



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CAMPUS DO AGRESTE
NÚCLEO DE FORMAÇÃO DOCENTE
CURSO DE QUÍMICA-LICENCIATURA

ANA GABRIELLY ALMEIDA DE LIMA

**A INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA EM COMPLEXOS
LANTANÍDICOS COMO UMA PROPOSTA DE ENSINO DE CINÉTICA EM
QUÍMICA**

Caruaru

2022

ANA GABRIELLY ALMEIDA DE LIMA

**A INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA EM COMPLEXOS
LANTANÍDICOS COMO UMA PROPOSTA DE ENSINO DE CINÉTICA EM
QUÍMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Química-Licenciatura do Campus Agreste da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, na modalidade de monografia, como requisito parcial para a obtenção do grau de licenciada em Química.

Área de concentração: Ensino de Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Juliana Angeiras Batista de Silva

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Paula de Souza de Freitas

Caruaru

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Lima, Ana Gabrielly Almeida de .

A investigação de processos de luminescência em complexos lantanídicos
como uma proposta de ensino de cinética em química / Ana Gabrielly Almeida
de Lima. - Caruaru, 2022.

91 : il., tab.

Orientador(a): Juliana Angeiras da Silva

Coorientador(a): Ana Paula de Souza de Freitas

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste, Química - Licenciatura, 2022.

Inclui referências, apêndices.

1. Cinética. 2. Aprendizagem. 3. Luminescência. 4. Lantanídeos. I. Silva,
Juliana Angeiras da. (Orientação). II. Freitas, Ana Paula de Souza de.
(Coorientação). III. Título.

540 CDD (22.ed.)

ANA GABRIELLY ALMEIDA DE LIMA

**A INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA EM COMPLEXOS
LANTANÍDICOS COMO UMA PROPOSTA DE ENSINO DE CINÉTICA EM
QUÍMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Química-
Licenciatura do Campus Agreste da
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE,
na modalidade de monografia, como requisito
parcial para a obtenção do grau de licenciada
em Química.

Aprovada em: 26/10/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Juliana Angeiras Batista da Silva (Orientadora)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Roberta Pereira Dias (Examinadora Interna)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Keyla Mirelly Nunes de Souza (Examinadora Externa)

Instituto Federal de Educação

À minha mãe Adelma, que foi e é todo o meu suporte com seu amor incondicional; ao meu sobrinho Davi, que foi meu refúgio e calma nos momentos de desestabilidade, e ao meu irmão, José Adonys, que nos transformou e nos assiste dos céus.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho tem um pouco de todos aqueles que se fizeram acolhida durante a graduação, seja com um sorriso, um elogio, uma orientação, um conselho, um abraço, uma conversa, ..., às vezes esses gestos de carinho foram tudo o que me sustentaram durante esses cinco anos. Por isso, de antemão, agradeço a Deus, por tê-los colocado em meu caminho. Não posso citar a todos, pois me aproximo do erro de esquecer alguém, mas devo minha gratidão aqueles que ofertam apoio genuíno, florescendo uma sensibilidade imune ao ambiente competitivo da academia.

Em especial, agradeço a dupla que intrometo para compor um trio, Jaudilânia Barbosa e Lais Natália, ou ‘minhas meninas’, sem vocês eu não teria chegado tão longe. Amo-as!

Minha segunda dupla, Arthur Marcelino e Maryenne Barbosa, pelos momentos de risada e aconchego. Amo-os!

A Mateus Henrique, Thaís Tenório, Poliana Silva e Wellington Lucena, por compartilharem comigo o imenso amor que carregam dentro de si. Torço para que vocês cheguem ainda mais longe do que almejam.

A Andrewemerson Carlos pela presença e companheirismo, você me salvou em momentos de crise. Amo você!

À Maria Natália, pela amizade de confiança que construímos, pelo consolo e apoio mútuo, sobretudo pelo tamanho de sua teimosia que supera o tamanho dos meus sumiços. Sou grata por não desistir de mim, saiba que espero também sempre estar aqui por você.

A Júlio Cesar, pelas preocupações e incentivos, lhe admiro sem esforço...

A Anny Margareth, por todos os abraços e alegria compartilhados, amo você!

A minha irmã de outra mãe, Maria Zilda, ou, como prefiro chamar, MZ, por sempre estar ao meu lado e por contribuir tanto para meu crescimento pessoal. Amo você!

A minha família. Voinha Helena, Tia Diana, Tia Alcione, Tia Chirleide, Tia Letinha, meus irmãos e meus sobrinhos. Vocês me encorajaram!

Aos psicólogos: Brendo Danda, pelas partidas de xadrez, o sorriso gentil e os conselhos, os quais alguns (os que lembro) levo comigo. E, Daiana Tavares, por me ajudar tanto em tão pouco tempo. Agradeço por ser uma profissional tão humana.

Aos meus amigos de pesquisa, principalmente Ector Vantwyly, por se aventurar comigo nos primeiros passos rumo a química computacional, com você a iniciação científica foi muito mais divertida e leve. A Keyla Mirelly, minha coorientadora de IC, que sob muita paciência, sempre esteve à disposição das dúvidas e do desespero haha. A Lucelma Pereira, pela indicação

e pelos primeiros materiais que cessaram minha ansiedade. E a Jéssica Itaiane, pelas contribuições na análise das taxas dos sistemas utilizados nessa pesquisa.

Aos meus queridos professores: Prof. Bia, doce, amiga e compreensível; Prof. Ricardo, brincalhão, justo e amigo; Prof. Girleide, brava, doce e amiga; Prof. Gilmara, justa e admirável; Prof. Flávia, amiga de figurinhas, boa ouvinte e excelente professora; Prof. Jane Laranjeira, dura e incomparável.

Por fim, agradeço com muito afeto a uma das tríades mais queridas do CAA. Primeiro, a Prof. Ana Paula por toda a atenção e comprometimento com este trabalho, cada comentário, cada ‘puxão de orelha’ e cada risada, aprendi que sob sua exigência morava a delicadeza de contribuir para nosso processo formativo e crescimento pessoal. Saiba que a senhora me ajudou muito e me marcou ainda mais.

Também agradeço a quem me deve uma pizza de longa data, que surpreende em aniversário, natal, carnaval, e em todos os dias não comemorativos do ano. Você é uma surpresa Roberta Dias e um presente para quem te conhece. Você fez muitos dos meus períodos mais felizes, sempre vou ter olhinhos brilhando ao lembrar de você, lhe admiro muito e te tenho no coração em um lugar muito colorido e ‘glitterinado’.

E, a Juliana Angeiras, por nunca ter tempo ruim, por cada elogio que animou meu dia, por toda disponibilidade apesar dos tantos afazeres, e por sempre sorrir e brincar, independentemente do nível de desespero da situação. A senhora é uma das pessoas mais amáveis que conheço e me ensinou bem mais que o ensino formal poderia. Obrigada Ju, por sempre ter sido mais do que uma orientadora. Espero que continuemos a trabalhar juntas, mas, para além disso, a senhora sempre vai estar no meu coração.

Espero com essa homenagem ter transformado em palavras o carinho que sinto, vocês foram presentes que espero levar para vida. Com amor, Gaby.

RESUMO

Este trabalho originou-se da reflexão de como processos de luminescência em complexos lantanídicos poderiam contribuir para a aprendizagem e ampliação dos conhecimentos em cinética química. Do ponto de vista educacional, foi realizada uma oficina que envolveu uma atividade investigativa em que se utilizou um programa computacional. Essa abordagem foi articulada a partir do modelo instrucional dos 5E's, desenvolvido por Bybee *et al.* (2006) e da análise dos sistemas $[\text{Eu}(\text{TTA})_3n\text{L}]$, em que TTA = tenoiltrifluoroacetato, $n = 1$ ou 2 e $L = 1,10$ -fenantrolina (PHEN) ou *p*-toluilsulfóxido (PTSO), investigados por Silva *et al.* (2000). A intervenção proposta foi realizada em três encontros estruturados na modalidade híbrida (remota e presencial), que teve a participação de quatro estudantes voluntários do curso de Química/Licenciatura da UFPE/CAA. Neles, ocorreram discussões teóricas englobando conceitos cinéticos e de luminescência, além da apresentação das características básicas dos elementos lantanídeos, ao que tange propriedades, aplicações e a investigação do sistema escolhido. Os dados obtidos foram suficientes para a compreensão e análise do potencial da proposta, sendo apontado, dentre outras conclusões, a influência do caráter motivador da abordagem investigativa para a aprendizagem, além da expansão e consolidação dos fundamentos cinéticos, em particular aqueles associados aos processos de luminescência em complexos de íons lantanídeos. Além disso, em relação as concepções prévias dos estudantes sobre aspectos do conteúdo de cinética química, observou-se que eles não demonstraram dificuldades frente a revisitação do conteúdo, mostrando a concretização da aprendizagem nas experiências vivenciadas ao longo de sua formação. Ressaltamos também o caráter pioneiro da proposta, evidenciando características marcantes do seu teor didático, particularmente, na importância das reflexões proporcionadas pelo professor durante o processo de ensino e aprendizagem e na busca e apropriação de bases teóricas pelos esforços individuais dos participantes, constituindo a capacidade de assimilação e construção do conhecimento desejado, sobretudo, pautada em sua autonomia, pela investigação individual dos problemas propostos. Ainda, os resultados obtidos permitiram a percepção de pontos que podem aprimorar a forma na qual a intervenção foi realizada, de forma a contribuir mais com a formação de estudantes nesse nível de formação.

Palavras-chave: Cinética; Aprendizagem; Luminescência; Lantanídeos.

ABSTRACT

This work originated from the reflection on how luminescence processes in lanthanide complexes could contribute to the learning and expansion of knowledge in chemical kinetics. From an educational point of view, a workshop was held that involved an investigative activity in which a computer program was used. This approach was articulated from the instructional model of the 5E's, developed by Bybee et al. (2006) and analysis of the systems of type [Eu(TTA)_{3n}L], where TTA = thenoyltrifluoroacetate, n = 1 or 2 and L = 5,10-phenantroline (PHEN) or p-tolyl sulfoxide (PTSO), investigated by Silva *et al.* (2000) and in the proposition of a kinetic model suitable for the adequate description of the luminescent properties of these systems. The proposed intervention was carried out in three structured meetings in the hybrid modality (remote and presential), with the participation of four volunteer students from the Chemistry/Licentiate course at UFPE/CAA. In them, theoretical discussions took place encompassing kinetic and luminescence concepts, in addition to the presentation of the basic characteristics of the lanthanide elements, regarding properties, applications and the investigation of the chosen system. The data obtained were sufficient to understand and analyze the potential of the proposal, pointing out, among other conclusions, the influence of the motivating character of the investigative approach to learning, in addition to the expansion and consolidation of the kinetic foundations, in particular those associated with the processes of luminescence in lanthanide ion complexes. In addition, in relation to the students' previous conceptions about aspects of the chemical kinetics content, it was observed that they did not show difficulties in revisiting the content, showing the realization of learning in the experiences lived throughout their training. We also emphasize the pioneering character of the proposal, evidencing outstanding characteristics of its didactic content, particularly in the importance of the reflections provided by the teacher during the teaching and learning process and in the search and appropriation of theoretical bases by the individual efforts of the participants, constituting the ability to assimilation and construction of the desired knowledge, above all, based on their autonomy, through the individual investigation of the proposed problems. Also, the results obtained allowed the perception of points that can improve the way in which the intervention was carried out, in order to contribute more to the training of students at this level of training.

Keywords: Kinetic model; learning; luminescence; lanthanide.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	ABORDAGEM INVESTIGATIVA E CONTRIBUIÇÕES PARA A APRENDIZAGEM	15
3.2	MODELO INSTRUCIONAL 5E's	17
3.3	O ESTUDO DE CINÉTICA QUÍMICA	18
3.2.1	Velocidade Média.....	19
3.2.2	Lei de velocidade integrada.....	21
3.2.3	A cinética nos processos de decaimento radioativos.....	25
3.3	LANTANÍDEOS: CONTEXTO HISTÓRICO, PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS	28
3.3.1	A cinética envolvida em processos de luminescência	34
4	METODOLOGIA.....	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA PESQUISA.....	40
4.2	PARTICIPANTES	41
4.3	COLETA DE DADOS	41
4.4	ANÁLISE DE DADOS	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	ASPECTOS GERAIS DOS ENCONTROS ESTRUTURADOS PARA OFICINA.....	46
5.2	ANÁLISE DAS RESPOSTAS OBTIDAS NA ATIVIDADE INVESTIGATIVA	50
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICE A – FORMULÁRIO DE INSCRIÇÃO PARA PARTICIPAÇÃO VOLUNTÁRIA NA OFICINA PROPOSTA COMO INTERVENÇÃO PARA COLETA DE DADOS.	66
	APÊNDICE B – TERMO DE CONSENTIMENTO PARA PARTICIPAÇÃO VOLUNTÁRIA, COLETA E USO DE DADOS DOS PARTICIPANTES	68
	APÊNDICE C – APRESENTAÇÃO UTILIZADA COMO MATERIAL GUIA PARA O DESENVOLVIMENTO DA OFICINA INVESTIGATIVA	70

APÊNDICE D – ATIVIDADE INVESTIGATIVA PROPOSTA NA OFICINA.....	75
APÊNDICE E – RESPOSTAS DOS PARTICIPANTES À ATIVIDADE INVESTIGATIVA PROPOSTA NA OFICINA.....	79
APÊNDICE F – CERTIFICAÇÃO DISPONIBILIZADA AOS PARTICIPANTES DA OFICINA	90

1 INTRODUÇÃO

Os elementos que compõe a série dos lantanídeos (do lantânio, $Z=57$, ao lutécio, $Z=71$) se destacam devido a propriedades químicas que viabilizam sua aplicação em diferentes materiais para a produção de dispositivos luminescentes, catalíticos e magnéticos. A exemplo, há na literatura trabalhos em diferentes áreas (MARTINS; ISOLANI, 2005; SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2014; SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA; 2019) que evidenciam a utilização de complexos lantanídicos em aplicações tecnológicas, como na fabricação de baterias ou catalizadores; biológicas, como agentes de contraste para obtenção de imagens de ressonância magnética; e ambientais, como no desenvolvimento de ímãs para geradores eólicos ou dispositivos para redução de emissões automotivas.

Além disso, parte do crescente interesse da comunidade acadêmica e científica é fomentado pela ampla possibilidade de planejamento desses compostos, a que consta a diversidade estrutural que permite a formação de diferentes complexos pela coordenação dos íons lantanídeos a diferentes ligantes sob diferentes modos de coordenação. Outro ponto de interesse para investigação destes sistemas decorre da distribuição radial dos orbitais 4f, que justificam a similaridade química e algumas propriedades espectrais desses elementos. Essencialmente a configuração eletrônica dos lantanídeos assume a forma $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$, com exceções para o lantânio, cério, gadolínio e lutécio, que apresentam a configuração $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^0 6s^2$ (COTTON, 2006). Nestas configurações, o orbital 4f está radialmente mais interno que os orbitais 5s, 5p, 5d e 6s. As funções de distribuição radial mais próximas, 5s e 5p, possuem orbitais preenchidos que exercem uma blindagem sobre o orbital 4f, protegendo-o do ambiente químico externo. Como consequência, os lantanídeos exercem ligações predominantemente iônicas e apresentam espectros de emissão em linhas, semelhantes a espectros atômicos, o que os tornam viáveis para aplicações em dispositivos ópticos com elevada resolução e pureza de cor.

As propriedades espectroscópicas, no entanto, estão sujeitas às transições intra-4f, que tendem a apresentar bandas com baixa intensidade, sendo proibidas pela regra de Laporte. Neste contexto, uma estratégia que possibilita o uso de suas propriedades luminescentes é coordenar os íons a ligantes cromóforos, que absorvem e transferem energia de forma efetiva para íon, no processo denominado sensibilização da luminescência, comumente conhecido como efeito antena (COTTON, 2006; BINNEMANS, 2015).

Essas transferências de energia, ditas intramoleculares por envolverem espécies da mesma molécula, podem ser consideradas para interpretação das propriedades de luminescência

sob um ponto de vista cinético. Em suma, um modelo cinético pode ser utilizado para previsão das propriedades de luminescência, tais como rendimento quântico e tempo de vida, bem como para a elucidação dos processos de luminescência a partir das transferências de energia que ocorrem sob um sistema de investigação. Para facilitar esta análise, algumas simplificações podem ser implementadas a um sistema real a partir de considerações baseadas em informações sob propriedades de sistemas similares e/ou coletadas por técnicas experimentais. Com isso, é possível selecionar os estados mais relevantes a serem utilizados na descrição do sistema, as taxas de transferência de energia entre tais estados e a presença ou não de bandas de transferência de carga. Assim, pode ser predita, entre outras, a dependência temporal da população dos estados considerados no modelo, tal como são previstas as variações de concentração de reações ao longo do tempo.

Norteados por tais aspectos, julgamos que a associação de processos de luminescência ao conteúdo de cinética possa ser explorada para a criação de um problema de aprendizagem, ampliando a visibilidade de fenômenos cinéticos e consolidando o conteúdo no processo de aprendizagem. Para alguns autores (CARVALHO, 2013; AZEVEDO; ABIB; TESTONI, 2018), um problema se distingue de uma pergunta qualquer por mobilizar o interesse do sujeito para conhecer, gerando uma situação desafiadora. Segundo estes autores, o problema é a essência que estrutura uma atividade investigativa, que, por sua vez, conduz o estudante a resolvê-la, levando-o à apropriação do conhecimento científico. Esta conduta possibilita uma postura ativa do aluno, que percebe e age sobre seu objeto de estudo (AZEVEDO, 2004). A mudança também alcança a função do professor, que passa a ser orientador e mediador de ações e atividades investigativas.

Esse conjunto de características pode aproximar as atividades investigativas do trabalho científico, aquele voltado para o questionamento, reflexão, discussão e tentativas para solucionar um problema. Como resultado, o teor da pesquisa nesta abordagem promove a aprendizagem de um conceito conforme fortalece habilidades científicas (AZEVEDO, 2018), como a curiosidade, autonomia, senso crítico, responsabilidade, trabalho cooperativo e integridade intelectual. Considerando essa mobilização, o ensino se distancia da pauta tradicionalista e estruturada, ao passo que potencializa a compreensão de um conceito sob um viés construtivista.

Diante do exposto, compreendemos que as atividades investigativas possam potencializar o ensino de química, sobretudo quando associado a uma temática de interesse acadêmico. Nesse sentido, a investigação de complexos com lantanídeos e suas propriedades luminescentes será adotada como ponto de partida, sendo esta, também, foco de estudo de várias

pesquisas desenvolvidas nas universidades. Além disso, o vínculo com projetos de pesquisa, no âmbito de iniciação científica, atreladas ao Grupo Interdisciplinar de Modelagem Molecular e Simulação de Materiais (GIMMM), coordenado pela Profa. Dra. Juliana Silva, orientadora deste trabalho, agregam o arcabouço teórico e fomentam o interesse da autora sobre o tema.

O segundo ponto consiste na associação ao estudo de cinética, de modo a explorar e compreender os fundamentos deste conteúdo em processos de luminescência, particularmente envolvidos na transferência de energia de complexos contendo íons lantanídeos, o que pode ampliar o conhecimento do estudante acerca de processos cinéticos em Química. Para isso, refletimos sob “como o uso de uma atividade investigativa envolvendo os processos de luminescência de complexos com íons lantanídeos podem contribuir para a aprendizagem de cinética?”.

Partindo deste problema, aplicamos uma oficina sob o viés investigativo, particularmente fundamentada sob o modelo instrucional dos 5E's, desenvolvido pelo centro educacional *Biological Sciences Curriculum Study* – BSCS na década de 1980 (BYBEE *et al.*, 2006). O modelo estrutura cinco fases para a implementação de uma intervenção investigativa, sendo constituído, do inglês, por *Engagement, Exploration, Explanation, Elaboration* e *Evaluation*, para o desenvolvimento pessoal do aprendizado do aluno.

Tal estratégia reflete os esforços para criação de uma situação de aprendizagem dinâmica, na qual a interação e o engajamento espontâneo, motivado pelo interesse do aprendiz, retorne na construção do seu conhecimento. Além disso, pela inexistência de trabalhos na mesma temática, tal abordagem se concretiza como inovadora na área do ensino de cinética, sendo, portanto, uma proposta diferenciada para guiar o desenvolvimento do conteúdo.

De outro modo, a proposta pressupõe o entendimento com termos associados a Química Inorgânica I que, conforme a matriz curricular do curso de graduação em Química-Licenciatura da Universidade Federal de Pernambuco – Campus Agreste (UFPE-CAA), sucede à disciplina Química Geral II, na qual a cinética é inicialmente trabalhada. Em outras palavras, esta abordagem antecede a familiarização dos estudantes com conteúdos posteriores, bem como a associação do conteúdo entre essas diferentes disciplinas, o que pode facilitar seu entendimento. São exemplos a introdução de conceitos como compostos de coordenação, ligantes, orbitais, assim como o primeiro contato com a representação de diagramas de energia, comumente usados nas teorias de TOM (Teoria do Orbital Molecular) e TCC (Teoria do Campo Cristalino).

Assim, espera-se que a utilização de tal abordagem possa contribuir para o ensino de cinética, permitindo aos estudantes a inserção em um ambiente colaborativo, no qual o diálogo e a interação dão suporte à construção do conhecimento por meio da investigação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar como uma abordagem investigativa envolvendo o processo de luminescência de complexos com íons lantanídeos pode auxiliar no entendimento e ampliação do conhecimento acerca do conteúdo de cinética em química por estudantes do curso de graduação em Química-Licenciatura da Universidade Federal de Pernambuco – Campus Agreste.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Identificar a compreensão prévia dos estudantes sobre o conteúdo de cinética;
- Propor uma atividade investigativa envolvendo a cinética da luminescência de complexos com íons lantanídeos;
- Compreender as contribuições da atividade investigativa com foco na luminescência de complexos lantanídicos na construção do conhecimento acerca de cinética química.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ABORDAGEM INVESTIGATIVA E CONTRIBUIÇÕES PARA A APRENDIZAGEM

O ensino investigativo ou ensino por investigação, ganha notoriedade na área da educação por sua perspectiva de promover condições de aprendizado que priorizam os estudantes como os principais sujeitos do processo de construção do conhecimento. Embora não seja uma metodologia recente, datada desde o início do século XX, as ideias do ensino investigativo perpetuam os tempos modernos. Para alguns autores (CARVALHO, 2013; CASTELLAR; GERALDI; SCARPA, 2016), a atualidade desta abordagem está pautada na inviabilidade do ensino acompanhar a velocidade de produção do conhecimento, impulsionando a necessidade de o professor selecionar informações fundamentais a serem abordadas em aula. Neste cenário torna-se importante a função articuladora da prática do professor, que deve orientar, provocar e fornecer condições para que os estudantes construam suas compreensões acerca de um conceito estudado. Este, no entanto, não é a figura principal na abordagem investigativa.

No ensino por investigação, o aluno passa a ser ator principal da sua aprendizagem, sendo estimulado a pensar de forma autônoma, e a desenvolver habilidades cognitivas que o retiram de uma postura passiva no aprender. Conforme Azevedo (2004, p. 22), a postura do professor passa a ser mediadora, enquanto o aluno:

[...] deixa de ser apenas um observador das aulas, muitas vezes expositivas, passando a ter grande influência sobre ela, precisando argumentar, pensar, agir, interferir, questionar, fazer parte da construção de seu conhecimento. Com isso, deixa de ser apenas um conhecedor de conteúdos, vindo a “aprender” atitudes, desenvolver habilidades, como argumentação, interpretação, análise, entre outras.

Estas habilidades, as quais Azevedo (2004) se refere, são desenvolvidas por meio de atividades que propõem problemas a serem solucionados, levando a maior interação do estudante com o objeto de estudo. Isto porque, diferentemente de atividades práticas ou de exercícios convencionais, estas devem propor o engajamento e o protagonismo do estudante para raciocinar e refletir cientificamente. A resolução das atividades, portanto, não deve ser limitada a manipulação, sendo materializada sob características de uma investigação científica (AZEVEDO, 2004). Deste modo, a principal distinção entre essas atividades repercute em sua aplicação, havendo na atividade investigativa a flexibilidade para o pensamento criativo, desconsiderando situações em que há a resolução controlada sob acomodação de respostas determinadas (CASTELLAR; GERALDI; SCARPA, 2016).

Estruturando algumas etapas chaves para a elaboração de uma atividade investigativa, Carvalho (2013) aponta caminhos que envolvem a problematização, sistematização e contextualização do tema a ser abordado. Na primeira etapa, “o problema não pode ser uma questão qualquer” (CARVALHO, 2013, p. 11), deve ser posto como um sinônimo para desafio, provocando o interesse intelectual do aluno para solucioná-lo. É neste momento que o aluno pode desenvolver sua capacidade argumentativa e reflexiva, levantando hipóteses e discutindo-as em grupo. Assim, o trabalho cooperativo é incentivado, sendo outra habilidade científica que a autora interpreta sob os pressupostos de Vygotsky, na qual a interação entre sujeitos é descrita como meio importante para a formulação da aprendizagem.

Na etapa seguinte, a resolução do problema é retomada para uma transcrição formal do objeto de estudo (CARVALHO, 2013). Desta forma, os estudantes devem se basear em leituras e referenciais que possibilitem a migração de suas discussões e concepções informais para o desenvolvimento de uma resposta científica, pautada na linguagem formal. Este exercício não somente influencia na comunicação espontânea do aluno, como também conduz um aporte teórico para o aluno ter segurança sob suas reflexões, objetivando um maior domínio e clareza de suas resoluções sobre o problema proposto.

A terceira etapa, por sua vez, propõe a articulação do conceito tratado com problemas de ordem social ou tecnológica e deve, assim como as demais etapas, ser um conhecimento produzido pelo aluno e guiado pelo professor. Neste sentido, dois tipos de contextualizações podem ser articulados, em que o professor tanto pode promover reflexões sob a aplicação do conceito relacionada a realidade do aluno; como, de maneira mais rebuscada e mediante a orientação de materiais de apoio, pode guiar discussões para o entendimento de aplicações mais elaboradas.

Por estes aspectos, a atividade investigativa, na pretensão de propor o engajamento e cultura científica, leva o aluno a participar de seu processo de aprendizagem, interferindo e propondo explicações para o problema investigado (AZEVEDO, 2018), e resultando na construção de seu próprio conhecimento.

Cabe salientar que diversas são as formas de desenvolver e aplicar uma atividade investigativa. Conforme confirmam Azevedo, Abib e Testoni (2018), essas estratégias podem se concretizar em diferentes naturezas, sendo de cunho experimental ou diferenciadas. São exemplos as saídas de campo, entrevistas, rodas de conversa, escrita de relatório, leitura e outros (AZEVEDO; ABIB; TESTONI, 2018). Neste trabalho, as ações serão implementadas mediante a criação de uma oficina de aprendizagem, articulada sob orientação do modelo instrucional 5E's (BYBEE *et al.*, 2006), que se assemelha e se estende à organização estrutural de Carvalho

(2013), bem como pela a aplicação de uma atividade investigativa vinculada aos conhecimentos movimentados nessa aplicação.

3.2 MODELO INSTRUCIONAL 5E's

Desenvolvido em 1980 pelo centro educacional *BSCS - Biological Sciences Curriculum Study* (do inglês, Estudo Curricular de Ciências Biológicas), o modelo instrucional 5E's apresenta uma sequência de cinco fases para estruturação do ensino e aprendizagem investigativos, sendo elas: *Engagement* (engajamento), *Exploration* (exploração), *Explanation* (explicação), *Elaboration* (elaboração) e *Evaluation* (avaliação).

Na primeira fase, *engagement*, o professor por meio de uma situação problema deve despertar o interesse e a curiosidade do estudante, o encorajando para buscar uma solução. Para Bybee *et al.* (2006), isto ocorre quando o objeto, problema, situação ou evento, provoca o desequilíbrio cognitivo do estudante ao confrontar suas concepções prévias.

Essa condição é estabilizada quando a fase seguinte, *exploration*, inicia o processo de equilíbrio por meio da exploração. Para isso, o tempo e a oportunidade para investigar situações e/ou materiais devem ser dados aos estudantes, enquanto o professor assume uma posição de mediador (BYBEE *et al.*, 2006), sem intervir de maneira direta na interação estudante-problema. Como resultado do envolvimento mental, pretende-se que esse processo promova a mudança conceitual do estudante (BYBEE *et al.*, 2006), na qual as concepções informais se incorporam aos conceitos científicos.

Para isso, é crucial que o estudante seja capaz de externalizar seu aprendizado, o que se concretiza na fase *explanation*. Nesta, o estudante dá início a discussão, sendo o primeiro a articular observações, ideias ou hipóteses. Esse momento reflete o papel central do estudante na perspectiva do ensino investigativo, havendo em segundo plano a participação do professor, que adere ao momento explicativo trazendo contribuições do conhecimento formal. Para Bybee *et al.* (2006, p. 9),

O professor deve basear a parte inicial desta fase nas explicações dos alunos e conectar claramente as explicações às experiências nas fases de engajamento e exploração do modelo instrucional. A chave para esta fase é apresentar conceitos, processos ou habilidades de forma breve, simples, clara e direta para a próxima fase.

Os autores destacam ainda que o tempo de aprendizagem deve ser respeitado, de modo que a externalização da compreensão do estudante não ocorra de maneira imediata. Sem

juízos, pretende-se ouvir o entendimento dos estudantes, e fundamentá-los, quando possível, sob a orientação do professor.

Tendo bem estruturado o momento exploratório-discursivo, a fase *elaboration* é implementada para ampliar as habilidades conceituais dos estudantes, caracterizada pela realização de uma tarefa instrucional que proporcionem aos estudantes a aplicação do que foi por eles compreendido. Esta fase é importante para oportunizar a transição de concepções para o conhecimento científico, de modo a suprir dúvidas ou equívocos advindos da *explanation*.

Por fim, o material produzido é analisado na fase *evaluation*, tanto pelo professor como pelos estudantes. Deste modo, a reflexão dos conceitos dos estudantes é estimulada, ao passo que o professor conclui se os objetivos educacionais foram atingidos. Vale ressaltar que o processo avaliativo é contínuo, ocorrendo de maneira informal durante o início e finalização da sequência do modelo 5E's (BYBEE *et al.*, 2006), de modo que o produto final da atividade prática não é determinante nem excludente para interpretar o desenvolvimento cognitivo do estudante, sendo considerado somente como instrumento de retorno do momento formativo. A demonstração de compreensão, percepção de progresso e a formulação de perguntas relacionadas às futuras investigações são etapas consistentes dessa fase (BYBEE *et al.*, 2006).

Pelo exposto, compreendemos que este modelo instrucional se adequa para o aprofundamento da atividade investigativa relacionada ao estudo de cinética, auxiliando no envolvimento do aprendiz ao passo que molda suas habilidades científicas. Deste modo, a aplicação do modelo 5E's pode favorecer o sucesso da atividade proposta, despertando o interesse dos estudantes e auxiliando na aprendizagem de fundamentos cinéticos apresentados pelas propriedades luminescentes de compostos lantanídicos.

3.3 O ESTUDO DE CINÉTICA QUÍMICA

A cinética química está presente em duas disciplinas obrigatórias da matriz curricular de estudantes do curso de Química-Licenciatura da Universidade Federal de Pernambuco – Campus Agreste, que exploram seus conceitos com um enfoque mais qualitativo e quantitativo, respectivamente, nas disciplinas de Química Geral II e Físico-Química II, embora outras disciplinas possam também abordar o conteúdo, inclusive de forma mais aplicada, como nas disciplinas de Química Orgânica, Química Inorgânica e Química Analítica.

Ainda, é possível que os estudantes já detenham algum conhecimento sobre este campo de estudo advindos de suas experiências no ensino básico ou nas experiências cotidianas, como,

por exemplo, quando usamos uma panela de pressão para encurtar o tempo de cozimento de alimentos, ou de outro modo, o uso da geladeira para estender a validade de produtos perecíveis.

Esses processos compreendem o avanço dos estudos de cinética, uma área da química voltada para o estudo da velocidade com que reações ocorrem (ATKINS; JONES, 2012; BROWN *et al.*, 2016), seu progresso ao nível atômico ou macroscópico e os fatores que o influenciam e controlam. O exemplo cotidiano citado anteriormente fomenta a importância da cinética para a sociedade, havendo ainda um interesse econômico, ambiental e, conseqüentemente, científico sobre o tema. Na indústria, para suprir a demanda mundial, são bem vistos os processos que otimizem e acelerem a produção em larga escala, ao passo que transformações lentas de degradação representam uma preocupação alarmante para questões ambientais.

A seguir estão descritas definições e conceitos mais relevantes da cinética química aplicada ao estudo de reações químicas. Também, para ilustrar o escopo de aplicações de estudos cinéticos a problemas físico-químicos, em sequência, serão abordados a cinética de decaimento radioativo e modelos cinéticos para investigação do comportamento de luminescência de compostos de coordenação de íons lantanídeos.

3.2.1 Velocidade Média

De modo geral, a velocidade se trata de uma taxa relacionada com a variação de algo com o tempo. Na Física, a velocidade é muito utilizada para expressar a variação do espaço ou deslocamento no tempo, como no estudo do movimento de corpos. Em Química, um campo extensamente explorado é a velocidade de reações químicas, como citado nos exemplos anteriores.

Convencionalmente, a velocidade média de uma reação expressa a composição reacional ao longo do tempo de transformação, algebricamente, representa a fração entre a variação da concentração de produtos (equação 1) ou reagentes (equação 2) dividida pelo tempo que a mudança leva para ocorrer (ATKINS; JONES, 2012):

$$v_{\text{média}} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \quad , \quad (1)$$

$$v_{\text{média}} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \quad , \quad (2)$$

em que, a variação da concentração é representada pelo $\Delta[]$, sendo normalmente expressa em unidades de mol.L⁻¹; P e R, representam os produtos e reagentes, respectivamente; e Δt

corresponde ao intervalo de tempo no qual a reação ocorreu, podendo ser expressa em diferentes unidades (femtosegundos, segundos, horas, anos, etc.), a depender da escala de duração com que a transformação ocorre. O sinal oposto na equação 2 torna a velocidade positiva, uma vez que $\Delta[R]$ possui sinal negativo em função do decréscimo quantitativo de reagentes no decorrer da reação.

Quando consideradas relações estequiométricas é possível descrever a velocidade média única da reação, que relaciona a velocidade de desaparecimento de reagentes com o aparecimento dos produtos a partir da divisão pelos seus coeficientes estequiométricos (ATKINS; JONES, 2012).

Para um caso hipotético, de uma reação $A \rightarrow B$, tem-se que a velocidade de desaparecimento de A é igual à velocidade de aparecimento de B, uma vez que a equação química expressa uma relação estequiométrica de 1:1. Este caso particular apresenta velocidade média única equivalente à velocidade média descrita anteriormente, no entanto, quando o fator estequiométrico é alterado, as velocidades relativas às diferentes espécies precisam se alterar para manter a equivalência. Por exemplo, a equação balanceada da decomposição do iodeto de hidrogênio



possui relação estequiométrica 2:1:1, de modo que cada produto é individualmente formado pelo dobro do consumo dos reagentes, isto é, a velocidade de consumo de $\text{HI}_{(g)}$ corresponde ao dobro da velocidade de formação de $\text{H}_{2(g)}$ e $\text{I}_{2(g)}$ (BROWN *et al.*, 2016). Para que sejam equivalentes, levando a uma velocidade única e igual relativa a todas as espécies, convém dividir a velocidade de consumo de HI pela metade (equação 4):

$$v_{\text{média única}} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}. \quad (4)$$

De modo geral, a velocidade média única é registrada pela velocidade média considerando a divisão pelo coeficiente estequiométrico de cada espécie da reação balanceada. Assim, a velocidade média única de uma reação genérica $aA + bB \rightarrow cC + dD$ é dada por (equação 5):

$$v_{\text{média única}} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}. \quad (5)$$

Quando o intervalo de tempo, t , e a variação da concentração, $[]$ se tornam infinitesimais, isto é, quando Δt é muito pequeno de tal forma que t e $t + \Delta t$ estejam muito próximos (ATKINS; JONES, 2012) e, de forma análoga, $\Delta []$ seja muito pequeno para que $\Delta []$ e $[] + \Delta []$ sejam muito próximos, passa-se a designar as variações, expressas nas equações anteriores, por meio das diferenciais dt e $d[]$, respectivamente. De outro modo, a velocidade aferida em tais pontos ($t, t + \Delta t; \Delta [], [] + \Delta []$) corresponde ao coeficiente angular da curva de concentração *versus* tempo, ou, de maneira equivalente, à inclinação da reta tangente, denominada velocidade instantânea (ATKINS; JONES, 2012).

Outra maneira de relacionar velocidade e concentrações consiste na determinação da *lei de velocidade*, uma expressão que sintetiza as tendências de velocidade observadas experimentalmente. Para isso, é necessário “determinar de que maneira a velocidade inicial de uma reação depende das concentrações iniciais” (BROWN *et al.*, 2016, p. 612), um parâmetro facilmente determinado em vista da inexistência de produtos nesta etapa. Assim, para uma determinada reação, o comportamento de diferentes concentrações ao longo do tempo é utilizado para detecção de padrões nas velocidades instantâneas iniciais, sugerindo expoentes de caráter experimental, que estabelecem a lei descrita. No caso genérico exemplificado na equação 4, por exemplo, tem-se como lei de velocidade a seguinte expressão (equação 6):

$$v \propto [A]^m[B]^n, \quad (6)$$

na qual a velocidade é proporcional à concentração dos reagentes elevados aos expoentes m e n , denominados ordem de reação. Caso a velocidade não seja influenciada por $[A]$, a reação é dita de ordem zero, pois $m = 0$ em relação ao reagente A. Por outro lado, se a velocidade é diretamente proporcional à $[A]$, diz-se que a reação é de primeira ordem em relação ao reagente A, sendo $m = 1$. Sucessivamente, a reação é dita de segunda ($m = 2$) e terceira ($m = 3$) ordem quando esta proporção está associada à segunda e terceira potência em $[A]$, respectivamente. Embora estas sejam as ordens mais enfatizadas no ensino superior, m e n são também válidos para outros números inteiros, negativos ou fracionários. Ainda, a proporcionalidade evidenciada na equação 5, torna-se uma igualdade quando uma constante de proporcionalidade é adicionada, sendo a letra “ k ” mais comumente adotada para essa função, embora tal constante não seja a mesma para reações em temperaturas diferentes e mesmo reações distintas. Deste modo, para o exemplo genérico discutido acima, $v = k[A]^m[B]^n$.

3.2.2 Lei de velocidade integrada

Para além da velocidade, a definição da concentração em função do tempo sugere resultados importantes para aplicações práticas, como é o caso de avaliação de processos de degradação. Nestas análises é necessário fazer uso da lei de velocidade para, com ela, obter o comportamento da concentração com o tempo, cujas equações são identificadas como leis de velocidades integradas. Tal como o nome sugere, estas expressões possuem origem a partir da integração da lei de velocidade em um tempo de interesse. Para uma reação de ordem zero, por exemplo, em que A é uma única espécie reagente, a lei de velocidade indica que a velocidade independe da concentração da espécie, pois a velocidade é igual à constante de velocidade (Eq. 8). Esta relação, quando integrada, fornece a lei de velocidade integrada, conforme detalhado abaixo para dedução da equação 12:

$$v = k[A]^0 \quad (7)$$

$$v = k, \text{ em que } v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (8)$$

$$d[A] = -k dt \quad (9)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t_0=0}^t dt \quad (10)$$

$$[A]_t - [A]_0 = -kt \quad (11)$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt . \quad (12)$$

A interpretação da equação 12 pode ser associada à equação geral de uma reta, na qual $[A]_0$ e $-k$ correspondem, respectivamente, a interseção no eixo $[A]_t$ em $t = 0$ e ao coeficiente angular da reta, expressando, portanto, o decaimento linear da concentração $[A]_0$ com o tempo. O mesmo cálculo pode ser utilizado para as demais ordens de velocidade, como resumido no quadro 1, de modo que a conversão da lei de velocidade resulte em uma expressão na qual se conhece como a concentração de produtos e reagentes varia em função do tempo.

Quadro 1 – Relações entre concentração e velocidade para reações de ordem 0, 1 e 2.

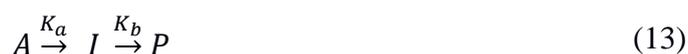
Ordem	(a) Lei de Velocidade	(b) Lei de velocidade integrada	(c) Gráficos lineares	(d) Inclinação
0	$v = k$	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$[A]_t$ em função de t	$-k$
1	$v = k[A]$	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$	$\ln[A]_t$ em função de t	$-k$
2	$v = k[A]^2$	$(1/[A]_t) = (1/[A]_0) - kt$	$1/[A]_t$ em função de t	k

Fonte: Elaborada pela autora com os dados de Atkins e Jones (2012).

As leis de velocidade integradas (Quadro 1, b) permitem, portanto, a previsão das concentrações de reagentes ou produtos em um determinado momento de uma reação. Outro modo de encontrar a lei de velocidade está relacionado à natureza ao nível atômico da reação.

“A maioria das reações ocorre em uma sequência de etapas, chamadas de reações elementares, cada uma das quais envolve apenas uma pequena quantidade de átomos e/ou moléculas, ou íons” (ATKINS; DE PAULA, 2006, p. 809). Etapas elementares descrevem eventos distintos, portanto, em sua representação, não se utilizam os indicativos de estado físico (s), (g), (l), (aq), etc, por se tratar de moléculas ou espécies individuais, nem como se utilizam coeficientes estequiométricos (as espécies são repetidas quantas vezes forem necessárias) para se enfatizar a individualidade das espécies envolvidas. Dessa forma, um mecanismo de reação é aquele no qual, em geral, é composto por uma sequência de reações elementares. A depender da reação global em questão, podem existir vários mecanismos que sejam compatíveis com os reagentes utilizados e os produtos formados, descritos pela reação global. A lei de velocidade experimental pode ser utilizada para excluir vários deles.

Por exemplo, algumas reações se processam com a formação de um ou mais intermediários (*I*), numa sequência de reações consecutivas. Ao considerar uma reação unimolecular, em que apenas um reagente está envolvido, a sequência pode ser resumida em uma única etapa, como segue a representação (ATKINS; DE PAULA, 2006):



Este tipo de reação também descreve o decaimento de uma família radioativa, tal como $^{239}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Np} \rightarrow ^{239}\text{Pu}$ (ATKINS; DE PAULA, 2006), que será discutido na próxima seção. Podem ainda ter suas características determinadas a partir da variação da concentração de cada substância com o tempo, de outro modo, a partir da lei de velocidade resultante da exclusão do intermediário. Isto acontece por o intermediário ser produzido e consumido na reação, não estando no produto final formado. Para o exemplo hipotético descrito, o qual assumimos se tratar de uma reação de ordem 1, a velocidade (taxa) de decomposição unimolecular de *A* é dada por

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \quad (14)$$

supondo que *A* não seja regenerado, isto é, que a reação inversa não ocorra, pode-se dizer que o intermediário *I* é formado a partir de *A* (numa velocidade $k_a[A]$), mas decai para *P* (numa

velocidade $k_b[I]$ (ATKINS; DE PAULA, 2006). Deste modo, a velocidade de formação de I é representado por:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \quad (15)$$

Enquanto P é descrito pelo decaimento unimolecular de I , semelhante à expressão 14, mas com a taxa positiva, em referência a formação do produto, como segue:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \quad (16)$$

Admitindo que se tenha, inicialmente, apenas A presente e que a sua concentração seja $[A]_0$, a partir da velocidade de decomposição de A pode-se escrever a lei de velocidade integrada como sendo $[A]_t = [A]_0 - kt$. Quando esta equação é substituída na equação que descreve a variação da concentração do intermediário no tempo (Equação 15), obtém-se,

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t} \quad (17)$$

Assumindo $[I]_0 = 0$, a solução desta equação é dada por (ATKINS; DE PAULA, 2006):

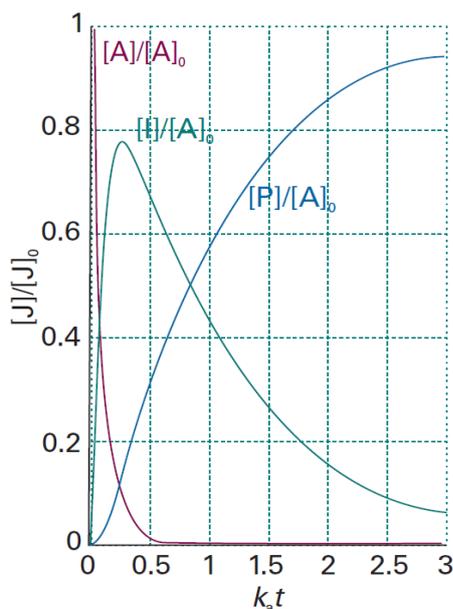
$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0 \quad (18)$$

Em que para qualquer instante $[A] + [I] + [P] = [A]_0$ (ATKINS; DE PAULA, 2006), portanto

$$[P] = \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0 \quad (19)$$

Ou seja, a concentração do intermediário I atinge um máximo e depois cai a zero, ao passo que a concentração do produto P aumenta e tende a $[A]_0$ (ATKINS; DE PAULA, 2006), conforme pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 – Representação gráfica da variação das concentrações de A, I e P ao longo da reação consecutiva $A \rightarrow I \rightarrow P$.



Fonte: Atkins e Paula (2006, p. 811).

A complexidade matemática aumenta quando o mecanismo da reação tem mais de duas etapas e/ou várias espécies reagentes. Um esquema reacional com muitas etapas é quase insolúvel analiticamente, e métodos alternativos de resolução são necessários. Um deles é a integração numérica das leis de velocidade, nos quais aproximações são feitas para integração de equações diferenciais. Vários softwares estão disponíveis para isso, e, em geral, para a resolução de $\frac{df}{dx} = g(x)$, adotam uma troca da quantidade infinitesimal $df = g(x)dx$ por uma quantidade finita, $\Delta f = g(x)\Delta x$, tal que $f(x + \Delta x) \approx f(x) + g(x)\Delta x$. Dentre os métodos numéricos simples, o método de Runge-Kutta é o mais exato e será discutido mais adiante.

Outro método que continua sendo bastante adotado, pois leva a expressões convenientes, é o de adotar uma aproximação: a aproximação do estado estacionário, que admite que, depois de um intervalo de tempo inicial, o período de indução, durante o qual as concentrações dos intermediários (I) aumentam a partir de zero, as velocidades de variação das concentrações de todos os intermediários são desprezíveis durante a maior parte do tempo de avanço da reação: $d[I]/dt \approx 0$ (ATKINS; DE PAULA, 2006), o que permite a resolução simplificada de alguns cálculos e é bastante utilizado para tratar problemas químicos ao nível de graduação.

3.2.3 A cinética nos processos de decaimento radioativos

Outro contexto para a aplicação da cinética transcorre dos processos de decaimentos radioativos. Como se é conhecido, os elementos são formados por uma relação média entre seus

isótopos (átomos que possuem a mesma quantidade de prótons e diferem no número de nêutrons nos núcleos) e sua abundância na natureza. Eventualmente a existência de alguns desses isótopos pode ser inconsistente, provocando mudanças internas na estrutura do átomo em busca da estabilidade (LOVELAND; MORRISSEY; SEABORG, 2006). Em outros termos, a divisão da matéria pode ser interpretada como uma consequência de sua composição, isto é, os elementos são divisíveis por serem constituídos por um conjunto de átomos com mesmo número atômico. Assim, quando um dos isótopos apresenta instabilidade ocasiona a transmutação nuclear ou decaimento radioativo, em que há a transformação do núcleo instável (denominado nuclídeo pai, mais energético) para um núcleo com maior estabilidade (nuclídeo filho, menos energético devido à energia liberada em sua formação), que, por sua vez, também pode ser radioativo (LOVELAND; MORRISSEY; SEABORG, 2006; ATKINS; JONES, 2012); dando prosseguimento à degradação. De maneira similar ao que vem sendo tratado, esse processo é governado por reações de primeira ordem, no entanto, algumas mudanças conceituais podem ser observadas.

Inicialmente, para monitoramento de um material radioativo, é necessário conhecer a quantidade de decaimentos apresentada por uma amostra de nuclídeos instáveis (ou radionuclídeos). Vale salientar, no entanto, que a desintegração nuclear se trata de um evento aleatório, o qual impossibilita a previsão exata da quantidade de núcleos que sofreram decaimento na amostra. Por consequência, deve ser descrito por um modelo estatístico (LOVELAND; MORRISSEY; SEABORG, 2006), que resulta na taxa percentual do decaimento.

Para entender, vamos considerar que essa quantidade de decaimentos seja obtida em relação a um determinado tempo, o que é denominado como atividade (A) (ATKINS; JONES, 2012), sendo relativa, portanto, à taxa de decaimento de núcleos radioativos, isto é:

$$A \propto N, \text{ em que } A = -\frac{d[N]}{dt} \quad (20)$$

$$\therefore -\frac{d[N]}{dt} \propto N, \quad (21)$$

em que N representa o número de núcleos radioativos na amostra, dando origem naturalmente ao sinal negativo da expressão descrita, expressando sua taxa de decaimento ao longo do tempo. De maneira equivalente ao procedimento matemático da equação (6), a atividade pode ser assimilada à velocidade de decaimento e, de mesmo modo, pode ser descrita como uma igualdade quando acrescida por uma constante de proporcionalidade:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N. \quad (22)$$

Neste caso, a expressão descreve a lei de velocidade de decaimento, na qual o símbolo “ λ ” é denominado constante de decaimento. Além disso, a interpretação sobre a ordem da reação revela a influência direta do aumento de N com o aumento da atividade do material, assim, “se dobrarmos o número de um determinado tipo de núcleos radioativos em uma amostra, dobramos o número de partículas emitidas pela amostra por unidade tempo” (LOVELAND; MORRISSEY; SEABORG, 2006, p. 58). Uma informação mais direta sobre o número de núcleos, no entanto, é obtida com a integração da equação 22, tal qual desenvolvido para a reação de ordem zero (Eq 7-12) (no entanto, note a diferença nas ordens). A manipulação envolve inicialmente a divisão de ambos os lados da equação por N e, posteriormente, os seguintes passos são realizados para integração nos limites dos instantes $t = 0$ (para $N = N_0$) e t (para $N = N_t$):

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_{t_0=0}^t dt \quad (23)$$

$$\ln N_t - \ln N_0 = -\lambda t \quad (24)$$

Portanto,

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t \quad (25)$$

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (26)$$

Embora não derivada aqui, essa resolução é similar e produz o mesmo comportamento no caso de reações químicas cuja cinética seja de primeira ordem, conforme mostrado no quadro 1-b. A lei de decaimento integrada indica a natureza temporal do decaimento de uma amostra radioativa, a qual possui núcleos que decaem exponencialmente com o tempo (ATKINS; JONES, 2012). Quando considerado o tempo necessário para que metade do material seja desintegrado (portanto, $N_t = N_0/2$), ou seja, o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), a seguinte relação é obtida a partir da equação 25:

$$\ln \frac{\frac{1}{2} N_0}{N_0} = -\lambda t_{1/2} \quad (27)$$

$$\ln \frac{1}{2} = -\lambda t_{1/2} \quad (28)$$

$$-\ln 2 = -\lambda t_{1/2} \quad (29)$$

$$\frac{\ln 2}{\lambda} = t_{1/2}. \quad (30)$$

Assim, o tempo de meia-vida expressa a metade da atividade inicial de um material radioativo, sendo particular para cada radioisótopo, que detém de tempos mais curtos ou mais longos, a depender da estabilidade do seu núcleo. Na prática, uma das aplicações mais usuais desta expressão advém das técnicas de datação isotópica, que podem ser usadas para estimar o tempo de vida de organismos e artefatos arqueológicos (ATKINS; JONES, 2012).

Neste contexto de aplicação de cinética ao estudo de problemas físico-químicos, conforme a formulação matemática aqui descrita, é equivalente às definidas para descrição dos processos de luminescência e obtenção de suas propriedades, como será discutido adiante. Particularmente para o caso de sistemas de dois estados, o problema possui solução analítica similar aos processos cinéticos de primeira ordem, discutidos no caso de reações químicas e de decaimento radioativo. No entanto, a complexidade matemática aumenta com a complexidade do modelo utilizado para representar os sistemas reais, o que impede a resolução analítica das equações de taxa. Antes de se aprofundar nessas questões, no entanto, é fundamental que a essência do entendimento sobre compostos lantanídicos seja exposta e compreendida.

3.3 LANTANÍDEOS: CONTEXTO HISTÓRICO, PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS

Atualmente, conforme define a União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), os lantanídeos compreendem 15 elementos localizados no grupo três ou sexto período da tabela periódica, compreendendo a série do lantânio (La=57) ao lutécio (Lu=71). Quando acrescidos dos elementos escândio (Sc=21) e ítrio (Y=39), também integrantes do grupo três, mas preenchendo respectivamente os períodos 5 e 6 da tabela periódica, recebem o nome de “terras raras” – TR. Apesar dessa designação não corresponder a aspectos característicos desses elementos, revela um pouco do contexto histórico do seu descobrimento.

Inicialmente, os lantanídeos foram encontrados na forma de óxidos ou “terras” em virtude da similaridade de suas propriedades químicas e físicas, que dificultava o processo de identificação e separação como elementos na época. Hoje, a separação ocorre “sobretudo através de técnicas de extração por solvente, em decorrência da alteração do tamanho dos íons ao longo da série” (SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA; 2019, p. 1208). Isto se deve a um

efeito denominado “contração lantanídica”, que leva à diminuição do raio atômico (ou iônico) na direção do lantânio ao lutécio, mesma direção na qual há aumento da carga nuclear efetiva, como uma consequência da blindagem imperfeita dos orbitais 4f e, em uma pequena parcela, por efeitos relativísticos (COTTON, 2006). Tais orbitais, por possuírem mais planos nodais (regiões onde a probabilidade de encontrar um elétron é zero) que os orbitais s, p e d, pouco blindam a atração dos elétrons adicionados com o aumento do número atômico, desta forma, a carga nuclear efetiva é sentida com maior intensidade, levando à contração do orbital 4f (COTTON, 2006).

O termo ‘raras’, por sua vez, esteve associado à ocorrência dos lantanídeos, encontrados em alguns minerais nas regiões próximas a Ytterby, na Suíça (SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2014), onde foi descoberto o primeiro elemento desta série, o ítrio (do inglês *yttrium*). Hoje, tem-se conhecimento sobre a abundância desses elementos: particularmente, estima-se que “as reservas de TR ao redor do globo sejam de, aproximadamente, 132.000.000 ton (em termos de óxidos TR)” (SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019, p. 1209). A China detém parte deste expressivo valor, sendo o maior potencial de produção de terras raras do mundo, um título que, entre o fim do século XIX e início do século XX, esteve ocupado pela nação brasileira. A exploração de terras raras no Brasil data do início da década de 1880, pela descoberta de depósitos de monazita nas praias de Prado, litoral sul da Bahia (SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2014; SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA; 2019). Devido à pouca valorização nacional, os óxidos eram comercializados a baixíssimos custos, destinados principalmente para fabricação de mantas (ou camisas) de lampiões de gás (SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2014; SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA; 2019).

Atualmente, devido a suas propriedades, os lantanídeos se destacam em diversas aplicações no âmbito tecnológico, dentre elas como catalisadores no craqueamento do petróleo e na redução de emissões automotivas; como agentes de contraste em diagnósticos médicos; na composição de ímãs para aplicação em geradores eólicos, discos rígidos, alto-falantes e dínamos; na composição de baterias recarregáveis, cerâmicas de alta resistência; lâmpadas fluorescentes; lâmpadas de LEDs e entre outros (MARTINS; ISOLANI, 2005; SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2014; SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA; 2019).

A vasta aplicabilidade se deve, sobretudo, às propriedades espectroscópicas, resultantes da configuração eletrônica característica dos lantanídeos, predominantemente marcada pelo preenchimento gradual dos orbitais 4f (MARTINS; ISOLANI, 2005; COTTON, 2006). Estes orbitais são blindados pelos orbitais 5s e 5p, radialmente mais externos, o que influencia na sua interação com o meio (COTTON, 2006). Com isso, os orbitais 4f apresentam apenas pequena

contribuição para a formação das ligações químicas por meio de sobreposições com os orbitais dos grupos dos ligantes, e, portanto, o caráter iônico prevalece nas interações com o íon metálico, e as transições eletrônicas passam a ser observadas como espectros em linhas, semelhantes a espectros atômicos. Embora isto evidencie a aplicação de lantanídeos em dispositivos ópticos com boa resolução e elevada pureza de cor, a eficiência da emissão de luz ainda está condicionada às propriedades fotofísicas, tais como o rendimento quântico ou o tempo de vida, que também sofrem influência da configuração eletrônica. Em resumo, o rendimento quântico total pode ser associado a um balanço entre o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos por unidade de tempo em um determinado estado excitado, enquanto o tempo de vida corresponde ao intervalo em que esse estado é despopulado a $1/e$ de sua população inicial (cerca de 36,8%). Para os lantanídeos, o rendimento quântico centrado na excitação direta dos orbitais 4f (a partir dos quais ocorre a luminescência) é dito rendimento quântico intrínseco (BINNEMANS, 2015).

Essencialmente, as transições intraconfiguracionais f-f são pouco expressivas nos espectros de luminescência dos íons livres devido à proibição de transições entre estados com mesma paridade (como as transições s-s, p-p, d-d, f-f etc.), definido pela regra de paridade ou regra de Laporte (COTTON, 2006; BÜNZLI, 2015; BINNEMANS, 2015). Esta regra reflete no coeficiente de absorvidade molar (ϵ) de tais transições, em que íons trivalentes de lantanídeos (Ln^{3+}), por exemplo, apresentam baixos valores de ϵ , da ordem de $0,1 \sim 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (BÜNZLI, 2015), o que dificulta a absorção de energia a partir de uma excitação direta no íon. Assim, ainda que seja possível utilizar fontes de alta intensidade para facilitar a excitação ou alcançar rendimentos quânticos consideráveis, a intensidade de luminescência continuará baixa por influência dos pequenos valores de ϵ .

Alternativamente, esse cenário pode ser alterado quando a simetria ou o ambiente químico em torno do íon é parcialmente modificado, geralmente através de movimentos vibracionais ou quando o lantanídeo é coordenado a ligantes cromóforos, capazes de absorver energia e transferir de maneira eficiente para o íon, no processo denominado sensibilização da luminescência ou ‘efeito antena’ (COTTON, 2006; BINNEMANS, 2015). Normalmente essa coordenação ocorre com ligantes orgânicos que apresentam ligações conjugadas e, conseqüentemente, um maior coeficiente de absorvidade molar. A coordenação também pode ocorrer com cromóforos inorgânicos, a exemplo da formação de matrizes hospedeiras de vanadatos, molibdatos e tungstato, que possuem uma intensa banda de absorção relativa à transferência de carga oxigênio-metal, diferentemente de outros mecanismos relatados, em que bandas de transferência de carga ligante-metal no qual o íon lantanídeo Eu^{3+} está envolvido.

Essa abordagem de sensibilização de íons lantanídeos usando cromóforos do bloco d é mais utilizada para sensibilização de íons lantanídeos que emitem na região do infravermelho próximo, portanto, não envolvem o íon Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015).

A eficiência do processo, por sua vez, está condicionada principalmente às regras de seleção que regem as transições intra-4f, determinando se uma transição eletrônica é potencialmente permitida ou proibida, à sobreposição espectral e à proximidade energética entre os estados doador e aceitador. Por exemplo, experimentalmente, para o caso do íon trivalente Eu^{3+} , é necessário que o estado tripleto do ligante apresente energia ligeiramente maior que 17.300 cm^{-1} (cerca de 1.500 cm^{-1}), referente ao estado emissor (primeiro estado excitado) $^5\text{D}_0$ do íon. Com isso, as taxas de retrotransferência (íon-ligante) são desfavorecidas, o que potencializa a eficiência da sensibilização. Mais detalhes sobre esse processo podem ser consultados nas referências (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015).

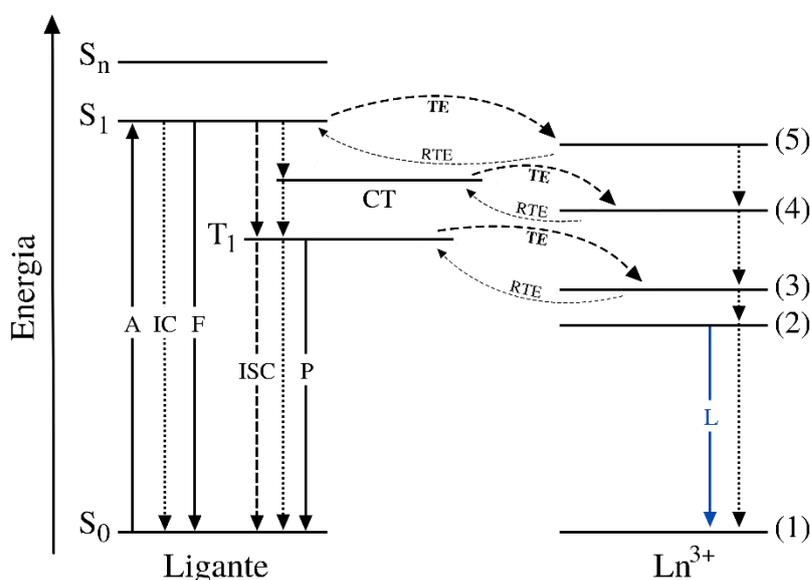
Outro ponto que merece destaque é com relação aos símbolos aqui utilizados para nomear os estados de energia. Estes são provenientes da nomenclatura $^{2S+1}\text{L}(\tau)$, em que S corresponde ao número quântico total de spin; L é o momento angular orbital total; τ é um número quântico adicional para diferenciar os termos com S e L idênticos; e $2S+1$ denota a multiplicidade de spin, como singleto, duplete, tripleto, quarteto, quinteto, sexteto, septeto, respectivamente, para $2S + 1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ (BINNEMANS, 2015). Os $^{2S+1}\text{L}(\tau)$ termos da configuração $[\text{Xe}] 4f^6$ são divididos pela interação spin-órbita em níveis $^{2S+1}\text{L}(\tau)_J$, em que J é o número quântico de momento angular total e indica a orientação relativa dos momentos de spin e orbital. Os valores possíveis para J são $L + S, L + S-1, L + S-2, \dots, |L-S|$.

Os processos que podem ocorrer relacionados à transferência de energia entre o ligante e o íon lantanídeo, podem ser representados pelo diagrama proposto em 1933 pelo físico polonês Alexandre Jabłoński para descrever fenômenos típicos de luminescência em compostos orgânicos (FRACKOWIAK, 1988). Inicialmente, o diagrama dispunha de setas para indicar processos (tais como absorção, fluorescência, transição para níveis metaestáveis, excitação térmica, fosforescência e absorção de uma transição de baixa probabilidade) que poderiam ocorrer entre três diferentes níveis de energia, representados por linhas horizontais que se distanciam ao longo de um eixo vertical de energia (JABŁOŃSKI, 1933). Posteriormente, a cada nível de energia, Jabłoński incluiu mais linhas horizontais a fim de representar as transições vibracionais presentes em cada estado energético.

Assim, conforme discutido, os processos de transferência de energia são mais eficientes que a excitação direta do íon Ln^{3+} , de modo que a absorção de energia (fóton) por meio da radiação eletromagnética incidente (principalmente, na região UV) ocorre preferencialmente

pelo ligante, que passa do estado fundamental (singleto, S_0) para o primeiro estado excitado de mesma multiplicidade (singleto, S_1), isto é, $S_1 \leftarrow S_0$, em que, convencionalmente, o estado mais energético é escrito do lado esquerdo (BINNEMANS, 2015). Posteriormente, esta energia é liberada mediante a emissão de decaimentos radioativos (luminescência) ou não-radioativos (relaxação fotônica ou vibracional, conversão interna e cruzamento intersistema), incluindo as transferências de energia intramolecular, como demonstra o digrama de Jabłoński na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama de Jabłoński para representação dos processos de transferência de energia ligante-íon, decaimentos radioativos (setas cheias) e não-radioativos (setas tracejadas) em complexos de lantanídeos.¹



Fonte: Elaboração própria com os dados de Binnemans (2015) e Souza (2019).

Conforme o diagrama, os processos que podem ocorrer após a absorção (A) de energia pelo ligante, isto é, a partir do primeiro estado excitado (S_1), são:

- O fóton do estado excitado (S_1) pode retornar diretamente ao estado fundamental (S_0), através de uma transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade de spin (singleto-singleto, tripleto-tripletto, etc), caracterizando o processo de fluorescência (F) (COTTON, 2006). Ainda, quando o primeiro estado excitado (S_1) apresenta diferentes níveis de energia esse decaimento ocorre até o nível de mais baixa energia do estado singleto (conversão interna), para posteriormente, popular o estado fundamental.

¹Os processos “A”, “F” e “P” são referentes a absorção de energia, fluorescência e fosforescência (do inglês, *phosphorescence*), respectivamente; “S” e “T” representam os estados singleto e tripleto; “CT”, “ISC” e “IC” as transições por transferência de carga, cruzamento intersistema (do inglês *intersystem crossing*) e conversão interna (do inglês *internalconversion*), nesta ordem; “TE” são os processos de transferência de energia ligante-metal e “RTE” de retrotransferência de energia (metal-ligante).

- (b) O estado excitado (S_1) pode transferir energia para o estado tripleto do ligante (T_1) via cruzamento intersistema não radioativo; que, então, decai radiativamente para o estado fundamental (S_0), que se caracteriza como um processo de fosforescência (P) (COTTON, 2006; BINNEMANS, 2015) por ser proibido por multiplicidade de spin.
- (c) No processo de transferência de energia (TE), o estado excitado (S_1) do ligante transfere energia não radiativamente para um estado excitado de maior energia do íon Ln^{3+} , neste caso o estado (5). Em seguida, dois diferentes caminhos podem ser seguidos a depender da proximidade energética entre o estado tripleto emissor do ligante e o estado populado do íon: (I) se a diferença de energia entre este nível populado e o posterior de menor energia, neste caso o estado (4) do íon, for muito grande, de modo que o estado tripleto do ligante tenha uma energia intermediária entre esses estados, a retrotransferência (RTE) de energia (metal para ligante) pode ocorrer, o que desfavorece a eficiência da transferência (SOUZA; SIGOLI, 2012; BINNEMANS, 2015); (II) se o estado tripleto do ligante e o populado do íon não estiverem tão próximos, a probabilidade de retrotransferência diminui, de modo que a energia continua a decair nos estados do íon até popular radiativamente o estado fundamental (Luminescência - L).
- (d) As transições por transferência de carga (CT) correspondem a uma transferência de densidade eletrônica entre o íon e o ligante, denominadas LMCT (do inglês, *ligand-to-metal charge transfer*) ou MLCT (do inglês, *metal-to-ligante charge transfer*) para transferências de carga do ligante para o metal e do metal para o ligante, respectivamente. No primeiro, íons trivalentes de lantanídeos, por exemplo, podem ser facilmente reduzidos ao estado divalente, como é o caso dos íons Sm^{3+} , Yb^{3+} e Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015). Para isso, é necessário que o ligante apresente uma pequena energia de ionização, tendendo a doar sua densidade eletrônica para íon Ln^{3+} , que deve apresentar uma elevada afinidade eletrônica (SOUZA, 2019), resultando em um estado mais estável. O contrário deve acontecer para a transferência MLCT, na qual o ligante deve ter grande afinidade eletrônica para receber a densidade eletrônica do íon Ln^{3+} , que possui uma pequena energia de ativação. Este último caso é mais comum para compostos com transições “d”, sendo raramente observado em complexos de lantanídeos, uma vez que energia do metal geralmente é superior à do ligante. Algumas exceções são para complexos com Ce^{3+} (facilmente oxidado para Ce^{4+}) e Tb^{3+} que apresentam potencial para transições MLCT (BÜNZLI, 2015).

A partir de tais considerações, pode-se propor um modelo cinético para avaliar a variação da população dos estados mais relevantes envolvidos no processo de luminescência, o que pode auxiliar na elucidação e no cálculo (previsão) das propriedades luminescentes, tais como rendimento quântico e tempo de vida. Por população de um estado, deve-se entender como sendo o número de moléculas da amostra naquele estado, que advém do tratamento termodinâmico estatístico, uma vez que a amostra possui número de molécula compatível com o tamanho macroscópico. Esse tópico será discutido na seção a seguir.

3.3.1 A cinética envolvida em processos de luminescência

Os mecanismos de transferência de energia intramolecular envolvem fundamentalmente processos radioativos e não-radioativos (SOUZA e SIGOLI, 2012). No primeiro (Quadro 2, a) é mostrado o processo de transferência que ocorre por etapas, havendo inicialmente a absorção seguida da emissão de energia ($h\nu$) por parte do estado doador (D). Em uma segunda etapa, há emissão da radiação pelo estado receptor (R). Este processo, portanto, tem sua eficiência ditada pela proximidade dos espectros de emissão e excitação, onde a diferença energética entre os estados deve ser relativa à radiação não-direcional absorvida pelo doador e pelo receptor (SOUZA; SIGOLI, 2012).

No segundo processo (Quadro 2, b), a transferência é direcional e ocorre em uma única etapa, com o decaimento de energia do estado doador e a excitação simultânea do estado receptor. Para isso, a sobreposição espectral dos estados também é requerida, uma vez que é necessária a interação entre duas espécies (doador e aceitador), o que é refletido pelo envolvimento de suas densidades eletrônicas. São exemplos desse processo de transferência de energia, o modelo proposto por Förster (mecanismo dipolo-dipolo), o modelo de Dexter (mecanismo multipolar, a saber, dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo), e o mecanismo de troca, que podem ser consultados em maiores detalhes na referência de Souza e Sigoli (2012).

Quadro 2 – Transferência de energia em processos (a) radioativos e (b) não-radioativos, em que $h\nu$ representa a energia, D e R o estado doador e receptor, respectivamente, e * simboliza o estado excitado.

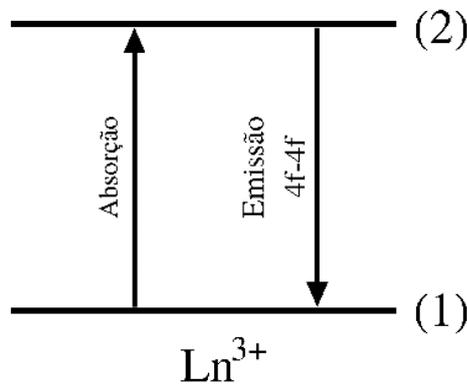
(a)	(b)
Etapa 1: $D^* \rightarrow D + h\nu$ Etapa 2: $R + h\nu \rightarrow R^*$	Etapa única: $D^* + R \rightarrow D + R^*$

Fonte: Elaboração própria com os dados de Souza e Singoli (2012).

Transições não-radiativas podem desfavorecer sistemas luminescentes, como exemplificado na Figura 1, que podem ocorrer por meio dos processos de relaxação fotônica, conversão interna e cruzamento intersistema, provenientes de estados do ligante, de bandas LMCT ou de estados excitados do íon (BÜNZLI, 2015). O rendimento quântico de luminescência, por exemplo, é significativamente afetado por decaimentos não radioativos, ditos caminhos ou vias de desativação.

Precisamente, a avaliação das propriedades fotofísicas de um sistema lantanídico é atrelada aos valores de tempo de vida do estado emissor e rendimento quântico total de emissão, que podem ser extraídos em função de um modelo cinético que represente a variação populacional do sistema real. Para isso, são considerados os estados diretamente envolvidos no processo de luminescência e aplicadas simplificações que facilitem a compreensão do sistema de investigação. Isto porque, a depender do tipo, da complexidade e das informações conhecidas, vários modelos podem ser propostos. O exemplo mais simples é aquele no qual considera a excitação direta do íon, cujo diagrama está ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Representação de um sistema com dois estados e excitação direta no nível emissor do íon trivalente de lantânio (Ln^{3+}).



Fonte: Elaboração Própria (2021).

Para esse sistema, uma solução analítica pode ser desenvolvida, na qual, a variação da população dos estados é dependente das taxas de absorção e emissão do íon Ln^{3+} , que podem ser expressas pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{d\eta_i}{dt} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} k_{ji}\eta_j - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} k_{ij}\eta_i, \quad (31)$$

em que η_j corresponde à população do estado j , e k_{ij} é a taxa na qual ocorre a variação da população do estado i para o estado j . Deste modo, para a Figura 2, a população (η) dos níveis envolvidos na excitação direta do íon, pode ser inferida como:

$$\frac{d\eta_1}{dt} = -k_{12}\eta_1 + k_{21}\eta_2 = 0 \quad \text{e} \quad \frac{d\eta_2}{dt} = -k_{21}\eta_2 + k_{12}\eta_1 = 0, \quad (32)$$

em que os sinais negativo e positivo representam diminuição da população (emissão) e aumento da população (absorção), respectivamente, em um determinado estado; e a igualdade nas equações surge devido à população se tornar constante no estado estacionário.

Para determinação do tempo de vida do estado emissor (t_{obs}), porém, é necessário eliminar as taxas de absorção, considerando k_{12} igual a zero, correspondendo a uma situação de desligamento da fonte de excitação. Assim, as equações 32 se tornam:

$$\frac{d\eta_1}{dt} = k_{21}\eta_2 \quad \text{e} \quad \frac{d\eta_2}{dt} = -k_{21}\eta_2 \quad (33)$$

A integração da equação referente à variação da população do estado 2, o estado emissor do íon Ln^{3+} , corresponde a

$$\int_{\eta_{2,t=0}}^{\eta_{2,\tau}} \frac{d\eta_{2,\tau}}{\eta_2} = -k_2 \int_{t=0}^t dt \quad (34)$$

$$\ln \frac{\eta_{2,\tau}}{\eta_{2,t=0}} = -k_2 t \quad (35)$$

ou, de maneira equivalente, pode ser expressa pela função exponencial, sendo

$$\eta_{2,t} = \eta_{2,t=0} e^{-k_2 t}. \quad (36)$$

O mesmo procedimento poderia ser feito para encontrar a população do estado 1, o estado fundamental do íon. Vale ressaltar a semelhança entre as equações associadas à Lei de velocidade de primeira ordem para as reações químicas, descritas na subseção 3.2.1, com as equações 22-26. Esta similaridade indica que a população e os processos de transferência de energia podem ser descritos por um modelo cinético. Além disso, a compatibilidade deste modelo com o sistema real é descrita pela comparação teórica-experimental do tempo de vida e rendimento quântico de luminescência.

Para extrair esses parâmetros da equação 36, é necessário considerar a natureza da transição energética, de modo que a constante de emissão (k_2) possa ser interpretada por

comportar probabilidades de decaimento radioativo (A_{rad}) e não radioativo (A_{nrad}), sendo o tempo de vida do estado emissor (ou t_{obs} , onde *obs* corresponde a *observed luminescence lifetime*, do inglês, *tempo de vida de luminescência observado*) definido como o inverso do decaimento total, isto é, $t_{obs} = (A_{rad} + A_{nrad})^{-1}$. Assim, substituindo na equação 36 e resolvendo-a, tem-se que

$$\eta_{2,t} = \eta_{2,t=0} e^{-\frac{(A_{rad} + A_{nrad})t}{(A_{rad} + A_{nrad})}} \quad (37)$$

$$\eta_{2,t} = \eta_{2,t=0} e^{-t} \quad (38)$$

$$\eta_{2,t=t_{obs}} = \frac{\eta_{2,t=0}}{e} \quad (39)$$

Portanto, o tempo de vida é obtido como sendo o tempo necessário para que a população decresça até $1/e$ do seu valor inicial (em que e corresponde ao número de Euler, cujo valor é aproximadamente igual a 2,718281) ou 36,8% (BINNEMANS, 2015).

O rendimento quântico total (Q_{Ln}^L), por sua vez, pode ser relacionado com a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon lantanídeo e o número de fótons absorvidos pelo ligante (Equação 40), ou pelo produto entre o rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}) e a eficiência de sensibilização do íon emissor (η_{sens}) (Equação 41).

$$Q_{Ln}^L = \frac{n^\circ \text{ de fótons emitidos pelo íon } Ln}{n^\circ \text{ de fótons absorvidos pelo ligante}} \quad (40)$$

$$Q_{Ln}^L = \eta_{sens} Q_{Ln}^{Ln} \quad (41)$$

A notação em subscrito e sobrescrito no termo Q_{Ln}^L remete a excitação que ocorre nos estados do ligante e emissão a partir dos estados do íon, respectivamente. O mesmo raciocínio é aplicado quando a excitação é direta nos subníveis 4f do íon lantanídeo, sendo representado por Q_{Ln}^{Ln} , que pode ser mensurado pela razão entre a taxa de decaimento radiativa (A_r) e a taxa de decaimento total (A_{total}).

Sistemas nos quais é preciso incluir a participação das bandas dos ligantes, outros estados do íon, e/ou a presença de bandas de transferência de carga, entre outros, resultam em variação populacional mais complexa, descrita por um conjunto maior de equações de taxas (Equação 31), cuja solução pode ser obtida por métodos numéricos implementados em programas computacionais. Precisamente, o conjunto de equações diferenciais pode ser resolvido com base em diferentes métodos numéricos, capazes de determinar as funções que

satisfazem de maneira aproximada um problema proposto. Para soluções mais precisas, podem ser utilizados métodos mais robustos, o que repercute no tempo e gasto computacional do programa utilizado. Por exemplo, os métodos de Runge-Kutta (de 2ª, 3ª e 4ª ordem), que são mais aperfeiçoados que o método de Euler, embora requeiram mais etapas para serem resolvidos, expressam resultados mais confiáveis e próximos do real.

Matematicamente, uma equação diferencial é aquela formada por derivadas (ou diferenciais) de uma ou mais funções desconhecidas, que podem ter relação com uma variável independente, classificada como Equação Diferencial Ordinária (EDO), ou duas ou mais variáveis independentes, caracterizando uma Equação Diferencial Parcial (EDP) (ZILL, 2016). Sua aplicação normalmente envolve o interesse em satisfazer uma condição inicial, denominada problema de valor inicial (PVI), que pode limitar as soluções correspondentes, como na imposição de um ponto conhecido para previsão de um comportamento futuro (STEWART, 2013). Isto permite que as equações diferenciais sejam usadas para a descrição de diferentes fenômenos, como é o caso da formulação de modelos matemáticos para monitoramento de uma doença contagiosa, do movimento de queda de um corpo, da mistura de duas soluções salinas e outros (ZILL, 2016), além dos problemas já citados aqui neste trabalho, tais como comportamento cinético de reações químicas, decaimento radioativo e o foco deste trabalho, luminescência.

Um dos mais populares e mais precisos procedimentos numéricos usados na obtenção de soluções aproximadas para um valor inicial de primeira ordem (em que a derivada de maior ordem equivale a 1), é o método Runge-Kutta de 4ª ordem, cuja expressão é dada por (ZILL, 2016):

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (42)$$

em que,

$$k_1 = f(x_n, y_n) \quad (43)$$

$$k_2 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_1\right) \quad (44)$$

$$k_3 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_2\right) \quad (45)$$

$$k_4 = f(x_n + h, y_n + hk_3) \quad (46)$$

e h (também chamado de “passo”) corresponde à distância entre os pontos n e $n+1$.

A aplicação deste modelo à elucidação do processo de luminescência e obtenção das propriedades de compostos contendo íons lantanídeos com o envolvimento de muitos estados (Equação 31) pode ser resolvida numericamente através do programa Rates, desenvolvido em linguagem Fortran pelo professor Dr. Ricardo Luiz Longo (DQF-UFPE). O programa visa desenvolver uma série de equações acopladas com o método Runge-Kutta de 4ª ordem e passo temporal adaptativo, correspondente ao inverso de 10 vezes da maior taxa de transição, $h = \frac{1}{10k_{máx}}$ (SOUZA, 2018). Nele, o PVI do processo de luminescência consiste em considerar que o sistema esteja inicialmente no estado fundamental, de modo que as populações iniciais correspondam à $\eta_1(t = 0) = 1$ e $\eta_{j \neq i}(t = 0) = 0$. Em seguida, as soluções numéricas são propagadas até que as populações fiquem constantes, ou seja, tenham atingido o regime de estado estacionário, $\eta_j (EE)$, o que é normalmente obtido após cerca de 0,01s de propagação (SOUZA, 2018). Esta determinação é importante para que, posteriormente, seja possível obter o rendimento quântico e o tempo de vida associado à população de determinado estado (SOUZA, 2018; SOUZA, 2019).

4 METODOLOGIA

Como parte dos aspectos da investigação científica, a abordagem metodológica foi delimitada em conjunto com a sistematização de ações direcionadas a intervenção deste trabalho, fundamentada pelo desenvolvimento de uma oficina de aprendizagem aliada à aplicação de uma atividade investigativa. As etapas para sua realização foram previamente estipuladas, tendo por base a aproximação com os objetivos almejados neste trabalho. Diante desta particularidade, as subseções subsequentes descrevem a organização das ações previstas para intervenção e a natureza e classificação adotada para esta pesquisa, perpassando sua abordagem quanto à identificação do campo, seleção dos sujeitos, coleta e análise dos dados produzidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA PESQUISA

A classificação desta pesquisa está ancorada nas distinções gerais de seus procedimentos, podendo ser caracterizada pela natureza básica, abordagem qualitativa, teor exploratório e de pesquisa-ação. Amplamente, a natureza básica é encarregada pela finalidade de agregar conhecimento para a difusão do ensino de cinética, ampliando os saberes destinados a exemplificações de ordem educativa nessa área. A aplicabilidade da proposta é, portanto, fundamentalmente teórica, sem qualquer cunho para resolução de problemas concretos no âmbito social, o que definiria a pesquisa aplicada (PRODANOV; FREITAS, 2013; GIL, 2017).

A segunda categoria, quanto ao carácter qualitativo da abordagem, é resultante da ênfase para a interação dos sujeitos na análise de dados, considerando as discussões subjetivas e o processo de desenvolvimento acima da resolução final do material produzido. Este será compreendido sob interpretações indutivas com base nos pressupostos teóricos discutidos neste trabalho, não tendo, portanto, prioridade em utilizar métodos estatísticos para análise dos dados ou mesmo requerer um universo amplo de investigação.

As duas últimas categorias conceituam a pesquisa quanto aos objetivos e procedimentos técnicos para obtenção de informações, respectivamente. Como fundamenta Prodanov e Freitas (2013), a pesquisa exploratória é aquela que se encontra em fase preliminar, cujo estudo proporciona mais informações ou novos enfoques para o tema delimitado. Neste sentido, a natureza exploratória desta pesquisa recai na exploração de novas interpretações sobre o conhecimento de cinética a partir da investigação de processos de luminescência em complexos de lantanídeos, o que até então não foi associado em trabalhos relatados na literatura âmbito educacional. Essa mobilização, no entanto, não é limitada à teoria, uma vez que o papel ativo dos sujeitos participantes é incentivado no processo de intervenção para elucidação da atividade

investigativa. Esse propósito define a modalidade de pesquisa-ação, que é “um tipo de pesquisa com base empírica que é concebida e realizada em estreita associação com uma ação ou ainda, com a resolução de um problema coletivo, onde todos pesquisadores e participantes estão envolvidos de modo cooperativo e participativo” (THIOLLENT, 1985, p. 14 apud GIL, 2017, p. 39). Para Gil (2007), esta ação pode assumir diferentes formas, sendo a emergente nessa pesquisa a ação de carácter educativo.

4.2 PARTICIPANTES

Para realização da intervenção desta pesquisa, foi idealizada a participação de estudantes do curso de Química-Licenciatura da UFPE/CAA, priorizando aqueles que perpassaram pelas disciplinas de Química-Geral II (Grupo A) ou Físico-Química II (Grupo B), uma vez que estas possuem o ensino de cinética em suas matrizes curriculares.

Antecedendo a realização, a seleção dos participantes ocorreu a partir de um cadastro eletrônico voluntário, via Formulário *Google Forms* (APÊNDICE A), disponibilizado nos grupos do Diretório Acadêmico de Química (via redes sociais Instagram e Facebook), que comporta toda a comunidade do curso. Pelas limitações físicas, foi prevista a participação de 12 a 16 estudantes, distribuídos de maneira igualitária para os dois níveis avaliados, sendo divididos em quatro subgrupos para facilitar a dinâmica de comunicação, proporcionando o desenvolvimento coletivo da atividade investigativa proposta. Cabe salientar que, dentre o universo de estudantes inscritos, foram selecionados os que atendiam aos critérios de seleção (APÊNDICE A) e englobavam a disponibilidade de horário optada por grande parte dos inscritos. Estes preencheram devidamente um termo de consentimento livre e esclarecido (APÊNDICE B), autorizando sua participação, bem como o uso de som e imagem, sendo informados sobre o desenvolver da pesquisa e assegurados sobre o sigilo de sua identificação. A comunicação ocorreu através de um grupo criado via *WhatsApp*, além dos encontros estruturados, descrito no subtópico seguinte, para o alcance dos objetivos dispostos neste trabalho.

4.3 COLETA DE DADOS

Com a finalidade de nortear o desenvolvimento da atividade de investigação, a intervenção dessa pesquisa resultou da proposição de uma oficina com três encontros estruturados e baseados no modelo instrucional 5E's (BYBEE *et al.*, 2006). Sendo os dois primeiros encontros vinculados à teoria (no exercício de recordar conceitos cinéticos e

introduzir conceitos da luminescência e propriedade dos lantanídeos) e o terceiro de natureza operacional (pela ação derivada da atividade investigativa), ocorrendo na modalidade híbrida – síncrona remota (via plataforma Google Meet) e presencial. O material guia utilizado para o desenvolvimento desses encontros está incluído no APÊNDICE C.

O primeiro encontro foi marcado pelo levantamento dos conhecimentos dos estudantes acerca do conteúdo de cinética química aplicado às reações químicas e a outros contextos interdisciplinares. Para isso, quatro questionamentos propiciaram o primeiro contato entre pesquisadora e participantes, sendo eles: O que é cinética química? Além da concentração de uma substância, você consegue pensar em outra medida cuja variação no tempo seja importante? Qual a relevância de estudos voltados para a cinética química? e, em quais outras áreas da Química ou outras ciências você vislumbra a utilização de fundamentos de cinética? Com isso, o encontro seguiu com a explanação dialogada do conteúdo, uma vez que se entende que os participantes desta pesquisa já detenham conhecimento sobre cinética, tornando dispensáveis discussões aprofundadas. Contudo, as dificuldades e limitações conceituais foram revisitadas, suprimindo lacunas de conhecimento necessárias para o desempenho dos participantes nos encontros posteriores.

O encerramento deste encontro contou com a aplicação da Parte 1 da atividade investigativa (APÊNDICE D) e a proposição de um problema central “Como o processo de luminescência de complexos lantanídicos pode contribuir para o entendimento da cinética?”. Este problema foi evidenciado no início e ao final de cada encontro estruturado, com o objetivo de gerar inquietação e o desejo de formular raciocínios que assimilem a cinética aos processos de luminescência. Precisamente, quando o problema é exposto repetidamente, supõe-se que não possa ser esquecido e que seja uma inquietação constante no pensamento do estudante. De outra forma, essa estratégia concretiza o que Bybee *et al.* (2006) expõe para a fase *engagement*, descrita no subtópico 3.2, a qual incentiva o problema como sendo um desafio cognitivo, que retorne no desequilíbrio, na motivação e na curiosidade para resolvê-lo. A solução, supostamente, é alcançada quando ocorre a investigação, ou seja, quando os estudantes recorrem a estudos individuais ou a atividades de pesquisa na tentativa de elucidar o problema, processo que compreende a fase *exploration*.

Para tal, ao assimilar as duas primeiras fases propostas por Bybee *et al.* (2006), cada encontro teve como abertura a discussão prévia do problema, a fim de acompanhar a formulação de hipóteses pelos estudantes e incentivar a continuidade da investigação. Esta última ação foi corroborada com a apresentação do problema no encerramento do encontro, concretizando uma

oportunidade para que o mesmo seja repensado e explorado pelos subgrupos a partir da construção gradual de conhecimento advindo da participação em cada novo encontro.

A base conceitual do segundo encontro foi composta pela discussão e exposição das propriedades gerais dos compostos lantanídicos, incluindo contexto histórico dos lantanídeos, características químicas, aplicações e luminescência. Nesta etapa foi dado um sentido mais amplo para o uso de conceitos cinéticos, sendo encargo do estudante identificar a descrição do comportamento cinético nos mecanismos de transferência de energia atrelado à luminescência. Esta ação deriva do conhecimento produzido e revisitado no primeiro encontro, tornando cada participante capaz de relacionar a cinética ao novo contexto introduzido.

No terceiro encontro, as hipóteses do problema central, construídas ao longo do primeiro e segundo encontros, podem ser corroboradas com a investigação prática de um composto luminescente. Precisamente, nesta etapa foi realizada a parte 2 da atividade investigativa, sendo feita a resolução de várias situações problema que se traduzem em processos de luminescência associados a um sistema real. Para isto, a investigação ocorreu com auxílio do programa computacional Rates, codificado em linguagem Fortran pelo prof. Ricardo Luiz Longo do dQF/UFPE, o qual foi instalado em quatro computadores do Laboratório de Computação Científica da UFPE/CAA. O programa possui o método numérico de Runge-Kutta de 4º ordem com passo temporal adaptativo implementado para a resolução de equações de taxas, que são requeridas para previsão do comportamento cinético de sistemas mais complexos, como os que envolvem os lantanídeos. Desta forma, esse encontro foi marcado pela apresentação do programa e proposição da realização da Parte 2 da atividade investigativa.

Ainda, como reflexo das duas últimas fases do modelo instrucional dos 5E's (*Explanation, Elaboration*), a última questão da atividade investigativa retomou o problema central desta intervenção, de modo que sua resolução representasse uma etapa para socialização dos resultados alcançados, discussão e sistematização do aprendizado construído no decorrer da oficina. Cabe atentar que, tal como orienta Bybee *et al.* (2006), o tempo necessário para explorar, identificar e questionar o problema teve que ser fornecido, de modo que esse encontro poderia ser estendido, a depender do desenvolvimento geral dos estudantes, sendo este, bem como a resolução da atividade, produtos a serem considerados para análise da intervenção, conferindo a caracterização da fase *Evaluation*. Os detalhes desta análise estão descritos no subtópico abaixo.

4.4 ANÁLISE DE DADOS

Ao final da oficina, os materiais elaborados pelos estudantes foram coletados e interpretados sob o aporte das discussões levantadas na fundamentação teórica deste trabalho. Prioritariamente, foram ressaltados os aspectos relacionados à aprendizagem investigativa, discutida na seção 3.1. Assim, dentre os critérios da análise estão a identificação da (a) mobilização de concepções prévias ressaltadas nas discussões orais durante a oficina; (b) concretização ou não concretização de mudanças conceituais, (c) assimilação dos conceitos introduzidos nos encontros propostos, isto é, a associação da cinética aos processos de transferência de energia em complexos lantanídicos e (d) sistematização dos conhecimentos construídos ao término da oficina a partir da organização estrutural dos materiais desenvolvidos e da compatibilidade dos raciocínios construídos pela investigação do comportamento cinético em propriedades luminescentes.

Estes critérios foram analisados em teor subjetivo nos trechos dos discursos orais e escritos dos participantes, ou seja, pelos argumentos que emergiram dos encontros e pelas resoluções advindas da atividade investigativa. Já a compatibilidade, descrita no item (d), foi abordada quanto à proximidade do resultado esperado ao seu questionamento. Esta avaliação é comparativa, sendo um guia para identificação de resultados satisfatórios, incompletos ou incorretos, com base na estratégia (interpretação, retirada de dados, procedimento e resultado) de resolução dos participantes, como ilustra o Quadro 3. Os erros, no entanto, são considerados elementos naturais no processo de aprendizagem, de modo que não serão tratados como determinantes do conhecimento teórico ou prático dos participantes. Em outro viés, serão explorados no sentido de acompanhar a resolução e interpretação do participante, com o objetivo de analisar os caminhos que o levaram às respostas apresentadas.

Quadro 3 – Guia para análise da resolução das questões propostas na atividade investigativa.

Estratégia adotada pelo participante	Coerência com o problema solicitado
Interpretação	Correta
	Parcialmente correta ou incompleta
	Incorreta
Retirada de dados	Correta
	Parcialmente correta ou incompleta
	Incorreta
Procedimentos (técnica utilizada ou cálculo desenvolvido)	Correto
	Parcialmente correto ou incompleto
	Incorreto
Resultado	Correto
	Incorreto

Fonte: Elaboração Própria (2022).

Para Bybee *et al.* (2006), essas duas abordagens avaliativas são definidas como informal e formal, estando a primeira presente durante todo o processo de aprendizagem e a segunda após a fase *elaboration*, correspondente, neste caso, a realização da atividade investigativa, avaliada adiante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão descritos os resultados obtidos a partir da execução da Oficina Computacional Investigativa: Explorando conceitos de cinética, seus resultados e observações relacionadas. O olhar de tais informações recaem sob a bibliografia apresentada no escopo deste trabalho, como citado anteriormente, e na análise pré-estabelecida na metodologia, de modo que os significados científicos atribuídos aos dados coletados em campo estão discutidos no subtópico seguinte, o qual trata, de maneira descritiva, os aspectos gerais da intervenção.

5.1 ASPECTOS GERAIS DOS ENCONTROS ESTRUTURADOS PARA OFICINA

Ao longo da oficina, apenas quatro estudantes se mantiveram nos encontros, de modo que os resultados foram analisados sob essa amostragem, codificada de L1 à L4, em que L se refere ao licenciando, preservando sua identidade como assegurado pelo termo de consentimento (APÊNDICE B) necessário à implementação da ética de pesquisa. Além disso, as respostas ao formulário de inscrição também denotaram os interesses destes sobre a oficina, o que auxiliou no exercício de entrosamento e esforço conceitual dos participantes.

O primeiro encontro, realizado no dia 16 de agosto de 2022, teve início com os quatro questionamentos descritos na seção 4.3, com eles, foi possível despertar a interação dos participantes e buscar entender seu nível de conhecimento prévio, com base nas informações por eles demonstradas. O questionamento 1, por exemplo, o qual trata a conceitualização da cinética, foi respondido de maneira assertiva pelo participante L3, que disse: “eu diria que seria o estudo da velocidade das reações”. De fato, essa é a área de entendimento da cinética, junto com os fatores que alteram essa velocidade (ATKINS; JONES, 2012; BROWN *et al.*, 2016). Nenhum complemento foi acrescentado por outros participantes. Neste contexto, o silêncio pode representar um consentimento dos demais participantes com o significado levantado por L3, ou, se o caso, a falta de conhecimento sobre o conteúdo. O primeiro caso parte da falta de manifestação, dado que os participantes não se mobilizaram a modificar ou contribuir com a resposta de L3. O segundo caso, no entanto, poderia ser comprovado pela persistência da omissão ou de dificuldades oriundas no decorrer da aplicação. Contudo, as discussões movimentaram outras participações, evidenciando a bagagem conceitual dos demais participantes.

Ao questionar o entendimento da velocidade da reação, L2 comenta ser uma propriedade atrelada aos termos de concentração e tempo, demonstrando sua apropriação da

variação dentro do contexto da cinética química. Nessa linha, a pesquisadora evidenciou o segundo questionamento, incentivando os participantes a refletirem sob outros termos de interesse para compor a velocidade, isto é:

Pesquisadora: Mas, além da concentração de uma substância, você consegue pensar em outra medida cuja variação no tempo seja importante?

L1: Atividade?

Pesquisadora: É, é uma boa questão, principalmente porque envolve os decaimentos radioativos. Vamos falar sobre eles aqui.

Embora não tenha sido posto em questão, o termo “atividade”, levantado pelo participante, pode ser associado à função termodinâmica considerada para a descrição do desvio do comportamento ideal de gases e misturas reais, expressa em termos de pressão parcial ou concentração das espécies (em fração molar ou molalidade) e dos respectivos coeficientes de atividade (ATKINS; JONES, 2012). Em outro contexto, o termo “atividade”, pode ser associado à radioatividade, em que tal termo é associado ao número de desintegrações nucleares por unidade de tempo, isto é, aos decaimentos radioativos, como relatado pela pesquisadora no encontro. Outras variáveis foram levantadas, sempre sob um tom de questionamento, revelando a busca pela aprovação das respostas pelos participantes, uma herança do ensino formal, no qual a concepção do estudante é caracterizada nas alternativas do ‘certo’ e ‘errado’.

L3, na tentativa de sugerir outro termo para análise da velocidade, sugere ela própria. Sob uma grandeza física, estaria ditando a aceleração, isto é, a variação da velocidade em um intervalo de tempo. Contudo, como o questionamento foi destinado ao contexto cinético, sua fala pode estar associada a dificuldade de visualizar possíveis variantes da equação de velocidade, particularmente pela alteração do numerador, isto é, da variável mensurada em função do tempo.

Prosseguindo, a última sugestão é dada por L1, que projeta a possibilidade de mensurar a velocidade em relação à absorvância. Em um tom reflexivo, a pesquisadora repete o que foi dito pelo participante, soando a palavra (absorvância...), sem pontuar ou finalizar o questionamento. Esta ação foi mobilizada tendo em vista que, para além da absorvância, que concretiza um registro da variação da capacidade de um material absorver luz, há outras propriedades que podem revelar informações importantes quando mensuradas em um intervalo de tempo, como é o caso da luminescência, explorada nesse estudo. Deste modo, como o silêncio foi novamente instaurado, a pesquisadora fomentou tal reflexão, sem mencionar a luminescência de fato.

No questionamento 3, ao serem perguntados sobre a relevância dos estudos voltados para a cinética, há a revelação de mais concepções prévias sob os discursos orais dos participantes, como se segue:

L3: Um dos principais seria encontrar mecanismos que otimizassem o tempo para formação de produtos desejados, isso inseria áreas da própria farmácia, e até produção, como a indústria e outros afins.

Pesquisadora: Perfeito, mais alguém?

L2: Eu gosto de lembrar também das enzimas. Que elas são muito importantes nos processos biológicos, catálise enzimática, coisas do tipo... tudo isso envolve cinética. Foi falado da farmácia também, tem a farmacocinética, que é a parte da farmacologia que estuda como é que os fármacos vão passando pelo corpo humano, enfim... eu acho que é interessante também por causa disso.

Entendo que os trechos das respostas levantadas por L2 e L3 também contemplam o questionamento 4 (em quais outras áreas da Química ou outras ciências você vislumbra a utilização de fundamentos de cinética?), a pergunta foi dispensada, sendo consideradas as falas como exemplo do ponto de vista comercial e biológico, e descritas outras áreas de aplicações, tais como engenharia de alimentos, química ambiental, arqueologia e outros.

Esse momento discursivo foi primordial para apontar parte das compreensões advindas dos participantes sobre a cinética, como o entendimento de sua relação com a velocidade de uma reação. Esta etapa deu embasamento para o prosseguimento da oficina, bem como tornou os participantes integrados e envolvidos na oficina.

Assim, dando continuidade a esse momento, o conteúdo foi revisitado, sendo sempre questionado o que os licenciandos lembravam sobre cada tema posto no material (APÊNDICE C). Em seguida, os conceitos foram explanados com base nos conhecimentos prévios demonstrados. Para Bybee *et al.* (2006), esta é uma das funções do professor, identificar e fazer conexões com o conhecimento passado dos estudantes, promovendo a mudança conceitual ou ampliando compreensões existentes. Brevemente, o primeiro encontro trouxe aspectos da formação dos participantes, que não demonstraram dificuldades frente a revisão do conteúdo de cinética, demonstrando a concretização da aprendizagem na primeira experiência, referida antes da oficina. Isto foi constatado também nas respostas e na facilidade em finalizar a Parte 1 da atividade investigativa, proposta ao término deste encontro. Nela, os participantes apresentaram clareza para domínio conceitual e habilidade em interpretação de gráfico. O início da promoção conceitual, ademais, foi evidente no segundo encontro, pela instigação do

estabelecimento de novas conexões do conteúdo, recaindo no esforço de estreitar relações entre a cinética e a luminescência dos lantanídeos.

Particularmente, o segundo encontro, realizado no dia 18 de agosto de 2022, abrangeu noções básicas sobre as propriedades dos lantanídeos e seus potenciais de aplicação biológico e tecnológico. A luminescência foi enfatizada, bem como sua relação com os processos de transferência de energia sob a descrição de um modelo cinético. Neste contexto esperava-se que os participantes identificassem similaridade entre o exemplo apresentado (Figura 2) com as discussões estabelecidas no encontro anterior acerca dos decaimentos radioativos e, portanto, das reações de primeira ordem.

O licenciando L3 relatou reconhecer a expressão encontrada a partir do tempo de vida do estado emissor na Equação 36, discutida no slide 38 do material (APÊNDICE C). Segundo ele, “é idêntico, só mudam os termos”. Conferindo veracidade à fala, a pesquisadora reescreveu a equação resultante da lei de velocidade integrada para uma reação de primeira ordem (Quadro 1, b), a fim de esclarecer, para demais participantes, as trocas dos termos representados pela concentração (colchetes, []) para os termos representantes das populações dos estados (η_j , sendo j um estado qualquer) envolvidos no processo de luminescência.

De modo geral, pouca interação foi mobilizada neste encontro, ao passo que muitas dificuldades conceituais foram afloradas, como para o entendimento da nomenclatura dos estados energéticos, do diagrama de energia proposto para representar os sistemas e, das taxas associadas às transições entre os estados, e da própria luminescência. As dificuldades apresentadas podem ser atribuídas ao volume de novas informações processadas em curto tempo, à abstração e à complexidade das expressões matemáticas envolvidas. Desse modo, no terceiro encontro, os principais conceitos foram revisados, visando proporcionar uma melhor compreensão por parte dos participantes, desta vez, em modalidade presencial.

Realizado no dia 19 de agosto de 2022, o terceiro encontro contou com a resolução da Parte 2 da atividade investigativa (APÊNDICE D), nos computadores do laboratório de informática do CAA. Cada estudante teve acesso a um computador, dispondo do programa Rates e do *software* QtiPlot para plotagem dos gráficos referente aos índices (b)-(i) e (f) da atividade. A leitura das questões foi feita com a pesquisadora, que motivou a reflexão dos problemas, uma vez que os quesitos foram formulados com informações implícitas, necessitando interpretação e conhecimento por parte do leitor. Contudo, como parte do tempo do encontro foi destinado à revisão, não houve tempo suficiente para os participantes concluírem a atividade no dia proposto. De modo que, a fim de continuar a fornecer tempo suficiente de aprendizado, como orienta Bybee *et al.* (2006), foi acordado com os participantes

o término da atividade em formato remoto, estipulando o prazo de uma semana para sua entrega. Um dos cuidados tomados foi quanto ao apoio durante sua realização, havendo a atenção informal da pesquisadora a qualquer momento solicitado pelos participantes. Esta estratégia foi pensada para compensar a falta de comunicação na resolução individual dos problemas, além de tentar incentivar e sanar dificuldades de compreensão ou operacionais (quanto aos programas utilizados) que impediam a conclusão da atividade. A comunicação com a pesquisadora ocorreu via encontros *meet* e troca de mensagens via *WhatsApp*, apenas L4 não estabeleceu relação de diálogo, mas tal participante demonstrou interesse e autonomia durante a participação do encontro presencial.

5.2 ANÁLISE DAS RESPOSTAS OBTIDAS NA ATIVIDADE INVESTIGATIVA

A seguir, estão apresentadas as resoluções elaboradas pelos participantes para cada uma das questões (Q) e dos subitens (q) propostos na atividade investigativa. Evitando repetições, um parecer geral será descrito com base nas respostas equivalentes, enquanto as transcrições em integralidade, sem omissões de erros ortográfico/digitação ou supressão do raciocínio dos participantes, podem ser encontradas na sessão apêndice.

Na parte 1 da atividade (Figura 4), relacionada ao entendimento dos estudantes sobre o conhecimento cinético, três subitens compõem o primeiro quesito, estando relacionados às constantes de velocidade, a velocidade média e a interpretação de gráfico.

As respostas foram adequadas ao primeiro subitem, havendo coerência com o problema solicitado frente aos parâmetros de análise estabelecidos no Quadro 3. Isto é, a interpretação, retirada de dados, procedimento e resultado foram atingidos adequadamente pelos participantes. Isto é demonstrando pela capacidade de associarem as constantes de velocidade a coeficientes angulares, obtidos a partir dos gráficos apresentados na figura contida na atividade.

Ainda, embora não tenha sido solicitado, os participantes apontaram para a presença de um intermediário, identificando, através do comportamento da curva concentração/tempo, que uma espécie era formada e consumida na reação, ao que L2 e L3 compreenderam se tratar de uma espécie com pouca estabilidade, como justificam:

L2 - Curva com triângulos (formilmetilflavina, FMF): comportamento decrescente, um sinal de uma espécie química de baixa estabilidade, que aparece no início com a formação dos produtos e posteriormente desaparece ao término da reação. Trata-se do intermediário químico da reação.

L3 - Por serem valores próximos e que não vemos o fim da curva crescente, eu assumi que (LC= $1,08^{-4}$) seria a curva com o losango e (LF= $1,04 \cdot 10^{-4}$) seria a curva marcada com X.

Desse modo, além de demonstrar o que foi solicitado na pergunta, os estudantes identificaram, em uma perspectiva reacional, que os intermediários são espécies que participam ativamente da reação, sendo vias transitórias necessárias à formação do produto, desaparecendo em função da instabilidade. Esta capacidade de análise expressa a aplicação da aprendizagem do conceito, seja esta experiência advinda da oficina, como revisitado a partir da demonstração de gráficos para reações genéricas (de ordem 0, 1 e 2), ou das primeiras experiências com o conteúdo.

O quesito posterior envolveu a obtenção da velocidade média presente sob a análise de dois pontos no intervalo estipulado de 0 a 12 minutos, nas curvas apresentadas na atividade. Era esperado que os participantes não obtivessem um valor exato, uma vez que o gráfico fornecido não possuía uma escala de valores bem definidos, recorrendo à estipulação de um dado por aproximação. Deste modo, a análise das respostas priorizou um resultado preciso e o procedimento utilizado para o cálculo, neste caso, pela aplicação da equação destinada à obtenção da velocidade média. Nesse aspecto, L1, L2 e L4 utilizaram a fórmula adequada, enquanto L3 respondeu parcialmente o quesito, não demonstrando o procedimento por ele utilizado para atingir seu resultado.

Apesar disso, é possível notar um erro conceitual pelo valor negativo expresso para a velocidade do reagente RF. Com exceção de L2, este erro foi recorrente nas respostas dos demais participantes, ao que, de maneira equivocada, L1 associou ao perfil de decréscimo da concentração do reagente, como dito: “RF fica com valor negativo por estar sendo consumido”. Esta sentença é correta em termos de concentração, no entanto, o quesito trata da velocidade que é, por convenção, positiva (ATKINS; JONES, 2012). Assim, os valores negativos para a velocidade de RF, obtidas por L1, L3 e L4, foram devido ao esquecimento do sinal negativo que surge na equação da velocidade média de um reagente qualquer, a fim de torná-la positiva.

A resposta final, quanto ao ordenamento decrescente da velocidade das espécies, foi afetada por esses equívocos. Além disso, outros erros sistemáticos ocorreram: L2 utilizou a potência 10^{-5} no lugar de 10^5 , com a correção seus valores deveriam ter sido, respectivamente, $2,5 \cdot 10^4$, $1,2 \cdot 10^4$ e $7,5 \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, resultando na tendência $LF < LC < RF$. Esta ordem também é obtida ao corrigir o sinal do reagente para o desenvolvimento dos demais participantes, estando em concordância com o módulo das constantes de velocidade, como enfatizado por L2. Isto ocorre porque a constante de velocidade está associada à inclinação da

reta ou da curva que descreve a dependência temporal das espécies reacionais. Por fim, a última operação de divisão realizada por L4 resultaria em $9,2 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Tais erros apontam que a atenção para a constante de velocidade, que impacta diretamente na inclinação das curvas concentração \times tempo, não foi concretizada. Do contrário, os participantes notariam seus erros sob a percepção da distorção da tendência obtida por eles em comparação ao comportamento gráfico. Partindo da intencionalidade do desenvolvimento dos participantes, no entanto, os parâmetros de análise estiveram parcialmente corretos, mas insuficientes para atingir o objetivo educacional do quesito, anteriormente mencionado.

Nessa situação, o conceito deve ser reconstruído, permitindo ao participante a superação dos obstáculos de entendimento e, atribuindo, naturalidade ao erro, pois, como fundamenta Bybee *et al.* (2006), o aprendizado leva tempo. Contudo, o ato de questionar e refletir sob próprios resultados foi ausente da ação dos participantes, indicando a pouca proximidade do seu modo de aprender com as características do ensino investigativo.

Por último, finalizando os quesitos referentes à Parte 1 da atividade, foi requerido que os estudantes indicassem as diferenças comportamentais da curva do reagente frente às demais espécies reacionais. A esse questionamento, foi notório que os quatro participantes desenvolveram o raciocínio correto quanto à interpretação e ao resultado, únicos parâmetros necessários a análise da questão teórica. Esse resultado corrobora com o fato de os estudantes compreenderem os papéis efetivos de reagentes, produtos e intermediários em uma reação, tendo tais conceitos consolidados efetivamente.

Na parte 2 da atividade, relacionada ao conhecimento cinético atrelado à luminescência, nove subitens compõem o primeiro quesito, estruturados sob informações do sistema $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{nL}]$, em que TTA = tenoiltrifluoroacetato, $n = 1$ ou 2 e $L = 1,10$ -fenantrolina (PHEN) ou *p*-toluilsulfóxido (PTSO), investigado por Silva e colaboradores (2000).

Tomando por base o sistema com o ligante -PTSO, o terceiro encontro englobou as potencializações do íon Eu^{3+} , a manipulação do programa Rates e a proposição da investigação do sistema com ligante -PHEN. Dessa forma, a atividade contou com um universo de situações controladas e previstas pela pesquisadora e pelos autores desse trabalho, havendo variação das respostas quanto às deduções e descobertas dos participantes. Contudo, qualquer dado não condizente com o sistema real (SILVA *et al.*, 2000) foi considerado um indício para avaliação do material coletado.

Nesta parte, o primeiro quesito retrata a existência de diagramas com infinitos níveis de energia para o íon Eu^{3+} , também verdadeiro para qualquer outro lantanídeo na literatura, confrontando o sistema escolhido (SILVA *et al.*, 2000) que representa apenas quatro estados.

Isto ocorre por serem os estados mais relevantes para os processos de transferência de energia no composto em questão, tendo em vista a energia relativa dos ligantes coordenado ao íon. Nesse sentido se alinha a resposta do participante L2 que se atenta para a troca de ligantes necessária para atingir diferentes estados energéticos: “[...] Notamos que os estados de energia maior podem ficar acessíveis com ligantes para o íon európio trivalente que permitam chegar a eles”.

As demais respostas não atendem totalmente a problemática da questão, mas possuem um carácter racional e lógico quanto ao que foi proposto. L1, por exemplo, relembra a combinação de possibilidades de arranjo da configuração eletrônica do íon Eu^{3+} , em que, para $[\text{Xe}] 4f^6$, onde o orbital do tipo f comporta 7 estados, há 3.003 maneiras de ocupação dos elétrons ou microestados², como citado pelo participante. A luminescência gerada pelo estado 5D_4 é, no entanto, um equívoco, possivelmente proveniente de uma dedução sob o único sistema ao qual foi exposto. Essa conclusão também foi levantada por L3 que, em outras palavras, relata que o fenômeno estudado estaria sendo observado somente nos estados evidenciados para o sistema proposto, embora concorde com a existência de mais estados.

Por outro lado, L4 descreve o que seria uma simplificação do sistema, enfatizando que as propriedades de luminescência estão associadas a muitos fatores, estando os pesquisadores preocupados em definir focos de exploração. Esta resposta pode ser considerada parcialmente correta, embora não seja objetiva quanto ao que foi questionado. O envolvimento de poucos estados é por definição uma simplificação das possíveis interações envolvendo os estados do íon, mas por que isso acontece? A resposta não encerra com a interrogativa. Ainda, a participante relata que a importância de pesquisas voltadas para o íon Eu^{3+} está ligada a não degenerescência (ou desdobramento) do estado 5D_0 , gerando “transições eletrônicas bem específicas e conhecidas”. De fato, o estado emissor (5D_0) não é degenerado, de modo que as transições dependem exclusivamente da degenerescência dos estados 7F_J , levando as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, com número quântico ‘J’ indo de 0 (estado fundamental) até 6 (maior energia) (BINNEMANS, 2015).

Pelo exposto, com exceção de L2, os participantes não souberam comparar o diagrama do íon livre ao íon do sistema escolhido, tampouco refletir sob características que poderiam

²A degenerescência da configuração $4f^n$ é afetada por perturbações, dentre elas, a repulsão eletrônica, o acoplamento spin-orbital, o campo cristalino e, eventualmente, efeito Zeeman, e dada pelo coeficiente binomial $N!/n!(N-n)!$, em que N é o número de elétrons máximos que podem ocupar o orbital e n é número de elétrons no orbital (BINNEMANS, 2015).

justificar suas diferenças. Por mais que tenham tido acesso a pesquisa e a presença recorrente da pesquisadora, o questionar foi novamente uma falta evidenciada nesse quesito.

No segundo quesito era necessário o monitoramento do sistema proposto ao longo de 0,001 s sob o condicionamento de uma fonte de excitação ligada. Para isso, foram fornecidos os dados (taxas de transferência e retrotransferência) e o formato do input do programa Rates. Com isso, o comportamento populacional do estado analisado por cada participante deveria ser plotado em função do tempo, o que foi feito no programa *Qtiplot*. A determinação das condições iniciais do sistema (antes de ligar a fonte) foram descritas durante o tutorial com o sistema de ligante -PTSO, mas lembradas nesse quesito. Devidamente cada participante resolveu sua variação de maneira apropriada, obtendo variações totalmente coerentes com o esperado para cada estado, constatado nos gráficos gerados e nos inputs apresentados pelos participantes.

Em uma perspectiva geral, outro ponto evidente nas respostas foi a ausência de explicações para as tendências obtidas. L2 foi o único que desenvolveu uma conclusão sob seu resultado, referente a plotagem do primeiro estado excitado singleto do ligante. Para ele,

L2 - Foi possível observar que o estado estacionário foi atingido porque observando o output vemos os valores das 7 populações são definidas e constantes. No gráfico, vemos que a curva se mantém constante a partir do ponto 0,0004 s, conforme o eixo do tempo. Isso indica que o estado estacionário foi atingido.

Sob tal análise, nota-se que o participante compreendeu como o estado estacionário era alcançado, mas não refletiu aspectos do comportamento populacional de seu estado, o que era esperado no entendimento de cada estudante. O participante 1 simula a situação do estado fundamental do ligante, cuja população inicial ($t = 0$) é 1, ou 100%, antes da fonte de excitação ser ligada. Quando isso ocorre, há a saída da população desse estado para os demais, explicando o comportamento decrescente da curva de população deste estado *versus* tempo. Nos gráficos dos demais participantes, a primeira coordenada inicia em zero, uma vez que antes da excitação, a população dos demais estados é nula, e, a única curva crescente é referente à obtida por L4, ressaltando a população do estado emissor do íon.

A falta dessas conclusões continua a constituir um cenário sem argumentações, com respostas objetivas, passivas do certo ou errado, mas distantes da interpretação e questionamento. Essa pauta abrange importância para o investimento dos diferenciais metodológicos, tais quais o ensino investigativo, posto neste trabalho, pois, no se posicionar e na interação efetiva do processo de aprendizagem, é que mudanças conceituais podem atingir as dimensões do pensamento crítico e do conhecimento formal. O enfoque aqui não deve ser no que o indivíduo não concretizou, mas o que foi insuficiente para isso. Como dito

anteriormente, este trabalho foi estruturado sob uma complexidade das equações matemáticas e uma gama de novas informações ao longo de um curto período. Assim, era de se esperar observações de quaisquer dificuldades advindas dessa realidade.

No terceiro quesito foi solicitada a comparação do gráfico presente na questão 1 - Parte 1 desta atividade com os gerados pelos participantes. O gráfico plotado pelo participante 1 é similar à curva referente a um reagente, isto é, que possui determinada concentração assim que a reação é iniciada ($t=0$), sendo consumido com o tempo. De mesmo modo, ao analisar o gráfico pop 1 (população do estado 1), é possível observar que inicialmente ($t = 0$) a população é 1 (ou 100%), porque está centrada no estado fundamental, com a fonte ligada, a população diminui com o tempo, pois é excitada para os outros estados. O participante não chegou a discutir esse aspecto, mas pode comparar a troca das variáveis de concentração e população, bem como deduzir que o decaimento populacional esteja associado ao processo de luminescência.

O gráfico de L2 (população do estado 3) possui várias marcações no ponto (0,0), mas logo alcança altos valores. Isso ocorre porque assim que a fonte é ligada, a população do primeiro estado excitado é zero. Mas, em pouco tempo, essa população cresce devido às grandes taxas de transferência para esse estado, e decai quando realiza as transferências para os estados próximos. Essa tendência pode ser comparada à curva característica de um intermediário da reação, assim como o gráfico gerado por L3 (pop 6), que resume: “[...] pode ser visto um aumento da população para, posteriormente, seu decaimento, o que pode indicar o comportamento de um intermediário”.

Já o comportamento do gráfico gerado por L4 é atribuído à curva crescente da formação de produtos em uma reação, dado que inicialmente ($t = 0$) a população é zero, assim como a concentração de um reagente é nula, e aumenta à medida que o tempo decorre. Isto não foi notado pela participante que associou incorretamente sua plotagem à “curva marcada com círculos da atividade 1”. Esta curva é referente a um reagente e possui uma inclinação negativa, representa um decaimento, ao passo que a curva obtida pela participante evidencia a inclinação positiva e crescente devido à formação do produto, ou, nesse caso, do aumento populacional do estado analisado.

Desta forma, esta pergunta conduziu à interpretação gráfica e ao entendimento do comportamento de espécies reacionais. Em um conectivo lógico, os participantes que vinham sendo assertivos nessas análises não deveriam obter resultados diferentes, uma vez que a característica reacional não varia pela inserção de um sistema mais complexo, como é o caso dos lantanídeos. Nesses casos, o erro pode ser muitas vezes factível a visão de dificuldade do estudante, ressaltando a figura do professor como facilitador do conhecimento. Esse resultado

pode ser atrelado, por exemplo, a resposta imprecisa de L4, que se absteve em estabelecer comunicação com a pesquisadora. Se relacionar e estabelecer discussões é sobretudo uma ferramenta do processo formativo, “uma educação completa leva em conta a contribuição das interações sociais para aprendizagem” (BYBEE *et al.*, 2006, p. 4).

O quarto quesito envolveu a análise do rendimento quântico do sistema proposto, que já haviam sido obtidos pela realização do cálculo referente ao quesito anterior. Desta forma, os participantes deveriam apenas comparar seus rendimentos com os teóricos e experimentais, descrito no enunciado. L1, L2 e L3 obtiveram resultados próximos, dentro de uma margem de erro, considerados condizentes com a natureza da luminescência do sistema.

L4, por sua vez, obteve um rendimento de 99%, ao que considerou ser um excelente valor. De fato, corresponde a um valor muito alto, porém, incoerente com o registrado na literatura para esse sistema ($q_{\text{exp}} = 69\%$ e $q_{\text{theo}} = 63\%$), sendo, portanto, incorreto. Ao conferir o input construído pela participante foi possível notar a ausência das taxas k_{25} , k_{43} e k_{62} , encontradas na tabela 2 da atividade. As duas últimas conferem taxas de retrotransferência, que contribuiriam para a supressão da luminescência, de modo que, ao retirá-las, o rendimento quântico obtido foi maior do que o esperado. Esse dado, ressalva novamente a importância da relação pesquisadora-participante que simula a interação professor-aluno, essencial para mediação do processo de aprendizagem.

No quinto quesito foi sugerida modificações no sistema, de modo a observar e buscar entender possíveis alterações no rendimento quântico. Nele, tanto a retirada de dados, quanto às alterações no sistema (procedimento do cálculo), foi coerente para os participantes L1, L2 e L3. L4 não informou o novo valor obtido para o rendimento quântico com a presença da banda LMCT próxima ao primeiro estado tripleto do ligante, alteração solicitada no item destinado a ela. O input utilizado não foi disponibilizado por ela, de modo que não há informações suficientes para entender o raciocínio que a levou a formulação da resposta descrita:

L4- No caso proposto quando é adicionada uma banda LMCT próxima ao tripleto ligante acontece uma dificuldade energética para chegar ao ponto limite da excitação luminescente quando o sistema está ligando e isso é mostrado na diferença dos gráficos obtidos, em uma curva crescente é muito mais linear para cima do que neste segundo caso que tem uma curvatura quase que circular assim podemos dizer que a ao adicionar essa nova banda no [Eu(TTA)₃PHEN] ele demora mais tempo para chegar no seu estado máximo de absorbância energética.

Entretanto, a fala inicial sugere que a participante foi capaz de entender a banda LMCT como um estado característico da supressão da luminescência desse sistema, uma vez que ela constata que sua adição ao sistema leva a “[...] uma dificuldade energética para chegar ao ponto

limite da excitação luminescente [...]”. De fato, há menor transferência de energia para o estado emissor, o que leva à supressão da luminescência, devido à presença do estado LMCT. Mesmo embora um pouco equivocada, podemos interpretar como atendida pela estudante. Assim, embora não se tenha o valor do rendimento quântico obtido pela participante, impossibilitando classificar a resposta sobre o parâmetro de retirada de dados, procedimento e resultado, não se pode dizer que a análise não se pautou próxima ao entendimento esperado. Ainda, a autonomia da participante na atividade, sobretudo no desenvolver dessa resposta, nos leva a concluir que seu desenvolvimento se estruturou sobre o que por ela foi compreendido da aplicação e sob suas próprias pesquisas.

Quanto aos demais participante, L1 foi assertivo quando a retirada de dados, procedimento e resultado (rendimento = 0,99% para suas alterações), no entanto, errou quanto à interpretação. A taxa k_{21} é referente à rota de transição energética do estado 2 para o estado 1, e não o contrário, como descrito pelo participante. Além disso, o motivo pelo qual a ausência dessa taxa elevaria o rendimento quântico não foi por ele discutido. L2 e L3, por outro lado, tiveram raciocínios compatíveis, buscando entender as alterações de seus sistemas com base na objetividade dos estados finais ligados a luminescência, isto é, a transição do estado 6 para o estado fundamental do íon. Sob esse olhar concluíram que suas alterações representavam uma antecipação (para as alterações realizadas por L2) e um atraso para atingir tal caminho (no caso de L3), como perceptível em suas respostas.

Com isso, foi possível perceber grande influência da apropriação dos conhecimentos relacionados aos lantanídeos, advinda do segundo encontro, uma vez que essa foi a base de informações fundamentais para construção das concepções dos participantes diante da atividade proposta.

O sexto quesito teve como propósito trazer a reflexão de como diferentes alterações do modelo cinético que representa o processo de transferência de energia do sistema, poderia levar a diferentes rendimentos quânticos e, portanto, diferentes potencializações da luminescência. Para responder, L1 agrupou as alterações do quesito anterior em duas categorias: as que fazem “um caminho mais próximo” e as que “estamos a aumentar o caminho percorrido pela energia até o estado fundamental”. Embora não tenha tido acesso aos dados de rendimento quântico, uma vez que o cálculo no programa Rates não foi exigido, o pensamento do participante foi condizendo com o que foi obtido no quesito anterior pelos demais participantes. Nos dois primeiros casos o rendimento foi maior que o rendimento do sistema sem alterações, enquanto nos dois últimos, foi menor.

Concluindo o pensamento do participante, o caminho a ser percorrido para alcançar a transição do estado 6 para o estado fundamental do íon, caracterizando a luminescência, foi afetado devido às taxas que passam a ser inseridas com as alterações do sistema. Taxas que levam a energia do íon para o ligante, isto é, taxas de retrotransferência, dificultam e atrasam o percurso requerido. Ao passo que qualquer outra alteração que potencialize o caminho direto da luminescência, taxas do ligante para o íon, aumentam o rendimento. Essa reflexão também foi compatível com as explicações dos participantes L2 e L3, sendo consideradas coerentes.

Já L4 realizou um cálculo, possivelmente o mesmo que a levou a formular a resposta do quesito anterior, mas não atendeu ao que foi solicitado no quesito em questão. Contudo, era esperado que as alterações de seu sistema resultassem em um valor de rendimento quântico muito pequeno e, como proposto no Quadro 3, valores próximos são considerados coerentes. Desse modo, embora não se saiba como a participante atingiu o valor do rendimento, uma vez que não se dispõe do input construído pela mesma, pode-se considerar o resultado encontrado coerente, embora a interpretação não seja. Isto é, a banda LMCT não é um “estado transitante energético”, seu caráter não é passageiro, é sim um nível energético bem definido, cuja população pode ser mensurada quando calculada no programa Rates.

Assim, L1, L2 e L3 conseguiram entender a aplicação do conceito, isto é, da relação taxa-luminescência-rendimento quântico, enquanto L4 não atendeu ao que se pretendia com a pergunta. Novamente, tal desvio poderia ser orientado e acertado pela pesquisadora.

O sétimo quesito envolveu a reflexão e pesquisa de características que poderiam maximizar a luminescência. Dessa forma, os estudantes poderiam recorrer às pesquisas na literatura, buscando outros artigos ou outros sistemas que os levassem a encontrar fatores que alteram a luminescência, como a troca de ligantes, troca do íon, alterações nas taxas, presença de bandas LMCT ou MLCT (potencialmente observado em complexos com Ce^{3+} ou Tb^{3+}) e outros.

Entretanto, os participantes optaram por tirar conclusão com base no sistema investigado. Desta forma, L1, L2 e L3 afirmaram que a diminuição ou anulação de taxas de retrotransferência pode ser um caminho para a maximização da luminescência. Já L4 notou que a exclusão da taxa k_{81} levaria ao rendimento quântico descrito pelos autores Silva *et al.* (2000). Isto é, ainda que o caso analisado por ela envolvesse as taxas k_{38} e k_{83} , o rendimento seria o mesmo que para o sistema sem alterações, particularmente, sem a inclusão da banda LMCT. Isto ocorre em razão da exclusão do decaimento energético proveniente deste estado (8) para o estado fundamental do ligante (1), restando apenas taxas que representam mais caminhos a

serem percorridos para alcançar o estado 5D_0 , diminuindo apenas o tempo de vida de luminescência observado (de 0,0009768 para 0,0000987), mas não o rendimento quântico.

Diante desses pressupostos, todos os participantes foram assertivos em suas afirmações, tendo conclusões e respostas coerentes ao que foi solicitado. No entanto, uma expectativa maior era esperada para a resposta, uma vez que o quesito deu margem para a imaginação, reflexão e teor de pesquisa fossem exercidos pelos participantes. Apesar disso, acreditamos que essa falta não se pauta em desmotivação da proposta, mas sim sob a interpretação da questão ou sob o desejo de finalizar rapidamente a atividade, por mais que tempo suficiente tenha sido fornecido para seu desenvolvimento, segundo nosso julgamento.

Em contraste com as curvas referente ao quesito 1, o oitavo quesito considerou o comportamento das populações frente ao desligamento da fonte. Precisamente, foi requerido a obtenção do tempo de vida, que é mensurado a partir do decaimento do estado emissor do íon, 5D_0 .

Como mencionado anteriormente, o tempo de vida desse sistema é de aproximadamente 0,976 ms. Esse valor é obtido quando interrompemos a excitação energética do sistema, simulando o desligamento da fonte, como solicitado no quesito. O resultado encontrado foi o mesmo por todos os participantes, tendo sido, portanto, utilizado o mesmo modelo cinético (estados relevantes considerados e taxas).

L4, no entanto, não identificou o valor de tempo de vida, deixando o quesito incompleto, a tendência de seu gráfico justifica que foi capaz de entender que o tempo de vida é mensurado a partir do decaimento do estado 5D_0 , nomeado como pop 6, o qual foi plotado por ela. Em suma, a participante deveria ter ajustado a curva a uma função que descrevesse seu comportamento, nesse caso exponencial (de equação igual a $y = A_1 e^{-x/t_1} + y_0$), a fim de encontrar o valor de t_1 , ou tempo de vida.

Apesar disso, a interpretação de L4 é incorreta quando relata esperar a mesma tendência que o gráfico obtido na resolução da letra a, o qual contava com a fonte ligada. Possivelmente a participante atrelou o fato de ter excluído a banda LMCT, e voltar a ter as taxas originais, sem acréscimo das que envolvam um novo estado. No entanto, há um decréscimo da população do estado emissor, que deixa de ser constantemente populado (sai do regime estacionário), uma vez que a fonte está desligada, e, portanto, a tendência da curva é de diminuição da população ao longo do tempo. Isto foi entendido por L1 e L3, mas não foi discutido por L2.

Assim, de maneira pontual, o que foi solicitado no quesito foi atendido, quanto e somente pela obtenção do tempo de vida, foi obtido por L1, L2 e L3, participantes que se comunicaram com a pesquisadora durante o desenvolvimento da questão. Cabe salientar que a

comunicação se estreitou aos questionamentos, proporcionando o pensar e o refletir do estudante a fim de o encaminhar para construção de suas próprias respostas e conhecimento. Para encontrar o tempo de vida, por exemplo, foi mobilizada a pergunta: “Se buscamos o tempo de vida de luminescência, devemos estar interessados em um decaimento que está diretamente associado à luminescência. Olhando para o diagrama que representa os estados de energia relevantes para o processo de luminescência do nosso sistema, que estado tem essa função?”. Quando sugeriam o “estado 6”, plotavam e acreditavam ter finalizado a questão, ao passo que outro questionamento era mobilizado pela pesquisadora: “você encontrou uma curva da população em função do tempo, mas o que a questão pede?”. Nesse diálogo, L2, particularmente, evidenciou perceber que não havia terminado a questão, uma vez que essa solicitava o tempo de vida, não o gráfico obtido por ele para a população do estado 6. Nesse cenário, a hipótese sobre a pressa de resposta pelos participantes foi contestada, porém, como já levantado na proposta de Bybee *et al.* (2006), o aprendizado demanda tempo, é um processo contínuo. Além disso, o questionar acima das respostas prontas adentra a perspectiva do papel do professor diante do ensino investigativo, que, como pontua Carvalho (2013), desempenha a tarefa de orientar o raciocinar, e encaminhar o aluno, distanciando da exposição.

Por fim, o nono quesito ressaltava a problemática central da oficina, que foi tratada durante todos os encontros e aqui reencontrada pelos participantes. Esta também foi a única pergunta na qual a pesquisadora se absteve de prestar qualquer ajuda para o entendimento. Esperava-se que cada participante, por meio de sua experiência na oficina, relatasse como um modelo cinético aplicado à luminescência dos lantanídeos poderia agregar valor de conhecimento a suas informações. Nesse sentido, as respostas obtidas relevam apreço por parte dos participantes e compreensão da presença da cinética em um contexto não antes explorados por eles. Com exceção de L4 que comenta sobre ser comum tratar “os dois assuntos isoladamente”, refletindo certa experiência ou conhecimento acerca dos lantanídeos ou da luminescência. Não descartando, porém, o teor positivo da intervenção.

As respostas a esse quesito, portanto, evidenciaram a capacidade de assimilação da proposta, ressaltando sua aplicação sucedida, uma vez que o explicar da experiência dos participantes só foi possível frente ao seu envolvimento na proposta, isto é, ao seu engajamento no ambiente investigativo sob o entendimento de novos conhecimentos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho foi construído sob a inspiração de buscar, inserir e compreender a relação dos principais tópicos da luminescência dos lantanídeos ao entendimento e expansão do conhecimento de conceitos de cinética por estudantes da UFPE/CAA. Neste sentido, foi pautada a reflexão do problema central de pesquisa: “como o uso de uma atividade investigativa envolvendo os processos de luminescência de complexos com íons lantanídeos podem contribuir para a aprendizagem de cinética?”. Este questionamento foi guia para a construção da intervenção investigativa e dos objetivos norteadores do desenvolver deste trabalho, que estiveram vinculados à hipótese, comprovada pelos resultados descritos anteriormente, a respeito aprofundamento e consolidação do aprendizado de fundamentos cinéticos.

Com relação às concepções prévias dos estudantes sobre aspectos do conteúdo de cinética química, observou-se que eles não demonstraram dificuldades frente a revisitação do conteúdo, indicando a concretização da aprendizagem nas experiências vivenciadas ao longo de sua formação.

Em suma, no que tange as discussões advindas do tópico 5, foi possível notar a viabilidade da estratégia pela (i) identificação de compreensões prévias acerca da cinética e (ii) compreensão das contribuições da atividade investigativa, quanto ao caráter motivador, a capacidade de assimilação por parte dos participantes e a ampliação do conhecimento sob um contexto de crescente importância científica. Além disso, características marcantes do teor didático da proposta foram evidenciadas, particularmente, na presença da pesquisadora no desenvolvimento da aplicação, estabelecendo o diálogo professor-aluno, e na apropriação de bases teóricas pelos esforços individuais dos participantes, constituindo a capacidade de assimilação e construção do conhecimento desejado, sobretudo, pautada em sua autonomia, na investigação individual dos problemas propostos.

Dentre as dificuldades e limitações da proposta, nossos resultados sugerem que melhorias podem ser implementadas quanto ao tempo de oficina e manipulação de ferramentas relativas à química computacional. Dentre os participantes, apenas L3 estava categorizado dentro de um programa de iniciação científica com foco na utilização da química computacional. Contudo, nenhum dos participantes possuíam conhecimento sobre os programas ou a abordagem utilizada. E, haja vista a incorporação de destaque para a luminescência dos lantanídeos, muitas informações são apresentadas para concretização da proposta. Trazer isso à tona, isto é, relatar o protagonismo dos lantanídeos no contexto científico, mobilizar o interesse dos estudantes, envolvendo-os dentro de ambiente de

aprendizado que o responsabilize pelo aprendizado, se estrutura como um exercício desafiador e satisfatório. A satisfação é fruto dos resultados almejados, do despertar do estudante para a compreensão de um conceito dentro de outra área, sob seu próprio entendimento e investigação.

Como perspectivas, trabalhos futuros podem buscar solucionar o planejamento de tempo para a implementação da oficina, engajar um maior quantitativo de participantes, visando a interação de grupos, e conquistar perfis de estudantes distintos para a comparação do potencial de influência da proposta em diferentes níveis de conhecimento, como pretendíamos na metodologia prévia.

Por fim, embora limitados quanto ao tempo e quantitativo de participantes, ressaltamos o caráter pioneiro e qualitativo da intervenção, bem como, consideramos que os resultados tenham atendido às expectativas e objetivos dos autores no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; DE PAULA, J. The rates of chemistry reactions. *In: ATKINS, P.; DE PAULA, J. Atkin's Physical Chemistry*. 8. ed. Portland: Oxford University Press, 2006. p. 782-828.
- ATKINS, P.; JONES; L. Cinética Química. *In: ATKINS, P.; JONES; L. Princípios da química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 561-578.
- ATKINS, P.; JONES; L. Química Nuclear. *In: ATKINS, P.; JONES; L. Princípios da química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 717-721.
- AZEVEDO, M. C. P. S. Ensino por investigação: problematizando as atividades em sala de aula. *In: CARVALHO, A. M. P. (Org.). Ensino de ciências: unindo a pesquisa e a prática*. São Paulo: Thomson Learning, 2004. p. 19-33.
- AZEVEDO, M. N.; ABIB, M. L. V. S.; TESTONI, L. A. Atividades investigativas de ensino: mediação entre ensino, aprendizagem e formação docente em Ciências. *Ciência & Educação*, Bauru, v. 24, n. 2, p. 319-335, abr./jun. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1516-731320180020005>. Acesso em: 06 abr. 2022.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, [S. l.], v. 295, p. 1-45, jul. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>. Acesso em: 23 nov. 2022.
- BROWN, T. L.; LEMAY JR., H. E.; BURSTEN, B. E.; WOODWARD, P. M.; STOLZFUS, M. W. Cinética Química. *In: BROWN, T. L.; LEMAY JR., H. E.; BURSTEN, B. E.; WOODWARD, P. M.; STOLZFUS, M. W. Química: A ciência central*. 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016. p. 604-621.
- BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, [S. l.], v. 293-294, p. 19-47, jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>. Acesso em: 23 nov. 2022.
- BYBEE, R. W. et al. The BSCS 5E instructional model: Origins and effectiveness. *Colorado Springs, Co: BSCS*, [S. l.], v. 5, p. 88-98, jul. 2006.
- CARVALHO, A. M. P. **Ensino de ciências por investigação: condições para implementação em sala de aula**. 1 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2013.
- CASTELAR, S. M. V.; GERALDI, A. M. SCARPA, D. L. **Metodologias Ativas: Ensino por investigação**. 1 ed. São Paulo: FTD, 2016.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- FRACKOWIAK, D. The Jablonski diagram. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 399-401, nov. 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(88\)85060-7](https://doi.org/10.1016/1011-1344(88)85060-7). Acesso em: 23 nov. 2022.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2017.

JABŁOŃSKI, A. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. **Nature**, [S. l.], v. 131, p. 839-840, jun. 1933. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/131839b0>. Acesso em: 23 nov. 2022.

LOVELAND, W. D.; MORRISSEY, D. J.; SEABORG, G. T. Radioactive decay kinetics. *In*: LOVELAND, W. D.; MORRISSEY, D. J.; SEABORG, G. T. **Modern nuclear chemistry**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. p. 57-89.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111-117, fev. 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/xh6SRfJ68HwKGvgQYTy8cnf/abstract/?lang=en>. Acesso em: 23 nov. 2022.

PRODANOV, C. C.; FREITAS, E. C. **Metodologia do trabalho científico**: Métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico. 2. ed. Rio Grande do Sul: Universidade Resvale, 2013.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; SOUZA FILHO, P. C. A Luz e as Terras Raras. **Rev. Virtual de Quim.**, Niterói, v. 7, n. 1, p. 242-264, out. 2014. Disponível em: <http://rvq.s bq.org.br/>. Acesso em: 23 nov. 2022.

SILVA, F. R. G. et al. Emission quantum yield of europium (III) mixed complexes with thenoyltrifluoroacetate and some aromatic ligands. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 303-304, p. 364-370, maio. 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00642-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00642-3). Acesso em: 23 nov. 2022.

SOUZA FILHO, P. C.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no brasil e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 10, p. 1208-1224, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/rTyGfYXTkyyQB8QgQcmtJZy/?lang=pt>. Acesso em: 23 nov. 2022.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 9, p. 1841-1847, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900024>. Acesso em: 22 out. 2021.

SOUZA, J. I. R. **Modelagem computacional de complexos luminescentes com íons lantanídeos e beta-dicetonatos**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/33276>. Acesso em: 23 nov. 2022.

SOUZA, K. M. N. **Termometria em escala nanométrica com novos materiais Lantanídicos**. 2019. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/39412>. Acesso em: 23 nov. 2022.

STEWART, J. Equações diferenciais. *In*: STEWART, J. **Cálculo**. 7. ed., v. 2. São Paulo: Cengage learning, 2013.

ZILL, D. G. Introduction to differential equations. *In*: ZILL, D. G. **A first course in differential equations with modeling applications**. 11. ed. Boston: Cengage learning, 2016.

**APÊNDICE A – FORMULÁRIO DE INSCRIÇÃO PARA PARTICIPAÇÃO
VOLUNTÁRIA NA OFICINA PROPOSTA COMO INTERVENÇÃO PARA COLETA
DE DADOS.**

Seção 1: Oficina Computacional Investigativa: Explorando conceitos de cinética

Este formulário se refere a inscrição voluntária para participação da oficina proposta para coleta de dados da pesquisa relacionada ao Trabalho de Conclusão de Curso da estudante de Química-Licenciatura Ana Gabrielly Almeida de Lima, sob orientação das professoras Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva e Dra. Ana Paula de Souza Freitas.

Na intervenção, serão discutidos e investigadas diferentes aplicações para os conceitos de cinética. Para isso, um programa computacional implementado nos computadores do Laboratório de Computação Científica da UFPE/CAA será utilizado, sob orientação da pesquisadora. São critérios de seleção dos participantes: a) estar regularmente matriculado no curso de Química-Licenciatura da UFPE/CAA; b) ter cursado as disciplinas Química Geral II ou Físico-Química II; c) ter disponibilidade para participação das atividades da oficina.

Seção 2: Dados pessoais

Os dados desta etapa serão uso exclusivo para comunicação com os participantes da pesquisa, protegidos de divulgação.

1. Nome completo*: _____

2. _____ E-mail _____ para
contato*: _____

3. _____ Celular
(WhatsApp)*: _____

Seção 3: Comunicação e disponibilidade

Esta etapa é determinante para definição do dia e período de realização da oficina.

4. Como você prefere que seja desenvolvida a comunicação das atividades da oficina?

() via grupo WhatsApp

() via e-mail

5. Qual o melhor período para sua participação online?

Manhã.

Tarde.

Noite.

6. Qual o melhor período para sua participação presencial?

Manhã.

Tarde.

Noite.

Seção 4: Nível de aprofundamento sobre o conteúdo de Cinética em Química

7. Assinale a (s) disciplina (s) abaixo que você já cursou.

Química Geral II

Físico-Química II

Nenhuma das mencionadas acima.

8. (a) Como se deu a abordagem do professor (tradicional ou inovadora) para o desenvolvimento do conteúdo de cinética química? (b) Quais foram suas maiores dificuldades na compreensão deste conteúdo?

Seção 5

8. Qual sua expectativa para a oficina? Deixe alguma sugestão.

APÊNDICE B – TERMO DE CONSENTIMENTO PARA PARTICIPAÇÃO VOLUNTÁRIA, COLETA E USO DE DADOS DOS PARTICIPANTES



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CAMPUS ACADÊMICO DO AGRESTE



TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

(PARA MAIORES DE 18 ANOS OU EMANCIPADOS)

Convidamos o (a) Sr. (a) para participar como voluntário (a) da pesquisa A investigação de processos de luminescência em complexos lantanídicos como uma proposta de ensino de cinética em química, que está sob a responsabilidade da pesquisadora Ana Gabrielly Almeida de Lima, e-mail: almeidalimagaby@gmail.com. Sua participação será através da Oficina Computacional Investigativa: explorando conceitos de cinética, comportando, a priori três encontros (dois síncronos virtuais e um síncrono presencial), podendo ser estendido a depender do desenvolvimento dos participantes.

A pesquisa está sob a orientação da Profa. Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva e coorientação da Profa. Dra. Ana Paula de Souza de Freitas.

Todas as suas dúvidas podem ser esclarecidas com o responsável por esta pesquisa. Apenas quando todos os esclarecimentos forem dados e você concorde com a realização do estudo, pedimos que aceite o termo apresentado. Entretanto, fica esclarecido que o (a) senhor (a) estará livre para decidir participar ou recusar-se. Caso não aceite participar, não haverá nenhum problema, desistir é um direito seu, bem como será possível retirar o consentimento em qualquer fase da pesquisa, também sem nenhuma penalidade.

INFORMAÇÕES SOBRE A PESQUISA:

➤ **Descrição da pesquisa e esclarecimento da participação:** Esta pesquisa está atrelada à exploração de novas aplicações sobre o conhecimento de cinética a partir de uma oficina de aprendizagem investigativa. Particularmente, esta foi estruturada em três momentos: dois teóricos e na modalidade síncrona remota, ocorrendo por meio da plataforma Google Meet, e um operacional com modalidade presencial no Laboratório Computacional da UFPE/CAA. Além das discussões, uma atividade investigativa será proposta para resolução, sendo necessário o uso dos computadores e dos programas a serem apresentados na oficina.

- **RISCOS:** A participação nesta oficina não representará qualquer risco de ordem física, moral ou psicológica.
- **BENEFÍCIOS diretos/indiretos:** Esta pesquisa trará maior conhecimento sobre o tema abordado, difundindo os conceitos de cinética sobre um novo contexto de aplicação. Além disso, pelo reconhecimento da disponibilidade depositada para realização das atividades desta pesquisa, será assentida uma certificação com 15h de carga horária para os integrantes que participarem 100% dos encontros.

Esclarecemos que os participantes dessa pesquisa têm plena liberdade de se recusar a participar do estudo e que esta decisão não acarretará penalização por parte dos pesquisadores. Todas as informações desta pesquisa serão confidenciais e serão divulgadas apenas em eventos ou publicações científicas, não havendo identificação dos voluntários, a não ser entre os responsáveis pelo estudo, sendo assegurado o sigilo sobre a sua participação. Os dados coletados nesta pesquisa (gravações em imagem e áudio) ficarão armazenados em computador pessoal, sob a responsabilidade da pesquisadora pelo período de mínimo 5 anos após o término da pesquisa.

Nada lhe será pago e nem será cobrado para participar desta pesquisa, pois a aceitação é voluntária, mas fica também garantida a indenização em casos de danos, comprovadamente decorrentes da participação na pesquisa, conforme decisão judicial ou extra-judicial.

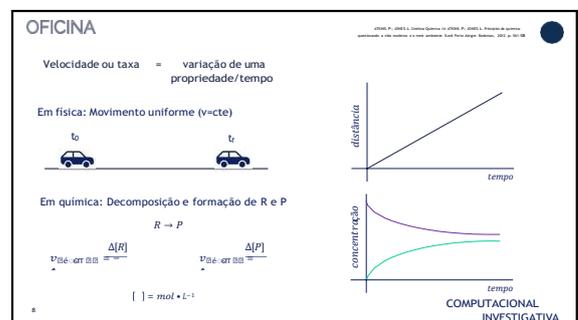
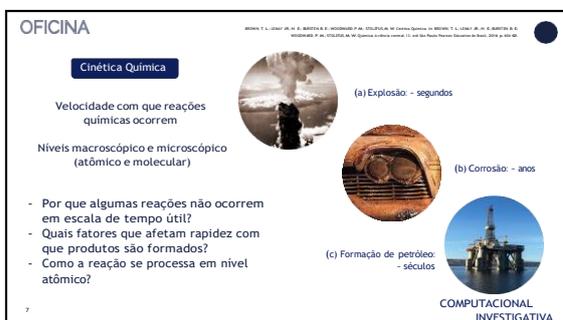
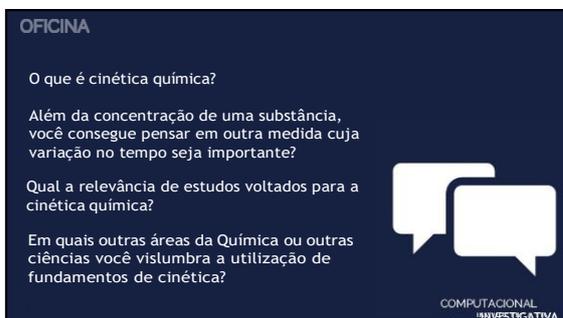
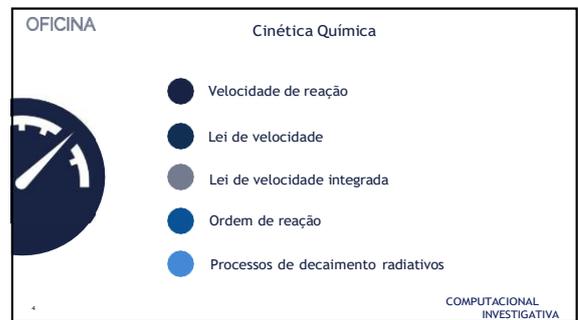
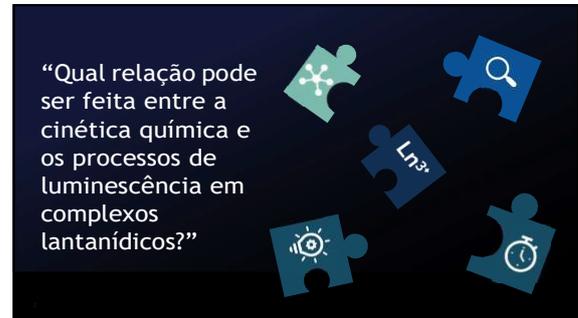
Em caso de dúvidas relacionadas aos aspectos éticos deste estudo, o (a) senhor (a) poderá consultar o Comitê de Ética em Pesquisa Envolvendo Seres Humanos da UFPE no endereço: (Avenida da Engenharia s/n – 1º Andar, sala 4 - Cidade Universitária, Recife-PE, CEP: 50740-600, Tel.: (81) 2126.8588 – e-mail: cephumanos.ufpe@ufpe.br).

Após a leitura deste documento, ter tido a oportunidade de conversar e esclarecer dúvidas com o pesquisador responsável, você concorda em participar como voluntário do presente estudo?

() Li, estou ciente e concordo.

() Li, estou ciente e discordo.

APÊNDICE C – APRESENTAÇÃO UTILIZADA COMO MATERIAL GUIA PARA O DESENVOLVIMENTO DA OFICINA INVESTIGATIVA



OFICINA

$aA + bB \rightarrow cC + dD$

Velocidade média única da reação

$$v_{\text{média única}} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Exemplo: $2\text{HI}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$

$$v_{\text{média única}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

E, se quiséssemos conhecer a velocidade em um tempo exato?

$$v_{\text{int}} = \frac{dy}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(t + \Delta t) - f(t)}{\Delta t}$$

$$v_{\text{int}} = f'(t) = m_{\text{tag}}$$

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Como determinar a velocidade sem o auxílio da derivada?

Identificar tendências nos dados experimentais das reações (velocidade inicial, concentrações, etc).
Por exemplo, no início não existem produtos, assim a velocidade inicial não sofre influência deles.

$v \propto [A]^m [B]^n$

Lei de Velocidade: $v = k [A]^m [B]^n$

Ordem da reação em relação a A: m
Ordem da reação em relação a B: n

Constante de proporcionalidade: k

k é característico da reação e da temperatura

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Como a concentração varia com o tempo?

Lei de velocidade integrada

Lei integrada: Ordem zero $v=k$

$$v = k$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

$$d[A] = -k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = \int_0^t -k dt$$

$$([A]_t - [A]_0) = -kt$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Lei integrada: 1º ordem $v=k[A]$

$$v = k[A]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$$

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Lei integrada: 2º ordem $v=k[A]^2$

$$v = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^t k dt$$

$$\left(-\frac{1}{[A]_t}\right) - \left(-\frac{1}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Mas, até que ordem vão as reações?

Ao infinito e além...

Para uma reação de ordem N em função de um reagente A, tem-se que

$$v = k[A]^n$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^{n+1}} = -\int_0^t k dt$$

$$\frac{[A]_t^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[A]_0^{-n+1}}{-n+1} = -kt$$

$$\frac{[A]_t^{-n+1}}{-n+1} = \frac{[A]_0^{-n+1}}{-n+1} - kt$$

No entanto, a solução torna-se mais complexa à medida que a dependência com outras espécies aumenta. Isto é, quando a velocidade é função de outros reagentes além de A.

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

E há inúmeras reações cuja lei de velocidade é dependente de dois ou mais reagentes

$$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI} \quad v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

$$\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \quad v = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}_2\text{O}^+]$$

Além disso, uma mesma ordem pode ser expressa de várias maneiras, por exemplo, para uma reação de ordem 3, tem-se as seguintes possibilidades

$$v = k[A]^3 \quad v = k[A][B]^2 \quad v = k[A][B][C]$$

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Quando estamos tratando de reações elementares, que descrevem as etapas individuais que processam uma reação, a lei de velocidade se relaciona diretamente à molecularidade dos reagentes em cada etapa:

Molecularidade	Reação Elementar	Lei de velocidade
Temomolecular	$A \rightarrow \text{produtos}$	$v = k[A]$
Quimomolecular	$A + B \rightarrow \text{produtos}$	$v = k[A][B]$
Quinquemolecular	$A + A + A \rightarrow \text{produtos}$	$v = k[A]^3$

Na determinação do mecanismo de uma reação e de sua lei de velocidade, a complexidade matemática aumenta quando o mecanismo da reação tem mais de duas etapas e/ou várias espécies reagentes.

Um esquema reacional com muitas etapas é, quase insolúvel analiticamente, e métodos alternativos de resolução são necessários, alguns deles, inclusive, requerendo o uso de softwares matemáticos.

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)

Tempo necessário para que a concentração do reagente seja reduzida à metade do valor inicial

ou seja, $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$

Aplicando este princípio a reação de ordem 1, por exemplo, em que $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$ tem-se que

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 2 - \ln 1 = -kt_{1/2}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

O mesmo procedimento pode ser feito para as demais ordens, no entanto, a de ordem 1 é a mais comumente explorada por ser independente na natureza reacional (em relação a concentração de reagentes).

Ordem	0	1	2
Tempo de meia-vida	$\frac{[A]_0}{2k} = t_{1/2}$	$\frac{0,693}{k} = t_{1/2}$	$\frac{1}{k[A]_0} = t_{1/2}$

19 COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Cinética pode ser utilizada em outros contextos na Química?

20 COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

A cinética em processos de decaimento radiativos

O decaimento é a transformação do núcleo instável (denominado núclídeo pai, mais energético) para um núcleo com maior estabilidade (núclídeo filho, menos energético devido à energia liberada em sua formação), que, por sua vez, também pode ser radiativo (LOVELAND, MORRISSEY, SEABORG 2006, ATKINS, JONES, 2012).

- Isótopos radiativos;
- A desintegração nuclear se trata de um evento aleatório;
- 1º Ordem

ATKINS, JONES, LAWRENCE (2006, p. 70)

Velocidade de decaimento	Lei de decaimento	Tempo de meia-vida
$A \propto N$ $-\frac{dN}{dt} = k[N]$	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = t_{0.5}$

21 COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

TABELA 14.2 Resumo das leis de velocidade

	0	1	2
Lei de velocidade	Velocidade = k	Velocidade = k[A]	Velocidade = k[A] ²
Lei de velocidade integrada	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$
Gráfico para determinar a ordem			
Inclinação da reta obtida	-k	-k	k
Meia-vida	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ (não utilizada)	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ (não utilizada)

22 COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

“Qual relação pode ser feita entre a cinética química e os processos de luminescência em complexos lantanídicos?”

23 COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

A CINÉTICA ENVOLVIDA NOS PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA DE COMPLEXOS LANTANÍDICOS

24 COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Lantanídeos

Breve contexto histórico

Aplicações

Processos de transferência de energia

Características estruturais e eletrônicas

Luminescência

25 COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

QUEM SÃO OS LANTANÍDEOS?

Lantanídeos: La-Lu
Rare earths: Sc, Y, La-Lu

Lantanídeo atômico: $[Xe] 4f^{0-14} 5d^0-1 6s^2$ (n = 0 - 14, m = 0, 1)
Lantanídeo iônico: $[Xe] 4f^{0-14}$ (n = 0 - 14)

HONGIG, WEN, WANG, FENG. Lanthanide-doped nanoparticles: Synthesis, properties, and applications. Elsevier: Nanocrystalline Materials, 121-140, 2014.

GORDON, Hazel. Rare earth elements. Critical resources for high technology. US Department of the Interior, US Geological Survey, v. 87, n. 2, 2008.

“A própria posição dos lantanídeos na maioria das tabelas periódicas normalmente leva, por exemplo, à impressão de que esse grupo de elementos é uma espécie de exceção ou nota de rodapé sem importância prática” (SERRA; LIMA; SOUSA 2014).

26 COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

MAS, QUAL SUA IMPORTÂNCIA?

Depende da área!

Lantanídeos possuem aplicações tecnológicas, biológicas e químicas!

27 COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

LANTANÍDEOS E ALGUMAS APLICAÇÕES

Gr	Emissão (nm)	Materiais	Alusões
Eu	450	BaMgAl ₁₀ O ₁₇	Eu ²⁺
Verde	543	CaMgAl ₂ O ₆	Tb ³⁺
Vermelho	611	Y ₂ O ₃	Er ³⁺

SERRA, LIMA, SOUSA, 2014

Dispositivos geradores de imagem e luz, baterias recarregáveis, catalizadores, redutores de emissões automotivas, lâmpas para turbinas eólicas, lâmpadas LEDs e outros

SERRA, LIMA; SOUSA, 2014; SOUSA, GALACD, SERRA, 2019; MARTINS, SOLANI, 2008.

National Geographic: Principal Tera rare a Europa importa 100% dos elementos críticos para a sustentabilidade, mas qual o preço desta dependência. 2022

Aditivo para carburador
Céreo, lantânio

Ecrã LED
Europio, lantânio, céreo

Fótons
Neodímio

Sensores
Ítrio

Bateria e catalizador
Céreo, lantânio

Vidros
Céreo

Motor híbrido
Neodímio, gádoletio, dióxido de titânio

28 COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

LANTANÍDEOS E ALGUMAS APLICAÇÕES

Equipamentos de segurança

Praseodímio + neodímio




Europa



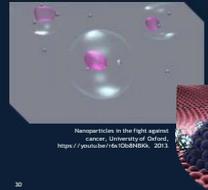
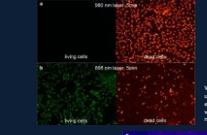
LEHMANN, E. L. Emprego de espectroscopia de massa ionoplasmática e suas aplicações na análise de amostras de interesse forense. TCC. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019

(MARTINS; ISOLANI, 2005)

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

LANTANÍDEOS E ALGUMAS APLICAÇÕES

WANG, Y. F., et al. Nanoparticle-mediated super-resolution microscopy: efficient in vivo bioimaging probe with ultra-small size. *Chemical Communications*, v. 37, n. 8 (2013): 7200-7206.

Nonresonance in the light against Cancer, University of Oxford, https://www.ox.ac.uk/staff/2013

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Embora haja diversos outros exemplos¹, esses permitem uma noção sobre a ampla aplicabilidade industrial e biológica das propriedades espectroscópicas, magnéticas e catalíticas dos lantanídeos.

A notoriedade recai sobretudo sob as aplicações ópticas, advinda da produção de materiais luminescentes.

MAS O QUE É LUMINESCÊNCIA?




Suposto de leitura: SERRA, D. A.; LIMA, A. F.; SOUZA, P. C. de S. A Luz e as Terças Raras. *Rev. Virtual de Quím.*, v. 7, n. 1, p. 242-264, 2014.

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

LUMINESCÊNCIA

Processo que "envolve a absorção de energia adequada e subsequente emissão de luz como ultravioleta (UV), luz visível ou radiação infravermelha (IR) de materiais" (KALYANI, 2017).

Excitação

Emissão

- a) catodoluminescência, excitação por elétrons;
- b) radioluminescência, excitação por raios-X, α -, β -, ou γ ;
- c) termoluminescência, por calor;
- d) eletroluminescência, por campo elétrico ou corrente elétrica;
- e) triboluminescência, por energia mecânica (atrito);
- f) sonoluminescência, por ondas sonoras em líquidos;
- g) quimoluminescência (ou bioluminescência), por reações químicas;
- h) fotoluminescência, na qual a excitação é promovida por meio de fótons (ou radiação eletromagnética, especialmente, na região do UV) (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015).

Fluorescência $10^{-9} - 10^{-7}$ s

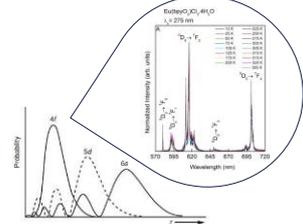
Fosforescência $10^{-1} - 10^{-2}$ s

Complexos de íons lantanídeos exibem um tempo de vida relativamente longo, da ordem de milissegundos, então, o efeito é chamado simplesmente de luminescência (BÜNZLI, 2015 apud SOUZA, 2019).

SOUZA, K. M. N. Termometria em Escala Nanométrica com Novos Materiais Lantanídeos. 2019. Tese (Doutorado em Ciência do Material) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Material, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

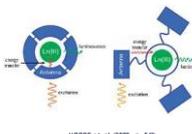
COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

Os processos de transferência de energia pode acontecer com qualquer outro complexo, então, Qual o diferencial dos complexos com lantanídeos?



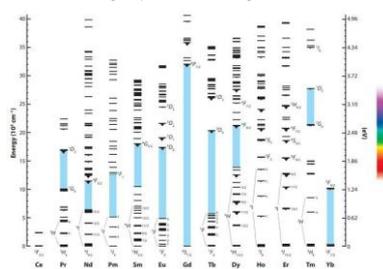
$\epsilon = 0,1 - 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (BÜNZLI, 2015)

Regra de Seleção (Laporte)



MOORE et al (2009, p. 50)

Diagrama parcial de níveis de energia dos Ln³⁺



A estrutura eletrônica dos lantanídeos origina um padrão de níveis de energia com um número muito grande de microestados, que recebem um termo espectroscópico correspondente.

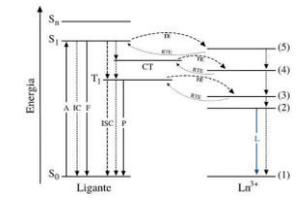
Para a configuração 4fⁿ do íon Ln³⁺, por exemplo, há 3003 microestados que representam possíveis transições.

$$N_{\text{níveis}} = \frac{14!}{n!(14-n)!}$$

Adaptada de Chambers e Clarke (2009, p. 328)

OFICINA

Luminescência e Processos de Transferência de Energia



- (a) $S_1 \rightarrow S_0$ - Fluorescência
- (b) $S_1 \rightarrow T_1$ - ISC
- (c) $T_1 \rightarrow S_0$ - Fosforescência
- (d) $S_1 \rightarrow (5) - I, RTE$ ou (4)
- (e) LMCT e MLCT

Elaboração pela autora com base em BINNEMANS (2015) e SOUZA (2019)

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Luminescência e Processos de Transferência de Energia

Essa luminescência pode ser caracterizada por dois parâmetros:

Rendimento Quântico Total e Tempo de vida do estado emissor

1 O rendimento quântico total (Q_{Ln}^0) se trata da relação entre o número de fótons emitidos pelo íon e absorvidos pelo ligante no processo de transferência de energia:

$$Q_{\text{Ln}}^0 = \frac{n^{\circ} \text{ de fótons emitidos pelo íon Ln}}{n^{\circ} \text{ de fótons absorvidos pelo ligante}}$$

A notação em subscrito e sobrescrito no termo Q_{Ln}^0 remete a excitação que ocorre nos estados do ligante e emissão nos estados do íon, respectivamente.

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Luminescência e Processos de Transferência de Energia

Caso a excitação ocorra diretamente no íon, o termo usado seria $Q_{\text{Ln}}^{\text{ion}}$ ou rendimento quântico intrínseco, que é obtido pela relação entre a probabilidade de decaimento radiativo e não radiativo.

Pensando em um sistema desse tipo, o caso mais simples para excitação direta no íon, é quando são considerados dois estados:



A variação populacional desse sistema pode ser expressa com base dependência do íon com taxas de absorção e emissão:

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_{12}N_1 + k_{21}N_2$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -k_{21}N_2 + k_{12}N_1$$

Elaboração própria, 2022.

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Luminescência e Processos de Transferência de Energia

2 Tempo de vida do estado emissor - $\tau_{\text{em}} = (A_{\text{rad}} + A_{\text{nonrad}})^{-1}$

$$\frac{dN_2}{dt} = k_{21}N_1 - k_{12}N_2$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_{12}N_1 + k_{21}N_2 - A_{\text{rad}}N_1 - A_{\text{nonrad}}N_1$$

$$\int_{N_2=0}^{N_2=N} \frac{dN_2}{N_2} = -k_{12} \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{N_2}{N_2=0} = -k_{12}t$$

$$N_{2,t} = N_{2=0} e^{-k_{12}t}$$

O tempo de vida é o tempo necessário para que a população decaia para 1/e do seu valor inicial, ou 36,8% ($e^{-1} = 0,368$)

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Luminescência e Processos de Transferência de Energia

Runge-Kutta de 4ª ordem

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

$$k_1 = f(x_n, y_n)$$

$$k_2 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_1\right)$$

$$k_3 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_2\right)$$

$$k_4 = f(x_n + h, y_n + hk_3)$$

Programa RATES (LONGO, 2021)

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

“Qual relação pode ser feita entre a cinética química e os processos de luminescência em complexos lantanídicos?”

OFICINA

Programa RATES (LONGO, 2021)

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

[Eu(TTA)2PTSO], em que TTA = tenoiltrifluoroacetato e PTSO = p-toluilsulfóxido (PTSO)

ligands Eu³⁺

Adaptada de E Silva et al. (2000)

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Fonte ligada vs Fonte desligada

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Fonte ligada vs Fonte desligada

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Fonte ligada

1 Populações quando o estado estacionário é atingido

2 Rendimento Quântico

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

OFICINA

Fonte desligada

1 Tempo de vida

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

“Qual relação pode ser feita entre a cinética química e os processos de luminescência em complexos lantanídicos?”

OFICINA

Sua vez de praticar e investigar um sistema!

COMPUTACIONAL INVESTIGATIVA

APÊNDICE D – ATIVIDADE INVESTIGATIVA PROPOSTA NA OFICINA



Universidade Federal de Pernambuco - UFPE
Campus Acadêmico do Agreste – CAA



Oficina Computacional Investigativa: Explorando conceitos de cinética

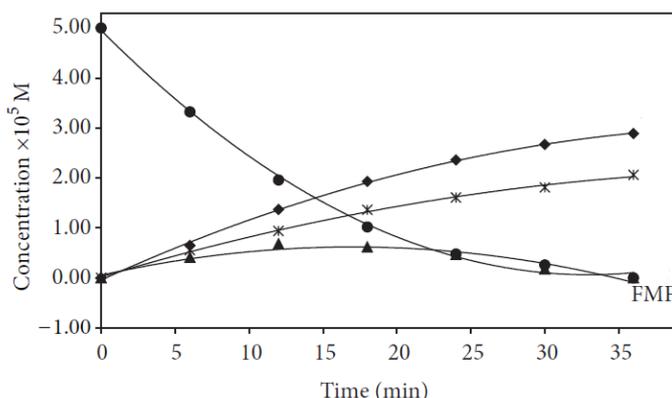
Grupo: _____

PARTE 1: Desafio baseado nos conhecimentos adquiridos acerca do conteúdo de Cinética Química.

A riboflavina (RF), composto orgânico amplamente utilizado na preparação de vitaminas, apresenta sensibilidade quando exposto a luz visível, sendo a formilmetilflavina (FMF), o lumicromo (LC) e a lumiflavina (LF) produtos de sua fotodegradação (Figura 1).

Figura 1: Gráfico da concentração versus tempo para a fotodegradação de RF e seus fotoprodutos em pH 11,6.

Figura 2: Fotodegradação da Riboflavina.



Fonte: Adaptada de Ahmad et al., 2015.

- (a) Na figura acima, identifique e discuta quais seriam as curvas correspondentes a reagentes, produtos e intermediários. Entre as espécies, identifique RF, LC e LF, sabendo que suas constantes de velocidade são $-1,25 \times 10^{-4}$, $1,08 \times 10^{-4}$ e $1,04 \times 10^{-4}$, respectivamente.
- (b) Estime a velocidade média de decomposição de RF e formação de LC e LF no intervalo de 0 à 12 min, ordene em ordem decrescente e justifique se a sequência obtida era esperada.
- (c) Justifique as diferenças observadas no comportamento representado pelo gráfico associado ao intermediário em relação às outras espécies.

PARTE 2: Desafio baseado nos conhecimentos adquiridos acerca da cinética nos processos de transferência de energia em complexos lantanídicos.

*SILVA, FR Gonçalves *et al.* Emission quantum yield of europium (III) mixed complexes with thenoyltrifluoroacetate and some aromatic ligands. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303, p. 364-370, 2000.

As propriedades fotoluminescentes dos complexos contendo íons lantanídeos, tais como rendimento quântico e tempo de vida, podem ser obtidas e interpretadas a partir da avaliação do conjunto de taxas associados aos estados envolvidos no processo que leva à população do estado emissor do íon e consequente emissão, em que o estado fundamental volta a ser populado. Silva e colaboradores (2000)*, ao investigarem o sistema $[\text{Eu}(\text{TTA})_3n\text{L}]$, em que TTA = tenoiltrifluoroacetato, $n = 1$ ou 2 e $L = 1,10$ -fenantrolina (PHEN) ou *p*-toluilsulfóxido (PTSO), calcularam taxas teóricas (Tabela 2) para os processos de transferência de energia entre estados de interesse (Figura 3). Além disso, algumas taxas foram estimadas a partir de dados da literatura, dentre elas, $k_{13} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_{21} = 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_{31} = 10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{32} = 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{67} (A_T) = 669$, $k_{71} = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ e 10^6 s^{-1} para todas as taxas de decaimento não-radioativo referente as transições intra-4f (ou seja, entre os estados relevantes e adjacentes relativos ao íon).

Table 2
Calculated values for the energy transfer rates $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PHEN}$ compounds

Ligand state (cm^{-1})	4f State (cm^{-1})	Transfer rate (s^{-1})	Back-transfer rate (s^{-1})
$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PHEN}$			
Triplet (18 182) \rightarrow $^5\text{D}_0$ (17 300)		$k_{26} = 4.10 \times 10^8$	$k_{62} = 1.47 \times 10^6$
Triplet (18 182) \leftarrow $^5\text{D}_1$ (19 070)		$k_{32} = 2.51 \times 10^9$	$k_{25} = 3.65 \times 10^7$
Singlet (29 240) \rightarrow $^3\text{D}_4$ (27 600)		$k_{34} = 5.13 \times 10^{6a}$	$k_{43} = 1.55 \times 10^4$

^a Dipole-dipole mechanism.

Fonte: Adaptada de Silva *et al.*, 2000.

Figura 2: Diagrama de nível de energia para o composto $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PHEN}$ com os canais prováveis para a processo de transferência de energia intramolecular.

(iii) Compare o rendimento quântico obtido com os valores registrado na literatura base ($q_{\text{exp}}=69\%$ e $q_{\text{theo}}=63\%$) e discuta se seus resultados estão em boa concordância com os valores experimentais/teóricos.

(c) A próxima etapa será avaliar como modificações nas taxas de transferência de energia entre os estados podem alterar o valor do rendimento quântico. Para isso, retorne ao item a desde enunciado, faça modificações no input e realize novas simulações. Cada grupo irá avaliar o efeito da alteração de uma taxa específica, de acordo com a sugestão abaixo:

Grupo 1: quando a taxa de cruzamento intersistema k_{21} for nula;

Grupo 2: quando a taxa de retrotransferência associada ao estado emissor 5D_0 do íon for nula;

Grupo 3: quando houver uma banda LMCT próxima ao estado singlete do ligante;

Grupo 4: quando houver uma banda LMCT próxima ao estado tripleto do ligante.

Interprete o que tais alterações refletem no sistema químico em questão. O que pode ser dito sobre as propriedades luminescentes do sistema $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PHEN}]$ quando essas alterações ocorrem? Dadas as taxas que envolvem a banda LMCT próxima ao estado singlete S: $k_{28}=10^9$, $k_{82}=10^6$, $k_{81}=10^8$; e próxima ao estado tripleto T, $k_{38}=10^9$, $k_{83}=10^6$ e $k_{81}=10^8$.

(d) Sem realizar cálculos e analisando a Figura 2, crie hipóteses a respeito das alterações no rendimento quântico e nas propriedades luminescentes das situações que seu grupo não respondeu no item c.

(e) A partir dos resultados obtidos e das análises realizadas, quais características maximizam o rendimento quântico em sistemas deste tipo?

(f) No item a, é possível observar que as populações dos estados atingem um valor constante no estado estacionário uma vez que a fonte de energia continue ativa. Caso essa fonte seja desligada, o que aconteceria com as populações dos estados do sistema $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PHEN}$? Realize um cálculo que determine essas populações e, a partir dele, encontre o tempo de vida de luminescência.

(g) Tendo respondido os itens anteriores e retomando a problemática central da oficina, discuta se você percebe alguma relação entre processos luminescentes e a cinética química.

APÊNDICE E – RESPOSTAS DOS PARTICIPANTES À ATIVIDADE INVESTIGATIVA PROPOSTA NA OFICINA

Quadro 4: Identificação das curvas correspondentes as espécies reagentes e produtos a partir do fonercimento de suas respectivas constantes de velocidade.

<p>q1 - Na figura acima, identifique e discuta quais seriam as curvas correspondentes a reagentes, produtos e intermediários. Entre as espécies, identifique RF, LC e LF, sabendo que suas constantes de velocidade são $-1,25 \times 10^{-4}$, $1,08 \times 10^{-4}$ e $1,04 \times 10^{-4}$, respectivamente.</p>	<p>L1 - Reagente é a riboflavina, bolinha, intermediário o triângulo e os produtos finais o x e o losango. RF é o reagente que está a diminuir de concentração no gráfico, o LC é o losango devido ao crescimento um pouco maior do que o x e o LF é o x, com isso também poderíamos saber que o FMF é um intermediário.</p>
	<p>L2 - Curva com losangos (lumicro, LC): comportamento crescente, um sinal do aumento da substância. Trata-se da curva de um produto. Essa curva possui a maior inclinação, e dentre as opções dadas, vemos que LC possui o maior valor de inclinação ($1,08 \times 10^{-4}$).</p> <p>Curva com asteriscos (lumiflavina, LF): comportamento crescente, um sinal do aumento da substância. Trata-se de um produto. Essa curva possui uma inclinação menor em relação à LC, e dentre as opções dadas, vemos que LF possui um menor valor de inclinação ($1,04 \times 10^{-4}$).</p> <p>Curva com círculos (riboflavina, RF): comportamento decrescente, um sinal de consumo da substância. Trata-se da curva do reagente. Dentre as opções dadas, vemos que RF possui um valor negativo de inclinação ($-1,25 \times 10^{-4}$).</p> <p>Curva com triângulos (formilmetilflavina, FMF): comportamento decrescente, um sinal de uma espécie química de baixa estabilidade, que aparece no início com a formação dos produtos e posteriormente desaparece ao término da reação. Trata-se do intermediário químico da reação.</p>
	<p>L3 - RF (Curva com bolas), LC (curva com losangulos), LF (curva com X cortado na vertical) e o Intermediário (curva com triangulo). Nessa reação de degradação, é de se esperar que a medida que o tempo passa, os reagentes sejam consumidos, ou seja, sua concentração diminui no avanço da reação. Em conformidade, a geração de produtos não é feita 100%, de tal forma que há a formação de intermediários. Porém, por provavel instabilidade, eles podem se converter a reagentes ou formar os produtos, o que explica a sua queda de concentração nos momentos finais. O LC por ter constante de velocidade maior, terá uma produção maior, logo uma concentração maior que o LF, conforme explicitado no gráfico.</p>
	<p>L4 - Levando em consideração que a Riboflavina (RF) está sendo consumida pela sua sensibilidade a luz, portanto é o reagente e também gera subprodutos então podemos assumir que a única curva que está sendo consumida, ou seja, a única curva que não é crescente, é representada pela curva marcada com circulo. Por serem valores proximos e que não vemos o fim da curva crescente, eu assumi que (LC= $1,08 \times 10^{-4}$) seria a curva com o losangulo e (LF= $1,04 \times 10^{-4}$) seria a curva marcada com X. Um produto intermediario mostrado no grafico é a curva marcada com triangulo, pois nota-se o seu decaimento após um determinado tempo, o que não acontece com os produtos LC e LF.</p>

Fonte: Elaboração Própria, 2022.

Quadro 5: Cálculo velocidade média das espécies reacionais.

<p>q2 - Estime a velocidade média de decomposição de RF e formação de LC e LF no intervalo de 0 à 12 min, ordene em ordem decrescente e justifique se a sequência obtida era esperada.</p>	<p>L1 - RF= $2 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5 / 12 - 0 \rightarrow -3 \cdot 10^5 / 12 \rightarrow -0,25 \cdot 10^5 \rightarrow -25 \cdot 10^3$ Mol/minuto LC=(aproximadamente) $1,20 \cdot 10^5 - 0 / 12 - 0 \rightarrow 0,1 \cdot 10^5 \rightarrow 1 \cdot 10^4$ Mol/minuto LF= (aproximadamente) $0,7 \cdot 10^5 - 0 / 12 - 0 \rightarrow 0,05833 \cdot 10^5 \rightarrow 58,33 \cdot 10^2$ Mol/minuto LC>LF>RF RF fica com valor negativo por estar sendo consumido. LC e LF devem ser valores próximos, mas não complementares nesse intervalo.</p>
	<p>L2 - Para a velocidade média de decomposição de RF, teremos que:</p> $v_m = \frac{\Delta[RF]}{\Delta t} = - \frac{[RF]_f - [RF]_i}{t_f - t_i}$ $= - \frac{2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{12 \text{ min} - 0}$ $= 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ <p>Para a velocidade média de formação de LC, teremos que:</p> $v_m = \frac{\Delta[LC]}{\Delta t} = \frac{[LC]_f - [LC]_i}{t_f - t_i}$ $= \frac{1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0}{12 \text{ min} - 0}$ $= 1,166 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ <p>Para a velocidade média de formação de LF, teremos que:</p> $v_m = \frac{\Delta[LF]}{\Delta t} = \frac{[LF]_f - [LF]_i}{t_f - t_i}$ $= \frac{0,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0}{12 \text{ min} - 0}$ $= 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ <p>Ordem decrescente das velocidades: $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} > 1,166 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} > 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ∴ RF > LC > LF.</p> <p>Esta sequência posta em ordem decrescente é compatível em relação ao que esperávamos já que a questão anterior nos fez analisar as inclinações das curvas de RF, LC e LF. Os valores estimados acima mostram que a ordem decrescente de velocidade vai do reagente (RF) com maior velocidade que foi consumido para gerar produtos, passando pelo produto formado de menor velocidade (LC), para chegar ao produto formado com maior velocidade (LF), conforme vemos. Se tomamos o módulo do valor das inclinações para RF, LC e LF, teremos um comportamento idêntico ao ordená-las de modo decrescente. Podemos observar uma mesma tendência, já que estão relacionadas. Quando maior a inclinação, maior será <i>k</i>, e quanto maior for <i>k</i>, maior a velocidade.</p>
	<p>L3 - LC (14,04 M/min) > LF (8,32 M/min) > RF (-25 M/min)</p>
	<p>L4 - A velocidade de uma reação é definida como a variação da concentração de um dos reagentes, ou um dos produtos, dividida pelo tempo que a transformação leva para acontecer, já que se pede uma estimativa é provável que os valores não sejam exatos pois foram retirados do gráfico sem a apontação exata :</p> $V_m(\text{RF}) = (2 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5) / (12 - 0) = -2,5 \cdot 10^4$ $V_m(\text{LC}) = (1,5 \cdot 10^5 - 0) / (12 - 0) = 1,25 \cdot 10^4$ $V_m(\text{LF}) = (1 \cdot 10^5 - 0) / (12 - 0) = 8,3 \cdot 10^3$

Fonte: Elaboração Própria, 2022.

Quadro 6: Interpretação do comportamento do intermediário em relação as espécies no gráfico apresentado.

<p>q3 - Justifique as diferenças observadas no comportamento representado pelo gráfico associado ao intermediário em relação às outras espécies.</p>	<p>L1 - A partir do gráfico dá para se entender que entre o tempo de 0 a 12 minutos, a degradação da RF leva a três produtos, cada um em suas concentrações, porém, depois dos 12 min, ocorre também uma degradação da FMF, intermediário, que leva a produção maior de LC e LF.</p>
	<p>L2 - A curva associada ao intermediário desta reação possui um comportamento parecido com o de uma parábola. Ele parte do início com uma concentração zero. Cresce bem no começo de modo similar aos produtos que vão gradativamente sendo formados. Posteriormente, atinge um valor com a concentração máxima e prossegue decaindo ao passo que os produtos são consolidados e o reagente é consumido. Ao término da reação a concentração do intermediário é nula porque ele foi totalmente convertido nos produtos, conforme o mecanismo da reação.</p>
	<p>L3 - Como mencionado anteriormente a geração de produtos não é feita 100%, de tal forma que há a formação de intermediários. Porém, por provável instabilidade, eles podem se converter a reagentes ou formar os produtos, o que explica a sua queda de concentração nos momentos finais.</p>
	<p>L4 - Como dito na letra A o intermediário é também um subproduto, entretanto ele se decompõe com o tempo para se formar no produto final, isso é perceptível no gráfico quando você vê ele partindo da concentração 0 então não se enquadra como um reagente, mas mesmo assim vemos a diminuição de sua concentração entre o tempo 15 e 20 ele é consumido e dessa forma é fácil identificar quem é o intermediário.</p>

Fonte: Elaboração Própria, 2022.

Quadro 7: Níveis de energia do európio do sistema analisado em relação a literatura

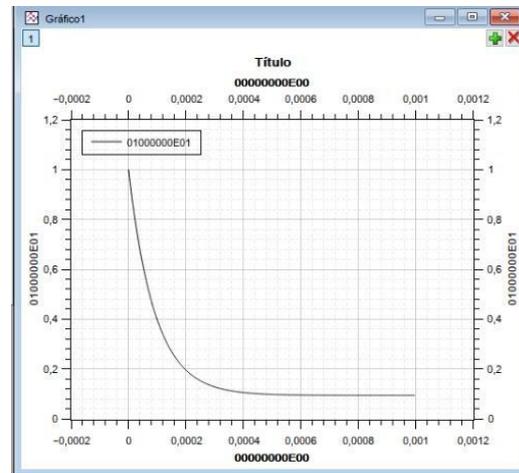
<p>q4 - Realize uma breve pesquisa sobre espectroscopia e compare um diagrama dos níveis de energia do íon Eu^{3+} com o proposto na Figura 2 da literatura base.</p>	<p>L1 - O diagrama para o Európio três mais possui infinitos estados, podendo estar definido em até 3003 microestados, já para o diagrama da figura 2 analisa-se a partir do quinteto D 4 até o estado fundamental, isso se dá por ser nessa área de energia que ocorre a liberação de luminescência.</p>
	<p>L2 - Podemos perceber que a estrutura eletrônica dos lantanídeos origina um padrão de níveis de energia com um número determinado de microestados. Notamos que os estados de energia maior podem ficar acessíveis com ligantes para o íon európio trivalente que permitam chegar a eles.</p>
	<p>L3 - Os efeitos observados para o fenômeno estudado, são descritos nos orbitais que observamos na figura 2. Mesmo possuindo uma grande diversidade de orbitais, o fornecimento de energia para que fosse trabalhado com os níveis superiores, seria inviável, considerando o intuito do estudo.</p>
	<p>L4 - Devido a ampla aplicabilidade de materiais contendo TR, os pesquisadores também se concentram no desenvolvimento de uma matriz hospedeira eficiente, com propriedades como baixa energia de fônon, índice de refração adequado, absorção em comprimentos de onda de interesse, entre outros. Diversas rotas de sínteses têm sido reportadas na literatura para a obtenção de materiais dopados com íons TR. O íon Eu^{3+} pode ser empregado como sonda-espectroscópica, uma vez que o nível emissor de 5D0 não é desdobrado, assim ele gera transições eletrônicas bem específicas e conhecidas, permitindo a exploração do ambiente químico em que o íon se encontra.</p>

Fonte: Elaboração Própria, 2022.

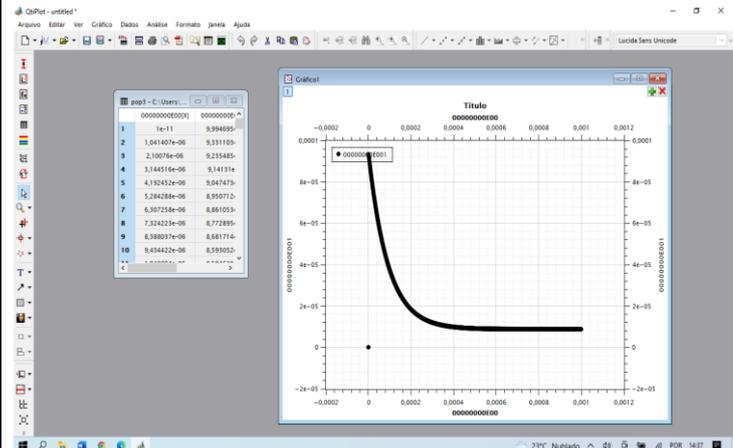
Quadro 8: Comportamento temporal da população dos estados diante de uma fonte ligada

q5 - (i) preveja o comportamento da população dos estados do ligante e do íon (Figura 2) ao longo de 0,001 segundos e identifique se o sistema alcançou um regime de estado estacionário, quando o sistema estiver sob excitação por uma fonte capaz de excitar do estado fundamental para o primeiro estado singlete relativo ao ligante. Cada grupo irá avaliar separadamente um estado, de acordo com a sugestão a seguir:
 Grupo 1: a população do estado fundamental do ligante;
 Grupo 2: o primeiro estado excitado singlete do ligante;
 Grupo 3: o estado excitado 5D4 do íon;
 Grupo 4: o estado emissor 5D0 do íon.

L1 -



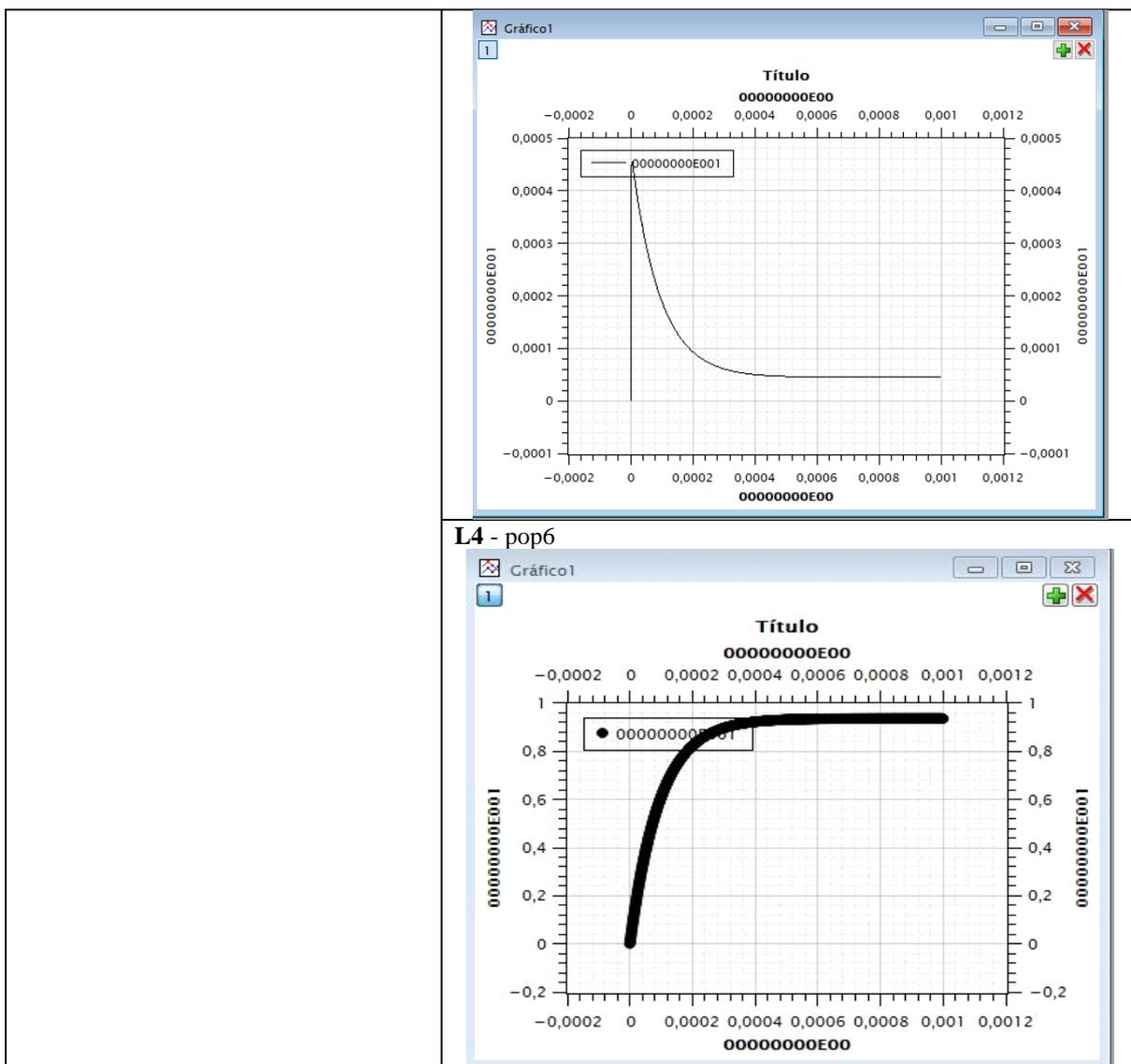
L2 -



Foi possível observar que o estado estacionário foi atingido porque observando o output vemos os valores das 7 populações que são definidas e constantes. No gráfico, vemos que a curva se mantém constante a partir do ponto 0,0004 s, conforme o eixo do tempo. Isso indica que o estado estacionário foi atingido.

L3 - pop4

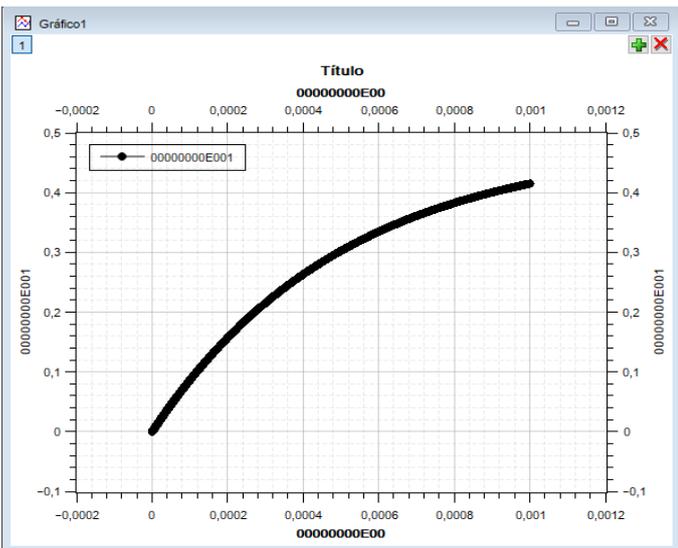
pop4 - C:\Users\Windows\Desktop\oficina\fonte_ligada_PHEN\pop4	00000000E00[X]	00000000E001[Y]
1	1e-11	2,564084e-12
2	8,692023e-09	1,452877e-06
3	1,797565e-08	4,776895e-06
4	3,07656e-08	1,035858e-05
5	3,769723e-08	1,353367e-05
6	4,937763e-08	1,892608e-05
7	6,38946e-08	2,559286e-05
8	7,380191e-08	3,009556e-05
9	8,246367e-08	3,399673e-05
10	9,714231e-08	4,05305e-05
11	1,075158e-07	4,508932e-05
12	1,163788e-07	4,89461e-05
13	1,308333e-07	5,516136e-05
14	1,457386e-07	6,14747e-05
15	1,548662e-07	6,529342e-05
16	1,651986e-07	6,957326e-05
17	1,7657e-07	7,423129e-05
18	1,841587e-07	7,73097e-05
19	1,950702e-07	8,16942e-05



Fonte: Elaboração Própria, 2022.

Quadro 9: Comparação do comportamento do sistema proposto com o comportamento da reação cinética da parte 1 da atividade

<p>q6 - Discutir qual(is) conclusões você pode obter ao comparar este gráfico com o que foi plotado na questão 1 (Parte 1) desta atividade?</p>	<p>L1 - O gráfico referente a questão um é relacionado a concentração pelo tempo, enquanto que este último plotado relaciona o decrescimento da população em cada estado com o passar do tempo. Este também descreve um processo de liberação de luminescência, enquanto o primeiro descreve uma reação iniciada pela exposição à luz.</p>
	<p>L2 - Na questão 1 (Parte 1) podemos perceber que a curva dos reagentes apresenta um comportamento decrescente, já que mostra a diminuição da concentração do reagente para formar os produtos ao longo do tempo. De modo análogo, temos que o gráfico do “Grupo 2: o primeiro estado excitado singleto do ligante” também apresenta um comportamento decrescente, o que mostra a diminuição da população ao longo do tempo.</p>
	<p>L3 - O estado analisado indica a migração da população para estados de menor energia. Também pode ser visto um aumento da</p>

<p>Grupo 4: quando houver uma banda LMCT próxima ao estado tripleto do ligante.</p> <p>Interprete o que tais alterações refletem no sistema químico em questão. O que pode ser dito sobre as propriedades luminescentes do sistema [Eu(TTA)₃PHEN] quando essas alterações ocorrem? Dadas as taxas que envolvem a banda LMCT próxima ao estado singleto, S: $k_{28} = 10^9$, $k_{82} = 10^6$, $k_{81} = 10^8$; e próxima ao estado tripleto T, $k_{38} = 10^9$, $k_{83} = 10^6$ e $k_{81} = 10^8$.</p>	<p>Podemos observar por meio do gráfico da Figura 2 que ao tornarmos nula a taxa de k_{62} vamos aumentar a população do estado 6, já que não são mais transferidos elétrons do íon Eu^{3+} para o ligante, e desse modo, o rendimento quântico aumenta, já que a luminescência ocorre do estado 6 para o 7.</p> <p>L3 - O novo rendimento apresentado foi de 0,004% o que pode ser explicado pela disputa entre o novo orbital LMCT e os orbitais apresentados anteriormente como 5D₄, nessa disputa pode ocorrer de a população migrar para o estado singleto S₀ ao invés do Septeto 7F₀, o que acarretou nesse rendimento.</p> <p>L4 -</p>  <p>No caso proposto quando é adicionada uma banda LMCT próxima ao tripleto ligante acontece uma dificuldade energética para chegar ao ponto limite da excitação luminescente quando o sistema está ligando e isso é mostrado na diferença dos gráficos obtidos, em um a curva crescente é muito mais linear para cima do que neste segundo caso que tem uma curvatura quase que circular assim podemos dizer que a ao adicionar essa nova banda no [Eu(TTA)₃PHEN] ele demora mais tempo para chegar no seu estado máximo de absorvância energética.</p>
--	--

Fonte: Elaboração Própria, 2022.

Quadro 12: Análise de alterações que podem favorecer ou suprimir a luminescência do sistema proposto.

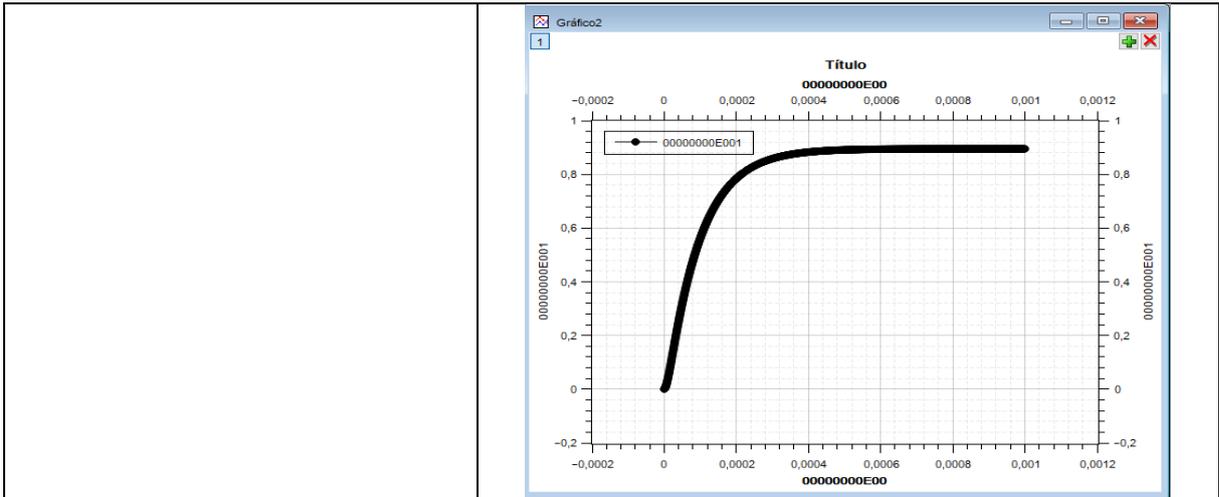
<p>q9 - Sem realizar cálculos e analisando a Figura 2, crie hipóteses a respeito das alterações no rendimento quântico e nas propriedades luminescentes das situações que seu grupo não respondeu no item c.</p>	<p>L1 - A diminuição das taxas, como ocorre para a o grupo 1 e 2, aumenta a velocidade para se chegar para o estado fundamental, fazendo um caminho mais próximo do que caminho direto K17, já quando adicionamos as taxas do caminho LMCT estamos a aumentar o caminho percorrido pela energia até o estado fundamental e assim a velocidade do decaimento é menor, demorando mais para obtermos a luminescência.</p> <p>L2 - Grupo 1: Ao tornar nula a taxa 21 nós favorecemos o rendimento quântico já que facilitamos para as populações chegarem ao estado 7, eliminando uma taxa que leva ao estado fundamental do ligante (estado 1) e que portanto, atrapalha as populações a chegar no estado esperado 7, no íon európio trivalente.</p> <p>Grupo 3: Quando houver uma banda LMCT próxima ao estado singleto do ligante, podemos perceber que o rendimento quântico irá diminuir, pois a população sairá do estado 8 do ligante para o estado 1 do ligante, sendo este o estado fundamental, assim como</p>
---	--

	<p>também a taxa do estado 3 para o estado 8 do ligante que pode atrapalhar também, desviando a população de chegar no estado 7 do íon. Isso atrapalha que a população chegue ao estado 7 do íon, responsável pela luminescência, o que é o fenômeno desejado.</p> <p>Grupo 4: Quando houver uma banda LMCT próxima ao estado tripleto do ligante, podemos perceber que o rendimento quântico irá diminuir, pois a população sairá do estado 8 do ligante para o estado 1 do ligante, sendo este o estado fundamental, assim como também a taxa do estado 2 para o estado 8 do ligante que pode atrapalhar também, desviando a população de chegar no estado 7 do íon. Isso atrapalha que a população chegue ao estado 7 do íon, responsável pela luminescência, o que é o fenômeno desejado.</p>
	<p>L3 - Os dois primeiros grupos teriam um rendimento com uma tendência a aumentar, pois haveria caminhos a menos para a população decair para os ligantes, tendo um caminho para o estado fundamental 7F0. Já o último grupo teria um comportamento semelhante ao apresentado na questão anterior, visto que teria um orbital LMCT disputando população com o estado tripleto, além dos orbitais 5D1 e 5D0.</p>
	<p>L4 - O rendimento quântico passou a ter apenas 4,76% , acredito que um dos motivos para a queda expressiva do rendimento é que as bandas de LMCT não é exatamente um nível energético bem definido ele é um estado transitante energético, então é difícil definir quanto é sua população.</p>

Fonte: Elaboração Própria, 2022.

Quadro 13: Análise de alterações que podem favorecer ou suprimir a luminescência do sistema proposto.

<p>q10 - A partir dos resultados obtidos e das análises realizadas, quais características maximizam o rendimento quântico em sistemas deste tipo?</p>	<p>L1 - Quando possuímos menos taxas em retrocaminho conseguimos maximizar nosso rendimento quântico, já quanto mais das mesmas, o rendimento diminui, isso pode ocorrer quando aumentamos a quantidade de estados ou até mesmo pela variação dos valores de taxa normalmente.</p>
	<p>L2 - Podemos avaliar a partir das análises construídas que a diminuição da taxa de retrotransferência ajuda a aumentar o rendimento quântico, ao passo que isso ajuda as populações a chegarem no estado 7 do íon lantanídeo, responsável pelo fenômeno da luminescência.</p>
	<p>L3 - Para o aumento do rendimento, é visto que anular alguns caminhos como zerar a retrotransferência ou anular a transferência intersistema em direção a banda dos ligantes.</p>
	<p>L4 - Se fosse removido o valor de 1.10^8 da população de k81 aumentaria o rendimento quântico para 64% que é um valor aceito pela literatura base desse tipo de resultado. O rendimento aumentaria por que o nível 1 energético é muito distante do nível 8, então é praticamente impossível que haja uma interação grande entre eles, podendo essa ser ignorada.</p>

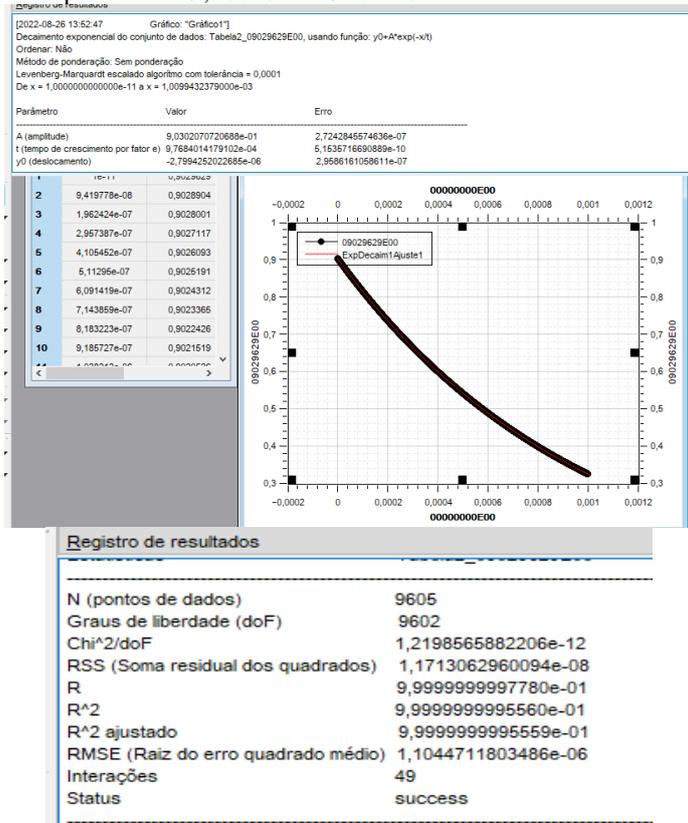


Fonte: Elaboração Própria, 2022.

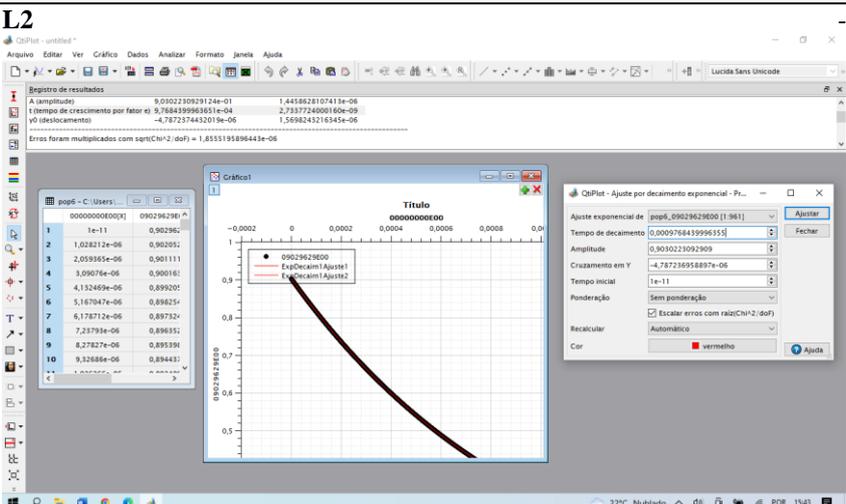
Quadro 14: Comportamento temporal da população dos estados diante do desligamento da fonte

q11 - No item a, é possível observar que as populações dos estados atingem um valor constante no estado estacionário uma vez que a fonte de energia continue ativa. Caso essa fonte seja desligada, o que aconteceria com as população dos estados do sistema $Eu(TTA)3PHEN$? Realize um cálculo que determine essas populações e, a partir dele, encontre o tempo de vida de luminescência.

L1 - As populações tenderiam a ir para os estados fundamentais do complexo, enquanto que algumas não conseguiriam fazer a passagem total. Tempo de crescimento por fator e: $9,7684014179102e-04$.

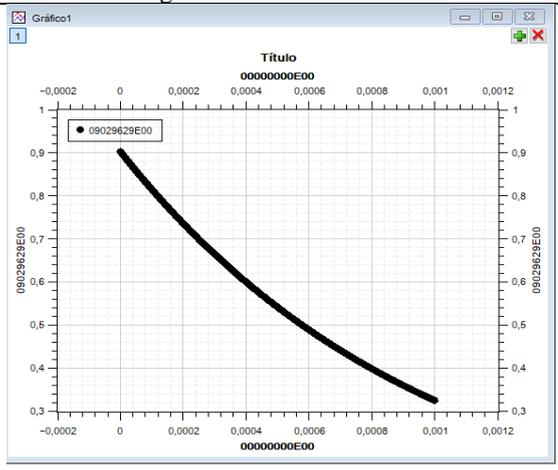


L2



Tempo de decaimento: 0,0009768439996355 s

L3 - Tempo de decaimento é 9,7683494330292e-04. Quando a fonte é desligada, há um decaimento da população para os estados de menor energia, como pode ser vista no gráfico abaixo.



L4 -
(eu pensei que o gráfico ficaria igual ao gráfico da letra A só que inverso, porém não ficou, mas esse erro aconteceu porque sem querer eu a paguei o primeiro input que fiz que deu a eficácia de 99%, dai eu fiz outro input com sistema ligado que deu eficácia de 64% que foi a mesma porcentagem obtida com sistema desligado, outro problema é que eu não me lembro o que fiz de diferente para dá eficácia de 99%).

Fonte: Elaboração Própria, 2022.

Quadro 15: Relação do entendimento de cinética com base no que foi explorado e entendido com os quesitos anteriores presentes na atividade

q12 - Tendo respondido os itens anteriores e retomando a problemática central da oficina, discuta se você percebe alguma relação entre processos luminescentes e a cinética química.

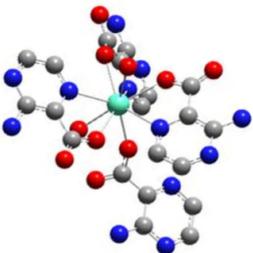
L1 - Existe a questão das taxas em relação a velocidade, levando em consideração de que essas taxas são mutáveis na realidade de acordo com algum dos fatores cinéticos, como temperatura, pressão entre outros, com certeza as mesmas influenciam diretamente na luminescência.

L2 - Podemos perceber que a relação entre processos luminescentes e a cinética química ficou bem explícita, já que pudemos calcular várias taxas de população por dado tempo e no final do estudo, fizemos um ajuste exponencial de primeira ordem para achar o tempo de vida, o que nos remete diretamente à cinética química. Na primeira parte da oficina, recordamos

	<p>conceitos elementares de cinética química que foram importantes para podermos comparar o comportamento da concentração de substâncias químicas ao longo do tempo com variação de populações ao longo do tempo também. Podemos utilizar gráficos gerados por programas para estimar informações muito importantes no momento de estudar os fenômenos de luminescência, o que é bem parecido com o que fizemos em algumas atividades de cinética química, utilizando o QtiPlot.</p> <p>L3 - Tomando como base o conceito de cinética, que é o estudo de reações em relação ao tempo, os processos luminescentes leva em conta esses conceitos que a cinética apresenta. Desde o tempo de meia vida até o processo de excitação e decaimento das populações que vem sendo analisadas.</p> <p>L4 - Eu achei uma experiência muito interessante pelo fato de nunca ter pensado na relação que esses dois processos podiam ter, em sala de aula é comum tratarmos dos dois assuntos isoladamente, mas com a experiência da oficina pude notar que a luminescência depende da interação dos níveis energéticos do átomo ou complexo, dessa forma há sim uma maneira de integrar cinética com a velocidade que percorre os elétrons energeticamente excitados e a luminescência dos Lantanídeos.</p>
--	---

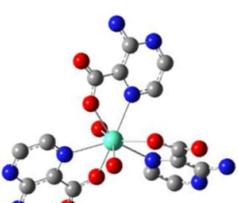
Fonte: Elaboração Própria, 2022.

APÊNDICE F – CERTIFICAÇÃO DISPONIBILIZADA AOS PARTICIPANTES DA OFICINA



Certificamos que, para os devidos fins, o (a) estudante

CERTIFICADO



PARTICIPANTE

participou da **Oficina Computacional Investigativa: Explorando conceitos de cinética**, ministrado por Ana Gabrielly Almeida de Lima, sob a orientação da Professora Juliana Angeiras e Ana Paula Souza, realizado entre os dias de 16, 18 e 19 de agosto de 2022, na modalidade híbrida (remota e presencial) com **carga horária de 15 horas**.



Juliana Angeiras Batista da Silva
Coordenadora do NICEN - UFPE/CAA
Líder do Grupo de Pesquisa Interdisciplinar de Modelagem
Molecular e Simulação de Materiais (GIMMM)