhum efeito alelopático do extrato visando à inibição da germinação das sementes de mata-pasto (Gráfico 1).

Gráfico 1 Gráfico do percentual de inibição das espécies estudadas.



3.2 Identificação estrutural da substância isolada

O estudo cromatográfico do extrato etanólico obtido a partir da biomassa fúngica levou ao isolamento de duas substâncias. A substância **S1** (Figura 6) cristalina de coloração amarelada apresentou-se em forma de agulhas na superfície do extrato bruto, que após lavagem com hexano foi submetida a análise por RMN ^1H e ^{13}C (Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono-13).

Os espectros de RMN de **S1** (Figuras de 8 a 11) foram obtidos na Universidade Federal do Pará (UFPA) e os dados obtidos em comparação com dados da literatura (Tabela 1 e 2) levou a conclusão de que a substância **S1** tratava-se do ergosterol, um esteroide comumente produzido por fungos.

A substância **S2** encontra-se em fase de identificação estrutural.

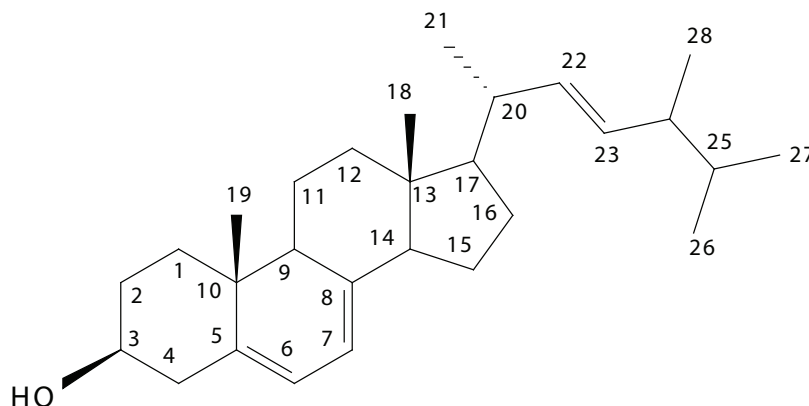


Figura 6 Ergosterol (S1).

Fonte: Souza, 2013.

Tabela 1 Dados de RMN ^1H de S1 (CDCl $_3$, 300 MHz).

POSIÇÃO	d (OLIVEIRA, 2008)	d S1
3	3,63 (<i>m</i> , 1 H)	3, 63 (<i>m</i> , 1 H)
6	5,61 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 5,4 e 2,4 Hz, 1H)	5, 57 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 5,7 e 2,7 Hz, 1H)
7	5,37 (<i>m</i>)	5,38 (<i>m</i>)
18	0,62 (<i>s</i> , 3H)	0,63 (<i>s</i> , 3H)
19	0,94 (<i>s</i> , 3H)	0,95 (<i>s</i> , 3H)
21	1,03 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,6 Hz, 3H)	1,04 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,6 Hz, 3H)

Continua

Tabela 1 Dados de RMN¹H de S1(CDCl₃, 300 MHz). (Continuação)

POSIÇÃO	d (OLIVEIRA, 2008)	d S1
22	5,19 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 15 e 5,6 Hz, 1H)	5,20 (<i>m</i>)
23	5,23 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 15 e 5,6 Hz, 1H)	5,20 (<i>m</i>)
26	0,81 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,6 Hz, 3H)	0,82 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,9 Hz, 3H)
27	0,83 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,9 Hz, 3H)	0,83 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,3 Hz, 3H)
28	0,91 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,7 Hz, 3H)	0,92 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,9 Hz, 3H)

Fonte: Autor.

Tabela 2 Dados de RMN ¹³C de S1.

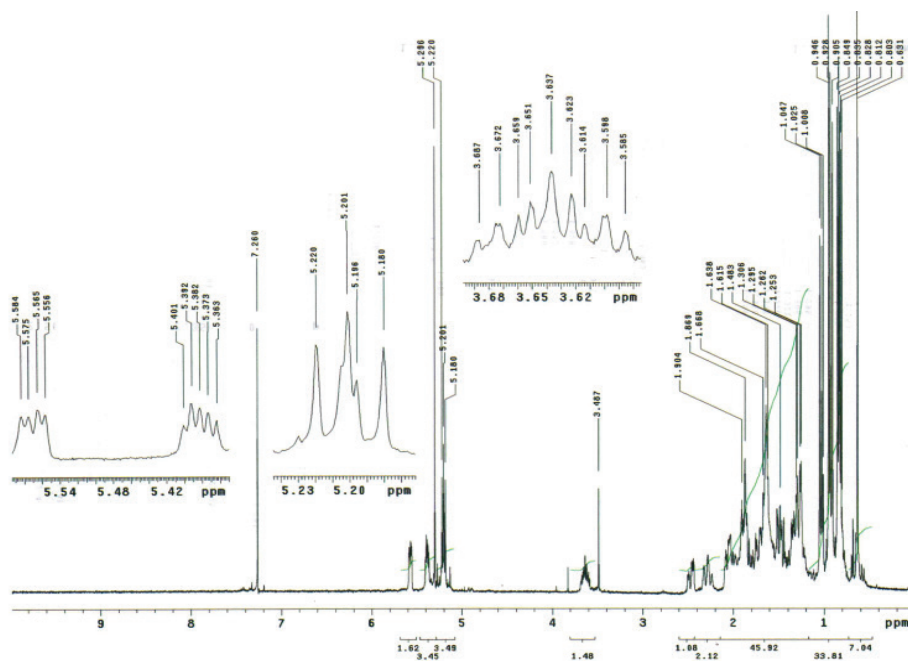
CARBONOS	d (OLIVEIRA, 2008)	d (CDCl ₃)
C-1	38,3	38,4
C-2	31,9	32
C-3	70,4	70,5
C-4	40,7	40,8
C-5	139,7	139,8
C-6	119,6	119,6
C-7	116,3	116,3
C-8	141,4	141,4
C-9	46,2	46,3
C-10	37,0	37,0
C-11	21,1	21,1
C-12	39,0	39,1
C-13	42,8	42,8
C-14	54,5	54,6
C-15	23,0	23,0
C-16	28,3	28,3
C-17	55,7	55,7

Continua

Tabela 2 Dados de RMN ^{13}C de S1. (Continuação)

CARBONOS	d (OLIVEIRA, 2008)	d (CDCl_3)
C-18	12,0	12,0
C-19	16,3	16,3
C-20	40,4	40,4
C-21	21,1	21,1
C-22	135,5	135,6
C-23	131,9	132
C-24	42,8	42,8
C-25	33,1	33,1
C-26	19,9	19,9
C-27	19,6	19,6
C-28	17,6	17,6

Fonte: Autor

**Figura 7** Espectro de RNH ^1H (CDCl_3 , 300 MHz).

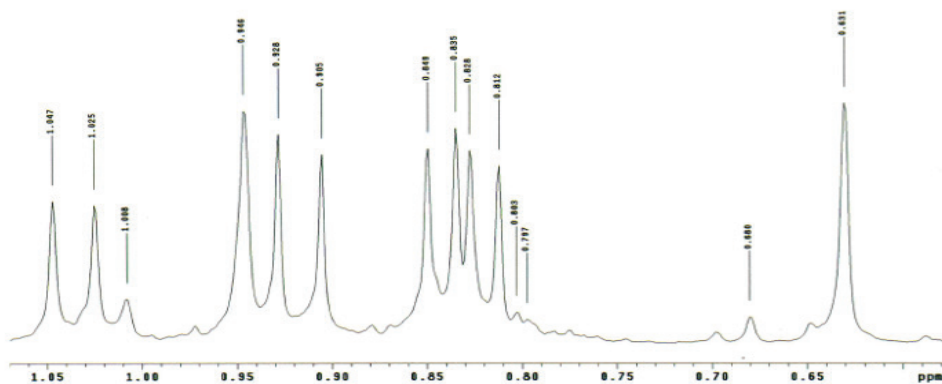


Figura 8 Expansão do espectro de RNH ^1H (CDCl_3 , 300 MHz).

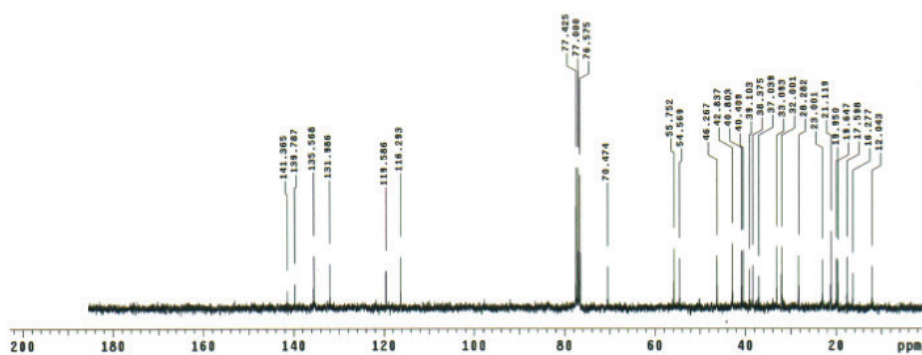


Figura 9 Espectro de RNH ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz).

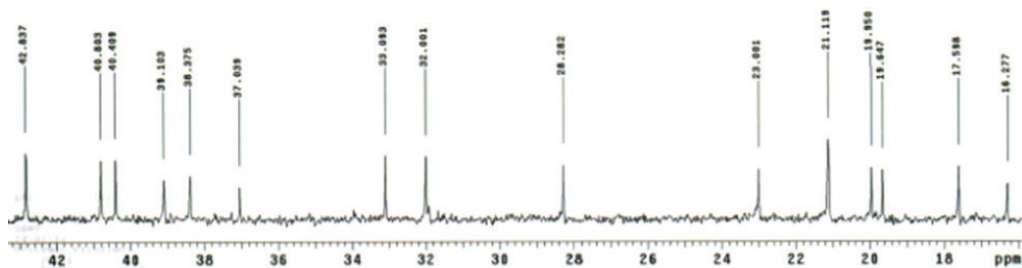


Figura 10 Expansão do espectro de RNH ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz).

4 Considerações finais

A partir das amostras de solo mineralizado foi isolado a linhagem I₁S_YS₁A₁, o cultivo em grande escala levou a obtenção de 83,3107 g. O extrato obtido foi

submetido ao teste alelopático e estudos de cromatográfica. Nos testes alelopáticos realizados visando à inibição da germinação das sementes das espécies *Mimosa pudica* (malícia) e *Senna obtusifolia* (mata-pasto) foi observado um percentual de inibição igual 78 % frente à espécie malícia. Não foi observado efeito alelopático frente à espécie mata – pasto. Na investigação química a partir dos extratos foram obtidas duas substâncias: S1 e S2, sendo a S1 identificada como o esteróide ergosterol.

Referências

- CHAPLA, V. M.; BIASETTO, C. R.; ARAUJO, A. R. **Fungos Endofíticos: Uma Fonte Inexplorada e Sustentável de Novos e Bioativos Produtos Naturais**, 2012.
- DORAN, J.W.; ZEISS, M.R. **Soil health and sustainability: managing the biotic component of soil quality**. Applied Soil Ecology, Amsterdam, v. 1, p. 3-11, 2000.
- HILL, G.T.; MITKOWSKI, N.A.; ALDRICH-WOLFE, L.; EMELE, L.R.; JURKONIE, D.D.; FICKE, A.; MALDONADO-RAMIREZ, S.; LYNCH, S.T.; NELSON, E.B. **Methods for assessing the composition and diversity of soil microbial communities**. Applied Soil Ecology, Amsterdam, v. 15, p. 25-36, 2000.
- LACAZ, C. S.; PORTO, E.; MARTINS, J. E. C.; HEINS-VACCARI, E. M.; MELO, N. T. **Tratado de micologia médica**. ed. 9. São Paulo: Sarvier. 2002.
- PINTO, A. C.; SILVA, D. H. S.; BOLZANI, V. S.; LOPES, N. P.; EPIFANIO, R. A. **Produtos Naturais: Atualidade, Desafios e Perspectivas**. Química Nova, vol. 25. Supl. 1, 45-61, 2002.
- PUTNAM, A. R., DUKE, W. D. **Allelopathy in agroecosystems**. Ann. Rev. Phytopathol., v.16, p. 431-451, 1978.
- RICE, E. L. **Allelopathy**. 2.ed. New York: Academic Press, 1984. p. 422.
- RIZZARDI, M.A.; FLECK, N.G.; AGOSTINETTO, D. & BALBINOT JR., A.A. **Previsão da perda de rendimento de grãos de soja causada pela infestação de plantas daninhas utilizando variáveis foliares relativas**. Planta Daninha. p. 21:45-54, 2003.

SOUZA FILHO, A.P.S. **Alelopatia e as plantas.** p.3, 2006.

STROBEL, G.; DAISY, B. **Bioprospecting for microbial endophytes and their natural products.** Microbiology and Molecular Biology Reviews, New York, v.67, n. 4, p. 491-502, 2003.

THORN, R.G.; REDDY, C.A.; HARRIS, D.; PAUL, E. A. **Isolation of saprophytic basidiomycetes from soil.** Applied and Environmental Microbiology, Washington, v. 62, p. 4288-4292, 1996.

