



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGreste
NÚCLEO DE FORMAÇÃO DOCENTE
CURSO DE QUÍMICA-LICENCIATURA

LUCELMA PEREIRA DE CARVALHO

**EXPERIMENTAÇÃO INVESTIGATIVA NO ENSINO DE QUÍMICA:
FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO**

Caruaru

2018

LUCELMA PEREIRA DE CARVALHO

**EXPERIMENTAÇÃO INVESTIGATIVA NO ENSINO DE QUÍMICA:
FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Química-Licenciatura da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito parcial para a obtenção do título de
Química-Licenciada.

Área de concentração: Química.

Orientador: Profª. Drª. Juliana Angeiras Batista da Silva.

Coorientador: Profº. Dr. José Ayron Lira dos Anjos.

Caruaru

2018

Catalogação na fonte:
Bibliotecária – Simone Xavier - CRB/4 - 1242

C331e Carvalho, Lucelma Pereira de.

Experimentação investigativa no ensino de química: fluxionalidade estrutural em compostos de coordenação. / Lucelma Pereira de Carvalho. – 2018.
110 f. il. : 30 cm.

Orientadora: Juliana Angeiras Batista da Silva

Coorientador: José Ayron Lira dos Anjos.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Licenciatura em Química, 2018.

Inclui Referências.

1. Química - Ensino. 2. Experimentos. 3. Investigação científica. I. Silva, Juliana Angeiras Batista da (Orientadora). II. Anjos, José Ayron Lira dos (Coorientador). III. Título.

CDD 371.12 (23. ed.)

UFPE (CAA 2018-408)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
NÚCLEO DE FORMAÇÃO DOCENTE DO CENTRO ACADÊMICO DO AGreste
COLEGIADO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

FOLHA DE APROVAÇÃO DO TCC

LUCELMA PEREIRA DE CARVALHO

**EXPERIMENTAÇÃO INVESTIGATIVA NO ENSINO DE QUÍMICA:
FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal de Pernambuco como parte das exigências para a obtenção do título de graduado em Química-Licenciatura.

Caruaru, 07 de Dezembro de 2018.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof^o. Dr. João Roberto Ratis Tenório da Silva (CAA/UFPE)
(Examinador 1)

Prof^o. Dr^o. Ricardo Luiz Longo (UFPE)
(Examinador 2)

A minha família.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Juliana Angeiras Batista da Silva, por ter acreditado em mim desde o primeiro período, antes mesmo de, efetivamente, me conhecer, e por ter se feito presente durante toda a minha graduação, inclusive neste Trabalho de Conclusão de Curso. Obrigada por toda a (enorme) disponibilidade e paciência, me orientando e apoiando ao longo desses quase cinco anos. Obrigada por tudo que me ensinou e, em especial, pela amizade. Para além de ser minha maior referência acadêmica, a senhora é, para mim, um referencial pessoal.

Ao Prof. Dr. José Ayron Lira dos Anjos, por ter aceitado me co-orientar mesmo com o desafio da temática e metodologia, distantes de suas linhas de pesquisa, e quando este trabalho ainda não passava de um esboço. Obrigada por ter me acompanhado ao longo do mesmo, sempre com palavras de incentivo e, em particular, pela empolgação e apoio com minhas ideias.

À Prof^a. Dr^a. Ana Paula Souza por ter, gentilmente, lido versões deste trabalho e dado excelentes contribuições para o mesmo.

Ao Prof. Me. Leonardo Laércio dos Santos pela amizade e parceria de trabalho desde 2014, por estar tão acessível para dúvidas, bem como por disponibilizar os dados de sua pesquisa de mestrado.

A minha irmã, Lidiane Pereira de Carvalho, e ao meu amigo, Daniel Herculano Cruz Neto, pelas inúmeras contribuições e revisões deste trabalho e, em especial, por aguentarem meu estresse.

Aos estudantes participantes desta pesquisa, Ico, Wander, Yorda e Trico, por, mesmo estando ocupados com os próprios TCCs, dedicarem dois meses de seu tempo a este trabalho, com tanta boa vontade e empolgação.

Aos avaliadores, Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo e Prof. Dr. João Roberto Ratis Tenório da Silva, por terem aceitado o convite para a banca e pelas excelentes contribuições para este trabalho.

Agradeço, também, a todas as contribuições que, direta ou indiretamente, outros professores, colegas e pesquisadores deram ao longo da minha jornada até aqui.

RESUMO

Do ponto de vista da dinâmica intramolecular, as moléculas podem ser rígidas ou fluxionais: rígidas quando os átomos que as formam vibram em torno de uma posição de equilíbrio, de modo que a molécula assume uma configuração preferencial; fluxionais quando, a partir de rotações em torno de ligações químicas ou de reorientações de grupos/átomos, sofrem rápidos rearranjos que podem ou não ser degenerados e, em geral, são detectáveis por métodos como a Ressonância Magnética Nuclear. Esse comportamento fluxional pode conferir à molécula uma infinidade de conformações, que podem ser bastante distintas entre si, de modo que a fluxionalidade estrutural pode influenciar sua reatividade e outras propriedades químicas. Ainda que as moléculas sejam, em sua maioria, rígidas, a fluxionalidade estrutural é um comportamento comum a vários sistemas moleculares. Portanto, esse é um tópico importante de química a ser ensinado, em especial, nos cursos de graduação em Química. Contudo, nem sempre este tópico tem sido contemplado de maneira apropriada nos cursos, havendo, ainda, pouca literatura disponível, em especial na área de Ensino de Química. No que concerne ao Ensino de Química, este trabalho parte do pressuposto de que, para que haja aprendizagem efetiva, é essencial que o estudante participe ativamente das atividades pedagógicas, construindo e modificando seu objeto de estudo, não apenas assimilando informações. Nesse sentido, adotou-se como referencial uma metodologia ativa, a experimentação investigativa, numa abordagem computacional. Assim, esta pesquisa, de caráter qualitativo, consistiu na elaboração e aplicação de uma intervenção para o ensino de fluxionalidade estrutural por meio de experimentação computacional, norteadas por um problema sobre a fluxionalidade estrutural de um composto de coordenação contendo íon lantanídeo e ligantes β -dicetonatos, o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$, a ser investigado em equipe. A intervenção foi realizada na UFPE/CAA, com estudantes voluntários do curso de Química-Licenciatura, e foi organizada em quatro etapas, realizadas durante cerca de 2 meses. As discussões entre os participantes foram registradas em áudio para posterior transcrição e, ao final dos encontros, os mesmos redigiram uma carta de comunicação científica; essas produções foram analisadas buscando identificar indicadores de construções conceituais e procedimentais desenvolvidas pelos mesmos, bem como indicativos de surgimento de Zonas de Desenvolvimento Proximais entre os indivíduos envolvidos. Os resultados apontaram que a interação entre os participantes foi um fator determinante no processo de aprendizagem, e que eles conseguiram utilizar satisfatoriamente as ferramentas de química computacional na resolução do problema proposto, o que reafirma a experimentação computacional como estratégia interessante no desenvolvimento de ensino e pesquisa. No que diz respeito à construção do conceito de

fluxionalidade estrutural, bem como à capacidade de mobilizá-lo na compreensão de fenômenos químicos, constatou-se que os estudantes tanto conseguiram enunciar o conceito em questão, quanto se revelaram capazes de aplicá-lo em diferentes contextos. Entretanto, identificaram-se distorções em alguns conceitos secundários, possivelmente causadas por lacunas da formação básica, de modo que se defende a necessidade de rever o currículo do curso em questão.

Palavras-chave: Ensino por Investigação. Fluxionalidade estrutural. Experimentação computacional. Elaboração conceitual. Zona de Desenvolvimento Proximal.

ABSTRACT

As far as intramolecular dynamics is concerned, molecules can be rigid or fluxional: they are rigid when the atoms forming them vibrate around a position of equilibrium, so that the molecule assumes a preferential configuration; and they are fluxional when, from rotations around chemical bonds or reorientation of atoms/groups, they undergo rapid rearrangements that may or not be degenerate and, in general, they are detectable by methods such as Nuclear Magnetic Resonance. This fluxional behavior can give a molecule an infinity of conformations that may be quite different from each other, so that structural fluxionality can influence the reactivity and other chemical properties. Although molecules are, for the most part, rigid, structural fluxionality is a common behavior to several molecular systems. Therefore, this is an important topic of chemistry to be taught, in particular, in undergraduate chemistry courses. However, this topic has not always been adequately addressed in the courses and there is still a lack of literature available, especially in the area of chemical education. When it comes to chemistry teach, this research is based on the assumption that for an effective learning to be constructed, it is essential that the students participate actively in the pedagogical activities, building and modifying their objects of study instead of merely assimilating information. In this sense, an active methodology, Investigative Experimentation, has been adopted as a reference in a computational approach, because it is understood that experimentation is not reduced to bench practices, but refers to the mental and attitude processes provided by it, which means that it can present itself in other contexts, such as computational. Thus, this qualitative research proposes the elaboration and application of a didactic intervention for the teaching of structural fluxionality through computational experimentation, guided by a problem about the structural fluxionality of a coordination compound containing a lanthanide ion and β -diketonates as ligands, the $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ complex, which must be approached in a team setting. The intervention was performed with voluntary undergraduate chemistry students at UFPE/CAA and was organized in four steps in about 2 months. The participants' discussions were audio recorded for posterior transcription and, by the end of the meetings, the students had to write a scientific communication letter; these productions were analyzed seeking to obtain indicators of conceptual and procedural constructions, as well as indicators of the occurrence of Zones of Proximal Development among the students. The results indicate that the interaction among the participants was a determining factor in the learning process and they were able to satisfactorily use computational chemistry tools in order to solve the proposed problem, which places computational experimentation as an interesting strategy for teaching and research. When it

comes to constructing the concept of structural fluxionality as well as being able to mobilize that knowledge aiming understand a chemical phenomenon, it was verified that the students not only could enunciate the concept, but also were able to apply it in different contexts. However, distortions in comprehending secondary concepts were also identified and were attributed to gaps in the students' education, which leads to the necessity of reassessing the curriculum of the course where this research was conducted.

Keywords: Teaching by Research. Structural Fluxionality. Computational experimentation. Conceptual elaboration. Zone of Proximal Development.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1	ENSINO POR INVESTIGAÇÃO	16
3.1.1	<i>Experimentação no Ensino de Ciências.....</i>	17
3.1.2	<i>Experimentação investigativa no Ensino Superior: Course-Based Undergraduate Research Experience (CURE) e o Aalborg Problem Based Learning Model (AM)</i>	22
3.1.3	<i>Experimentação computacional no Ensino de Química</i>	25
3.2	APRENDIZAGEM À LUZ DA TEORIA SÓCIO-HISTÓRICA CULTURAL DE VYGOTSKY	26
3.2.1	<i>A elaboração de conceitos numa perspectiva sócio-histórica cultural</i>	30
3.3	ESTADO DA ARTE: ENSINO DE FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL ..	32
3.4	LANTANÍDEOS: HISTÓRIA, CARACTERÍSTICAS E ESTRUTURA DE COMPOSTOS	35
3.5	FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL	39
3.5.1	<i>Fluxionalidade Estrutural em Compostos de Coordenação</i>	43
3.5.2	<i>Fluxionalidade estrutural em compostos de coordenação com íon lantanídeo e ligantes β-dicetonatos do tipo [Eu(BTFA)₃(PHEN)]</i>	47
4	METODOLOGIA	57
4.1	PARTICIPANTES	57
4.2	A INTERVENÇÃO	58
4.3	COLETA E ANÁLISE DE DADOS	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PERFIS DOS PARTICIPANTES	61

5.2	OFICINA DE INTRODUÇÃO À QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	62
5.3	ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DO GRUPO DE PARTICIPANTES	63
5.4	TRICO: BREVES INFERÊNCIAS SOBRE CONCEPÇÕES ALTERNATIVAS	86
5.5	YORDA E ICO: CONSIDERAÇÕES SOBRE DIFERENTES TIPOS DE CONTRIBUIÇÕES.....	89
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICES	101
	APÊNDICE A - O PROBLEMA	101
	APÊNDICE B - FORMULÁRIO DE INSCRIÇÃO ONLINE.....	104

1 INTRODUÇÃO

O termo fluxionalidade é um anglicismo (*fluxionality*) amplamente empregado pelos químicos. Na língua portuguesa, o termo fluxibilidade (qualidade do fluxível, isto é, transitório, instável) tem o mesmo significado (DUPONT, 2005, p. 107, grifo do autor).

Do ponto de vista da dinâmica intramolecular, as moléculas podem ser rígidas ou fluxionais. Dizemos que uma molécula é rígida quando os átomos que a formam vibram em torno de uma posição de equilíbrio bem definida, de modo que a molécula assume uma configuração preferencial (DUPONT, 2005). Dessa forma, as moléculas podem, em sua maioria, serem consideradas rígidas. Contudo, a possibilidade de que ocorra rotação em torno de uma ligação química pode conferir à molécula uma infinidade de conformações, com energias distintas (DUPONT, 2005).

Por exemplo, a molécula de etano ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$) pode rotacionar em torno da ligação C-C, assumindo distintas conformações, definidas pela posição dos átomos de hidrogênio dos grupos metila em determinados instantes, das quais se destacam as conformações estrelada, que corresponde à conformação de energia mínima, e eclipsada, que corresponde à conformação de energia máxima (SOLOMONS; FRYHLE, 2009). Há, contudo, uma infinidade de outras conformações entre as duas conformações particulares (DUPONT, 2005; SOLOMONS; FRYHLE, 2009), e é a possibilidade de se interconverter entre as diferentes estruturas que torna uma molécula fluxional. Ainda, quanto menor o gasto energético para realizar a interconversão, mais fluxional a molécula será. E, uma vez que as conformações assumidas por uma mesma molécula podem ser bastante distintas entre si (em termos de estrutura e energia, por exemplo), a fluxionalidade influencia a reatividade das moléculas (DUPONT, 2005), além de outras propriedades químicas.

Ainda que as moléculas sejam, em sua maioria, rígidas, há um grande número de moléculas fluxionais: todos os complexos penta e heptacoordenados, os metalaciclos vergados, os compostos metal-carbonil, os ligantes nitrogenados e sulfurados (quando complexados), e a maior parte dos complexos que possuem ligantes com ligações duplas conjugadas (DUPONT, 2005). Assim, esse comportamento dinâmico não se restringe a compostos que contêm somente ligações σ , mas ocorre também em compostos que contêm ligações π (DUPONT, 2005).

Ao longo do curso de graduação, foram desenvolvidos pela autora desse trabalho diversos projetos de pesquisa no âmbito da Iniciação Científica que a levaram a se aprofundar

no estudo de sistemas químicos por meio da modelagem computacional dentro do grupo de pesquisa Química Computacional do Agreste sob a orientação da professora Juliana Angeiras Batista da Silva, orientadora deste trabalho. Um dos projetos desenvolvidos durante esse período foi motivado pela busca de mecanismos de fluxionalidade estrutural que explicassem a supressão da luminescência de compostos de coordenação em solução contendo íons lantanídeos, visto que estes apresentavam forte luminescência no estado sólido. Um exemplo de tal composto, o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$, em que BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e PHEN = 1,10-fenantrolina, foi investigado por um dos pesquisadores de nosso grupo, o estudante de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química do dQF/UFPE Leonardo Laércio dos Santos que, durante o seu mestrado no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, realizou um estudo experimental e de modelagem computacional desse e de outros compostos, na tentativa de entender o comportamento estrutural dos mesmos em solução.

Isso mostra a generalidade do comportamento de fluxionalidade estrutural, sendo um comportamento comum a vários sistemas e que influencia suas propriedades, tais como suas reatividades em solução, propriedades eletrônicas, magnéticas etc. Em particular, quando se trata de compostos contendo íons lantanídeos, a depender do íon em questão, propriedades de luminescência podem ser fortemente afetadas, podendo levar à supressão da luminescência em solução, ou mesmo menor rendimento quântico quando comparado com o estado sólido, fato bastante observado na literatura e que pode limitar suas aplicabilidades nesse meio; suas reatividades, como em aplicações em catálise, separação de lantanídeos e/ou lantanídeo-actinídeo; propriedades magnéticas, tais como os casos em que o composto atua como agentes de contraste etc (BÜNZLI, 2015). Portanto, este é um tópico importante de química a ser ensinado, em especial, nos cursos de graduação em Química. Contudo, nem sempre este tópico tem sido contemplado de maneira apropriada nos cursos, havendo, ainda, pouca literatura disponível, em especial na área de Ensino de Química.

Do ponto de vista do ensino de química, defendemos que, para que haja aprendizagem efetiva, é essencial que o estudante participe ativamente, construindo e modificando seu objeto de estudo, não apenas assimilando informações. Nesse sentido, adotamos como referencial uma metodologia ativa, a Experimentação Investigativa (ZOMPERO; LABURÚ, 2016), que é um subcaso do ensino por investigação, em que se faz uso da experimentação como meio de proporcionar ao estudante uma melhor compreensão do conhecimento científico. Trata-se de uma metodologia que prioriza as evidências, leva à formulação de hipóteses, reflexão, discussão e apresentação de explicações articuladas ao conhecimento científico. Assim, as atividades de investigação podem contribuir para a aprendizagem de

conteúdos conceituais e procedimentais, que envolvem a construção do conhecimento científico (ZOMPERO; LABURU, 2016).

Contudo, a experimentação é, por vezes, reduzida à experimentação de bancada, em que os objetos são fisicamente manipulados no processo investigativo. Entretanto, experimentar diz mais respeito aos processos mentais e atitudinais (observação, problematização, elaboração de hipóteses, realização de testes, validação ou refutação de hipóteses etc.), do que à natureza física/material do que é estudado, de modo que a experimentação pode se apresentar em outros contextos, como o computacional.

A experimentação computacional foi adotada nesta pesquisa por trazer possibilidades diferentes das fornecidas pela experimentação de bancada. Isto porque a experimentação computacional pode, a partir, por exemplo, do uso de programas de modelagem molecular, contribuir para o desenvolvimento da capacidade de representação dos estudantes, possibilitando trabalhar algumas propriedades de átomos e moléculas que não podem ser vistas em modelos físicos ou de visualização, o que possibilita que se trabalhe de maneira mais efetiva conteúdos que são historicamente de difícil compreensão (RAMOS, 2015). Além disso, o uso de modelagem molecular contribui para o desenvolvimento de habilidades de pensamento mais complexas (ou superiores), tais como: de análise, síntese, questionamento, resolução de problemas e pensamento crítico, além de permitir ao estudante modelar o comportamento de um determinado sistema químico na escala molecular (KABERMAN; DORI, 2007). Sendo assim, neste trabalho, foi investigado como o uso de experimentação investigativa computacional, pode contribuir para a aprendizagem de fluxionalidade estrutural, através de um problema sobre a fluxionalidade estrutural de um composto de coordenação contendo íon lantanídeo e ligantes β -dicetonatos, o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$.

Assim, esperou-se que este trabalho pudesse contribuir para a compreensão das potencialidades e limitações do uso desta metodologia para o ensino de fluxionalidade estrutural. Além disso, que pudesse despertar o interesse dos discentes para o desenvolvimento de pesquisas básicas, o que promove o aprofundamento nos conteúdos e o avanço da ciência, e para o conhecimento dos projetos de pesquisa desenvolvidos por grupos de pesquisa vinculados a esta instituição, visto que a mesma, além de ter o compromisso de transmitir conhecimento, também deve produzi-lo (BRASIL, 1996). Essa mudança de comportamento do estudante permitirá que os mesmos se tornem profissionais formados a partir de conhecimentos que estão na vanguarda da sua área de formação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar como o uso de experimentação investigativa em uma abordagem computacional pode contribuir para a aprendizagem de fluxionalidade estrutural em estudantes de um curso de Química-Licenciatura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar como os estudantes utilizam a experimentação computacional para resolução de um problema;
- Verificar como os estudantes articulam elementos relacionados à fluxionalidade estrutural na compreensão de fenômenos químicos associados à mudança de estrutura.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Neste tópico, será realizada uma discussão acerca dos conhecimentos já estabelecidos na literatura sobre os campos centrais desta pesquisa. Inicialmente, se discutirá a evolução e os diferentes papéis do ensino por investigação (aqui, centrados nas atividades investigativas), contextualizado no Ensino Superior. Mais especificamente, se discutirá as características e potencialidades da experimentação investigativa, inclusive, quando esta se dá via computacional (experimentação computacional). Ainda, será feito um breve resgate da aprendizagem à luz da teoria sócio-histórica cultural de Vygotsky. A seguir, será explanado sobre os elementos lantanídeos (versando sobre a história desses elementos químicos, suas características gerais e estrutura de compostos) e, então, sobre fluxionalidade estrutural. Além disso, serão apresentados os fundamentos da Modelagem Computacional, diferenciando os tipos de abordagens e tratamentos possíveis, em particular, para o sistema a ser modelado.

3.1 ENSINO POR INVESTIGAÇÃO

Desde o século XVIII, filósofos reconhecem o papel da experimentação no ensino de ciências, mas apenas no século XIX os currículos de ciências da Inglaterra e Estados Unidos passaram a incluir atividades experimentais, sendo estas atividades consolidadas como estratégias de ensino apenas na segunda metade do século XX (SILVA; MACHADO; TUNES, 2010). Nos Estados Unidos, sob a recomendação do filósofo e pedagogo americano John Dewey, a partir do livro *Logic: The Theory of Inquiry*, em 1938, adotou-se, para a educação científica, o ensino investigativo, também chamado de *inquiry* (ZOMPERO; LABURÚ, 2016).

O ensino com base em perspectivas de *inquiry* não propunha que os estudantes descobrissem algo novo, mas que procurassem soluções para problemas que eles não conhecessem a resposta, fazendo uso do método científico que, para Dewey, consistia nos seguintes passos: apresentação do problema, formação de hipótese, coleta de dados durante o experimento e, por fim, formulação de conclusão (ZOMPERO; LABURÚ, 2016). O problema a ser estudado deveria ser definido respeitando o desenvolvimento intelectual e as capacidades cognitivas dos estudantes envolvidos na atividade, visto que o objetivo era prepará-los para a habilidade de pensar e resolver problemas, e não apenas ensiná-los o raciocínio indutivo (ZOMPERO; LABURÚ, 2016).

Dewey valorizava o fazer por parte do aluno, defendia que o ensino deveria se aproximar da realidade dele, a fim de conectar experiências cotidianas e pensamento

reflexivo, de modo que a escola deveria substituir os métodos tradicionais (em que predominam a passividade e a memorização) por uma metodologia ativa — a experimentação (SILVA; MACHADO; TUNES, 2010). Contudo, cabe salientar, haja vista que o termo experimentação é frequentemente mal compreendido, que, para Dewey, experimentação não é sinônimo de aula prática, bem como não é solução imediata para problemas de aprendizagem (ZOMPERO; LABURÚ, 2016), mas diz respeito à reflexão sobre um problema, perpassando as etapas de seu método científico, isto é, diz mais respeito ao processo cognitivo do que à execução prática da atividade.

No Brasil, somente com o Movimento da Escola Nova, na década de 30, a tendência do ensino por experimentação, nessa abordagem investigativa, foi efetivamente iniciada, sob a influência da proposta de Dewey (SILVA; MACHADO; TUNES, 2010).

3.1.1 Experimentação no Ensino de Ciências

A experimentação no ensino é uma atividade que estabelece uma relação simultânea entre fenômenos e teoria, isto é, promove a articulação entre o fazer e o pensar (SILVA; MACHADO; TUNES, 2010). Embora a experimentação articule teoria e prática, isto não significa dizer que a experimentação concretiza a teoria: pelo contrário, ela realiza um distanciamento do mundo concreto (SILVA; MACHADO; TUNES, 2010).

A experimentação enquanto recurso pedagógico permeia diversas habilidades, em especial, as de domínio cognitivo. Contudo, seus aspectos cognitivos são frequentemente subjugados. Por exemplo, os objetivos mais citados por professores de ensino superior e ensino médio como motivos para o uso da experimentação em suas aulas ainda são a capacidade de motivação, o desenvolvimento de habilidades técnicas e manipulativas e a formação de cientistas (SUART, 2014). Assim, percebe-se que a concepção tradicional da experimentação — em que esta se apresenta como meio para comprovação de fatos e teorias, em que a observação e descoberta têm papéis de destaque — se faz presente no discurso dos professores.

Nesse tipo de atividade, a prática é proposta a fim de comprovar a teoria, isto é, a relação teoria-prática é reduzida a uma via de mão única (SUART; MARCONDES, 2009; AMARAL; SILVA, 2000), e despreza-se outros aspectos naturais da atividade, como a elaboração de hipóteses, o suporte teórico ou, ainda, as influências de cunho social a que a pesquisa e os pesquisadores estão sujeitos (SUART; MARCONDES, 2009). Portanto, haja vista a natureza da atividade, sua estrutura e dinâmica, outras habilidades deveriam ser almejadas, como a capacidade de resolver problemas, de refletir sobre as situações propostas,

de propor hipóteses, analisar resultados (sendo capaz de realizar análises qualitativas e não apenas obter dados quantitativos), bem como trabalhar coletivamente, elaborar conclusões, e comunicar os resultados obtidos (GIL PÉREZ; VALDÉS CASTRO, 1996), sendo o desenvolvimento desse pensamento analítico teoricamente orientado (SILVA; MACHADO; TUNES, 2010).

Contudo, as práticas tradicionais ainda são muito comuns, e se dão de forma isolada do contexto de ensino, geralmente empregadas após a exposição do conteúdo de interesse em sala de aula, a fim de que o aluno verifique ou comprove o que lhe foi previamente apresentado, a partir de roteiros prévia e rigorosamente estabelecidos, que devem ser seguidos fielmente, evitando erros (SUART, 2014). Isso porque, sob essa concepção, o erro é algo negativo, e se exige que o experimento dê sempre certo. Em caso de o experimento não ocorrer exatamente como o esperado, os erros são, em geral, atribuídos à contaminação de vidrarias e reagentes ou manipulação inadequada dos mesmos (SUART, 2014). Nesta perspectiva, a interpretação dos resultados é algo trivial, isto é, os dados obtidos e suas implicações são pouco ou nada discutidos (SUART, 2014; AMARAL; SILVA, 2000).

A resistência dessas concepções tradicionalistas nas atividades experimentais no ensino de química, em detrimento da busca pelo desenvolvimento de habilidades cognitivas e raciocínio lógico, pode contribuir para uma visão distorcida e empobrecida da ciência pelos alunos, das funções da experimentação e da própria construção do conhecimento científico, uma vez que podem desenvolver a compreensão da ciência como um conjunto de verdades absolutas, perdendo a ideia desta como um processo de construção de ideias, perpassada por saberes e valores diversos (GIL PÉREZ; VALDÉS CASTRO, 1996).

Na perspectiva da experimentação como atividade investigativa, as atividades experimentais possibilitam que os alunos entendam o conhecimento como um processo dinâmico e aberto, do qual fazem parte (PEREIRA, 2010). Ainda, nesta perspectiva, o erro é considerado relevante e reconhecido como parte do processo, pois se comprehende que, a partir do erro, o estudante pode confrontar seus conhecimentos prévios e refletir sobre as causas do erro, suas ideias e desenvolver estratégias, o que pode levar ao desenvolvimento de habilidades como raciocínio lógico e argumentação (SUART, 2014). O desprezo pelo experimento que “dá errado” faz com que não se investigue as causas dos erros, desperdiçando uma potencial oportunidade de aprendizagem (BORGES, 2002).

Além disso, este descarte pode corroborar para a construção de uma visão da atividade científica historicamente inadequada, tendo em vista que cientistas não abandonam, de imediato, suas teorias pelo fato destas não se adequarem a dados empíricos (GALIAZZI; GONÇALVES, 2004); inclusive, na história da ciência, o erro contribuiu para a evolução e

construção de conhecimentos, de modo que aceitar o erro como parte do processo pode contribuir para a construção de uma visão não distorcida de ciência por parte do estudante, isto é, o reconhecimento de que o erro é natural da atividade científica, de modo que o fazer ciência perpassa o erro e a reflexão.

Assim, haja vista que o objetivo da experimentação investigativa é o desenvolvimento de habilidades cognitivas, nela, deve-se privilegiar a participação do aluno na construção de seu próprio conhecimento (SUART, 2014), isto é, o estudante deve assumir papel central no processo de ensino e aprendizagem, de modo que aprenda a experimentar, atuando como construtor ativo de seu conhecimento (ARAÚJO et al., 2011; ATAIDE; SILVA, 2011). Para isso, é necessário conferir ao aluno liberdade, tempo e espaços necessários para a realização da experimentação (ARAÚJO et al., 2011; ATAIDE; SILVA, 2011). Isto porque, ainda que possa haver semelhanças nas formas de proceder dos estudantes, o desenvolvimento individual do pensamento dentro de uma atividade investigativa não está sujeito a um único caminho (SILVA, MACHADO; TUNES, 2010), de modo que os estudantes podem traçar diferentes percursos durante a investigação, demandando tempo e espaços particulares.

Essas experiências individuais são enriquecedoras para o processo de investigação, uma vez que contribuem fornecendo olhares diferentes de um mesmo fenômeno, ampliando a abordagem do problema e alimentando a discussão científica. É importante atentar, contudo, que, sendo a experimentação uma atividade teoricamente norteada, para que seja validado cientificamente, é necessário que o fenômeno esteja amparado por uma teoria aceita pela comunidade científica (SILVA; MACHADO; TUNES, 2010).

Na atividade investigativa, o estudante deve ter interesse pelo problema, mas não deve possuir meios automáticos para resolvê-lo, isto é, não deve haver uma resposta imediata, mas o problema deve demandar reflexão por parte do estudante, bem como a tomada de decisões sobre como prosseguir (CACHAPUZ et al., 2005). Assim, por si só, os estudantes dificilmente conseguirão solucionar, adequadamente, o problema proposto e, diante desta dificuldade, podem se sentir desmotivados ou mesmo desistir da investigação (SUART, 2014). Assim, nesta proposta, o papel do professor é conduzir a atividade investigativa, atuando como mediador dos saberes dos estudantes e gerando situações em que os estudantes precisem refletir sobre o problema proposto (SUART, 2014), auxiliando os mesmos na compreensão e abordagem do problema.

Assim, conferir liberdade de investigação não é o mesmo que “abandonar” o aluno frente ao problema proposto. Enquanto mediador do processo de aprendizagem, é parte do papel do docente estimular a elaboração de hipóteses como atividade central da prática investigativa, bem como mostrar a importância de discutir essas hipóteses construídas durante

a prática. Essa mediação deve ir além da observação empírica, assumindo caráter problematizador, de modo a contextualizar o experimento (GALIAZZI; GONÇALVES, 2004). Assim, o professor deve questionar as ações dos estudantes e sugerir desafios, corroborando para que os alunos reflitam criticamente sobre a prática (GIANI, 2010; SUART, 2014). Ainda, é importante que as intervenções e proposições feitas contribuam para os processos interativos que caracterizam a prática investigativa (PEREIRA, 2010).

Assim, uma atividade experimental que pretenda ter uma abordagem investigativa não deve se limitar ao trabalho exclusivamente experimental, mas integrar os diversos aspectos próprios da atividade científica. E, tendo em vista que o objetivo dessas atividades não é comprovar a teoria nem formar cientistas, elas “não são realizadas, atualmente, por meio de etapas, levando os alunos a desenvolvê-las de modo algorítmico, como em um suposto método científico” (ZOMPERO; LABURÚ, 2016, p. 22).

Contudo, ainda que não haja um formato rígido para estas atividades, nem mesmo um consenso na literatura sobre a estrutura de atividades experimentais investigativas (ZOMPERO; LABURÚ, 2016), algumas características são recorrentemente defendidas como próprias dessas atividades: o engajamento dos estudantes no processo, o levantamento de hipóteses, a pesquisa por informações e a comunicação dos estudos realizados (ZOMPERO; LABURÚ, 2016). Para Caamaño (2005, p. 16, grifo do autor, tradução nossa), por exemplo, para que uma atividade seja investigativa, seu planejamento deve considerar cinco passos essenciais (norteadores da prática, mas não rígidos):

1. A fase de *abordagem e percepção do problema*, em que o professor coloca e contextualiza o problema a ser resolvido, e os alunos devem compreendê-lo e conceituá-lo.
2. A fase de *planejamento* na qual o método que pode ser usado deve ser decidido e o procedimento experimental planejado e os cálculos que serão necessários determinados, até que se tenha uma visão global da pesquisa. É nesta fase que se propõe uma sequência de questões estruturadas que orientam o diálogo professor-alunos, que deve levar a uma elaboração conjunta do processo de resolução.
3. A fase de *realização*, que envolve a montagem experimental, a tomada de medidas e o tratamento numérico, gráfico ou informático dos dados.
4. A fase de *avaliação*, que envolve a avaliação do resultado ou resultados obtidos e a análise de sua plausibilidade, comparando com os resultados obtidos por outros grupos e com os valores que podem ser encontrados tabelados.
5. A fase de *comunicação*, que envolve a redação de um relatório e, sempre que possível, a comunicação oral da pesquisa realizada.

Gil Pérez e Valdés Castro (1996) concordam, essencialmente, com estas etapas, mas, nas etapas que propuseram, atentaram para algumas outras necessidades: a de que o problema

apresentado seja aberto e em um nível de dificuldade adequado para os estudantes; a de incentivar os estudantes a refletirem sobre a importância e interesse do problema; da promoção, durante o planejamento e realização, de análises qualitativas e significativas, bem como elaboração de perguntas operacionais, mas que transcendam o operacionalismo cego; do reconhecimento da proposição de hipóteses como atividade central da atividade investigativa; da promoção da máxima participação e autonomia por parte dos estudantes e, sempre que possível, a incorporação da tecnologia à experimentação, a fim de fornecer uma visão mais adequada da relação ciência-tecnologia contemporânea; do reconhecimento da importância do aporte teórico e da comparação com os resultados de outros pesquisadores; de favorecer a reflexão crítica entre os resultados e as proposições iniciais, facilitando as mudanças conceituais, quando necessário; da consideração de perspectivas e impactos do trabalho desenvolvido, para a sociedade e para o corpo de conhecimento dessa e de outras áreas de estudo.

Aqui, cabe reatentar para alguns aspectos dessas etapas base. A importância da etapa de formulação de hipóteses — a partir da qual os estudantes, sob a mediação do professor, irão propor a abordagem do problema, isto é, delimitar o procedimento experimental adequado —, por exemplo, está diretamente ligada à sua exigência cognitiva, uma vez que os estudantes precisarão compreender o problema em sua complexidade, pensando nas variáveis envolvidas e nas constantes do experimento (SUART, 2014). Além disso, na oralização dessas hipóteses, os estudantes explicitarão seus conhecimentos, seus preconceitos, de modo que as diferentes perspectivas pessoais podem alimentar discussão crítica em aula (GALIAZZI; GONÇALVES, 2004).

Outra possibilidade desta abordagem, no caso de a investigação ser realizada em pequenos grupos, é favorecer a socialização dos estudantes e, assim, trabalhar o respeito à opinião do outro, negociação e renúncia das próprias ideias (GALIAZZI; GONÇALVES, 2004). Em caso de existirem diversos grupos de estudantes, estes podem comunicar seus resultados, discutindo-os entre si, o que desenvolve habilidades de oratória e argumentação (SUART, 2014), e aproxima-os desta característica básica da atividade científica.

Assim, das proposições apresentadas, pode-se inferir que o estudo do problema, a formulação de hipóteses, o planejamento e realização da experiência, a análise de dados, isto é, a própria ação do trabalho de laboratório, enquanto projeto de investigação, está direta e integralmente relacionada ao desenvolvimento de diversas habilidades e atitudes, próprias da atividade científica, que perpassam a curiosidade, o desejo de experimentar, o hábito de questionar informações, a habilidade de confrontar resultados e concepções prévias, o que favorece a ocorrência de mudanças conceituais, metodológicas e atitudinais — inclusas, aqui,

as construções de ordens ética, social e política, a serem favorecidas durante todo o processo de investigação.

3.1.2 Experimentação investigativa no Ensino Superior: Course-Based Undergraduate Research Experience (CURE) e o Aalborg Problem Based Learning Model (AM)

Embora haja, praticamente, um consenso quanto à importância da experimentação e suas potencialidades para o ensino de ciências, ainda são poucos os trabalhos a respeito, em especial no que diz respeito ao desenvolvimento de atividades experimentais no contexto do Ensino Superior (LÔBO, 2012). Ainda menor é o número de trabalhos no tocante à experimentação investigativa no Ensino Superior, de modo que seu emprego, nesse contexto, pode causar estranhamento, especialmente dado que algumas características do ensino de ciências são bastante distintas nestes níveis de ensino.

Para além do objetivo comum de desenvolvimento de habilidades cognitivas e formação de conceitos científicos, as atividades experimentais desenvolvidas no Ensino Superior possuem funções e objetivos efetivamente distintos daqueles do Ensino Médio (OLIVEIRA, 2010). Isto porque é previsto, na Lei de Diretrizes e Bases da Educação de 1996, como finalidades da Educação Superior, o desenvolvimento do espírito científico e o incentivo à produção de pesquisas científicas (BRASIL, 1996), de modo que, mais do que transmitir conhecimento, a Universidade tem a responsabilidade de produzi-lo. Dessa forma, a pesquisa científica é pilar essencial da constituição da Universidade (GOERGEN, 2014) e, nesse contexto, a experimentação investigativa, quando empregada no Ensino de Ciências, pode se revelar uma ferramenta com potencial para o desenvolvimento do interesse dos estudantes por pesquisa científica.

No entanto, ainda que seja uma área de estudo em desenvolvimento, já existem alguns modelos bem consolidados de experimentação investigativa no Ensino Superior, dos quais destacamos o *Course-Based Undergraduate Research Experience (CURE)*¹ e o *Aalborg Problem Based Learning Model (AM)*².

A proposta CURE surgiu em 2012, nos Estados Unidos da América, a partir da compreensão de que os experimentos realizados em disciplinas de laboratório, nos cursos de graduação cujos currículos são tradicionais, não efetivamente contribuem para o

¹ Disponível em: <https://rescorp.org/gdresources/publications/Expanding-the-CURE-Model.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2018.

² Disponível em: <https://www.en.aau.dk/digitalAssets/66/66555_pbl_aalborg_modellen-1.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2018.

desenvolvimento de habilidades cognitivas importantes nos estudantes e, assim, não favorecem o desenvolvimento do pensamento crítico, nem, por conseguinte, a formação de pesquisadores (RCSA, 2018). Diante disso, se propôs converter as disciplinas de laboratório, através de reforma curricular, em experiências reais de pesquisa científica, em que os estudantes pudessem vivenciar, na própria sala de aula, através da investigação de um problema de relevância científica, experiências genuínas de pesquisa (RCSA, 2018).

A CURE pode ser adotada com objetivos distintos, que podem variar desde despertar o interesse de estudantes por pesquisa científica ao ensino de um conteúdo científico em específico (RCSA, 2018). Por essa razão, a pergunta ou problema inicial é determinante para a escolha da metodologia adequada. Contudo, em ambos os casos, o problema escolhido deve ser cientificamente relevante e, preferencialmente, em aberto — isto é, a solução para o problema não deve ser, à altura da experiência CURE, conhecida pela ciência (RCSA, 2018). Este ponto é defendido a fim de que o problema selecionado tenha relevância científica, contudo, demandar um problema em aberto não significa que se espere uma revolução científica advinda dos resultados obtidos; mas que a possibilidade de desenvolver algo novo é, potencialmente, motivadora para os estudantes. Neste modelo, a experiência de investigação pode durar de alguns meses a vários anos, a depender do problema e do público da pesquisa (RCSA, 2018).

Defende-se que a determinação do problema e objetivos de pesquisa pelo proponente contribui para que a pesquisa, em termos de aprendizagem dos participantes, flua mais facilmente, dado que permite ao proponente um melhor planejamento das situações de aprendizagem a serem propostas, de acordo com os objetivos pedagógicos (RCSA, 2018). Ainda, para que seja uma pesquisa CURE, é necessário que a experiência perpasse cinco aspectos fundantes: o uso de práticas específicas, a ocorrência de descobertas científicas, a relevância científica do estudo e a efetiva colaboração e interação entre os pares (RCSA, 2018).

Essas experiências envolvem todas as atividades relacionadas à prática científica, que vão desde a pesquisa na literatura, análise do problema e desenvolvimento de hipóteses às ações práticas e manipulativas. Quanto maior o número de atividades científicas envolvidas na experiência, mais legítima a mesma é (RCSA, 2018). Nesse contexto, cabe atentar que, embora as pesquisas CURE tenham sido, inicialmente, propostas como solução para problemas em disciplinas de laboratório, em que a experimentação está restrita à prática de bancada, seus elementos podem, facilmente, ser aplicados a outros ambientes de experimentação, tais como o computacional.

No que tange ao AM, desde a criação, em 1974, da Universidade de Aalborg, seu corpo docente preocupou-se em construir um modelo de ensino alternativo, em que os estudantes tivessem um papel ativo na construção de conhecimento e dos padrões acadêmicos mais elevados (AALBORG UNIVERSITY, 2010). Para isso, o papel do professor foi redefinido, passando de expositor de conhecimentos a facilitador no processo colaborativo de desenvolvimento. Isto porque a Universidade de Aalborg parte da concepção filosófica de que, desse processo educacional compartilhado, surge um efeito de sinergia: a aprendizagem entre pares (AALBORG UNIVERSITY, 2010). Dessa concepções filosóficas e sociológicas, surgiu o *Aalborg PBL Model*, oficializado por um documento que atuou como plano diretor da instituição.

Do ponto de vista prático, o modelo começa com a formulação de um problema, que pode ser teórico, prático, social, técnico, simbólico-cultural e/ou científico, e que pode surgir do questionamento dos estudantes em disciplinas ou em ambientes acadêmicos diversos (AALBORG UNIVERSITY, 2010). O problema é o ponto de partida para a aprendizagem, isto é, é o ponto a partir do qual os alunos serão orientados e é o ponto que situa a aprendizagem num determinado contexto (AALBORG UNIVERSITY, 2010).

Os esforços para a resolução do problema constituem um projeto, a ser elaborado, desenvolvido e concluído pelos estudantes que, trabalhando em grupos e sob a supervisão de um ou mais membros do corpo docente, definem e analisam o problema numa perspectiva interdisciplinar, planejam, gerenciam e concluem o projeto (AALBORG UNIVERSITY, 2010). A cooperação obrigatória entre os estudantes no desenvolvimento do projeto é uma característica crucial desse modelo. Ainda, ao longo do projeto, os estudantes participam de cursos que fornecem fundamentos tanto sobre o próprio desenvolvimento do projeto, quanto sobre conceitos, teorias ou habilidades fundamentais para o mesmo (AALBORG UNIVERSITY, 2010).

Embora, atualmente, o PBL esteja bem consolidado e existam diversos trabalhos a respeito, o AM se diferencia pelo seu desenvolvimento no Ensino Superior e, em especial, pela complexidade com que essa integração se deu em toda a estrutura da Universidade de Aalborg.

Dos exemplos CURE e AM, pode-se inferir que, mesmo que a experimentação investigativa não seja, ainda, amplamente empregada na Educação Superior, existem modelos muito bem sucedidos de sua implantação. Neste trabalho, propomos uma intervenção por experimentação investigativa de curta duração (cerca de 2 meses), dada a disponibilidade de tempo para a realização do mesmo e, por essa razão, trata-se de uma experimentação num

modelo próprio, à parte os supracitados. Contudo, os princípios básicos norteadores desse tipo de experiência são preservados, o que evidencia a possibilidade de expansão e adaptação desta abordagem para outros contextos.

3.1.3 Experimentação computacional no Ensino de Química

O aprendizado dos conhecimentos químicos demanda a associação entre três dimensões fundamentais: a macroscópica, que corresponde à observação de fenômenos; a representacional, que diz respeito à representação destes em linguagem científica; e a submicroscópica, que corresponde à explicação dos fenômenos químicos em escala atômica e molecular (JOHNSTONE, 1993). Assim, para se aprender um conhecimento químico é necessário estudá-lo transitando, de modo dialógico, entre essas dimensões.

Uma vez que a escala submíscroscópica é inacessível à percepção direta, isto é, não pode ser vista ou tocada diretamente, faz-se necessário o emprego de modelos e representações simbólicas para acessar os objetos de estudos, de modo que a Química é uma área de estudo essencial e inherentemente representacional ou simbólica (KOZMA; RUSSELL, 1997). Dado que o processo de conceitualização depende, muitas vezes, da visualização (JOHNSTONE, 2004), a representação do nível submíscroscópico desempenha um importante papel no ensino de Química, sendo a construção e manipulação de modelos atômicos e moleculares uma necessidade para uma efetiva aprendizagem (HARRISON; TREAGUST, 1998).

Contudo, os conteúdos de domínio submíscroscópico são, historicamente, de difícil compreensão (JOHNSTONE, 2000; RAMOS, 2015), como, por exemplo, os que dizem respeito às propriedades estruturais (distâncias e ângulos de ligação, ângulos de torção, geometria molecular). Isto porque esses aspectos são dificilmente acessados por modelos físicos ou de visualização (RAMOS, 2015), de modo que a maior parte das estratégias e ferramentas de ensino disponíveis apresentam grandes limitações para a descrição e investigação de sistemas químicos reais nessa dimensão de conhecimento.

Neste contexto, a Experimentação Computacional, em especial, a Modelagem Computacional ou Modelagem Molecular, pode se revelar uma estratégia importante no ensino de química, visto que, através de recursos computacionais, possibilita a descrição da natureza submíscroscópica da matéria, possibilitando a criação, visualização, manipulação e interpretação dos sistemas químicos a nível atômico e molecular, além de permitir uma atuação ativa e de caráter investigativo por parte do estudante frente ao sistema modelado.

Assim, a experimentação computacional, ao permitir ao estudante modelar o comportamento de um determinado sistema químico em escala molecular, favorece a competência representacional (KABERMAN; DORI, 2007), que consiste em um conjunto de habilidades que possibilitam o uso, de forma reflexiva, de uma diversidade de representações semióticas para atuar sobre fenômenos químicos, tanto no que tange às próprias entidades físicas quanto aos processos que as envolvem (KOZMA; RUSSEL, 1997, 2005).

Essa possibilidade de atuação ativa, por parte do estudante, no processo de modelagem, faz com que a Modelagem Molecular favoreça o desenvolvimento de habilidades de ordem superior (KABERMAN; DORI, 2007), isto é, atividades cognitivas mais complexas do que simplesmente conhecer, compreender ou aplicar. A taxonomia de Bloom classifica, por exemplo, memorização e resgate de informações como habilidades de ordem inferior, ao passo em que análise, síntese e avaliação são habilidades de ordem superior (BLOOM, 1956). No mesmo sentido, outras habilidades também são indicadas como de ordem superior, tais como questionamento, resolução de problemas e pensamento crítico (ZOLLER, 1993), bem como elaboração de argumentos e questões de pesquisa, comparação, enfrentamento de contradições, identificação de suposições ocultas e demais habilidades de investigação científica (ZOHAR; DORI, 2003).

3.2 APRENDIZAGEM À LUZ DA TEORIA SÓCIO-HISTÓRICA CULTURAL DE VYGOTSKY

Segundo Wertsch (1985), a multiplicidade de raízes intelectuais de Vygotsky pode contribuir para a concepção de que não é possível identificar adequadamente temas unificadores em seu trabalho. Contudo, de acordo com o autor, três temas formam o núcleo teórico da teoria vygotskiana: a confiança em um método genético ou desenvolvimentista; a afirmação de que processos mentais superiores têm origem em processos sociais; e a compreensão de que os processos mentais só podem ser compreendidos se forem compreendidas as ferramentas e signos que os mediam (WERTSCH, 1985). Ainda, os três temas são interdefinidos, de modo que só é possível comprehendê-los, em sua complexidade, interrelacionando-os; mas, é aceitável que, em uma abordagem inicial, sejam tratados de forma consideravelmente isolada, a fim de clarear a compreensão dos mesmos (WERTSCH, 1985).

No que tange ao primeiro tema, a alegação fundamental do método é que os processos mentais humanos só podem ser efetivamente compreendidos considerando-se como e onde ocorrem no crescimento (WERTSCH, 1985). De modo que abordagens que busquem

analisar fenômenos psicológicos sem considerar seu lugar no desenvolvimento humano, de acordo com Vygotsky, só podem fornecer descrição, não explicação. Isto porque, para o autor, um aspecto essencial da definição de um fenômeno psicológico é a sua posição na transição genética, dado que revela transformações sofridas e fatores que participaram de seu desenvolvimento (WERTSCH, 1985). Assim, se uma abordagem ignora a análise genética, ela não pode fornecer compreensão do funcionamento interno e dinâmica causal de fenômenos psicológicos. Ainda, Vygotsky defendeu que a explicação de tais fenômenos deve ser baseada em uma análise de diversos tipos de desenvolvimento: os domínios genéticos — ontogenético, filogenético, microgenético etc (WERTSCH, 1985). Neste trabalho, estamos empregando uma análise microgenética, dado que a aplicação da intervenção se deu em menos de 2 meses.

Ainda que os três temas sejam centrais na obra de Vygotsky e profundamente interdependentes, Wertsch (1985) defende que o terceiro tema, a mediação de ferramentas e signos, tem primazia aos primeiros, uma vez que as afirmações sobre mediação podem ser entendidas em seus próprios termos, ao passo em que, para uma efetiva compreensão de aspectos relevantes dos outros temas, é necessário mobilizar a noção de mediação. Ainda de acordo com o autor, a necessidade de usar a análise genética no estudo da mente, bem como a compreensão da mente como originária da vida social já eram argumentadas por outros autores, à época da escrita de Vygotsky, de modo que a maior contribuição deste surge da introdução da noção de mediação de signos e ferramentas (WERTSCH, 1985).

Assim, para Vygotsky, o desenvolvimento humano é definido em termos do surgimento ou da transformação de formas de mediação, e sua compreensão da relação entre a interação social e o desenvolvimento de processos mentais superiores necessariamente envolve mecanismos mediacionais (WERTSCH, 1985). De fato, a noção de mediação tornou-se cada vez mais importante e bem definida na teoria vygotskiana, tendo o mesmo chegado a dizer que “o fato central sobre nossa psicologia é o fato da mediação” (VYGOTSKY, 1982, p. 166 apud WERTSCH, 1985, p. 15).

Dessa forma, ao introduzir a noção de mediação por signos, Vygotsky (2007) reformulou e estendeu os pensamentos contemporâneos supracitados, associando as duas naturezas humanas: a biológica, que caracteriza o desenvolvimento de funções mentais elementares (ou naturais), e a social/cultural, que favorece a emergência de funções mentais superiores (ou culturais). Isto porque, para o autor, o cérebro é um sistema aberto, com grande plasticidade, cujo funcionamento é moldado quando o ser humano se relaciona com o mundo a partir da mediação de signos culturalmente desenvolvidos (SILVA, 2018), o que permite o próprio desenvolvimento humano.

Assim, evidencia-se o papel central da linguagem (enquanto sistema de signos) para a teoria vygotskyana, dado que é a mesma que media a relação entre o indivíduo e o mundo. Para o autor, a linguagem e o pensamento estão intimamente relacionados, mas não por um vínculo primário, e sim por um vínculo que surge, se modifica e amplia ao longo do desenvolvimento humano (VYGOTSKY, 1991). Nesse sentido, Vygotsky (2007) defende que a linguagem possui duas funções centrais: a de intercâmbio social e a de pensamento generalizante. E, uma vez que a linguagem é uma produção cultural humana, isto é, dependente do contexto histórico e social, o significado da palavra, enquanto unidade de generalização e interação social, não é constante, mas modifica-se durante o desenvolvimento humano (CRUZ, 2005):

O significado da palavra é inconstante. Ele modifica-se durante o desenvolvimento da criança e com os diferentes modos de funcionamento do pensamento. Ele não é uma forma estática, mas dinâmica (VYGOTSKY, 1991, p. 249).

Isso implica dizer não somente que ocorre mudança de conteúdo da palavra, mas também transformação do modo como a realidade é refletida e generalizada através dela. Historicamente, as codificações linguísticas, elaboradas para articular a realidade — isto é, nomeá-la, organizá-la em categorias, significá-la — foram difundidas socialmente e “passaram a fazer parte do conjunto de funções psicológicas do homem, constituindo meios objetivos para a abstração e generalização” (FONTANA, 1996, p. 13), bases para a formação de conceitos. De fato, para Vygotsky, os processos que levam à elaboração conceitual são sempre mediados pela palavra; neles, a palavra é, primeiro, mediadora do processo e, depois, símbolo do conceito (CRUZ, 2005).

Segundo a ótica vygotskyana, existem dois tipos de conceitos, distinguíveis pelas atribuições aos objetos de um grupo social: os conceitos espontâneos e os conceitos científicos (VYGOTSKY, 1991). Os conceitos espontâneos, que emergem da experiência com o concreto, são assim chamados por serem elaborados sem a influência intencional de processos de controle; por outro lado, os conceitos científicos são desenvolvidos a partir de orientações planejadas, e se alinham ao que é aceito cientificamente, em um dado momento histórico. Estes últimos, de acordo com Nébias (1999 apud SILVA, 2018), possuem quatro características que os distinguem dos primeiros: generalidade, organização, consciência e controle voluntário.

Os conceitos espontâneos podem levar, a partir da interação social, à formação dos conceitos científicos, configurando-se base concreta para a formação do pensamento

generalizante (VYGOTSKY, 1991). Contudo, essa passagem não se dá por mera substituição ou abandono do conceito inicial:

Durante o processo de educação escolar a criança parte de suas próprias generalizações e significados; na verdade ela não sai de seus conceitos, mas, sim, entra num novo caminho acompanhada deles, entra no caminho da análise intelectual, da comparação, da unificação e do estabelecimento de relações lógicas. A criança raciocina, seguindo as explicações recebidas, e então reproduz operações lógicas, novas para ela, de transição de uma generalização para outras generalizações. Os conceitos iniciais que foram construídos na criança ao longo de sua vida no contexto de seu ambiente social (Vigotski chamou esses conceitos de “diários” ou “espontâneos”, espontâneos na medida em que são formados independentemente de qualquer processo especialmente voltado para desenvolver seu controle) são agora deslocados para um novo processo, para nova relação especialmente cognitiva com o mundo, e assim nesse processo os conceitos da criança são transformados e sua estrutura muda. Durante o desenvolvimento da consciência na criança o entendimento das bases de um sistema científico de conceitos assume agora a direção do processo (LEONTIEV; LURIA, 1968, p. 338 apud VYGOTSKY, 2007, p. 163).

Esse processo de transformação se dá quando “o sujeito internaliza o significado de palavras, construídos e compartilhados culturalmente, em um processo formal de instrução, sendo capaz de abstrair determinadas características dos conceitos científicos” (SILVA, 2018, p. 65). Assim, tendo em vista que, para o autor russo, a generalização acontece pela via da interação social, as transformações de significado da palavra devem se dar no contexto das dinâmicas de interlocução (CRUZ, 2005).

Os papéis da linguagem e interação têm, portanto, destaque, para Vygotsky, no processo de aprendizagem, quer aconteça entre criança e adulto ou entre coetâneos, isto é, indivíduos de mesma faixa etária (SILVA, 2018). É nesse contexto que o autor introduz a proposta de Zona de Desenvolvimento Proximal (ZDP), que consiste na distância entre o desenvolvimento real (aquilo que o indivíduo é capaz de desenvolver de forma independente, isto é, sem a ajuda do outro e, portanto, corresponde a certos desenvolvimentos completados) e o nível de desenvolvimento potencial (aquilo que o indivíduo se torna capaz de fazer sob a orientação de alguém mais capaz, no processo de interação social e, portanto, corresponde a funções em processo de mudança) (VYGOTSKY, 1991).

Assim, a ZDP está intimamente relacionada com a visão de que a aprendizagem se dá através da interação sociocultural mediada pela linguagem. Dessa forma, se adequadamente organizada, a aprendizagem escolar poderia ativar e ampliar os processos de desenvolvimento do indivíduo (BEZERRA, 2009). Se compreendida como um processo de intersubjetivação, em que as trocas discursivas realizadas entre os indivíduos, na interação

social, produzem um campo semiótico (BEZERRA; MEIRA, 2006), a ZDP, no contexto da prática docente, pode ser intencionalmente gerada e mediada, isto é, o professor deve interferir na ZDP dos estudantes, de modo a torná-los capazes de, sob sua orientação, realizarem funções que não eram capazes sozinhos.

[...] aquilo que é a zona de desenvolvimento proximal hoje, será o nível de desenvolvimento real amanhã – ou seja, aquilo que uma criança pode fazer com assistência hoje, ela será capaz de fazer sozinha amanhã (VYGOTSKY, 2007, p. 58).

No mesmo sentido, atividades pedagógicas que envolvam a participação ativa dos estudantes e proporcionem interação entre os mesmos, como é o caso de atividades experimentais (em especial, as investigativas e coletivas) podem contribuir para que, ao discutirem entre si, um estudante interfira na ZDP de outro, de modo que a mediação entre os próprios estudantes possibilite a produção de conhecimento (SILVA, 2018). Ainda, uma vez que, para Vygotsky, é através dos instrumentos semióticos que o indivíduo age sobre a natureza, no contexto de atividades experimentais, operações como a manipulação de equipamentos e materiais, não se limitam ao operacionalismo, isto é, não são esvaziadas de sentido, dado que, enquanto instrumentos de mediação, esses objetos (e, assim, suas operações) são carregados de significados e conceitos (SILVA, 2018). Dessa forma, na perspectiva sócio-histórica cultural de Vygotsky, o foco do processo de ensino e aprendizagem passa dos indivíduos (professor e/ou estudantes) para a dinâmica de interação social estabelecida nesse processo, marcada pela mediação de signos e instrumentos.

3.2.1 A elaboração de conceitos numa perspectiva sócio-histórica cultural

A teoria de Vygotsky não revela processos que expliquem a internalização da atividade externa, em atividade interna. Esse processo foi estudado, contudo, por um de seus colaboradores, Piotr Yakovlevich Galperin (1902-1988), que descreveu o mecanismo de internalização das ações (NUÑEZ, 2009). A grosso modo, segundo Galperin, para que um indivíduo internalize um conceito, não é suficiente assimilá-lo por sua definição, isto é, não basta tornar-se capaz de defini-lo e/ou externalizá-lo textualmente, mas é necessária a habilidade de generalizá-lo e aplicá-lo, de mobilizá-lo em diferentes situações, de trazê-lo para o concreto:

A assimilação de conceitos abstratos não é o ponto final da aquisição do conhecimento. Sua aplicação na solução de tarefas específicas assume

extraordinária importância para passar do plano abstrato ao concreto, e vice-versa, de forma que os conceitos sejam móveis e ativos e possam contribuir para o desenvolvimento das funções psicológicas superiores e a personalidade integral dos sujeitos (NUÑEZ, 2009).

Além de não ter proposto um mecanismo de internalização, Vygotsky, embora tenha escrito sobre conceitos espontâneos e científicos, não se dedicou, propriamente, ao estudo da transição entre esses conceitos, isto é, aos possíveis movimentos de resistência e/ou superação dos conceitos espontâneos pelos indivíduos. Contudo, se consideramos que os conceitos espontâneos assim o são porque se originam da experiência direta do indivíduo com a realidade, sem orientação intencional em sua elaboração, podemos considerá-los concepções alternativas, isto é, concepções que não se alinham às concepções científicas estabelecidas.

Nesse sentido, diversos trabalhos defendem que os estudantes não chegam à sala de aula esvaziados de conhecimentos, mas que carregam consigo tais concepções, que não se tratam, inclusive, de simples informações adquiridas pelos indivíduos, mas carregam valores culturais e sociais (POZO; CRESPO, 1998 apud SILVA; AMARAL, 2016). Tratam-se de “modelos explicativos bem estruturados, podendo unificar mais do que um tipo de fenômeno e resultando de um esforço consciente de teorização” (SILVA; AMARAL, 2016, p. 72).

Por essa razão, as concepções alternativas são resistentes à mudança, não sendo facilmente abandonadas em troca de novas concepções (MORTIMER, 1996; POZO; CRESPO, 1998 apud SILVA; AMARAL, 2016), de modo que, mesmo após estudar e aplicar um conceito científico, os estudantes dificilmente o assumem em lugar da concepção alternativa inicial (SILVA; AMARAL, 2016). Ainda, mesmo a evidenciação de contradições e/ou limitações na concepção alternativa inicial, em geral, não basta para a superação desta, pois uma perturbação em potencial na estrutura original de uma concepção não necessariamente será reconhecida pelo indivíduo como tal ou, ainda, este poderia elaborar “hipóteses ad-hoc para adaptar a velha ideia à perturbação” (MORTIMER, 1996, p. 25).

Além de serem muito resistentes, podendo perdurar mesmo após anos de instrução formal, as concepções alternativas apresentam um caráter mais implícito do que explícito, isto é, o indivíduo que as carrega, comumente, não é capaz de enunciá-las, ainda que as empregue como base de suas elaborações teóricas (POZO; CRESPO, 1998 apud SILVA; AMARAL, 2016). Ainda que não estejam alinhadas às concepções científicas dominantes, uma vez que são fundamentadas em experiências concretas do indivíduo, são relativamente coerentes; podem ser generalizadas, ou seja, compartilhadas por indivíduos distintos; e, em geral, mantêm similaridades com concepções que já foram historicamente superadas (POZO; CRESPO, 1998 apud SILVA; AMARAL, 2016).

Além de poderem ser elaboradas a partir da experiência com o cotidiano, as concepções alternativas também podem surgir de visões incompletas ou distorcidas elaboradas no próprio contexto do processo de instrução, ou, ainda, corresponderem a conceitos equivocados propagados por professores e livros didáticos (YIP, 1998 apud COUTINHO, 2005).

Uma vez que o indivíduo que aprende não é esvaziado de conhecimentos, mas carrega consigo suas próprias concepções, a aprendizagem de um novo conceito não se dá, necessariamente, a partir do zero, nem mesmo pela substituição do conceito anterior, mas a partir do estabelecimento de relações entre o novo conceito e os conhecimentos que o indivíduo já significava (MORTIMER, 1996; POZO; CRESPO, 1998 apud SILVA; AMARAL, 2016). Nessa perspectiva, o insucesso na aprendizagem pode se dar pela falta de articulação entre as concepções alternativas iniciais e os novos conhecimentos. Assim, embora divergentes dos conceitos científicos e resistentes à mudança, as concepções alternativas não devem ser vistas como um obstáculo à aprendizagem, mas como um instrumento a ser explorado nesse processo.

3.3 ESTADO DA ARTE: ENSINO DE FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL

A fim de conhecer o estado atual das pesquisas realizadas sobre ensino de fluxionalidade estrutural, foi realizado um levantamento bibliográfico dos trabalhos publicados em periódicos com avaliação por pares nos últimos 20 anos (1997-2017), nas plataformas *online* Portal de Periódicos CAPES/MEC, ScienceDirect e ERIC. Foram utilizadas na busca as palavras-chave fluxionalidade estrutural, *structural fluxionality*, *fluxional* e *intramolecular exchange process*.

Todo o levantamento foi realizado a partir da leitura dos títulos, palavras-chave e resumos dos trabalhos. Contudo, Ferreira (2002) defende que analisar trabalhos exclusivamente por estes campos não possibilita compreensão dos textos em sua totalidade, haja vista a complexidade e heterogeneidade dos mesmos. Essa tarefa é especialmente dificultada pelo fato de que cada periódico utiliza diferentes normas de formatação de resumos, o que faz com que estes possam apresentar mais ou menos dados sobre o conteúdo efetivo do texto total. Sendo assim, quando o resumo se revelou insuficiente para a análise da pertinência do trabalho ao objetivo de busca — isto é, se os trabalhos versavam sobre o ensino de fluxionalidade estrutural e não exclusivamente a divulgação de resultados de pesquisas específicas de fluxionalidade estrutural —, foi realizada a leitura integral do texto.

A primeira plataforma utilizada para busca de trabalhos acadêmicos foi o Portal de Periódicos CAPES/MEC, acessada pelo Acesso CAFé (Federated Academic Community). Inicialmente, buscamos pela palavra-chave “fluxionalidade estrutural”, com e sem aspas, para a qual não houve nenhuma correspondência. Assim, decidimos realizar as buscas em língua inglesa, passando a utilizar a palavra-chave “structural fluxionality”, com as aspas, para a qual obtivemos 60 correspondências. Buscamos, também, por “fluxional”, para a qual obtivemos 1474 correspondências. Por fim, também buscamos por “intramolecular exchange processes”, e obtivemos 36 resultados. Foram lidos os títulos, resumos e palavras-chave de todas as publicações obtidas para as diferentes palavras-chave a fim de verificar se, de fato, se adequavam à busca. Entretanto, verificamos que nenhum dos trabalhos disponíveis se adequava à busca, por se tratarem de pesquisas específicas de química e não ensino de química.

Da mesma forma, também foram realizadas pesquisas em outra plataforma, a ScienceDirect, para a qual, novamente, utilizamos o Acesso CAFé. Nesta plataforma, para a palavra-chave “fluxionalidade estrutural” novamente não houve correspondência, ao passo em que para a palavra-chave “structural fluxionality” foram obtidos 32 resultados. Para a palavra-chave “intramolecular exchange processes” foram obtidos 67 resultados. Para a palavra-chave “fluxional” foram obtidos 3481 resultados. Contudo, como o termo *fluxional* é amplamente empregado, tanto no inglês quanto no português, em diferentes contextos e sentidos, compreendeu-se que nem todos os trabalhos traziam a palavra no sentido desejado. Assim, como as plataformas listam os periódicos dos resultados correspondentes, analisamos a lista de periódicos e verificamos que todos eram específicos de química, isto é, nenhum dos periódicos abrangia as áreas de ensino ou educação. Assim, concluímos que os resultados obtidos não se adequavam aos critérios de busca. A partir da leitura dos títulos, foram analisadas palavras-chave e resumos de todos os demais trabalhos e, novamente, não foram encontrados trabalhos que estabelecessem relação entre fluxionalidade estrutural e ensino.

Assim, uma terceira plataforma foi utilizada para realização da busca, a plataforma ERIC, de acesso livre para tal fim. Para as palavras-chave “fluxionalidade estrutural” e “structural fluxionality” não houve nenhuma correspondência. Buscando pelo termo “fluxional”, contudo, obtivemos 4 resultados de busca. Os títulos, resumos e palavras-chave dos 4 trabalhos foram analisados, e verificamos que 2 desses trabalhos associaram fluxionalidade estrutural e ensino. Os outros 2 trabalhos utilizaram o termo fluxional como sinônimo de instável, nos contextos de memória e práticas sociais, de modo que sequer eram trabalhos de química. Identificamos as 2 publicações pertinentes à busca como E1 e E2 na Tabela 1, em que E indica que foram encontradas na plataforma ERIC. Ao buscarmos por

“intramolecular exchange process” obtivemos 1 resultado. Ao ler o texto na íntegra, verificamos que este trabalho também é pertinente ao escopo de busca, e esta publicação está identificada como E3 na Tabela 1.

Tabela 1 — Título, autoria e descritores da plataforma ERIC para as publicações E1, E2, E3 e E4 encontradas nesta plataforma.

	Titulo da publicação	Autoria Periódico Ano	Descritores
1	Straightforward Preparation Method for Complexes Bearing a Bidentate N-Heterocyclic Carbene to Introduce Undergraduate Students to Research Methodology	FERNÁNDEZ, A.; LÓPEZ-TORRES, M.; FERNÁNDEZ, J. J.; VÁZQUEZ-GARCÍA, D.; MARCOS, I. Journal of Chemical Education 2017	Science Instruction, Science Laboratories, Laboratory Experiments, Science Experiments
2	Used Jmol to Help Students Better Understand Fluxional Processes	COLEMAN, W. F.; FEDOSKY, E. W. Journal of Chemical Education 2006	Internet, Animation, Illustrations, Visualization
3	Dynamic NMR of Intramolecular Exchange Processes in EDTA Complexes of Sc ³⁺ , Y ³⁺ , and La ³⁺	BA, Y.; HAN, S.; NI, L.; SU, T.; GARCIA, A. Journal of Chemical Education 2006	Chemistry, Laboratory Experiments, Undergraduate Study, Hands on Science

Fonte: os autores (2018).

As 3 publicações encontradas foram lidas na íntegra a fim de compreender seus objetivos, identificar as metodologias adotadas e conhecer suas contribuições para o ensino de fluxionalidade. A seguir, estes aspectos estão brevemente descritos por publicação.

Na publicação E1, Fernández et al. (2017) relatam um experimento realizado com estudantes de química inorgânica avançada, em que os estudantes sintetizaram dois complexos metálicos com ligantes potencialmente bidentados. Após a síntese, os estudantes fizeram a atribuição dos espectros de RMN de ¹H e de ¹³C, a fim de verificar o comportamento fluxional dos complexos, e utilizaram um espectrômetro de massa para discriminar a estrutura do complexo como mono ou binuclear. Foram entregues aos estudantes representações tridimensionais das estruturas dos complexos a fim de contribuir para a compreensão do comportamento dinâmico estudado.

Na publicação E2, Coleman e Fedosky (2006) propõem o uso de animações interativas incorporadas em uma página da Web e desenvolvidas por eles para o ensino de processos fluxionais como, por exemplo, a pseudorotação de Berry (um mecanismo clássico para a troca de ligantes axiais e equatoriais em moléculas bipiramidais trigonais). A ferramenta de ensino proposta conta com textos explicativos e seis conjuntos de ilustrações interativas. Essas ilustrações interativas são conjuntos de três imagens, paralelas em uma página, que ilustram os estados inicial, de transição e final dos mecanismos, e permitem que os estudantes as modifiquem, a partir de botões integrados à página ou livremente. De acordo com os autores, o ensino de mecanismos de fluxionalidade é dificultado por seu caráter dinâmico e

tridimensional, de modo que a possibilidade de visualizar, manipular e modificar o mecanismo, acompanhando o rearranjo estrutural, pode contribuir para a aprendizagem.

Na publicação E3, Ba et al. (2006) relatam um experimento realizado em um laboratório de físico-química avançada, utilizando RMN para estudar os processos de troca intramolecular dos complexos metálicos de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético). Os autores apontam que, embora as estruturas e aplicações desses complexos sejam ensinadas nos cursos de graduação em química, seus processos de troca intramolecular ainda são pouco estudados, de modo que este experimento foi proposto como complemento ao ensino. O experimento relatado foi realizado por 16 estudantes, em duplas, e demandou três semanas para ser realizado, uma vez que o problema escolhido perpassa pela química analítica e a físico-química, englobando análise instrumental, espectroscopia de RMN e habilidades computacionais. Combinadas à literatura, a teoria de RMN e as trocas intramoleculares desses complexos foram introduzidas aos estudantes, e discutiu-se a viabilidade de se utilizar RMN para estudar os complexos em questão. Após a discussão, os estudantes realizaram os experimentos, fizeram análises teóricas e cálculos e, por fim, redigiram um relatório ao estilo de artigo de pesquisa. A discussão realizada nos resultados dessa publicação, contudo, diz respeito aos resultados experimentais (como a conclusão de que a variação da temperatura afeta a velocidade de troca intramolecular) e não às contribuições do experimento proposto para o ensino de fluxionalidade estrutural, de modo que não há uma discussão propriamente pedagógica, bem como não foi adotado referencial teórico específico de ensino de química.

Pode-se inferir desses trabalhos que, embora se tratem de propostas de ensino de fluxionalidade estrutural, possuem um caráter mais explicativo do que reflexivo. Isto é, busca-se, com as ferramentas adotadas por cada trabalho (experimentação, ilustrações interativas etc.), explicar o fenômeno observado, apresentar o que se sabe, sem necessariamente se fomentar a reflexão sobre os fenômenos estudados. É neste ponto que a proposta deste trabalho se diferencia das propostas dos trabalhos encontrados nas plataformas.

3.4 LANTANÍDEOS: HISTÓRIA, CARACTERÍSTICAS E ESTRUTURA DE COMPOSTOS

Os lantanídeos foram descobertos em 1794, quando Johann Gadolin obteve uma “terra” de um mineral negro, ao qual chamou ítria. Mais tarde, M. H. Klaproth, J. J. Berzelius e W. Hisinger obtiveram outra “terra”, a ceria, da cerite. Mas foi somente entre 1839 e 1843 que o sueco C. G. Mosander conseguiu separar as “terrás” em seus óxidos componentes, de

modo que a cória foi decomposta nos óxidos de cério e lantânia e em didímia (mistura de óxidos de Pr a Gd), e a ítria separada nas substâncias érbia, térbia e ítria (COTTON, 2006).

Mesmo anos depois, quando em 1869 a primeira Tabela Periódica de Mendeleiev foi publicada, esta ainda trazia como lantanídeos os elementos lantânia, cério, didímio, érbia e ítria (COTTON, 2006). Diferentes fatores dificultaram, na época, a identificação e posicionamento adequados dos lantanídeos na tabela. A mistura didímio, por exemplo, foi erroneamente considerada um elemento químico devido a mal entendidos provenientes de meios recém descobertos de análise espectroscópica, devido aos quais cerca de 70 “novos elementos” foram reivindicados por diferentes cientistas durante o século (COTTON, 2006). A razão para que a identificação destes elementos fosse tão difícil deve-se, em especial, à acentuada semelhança entre os lantanídeos, principalmente entre aqueles vizinhos na tabela, uma vez que estes adotam preferencialmente o mesmo estado de oxidação, o +3 (MARTINS; ISOLANI, 2005). Além disso, ainda não havia informações confiáveis sobre as massas atômicas dos elementos descobertos, o que dificultava o posicionamento destes na tabela. Somente quando Henry Moseley (1887-1915) analisou os espectros de raios-X dos elementos e deu significado ao conceito de número atômico, foi possível separar e organizar os lantanídeos conhecidos, obtendo-se 15 elementos (COTTON, 2006).

Atualmente, são denominados lantanídeos (Ln) os elementos do grupo 3 e sexto período da tabela periódica, localizados entre o bário (₅₆Ba) e o háfnio (₇₂Hf); são eles: lantânia (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmlio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) (MARTINS; ISOLANI, 2005). Estes elementos apresentam uma série de características químicas que os distinguem dos metais do bloco d e bloco s (COTTON, 2006).

No que diz respeito às configurações eletrônicas dos lantanídeos, estes apresentam um preenchimento gradual dos orbitais 4f ao longo da série lantanídica, apresentando como configuração eletrônica mais comum [Xe] 4fⁿ 5d⁰ 6s² (MARTINS; ISOLANI, 2005; COTTON, 2006). O La e o Ce são exceções, pois nestes os orbitais 4f não estão suficientemente contraídos para apresentarem energia menor que os 5d e, assim, apresentam configurações eletrônicas [Xe] 6s² 5d¹ e [Xe] 6s² 5d¹ 4f¹, respectivamente. À medida que o número atômico aumenta, os orbitais 4f contraem rapidamente, adentrando o caroço de xenônio e se tornando mais estáveis do que os orbitais 5d (COTTON, 2006). Assim, o Pr tem configuração eletrônica [Xe] 6s² 4f³, e o padrão se mantém para os metais de Nd a Eu, em que todos apresentam configuração eletrônica [Xe] 6s² 4fⁿ (n = 4, 5, 6 ou 7), respectivamente.

Depois do Eu, a estabilidade da subcamada semipreenchida f domina, de modo que o próximo elétron é adicionado ao orbital 5d, e o Gd apresenta configuração eletrônica [Xe] 6s² 5d¹ 4f⁷. No átomo de Tb, contudo, o padrão é retomado: [Xe] 6s² 4f⁹, e os elementos seguintes ao Yb se apresentam como [Xe] 6s² 4fⁿ (n = 10, 11, ..., 14). O último elemento da série lantanídica, o Lu, é também uma exceção, pois apresenta a camada 4f completa, de modo que tem configuração eletrônica [Xe] 6s² 5d¹ 4f¹⁴ (COTTON, 2006). Assim, a formação de íons lantanídeos trivalentes se dá pela remoção de elétrons primeiros dos orbitais 6s e 5d, de modo que todos os íons Ln³⁺ apresentam a mesma configuração eletrônica: [Xe] 4fⁿ (COTTON, 2006), tanto no estado sólido quanto em solução (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Nos compostos com íons lantanídeos trivalentes, os orbitais 4f penetram no caroço (camada fechada do xenônio) apreciavelmente, de modo que praticamente não se sobreponem aos orbitais dos ligantes e, assim, não participam diretamente das ligações, pois estão blindados do ambiente químico externo pelos orbitais 5s e 5p preenchidos (COTTON, 2006). Em função desse efeito de blindagem, as propriedades espectroscópicas e magnéticas são apenas ligeiramente afetadas pelo ambiente químico em torno do íon metálico central (LIMA, 2003; COTTON, 2006; COSTA, 2014), enquanto que as ligações que podem levar à formação de compostos de coordenação são predominantemente iônicas.

Um fenômeno importante acerca da química de lantanídeos é a contração lantanídica. O conceito básico é o de que, à medida que a série lantanídica é percorrida do La ao Lu, isto é, no sentido do aumento do número atômico, ocorre uma diminuição progressiva no raio atômico e nos raios iônicos dos íons Ln³⁺, mais marcadamente no início da série (COTTON, 2006). Isso pode ser justificado devido ao aumento do número atômico estar associado ao preenchimento dos orbitais 4f, que apresentam menor capacidade de blindagem do que elétrons em orbitais s, p ou d, o que faz com que o aumento da carga nuclear efetiva seja maior do que o aumento da repulsão eletrônica (COTTON, 2006). Assim, a carga nuclear efetiva que atua sobre os elétrons mais externos que os elétrons 4f é relativamente alta, de modo que há uma atração mais intensa sobre os elétrons 5s e 5p, causando a diminuição dos raios atômicos e iônicos (COTTON, 2006; SOUZA FILHO e SERRA, 2014). Uma pequena parte desse efeito foi atribuída a efeitos relativísticos (COTTON, 2006).

No que tange aos compostos com íons lantanídeos, estes podem se apresentar no estado sólido e/ou em solução (MARTINS; ISOLANI, 2005). Há quarenta anos, muito pouco se sabia sobre eles, e costumava-se assumir, tomando os metais do bloco d por referência, que eram hexacoordenados (COTTON, 2006). Contudo, os lantanídeos se coordenam a ligantes em uma diversidade de estruturas e números de coordenação (BÜNZLI, 2015) — em geral entre 6 e 12, mas os números 2, 3 e 4 também são conhecidos (COTTON, 2006). Cabe

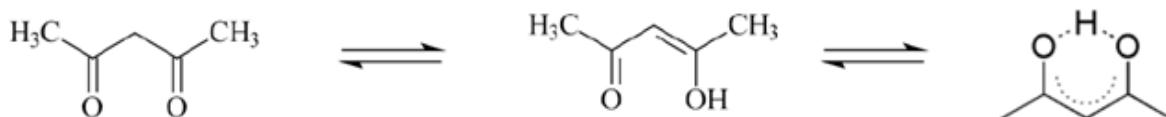
salientar que, neles, as geometrias de coordenação são determinadas pelos fatores estéricos dos ligantes e não pelos efeitos do campo cristalino do íon e, ainda, que são lábeis, isto é, existe uma grande facilidade de haver troca de ligantes (COTTON, 2006).

Os íons lantanídeos trivalentes são ácidos duros e, por esta razão, preferem se coordenar a bases duras, em especial as que contêm oxigênio e flúor como átomos doadores, ao invés de bases moles, contendo fósforo ou enxofre como átomos doadores (COTTON, 2006). Assim, os ligantes mais comuns em compostos de coordenação com íons lantanídeos são moléculas de água, carboxilatos, dicetonatos, sulfóxidos, aminas aromáticas e bidentadas e seus derivados N-óxidos, calixarenos, criptandos, podandos, ligantes macrocíclicos, e formam também compostos organometálicos (VIEIRA, 2015).

Dentre os ligantes mais comuns, destacam-se os ligantes do tipo β -dicetonatos [$R-C(=O)-CH_2-C(=O)-R'$], visto que são os mais populares e investigados, pois possuem potencial para diversas aplicações (URBANIAK et al., 2011), devido a suas propriedades químicas, eletrônicas, magnéticas e estruturais particulares, especialmente relevantes para aplicações tecnológicas, como conversores de luz, catalisadores, como sondas para determinação estrutural, dentre outras (SANTOS, 2017), além de estarem comercialmente disponíveis e a síntese de compostos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonatos ser relativamente fácil (BINNEMANS, 2005).

A principal característica das β -dicetonas é o tautomerismo cetoenólico, isto é, o equilíbrio entre as formas dicetona e cetoenólica (URBANIAK et al., 2011), em que o equilíbrio é fortemente deslocado para a forma cetoenólica, em consequência da formação de uma estrutura de ressonância como um anel de seis membros, em que o hidrogênio do grupo enol é compartilhado com o grupo cetona (Figura 1). No caso de ocorrer coordenação com o íon metálico, esse hidrogênio é perdido para a formação do ânion beta-dicetonato.

Figura 1 — Equilíbrio cetoenólico em acetilacetona, $[H_3C-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3]$.



Fonte: Adaptada de Binnemans (2005).

Ainda, os ligantes β -dicetonatos estão entre as classes de ligantes que otimizam o potencial luminescente de complexos com íons lantanídeos. Isso porque, como íons lantanídeos têm baixa absorvidade molar, a excitação direta desses íons é pouco eficiente, de modo que, usualmente, seu processo de luminescência se dá por meio dos ligantes, que

absorvem radiação e, atuando como antenas, transferem a energia absorvida para o íon Ln^{3+} que, por sua vez, emite radiação (luminescência) (BORBA, 2007; VIEIRA, 2014). Este processo é conhecido como sensibilização — nele, é importante que os ligantes consigam absorver e transferir a energia eficientemente (a fim de maximizar a luminescência desses compostos), o que depende da natureza química do ligante coordenado ao íon metálico central (VIEIRA, 2014). Os ligantes β -dicetonatos preenchem esses requisitos, atuando como sensibilizadores eficientes na absorção e transferência da energia e sendo, portanto, relevantes para aplicações como materiais luminescentes.

3.5 FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*) define moléculas fluxionais como aquelas que sofrem rápidos rearranjos degenerados que são, em geral, detectáveis por métodos que permitem a observação do comportamento dos núcleos atômicos da espécie estudada (IUPAC, 2014). A IUPAC atenta que o termo fluxional é também utilizado para designar a mudança de posição de ligantes em compostos de coordenação e organometálicos e que, nesses casos, o rearranjo não é necessariamente degenerado (IUPAC, 2014).

Assim, uma molécula é fluxional quando “as vibrações ou rearranjos intramoleculares que modificam uma configuração em outra ocorrem em uma velocidade (frequência) que pode ser detectada por algum método físico ou químico” (DUPONT, 2005, p. 127). A velocidade do rearranjo é estabelecida em relação a uma escala de tempo de referência (MCKEE, 2011), e diversos métodos podem ser utilizados para detectar esses rearranjos. Se as configurações detectadas forem quimicamente equivalentes, trata-se de exemplos de fluxionalidade, caso contrário, dizem respeito a processos de isomerização ou tautomerização (COTTON; WILKINSON, 1972; DUPONT, 2005).

A maior escala de tempo adotada é a idade do universo: adotando-a como referencial, tem-se que a molécula é fluxional se a barreira energética para o rearranjo for inferior a cerca de 250 kJ/mol (500 K) (MCKEE, 2011). Contudo, a escala de tempo mais comumente utilizada como referência está associada ao método de Ressonância Magnética Nuclear (RMN – *Nuclear Magnetic Resonance*), da ordem de milissegundos (10^{-3} s), com a qual se pode caracterizar processos fluxionais com barreiras energéticas de 40 kJ/mol a 100 kJ/mol (MCKEE, 2011). Contudo, uma variedade de técnicas espectroscópicas são frequentemente empregadas para o estudo de processos dinâmicos intramoleculares, tendo em vista que a técnica a ser adotada depende da velocidade do rearranjo em questão.

Por exemplo, para rearranjos mais rápidos, com barreiras da ordem de 25 kJ/mol, pode-se utilizar a espectroscopia de infravermelho (IR - *Infrared*) (298 K), que é uma técnica espectroscópica que detecta processos mais rápidos (da ordem de $\sim 10^{-12}$ s) do que a técnica de RMN (MCKEE, 2011). A técnica de IR é utilizada, ainda, para o estudo de processos rápidos de transferência de elétrons intramoleculares (MCKEE, 2011). Já em outros casos, em que a velocidade de interconversão é muito baixa, a fluxionalidade não é detectada espectroscopicamente, mas por outros métodos, tal como a rotulagem isotópica. A Tabela 2 apresenta diferentes escalas de tempo adotadas como referência para o estudo de processos fluxionais, relacionadas às barreiras energéticas máximas, em diferentes temperaturas.

Tabela 2 — Escalas de tempo (s) e barreiras energéticas máximas (kJ/mol) para estudo de processos fluxionais.

	Escala de tempo (s)	Barreira máxima, ΔG^\ddagger (kJ/mol)		
		150 K	298 K	500 K
Idade do universo	10^{14}	75	150	250
Química de bancada	10^3	40	80	130
Ressonância Magnética Nuclear	10^{-3}	25	50	80
Espectroscopia eletrônica (ultravioleta e visível)	$\sim 10^{-13}$	--	--	--
Espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman)	$\sim 10^{-12}$	12	25	40
Espectroscopia rotacional (micro-ondas)	$\sim 10^{-10}$	--	--	--

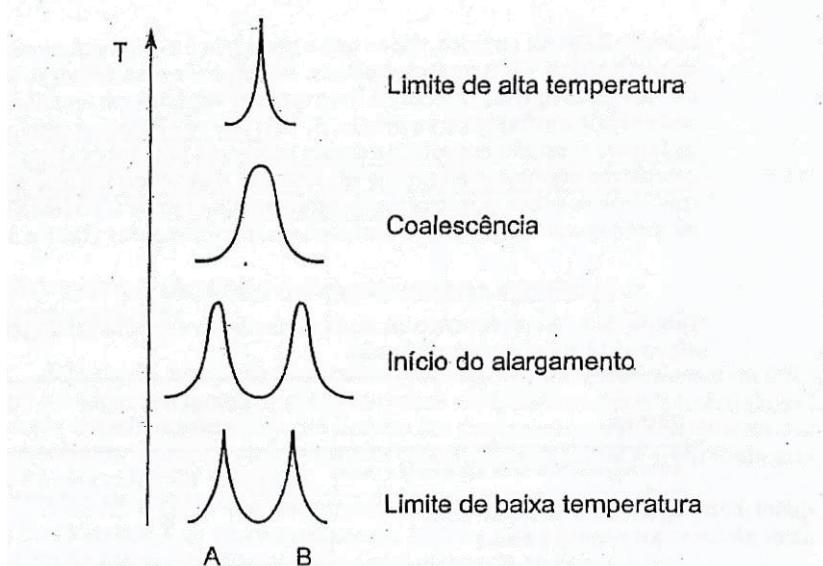
Fonte: Adaptada de McKee (2011) e Dupont (2005).

No que diz respeito à técnica de RMN, os processos fluxionais que se encontram dentro do intervalo de barreira energética específico dessa técnica são facilmente detectáveis a diferentes temperaturas, na faixa de 150 a -150 °C (DUPONT, 2005). Contudo, quando o processo de dinâmica intramolecular se dá a uma velocidade muito alta (isto é, a uma velocidade comparável com a escala de tempo da técnica empregada), a técnica não consegue caracterizar as diferentes estruturas, e o espectro obtido é aquele esperado para uma estrutura molecular média, que, inclusive, dependendo da molécula, não represente nenhuma estrutura molecular que corresponda a mínimo local, ou seja, o que corresponde ao isômero de menor energia (DUPONT, 2005).

Assim, nestes casos, é indicado que se investigue a fluxionalidade variando a temperatura, haja vista que a frequência com que o processo ocorre pode ser diminuída pelo abaixamento da temperatura da amostra (até que se obtenha o espectro para a molécula rígida) ou elevada pelo aumento da temperatura da amostra (até que se obtenha o espectro médio) (DUPONT, 2005). No primeiro caso, a frequência é intitulada limite de baixa temperatura e, no segundo, limite de alta temperatura, e entre ambos os limites observam-se sinais de

ressonância alargados (DUPONT, 2005). A Figura 2 ilustra o efeito da temperatura sobre os sinais observados no espectro de RMN.

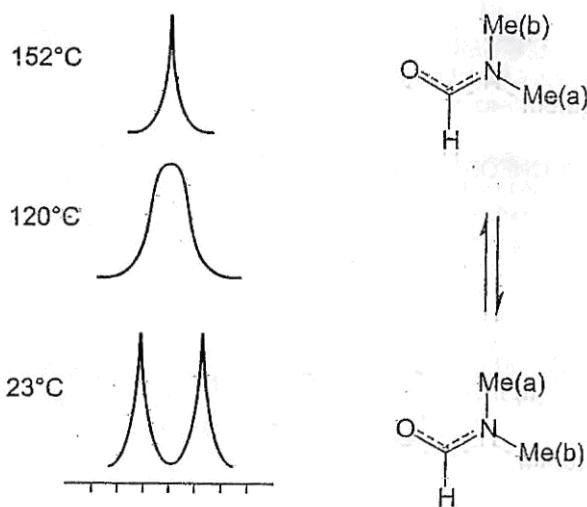
Figura 2 — Variação dos sinais observados em RMN com a variação da temperatura.



Fonte: DUPONT (2005, p. 112).

Um clássico exemplo de molécula fluxional é a dimetilformamida (*N,N*-dimetilmelanamida), que pode sofrer rotação em torno da ligação carbono-nitrogênio. A temperaturas elevadas (superiores a 100 °C), o espectro de RMN para este composto mostra apenas um sinal para os grupos metila. Contudo, quando a amostra é resfriada até uma temperatura próxima da ambiente, são obtidos sinais diferentes (separados no espectro) para os grupos metila não equivalentes. Esse processo fluxional é relativamente lento e facilmente observado por ^1H -RMN (DUPONT, 2005). A Figura 3 apresenta os sinais dos grupos metila obtidos por RMN da dimetilformamida a diferentes temperaturas.

Figura 3 — Sinais dos grupos metila obtidos por RMN da dimetilformamida a temperaturas diferentes.



Fonte: DUPONT (2005, p. 113).

Um aspecto importante no estudo de processos fluxionais é a distinção entre os isômeros conformacionais e configuracionais. Contudo, esta distinção é de difícil determinação, pois, embora se possa classificar isômeros com base em suas barreiras energéticas, não se sabe a partir de que valor um isômero passa a ser chamado de conformacional ou configuracional (DUPONT, 2005). Contudo, podem ser identificados exemplos extremos destes isômeros.

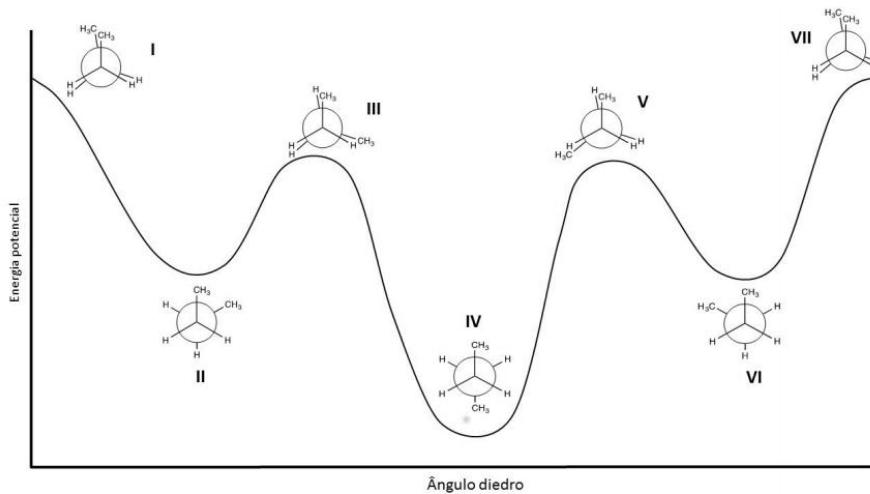
Quando estereoisômeros podem ser isolados e caracterizados, apresentando, em geral, tempo de vida de uma ou duas horas e barreiras energéticas de interconversão superiores a 100 kJ/mol, estes são classificados como estereoisômeros configuracionais (DUPONT, 2005). Já as estruturas moleculares que são facilmente interconvertidas através da rotação de uma ligação simples (sem envolver quebra e formação de ligações) e apresentam barreiras inferiores a 60 kJ/mol dificilmente podem ser separadas à temperatura ambiente, são, portanto, denominadas estereoisômeros conformacionais (ou confôrmeros) (DUPONT, 2005).

O intervalo de barreiras energéticas de 60 kJ/mol a 100 kJ/mol é de difícil classificação e engloba outras denominações, tais como rotâmeros (60-90 kJ/mol), invertâmeros (15-130 kJ/mol) e atropoisômeros (40-120 kJ/mol) (DUPONT, 2005). Além da difícil distinção entre essas classes de isômeros, compostos que são isômeros configuracionais a uma dada temperatura, podem ser isômeros conformacionais a uma temperatura mais alta, por exemplo (DUPONT, 2005).

Existem muitos processos de fluxionalidade conformacional — isto é, interconversões que não envolvem quebra e formação de ligações, mas se dão pela rotação de ligações simples (MCKEE, 2011). A análise conformacional do butano, por exemplo, fornece sete

conformações (Figura 4) assumidas pela molécula a partir da rotação em torno da ligação C2—C3, que são separadas por uma infinidade de outras conformações. A Figura 4 apresenta o comportamento da barreira energética em função do ângulo de torção (grau de rotação) para a molécula de butano, assumidas as suas conformações principais, das quais a mais estável, isto é, que apresenta menor energia e tem maior ocorrência, é a estrelada-anti (número IV) (SILVA, 2017). As conformações foram representadas utilizando a fórmula de projeção de Newman, um tipo de fórmula estrutural em que se visualiza a estrutura a partir de um átomo (em geral, de carbono), diretamente ao longo de um eixo de ligação selecionado para o próximo átomo (em geral, também de carbono). O carbono da frente e suas outras ligações são representados como  e as ligações do carbono de trás como  (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

Figura 4 — Comportamento da barreira energética em função do ângulo de torção (grau de rotação) para a molécula de butano. Estruturas representadas utilizando a fórmula de projeção de Newman: I – Eclipsada; II – Estrelada-gauche; III – Eclipsada; IV – Estrelada-anti; V – Eclipsada; VI – Estrelada-gauche; VII – Eclipsada.



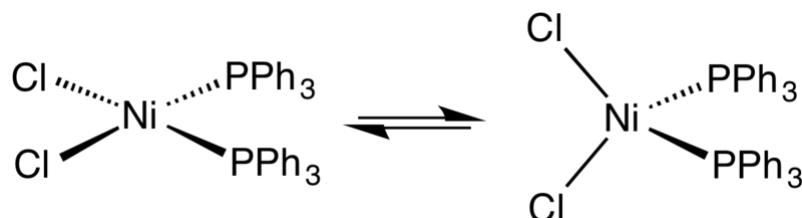
Fonte: SILVA (2017, p. 717).

Cabe salientar que, embora os confôrmeros sejam definidos com base na rotação em torno de uma ligação simples, as trocas conformacionais não se restringem aos compostos com ligações σ , mas ocorrem também em compostos com ligações π (DUPONT, 2005).

3.5.1 Fluxionalidade Estrutural em Compostos de Coordenação

A depender do número de coordenação e do tipo de íon metálico em questão (metal de transição, lantanídeos etc.), os compostos de coordenação apresentam diferentes mecanismos de fluxionalidade estrutural. Os complexos com número de coordenação quatro, por exemplo, apresentam um processo fluxional clássico, que consiste na isomerização entre as geometrias quadrática plana e tetraédrica, isto é, o complexo pode assumir duas configurações que são quimicamente não equivalentes (DUPONT, 2005). Um exemplo desse processo fluxional é apresentado na Figura 5, para o complexo $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Figura 5 — Isomerização entre as geometrias quadrática plana e tetraédrica para o complexo $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.



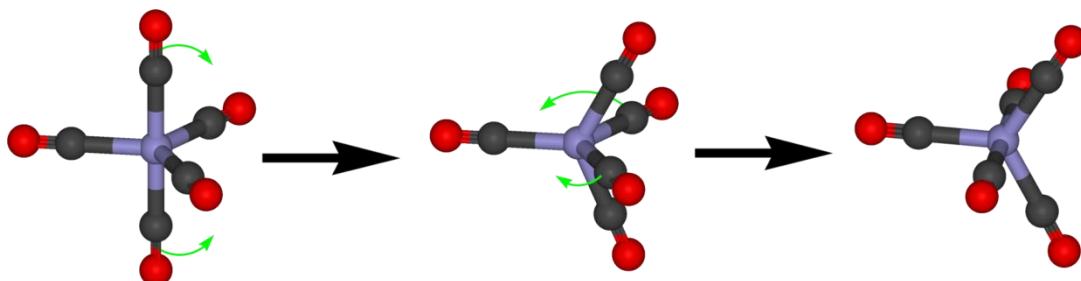
Fonte: Wikipedia (2013)³.

Os complexos pentacoordenados com geometria bipiramidal trigonal, por sua vez, são todos fluxionais e, em geral, envolvem ou alternância de ligantes entre as posições axial e equatorial ou mudança de geometria de bipiramidal trigonal para pirâmide de base quadrada, e vice-versa (DUPONT, 2005). São aceitos dois mecanismos para explicar esses processos fluxionais: a pseudorrotação de Berry e o mecanismo tipo rotação (torniquete). A diferença entre esses mecanismos é que, no primeiro, ocorre a troca etapa por etapa de dois ligantes, enquanto que, no segundo, todas as posições de coordenação são mudadas ao mesmo tempo, seguindo uma certa ordem (DUPONT, 2005). Contudo, a pseudorrotação de Berry é mais aceita do que o mecanismo de *turnstile*, já tendo sido evidenciada em diversos trabalhos (DUPONT, 2005).

Exemplos amplamente citados na literatura de compostos de coordenação que sofrem a pseudorrotação de Berry são o pentacarbonil de ferro, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, cujo rearranjo está representado na Figura 6, e o pentafluoreto de fósforo, PF_5 . Também moléculas que não são estritamente pentacoordenadas, como a SF_4 , podem estar sujeitas a esse rearranjo estrutural, devido ao par de elétrons estereoquímico.

³ Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:NiCl2P2isomers.png>>. Acesso em: 23 jun. 2018.

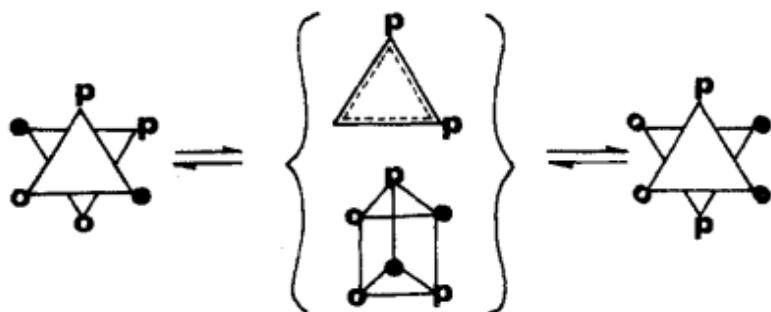
Figura 6 — Mecanismo de pseudorrotação de Berry, por etapas, para o composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Representação em bolas e varetas, em que as bolas roxas representam os átomos de Fe, as bolas cinzas representam os átomos de carbono e as bolas vermelhas representam os átomos de oxigênio.



Fonte: Wikipedia (2006)⁴.

Já os complexos hexacoordenados são, em sua maioria, rígidos, de modo que a isomerização destes compostos demanda a descoordenação de ligantes. As exceções mais conhecidas — isto é, compostos octaédricos que isomerizam sem quebra e formação de ligação, mas sim via não dissociativa dos ligantes — são os complexos diidretos do tipo $[\text{M}(\text{H}_2)(\text{PR}_3)_4]$, em que $\text{M} = \text{Fe}$ ou Ru (DUPONT, 2005). Esses rearranjos estruturais provavelmente se dão pelo mecanismo de entrelaçamento trigonal ou Torção de Bailar (*Bailar Twist*), representado na Figura 7, em que ocorre rotação de faces do octaedro.

Figura 7 — Representação do mecanismo de Bailar.



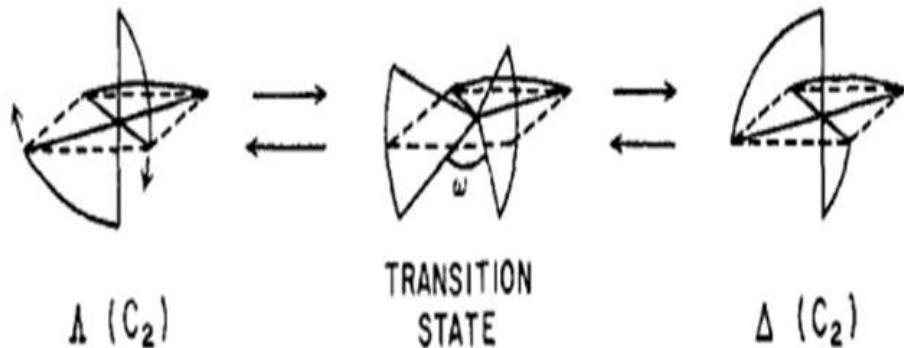
Fonte: Daresbourg (1979).

Como ilustrado na Figura 7, a Torção de Bailar se dá pela rotação de duas faces triangulares opostas do octaedro no eixo de simetria C_3 , passando por uma estrutura intermediária de prisma trigonal, de simetria D_{3h} , e resultando em um octaedro. Outro mecanismo conhecido por ocorrer por meio de uma via não dissociativa dos ligantes, bastante conhecido para complexos hexacoordenados, é o mecanismo de Rây-Dutt. Esse mecanismo é

⁴Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Fluxional_molecule#/media/File:Iron-pentacarbonyl-Berry-mechanism.png>. Acesso em: 23 jun. 2018.

especialmente utilizado para explicar a racemização de complexos octaédricos contendo três ligantes bidentados. Esse mecanismo é semelhante ao mecanismo de Bailar, porém a torção ocorre em torno do eixo pseudo-C₃, como ilustrado na Figura 8, e as barreiras de ativação para esse mecanismo, determinadas experimentalmente (KERSTING et al., 1996) e por modelagem computacional (DAVIS et al., 2006), mostram que devem ser maiores quando comparadas com o processo de isomerização proposto por Bailar.

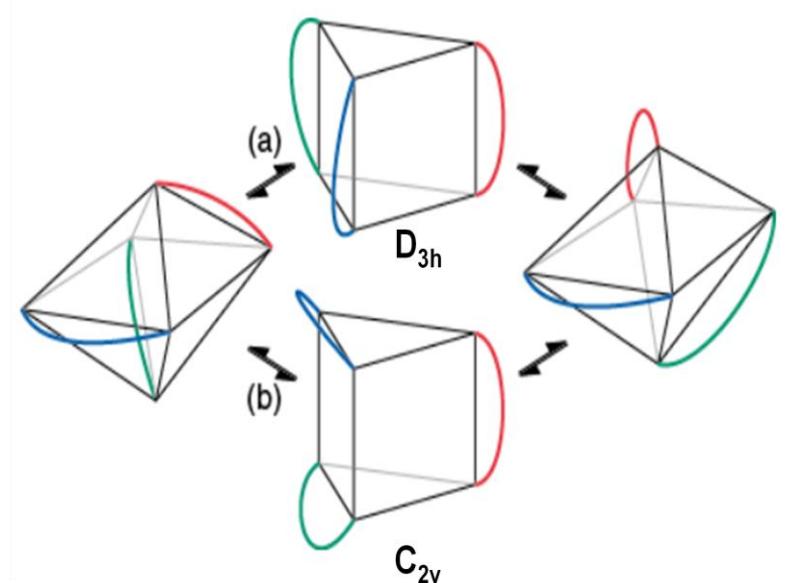
Figura 8 — Representação do mecanismo de Rây-Dutt.



Fonte: Springer; Stevers (1967).

Quando o processo de racemização se dá em baixa temperatura, costuma ser mais consistente com a Torção de Bailar, ao passo em que processos de racemização a temperaturas mais elevadas são mais favoráveis à Torção de Rây-Dutt. O tamanho da “mordida normalizada”, isto é, a distância entre os dois átomos ligados dentro do anel quelante dividida pela distância entre o metal e o átomo doador (RZEPA; CASS, 2006), em que quanto menor for o valor para a mordida normalizada, mais favorável a racemização será à Torção de Bailar, pois, nestes casos, o rearranjo via Bailar oferece uma barreira de ativação mais baixa que o rearranjo via Rây-Dutt. A Figura 9 ilustra ambos os mecanismos de Bailar e Rây-Dutt.

Figura 9 — Torção de Bailar (a) e Torção de Rây-Dutt (b) pelas quais um complexo octaédrico pode racemizar via não-dissociativa dos ligantes.



Fonte: University of Liverpool (2014)⁵.

Todos os compostos de coordenação heptacoordenados já estudados são fluxionais (DUPONT, 2005).

3.5.2 Fluxionalidade estrutural em compostos de coordenação com íon lantanídeo e ligantes β -dicetonatos do tipo $[\text{Eu(BTFA)}_3(\text{PHEN})]$

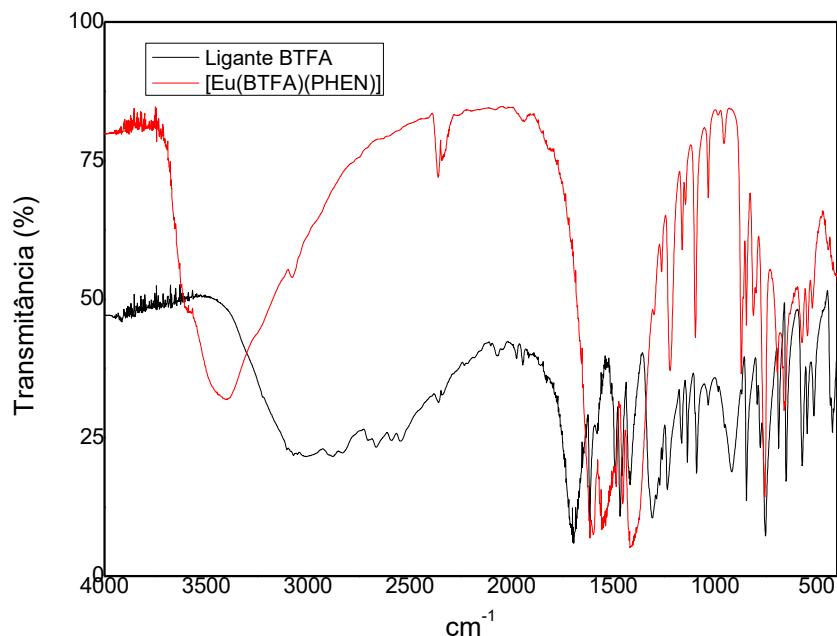
O problema a ser investigado neste trabalho com o uso de experimentação investigativa como forma de contribuir para a aprendizagem de fluxionalidade estrutural é o estudo da fluxionalidade estrutural do composto $[\text{Eu(BTFA)}_3(\text{PHEN})]$, em que BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (benzoiltrifluoroacetona) e PHEN = 1,10-fenantrolina (fenantrolina). O Me. Leonardo Laércio dos Santos, atualmente estudante de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE, realizou (durante o seu mestrado no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco) um estudo experimental e por meio da modelagem computacional desse e de outros compostos na tentativa de entender o comportamento estrutural dos mesmos em solução (SANTOS, 2017).

O espectro de infravermelho obtido por Santos (2017) para o complexo $[\text{Eu(BTFA)}_3(\text{PHEN})]$ evidenciou a coordenação do íon Eu^{3+} aos ligantes via grupos C=O e N-O, o que está de acordo com os resultados já disponíveis na literatura (DE SÁ et al., 2000) e,

⁵Disponível em: <<http://www.chemtube3d.com/TM-BailartwistRay-Dutt.html>>. Acesso em: 23 jun. 2018.

quando comparados aos resultados obtidos para o ligante livre, o espectro mostrou deslocamentos de algumas bandas, possivelmente associadas à coordenação ao íon metálico (Figura 10).

Figura 10 — Espectro de infravermelho a 25 °C para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$.



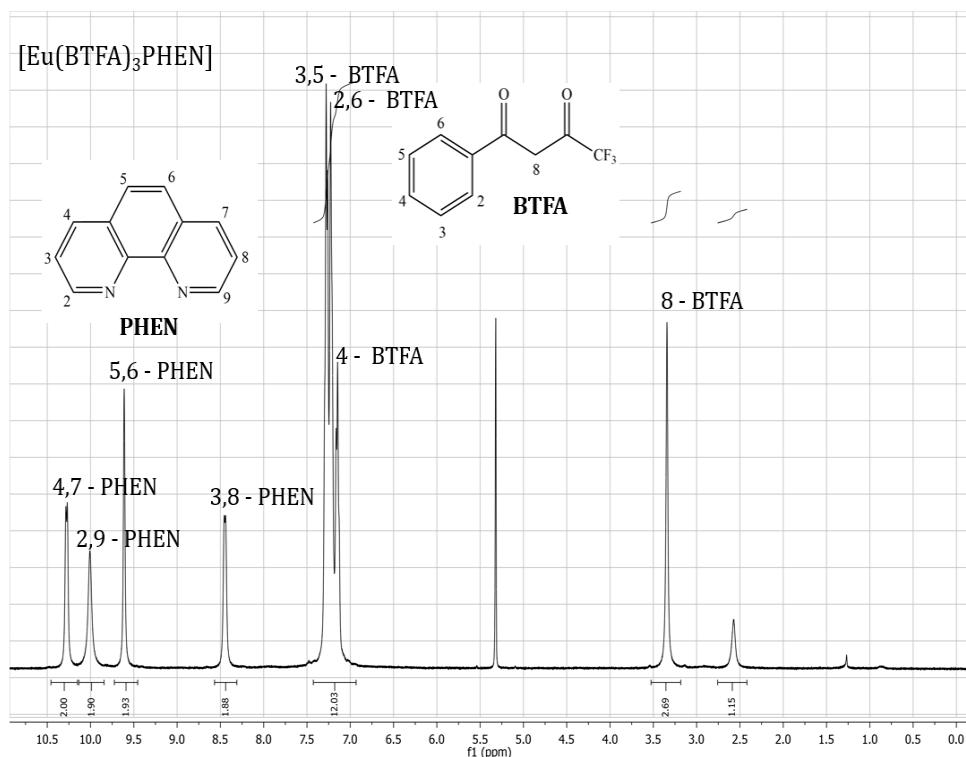
Fonte: Santos (2017).

Santos (2017) também verificou que, ainda que as estruturas cristalinas para o $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ indiquem os átomos de hidrogênio dos ligantes BTFA como sendo não equivalentes, quando realizadas as medidas de RMN em temperatura ambiente todos os átomos de hidrogênio dos ligantes BTFA são equivalentes (um a um), o que aponta este complexo como sendo altamente fluxional, conforme mostra o espectro da Figura 11. Além disso, medidas realizadas em diferentes temperaturas sugerem que a barreira para tal processo deve ser baixa, visto o alargamento que ocorre em alguns sinais e, portanto, a temperatura de coalescência deve ser baixa.

A dependência com a temperatura dos espectros de ^1H -RMN está mostrada na Figura 12a. O alargamento de alguns sinais é atribuído ao fato de que a estrutura vai se tornando mais rígida nesta temperatura. Em temperaturas mais baixas, o espectro deve mostrar a assimetria observada no cristal. Para comparação, também está mostrado o espectro obtido para o complexo com Yb (Figura 12b). Neste, observa-se que o alargamento dos sinais começa a ocorrer em temperaturas maiores, o que sugere que a barreira de ativação para o mecanismo de fluxionalidade estrutural deve ser maior. Isso é esperado visto que complexos

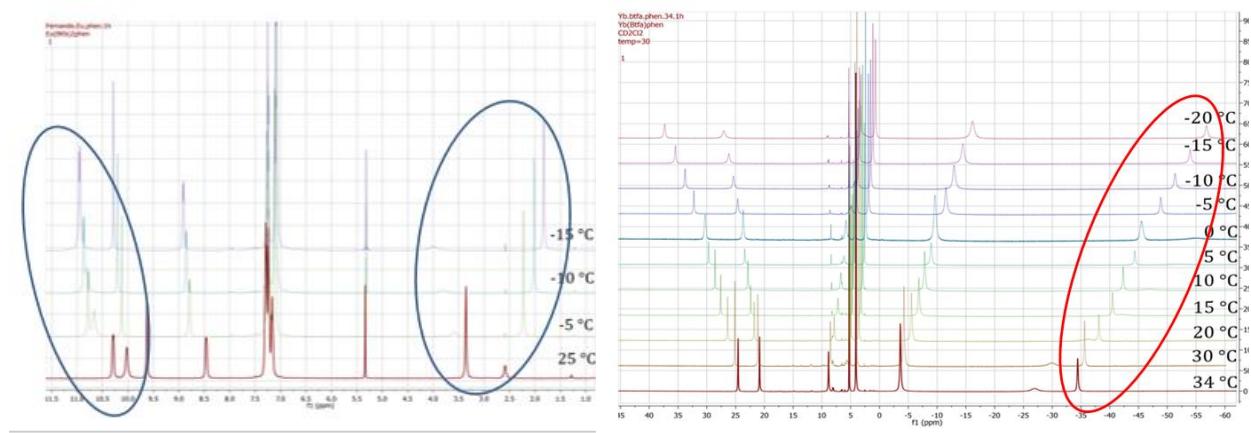
com íons menores devem ter uma barreira de ativação maior para o mecanismo de interconversão estrutural devido ao aumento do impedimento estérico entre os ligantes.

Figura 11 — Espectro de ^1H -RMN a 25 °C para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$. Também está mostrada a numeração utilizada para as atribuições nas estruturas moleculares dos ligantes.



Fonte: Santos (2017).

Figura 12 — Dependência com a temperatura do espectro de ^1H -RMN para os complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ (a) e $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ (b).

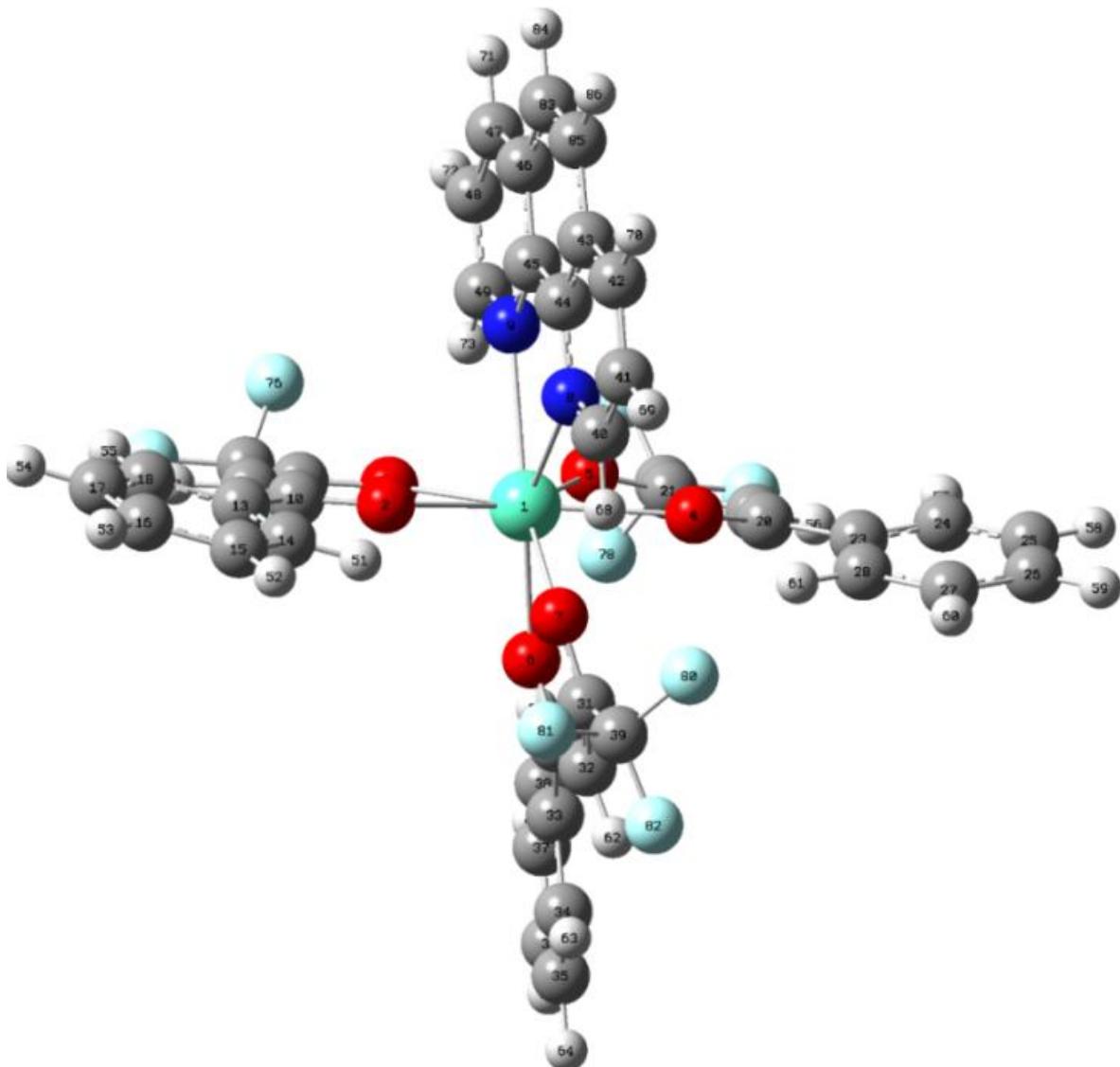


Fonte: Santos (2017).

Para a modelagem computacional deste complexo, foi empregado o nível de teoria PBE1PBE/MWB52/6-31+G(N,O),6-31G(F,C,H) para os cálculos de otimização de geometria, que apresentaram boa correspondência com os dados de cristalografia de raios-X disponíveis na literatura (Figura 13). A possibilidade desse complexo ser fluxional foi investigada através

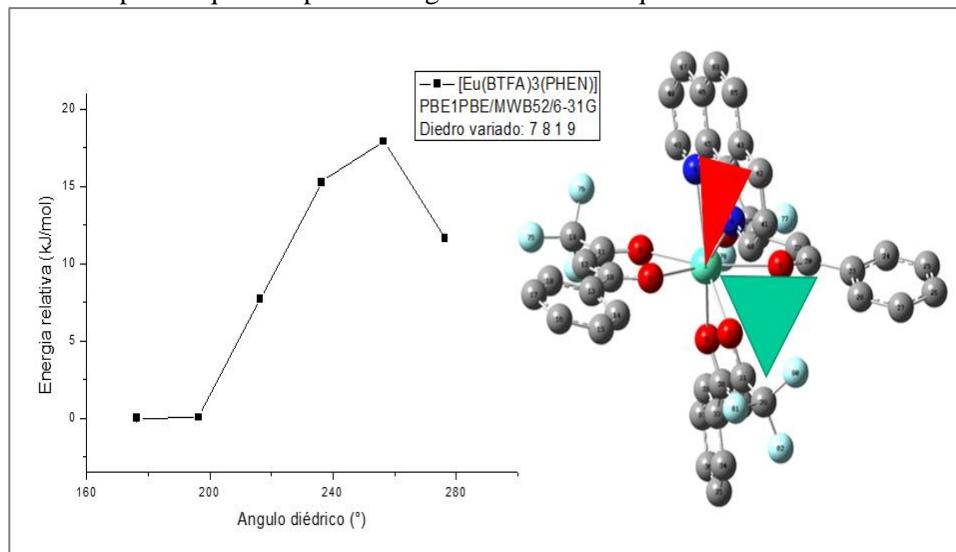
de cálculos de *scan* (varredura estrutural), em que foram variados ângulos diédricos que levaram à rotação dos ligantes em torno do íon Eu^{3+} , e estes cálculos forneceram uma barreira de ativação para o mecanismo de pseudorrotação dos ligantes (determinada a partir do estado de transição) de cerca de 18,2 kJ/mol, o que indica que a estrutura é altamente fluxional (SANTOS, 2017) (Figura 14).

Figura 13 — Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ obtida com o método PBE1PBE/MWB52/6-31+G(N,O), 6-31G(F,C,H).



Fonte: Santos (2017).

Figura 14 — Gráfico da energia relativa das estruturas com ângulo diedro 7-8-1-9 (números relativos aos átomos mostrados na Figura 13 variados através do procedimento de *scan* (varredura) para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$, realizado no nível de teoria PBE1PBE/MWB52/6-31G. Ao lado, estão enfatizados os planos que compõem o ângulo diédrico em questão.



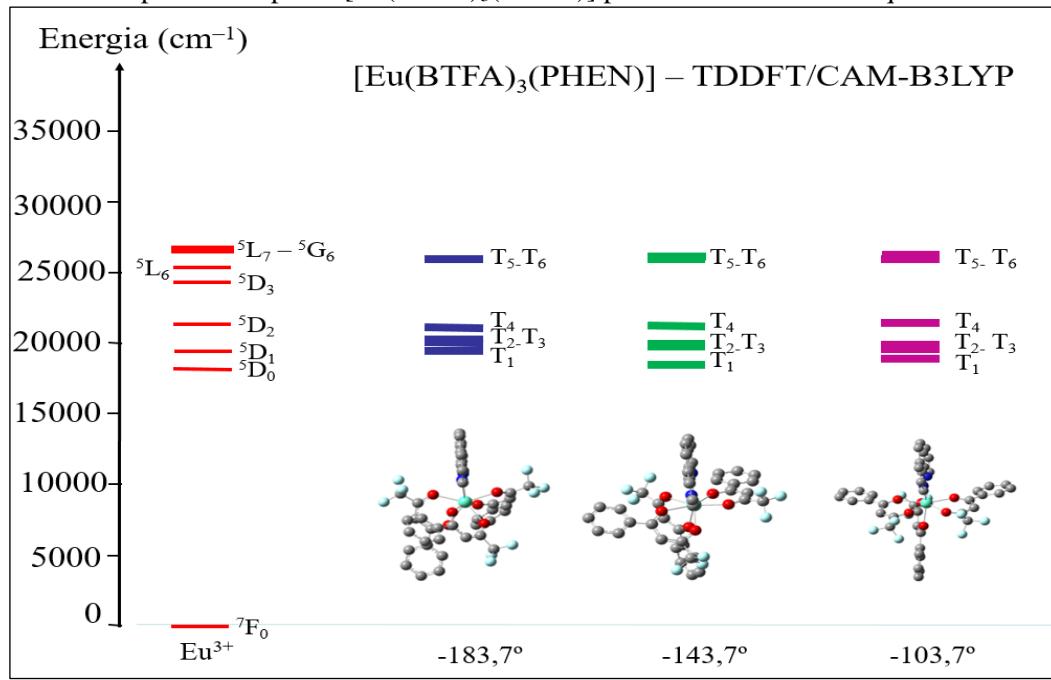
Fonte: Santos (2017).

Uma vez que as propriedades luminescentes dos complexos com íons lantanídeos são fortemente dependentes da posição relativa dos estados excitados dos ligantes em relação aos estados do íon lantanídeo, a fluxionalidade estrutural pode causar mudanças nas energias dos estados singletos e tripletos dos ligantes, assim como nos parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), o que pode afetar a luminescência do complexo. Assim, Santos (2017) investigou a primeira possibilidade a partir de cálculos TDDFT no nível CAM-B3LYP/MWB52/6-311G+(d) para a estrutura otimizada e outras duas estruturas obtidas no procedimento de varredura (com distintos ângulos diédricos), para a obtenção dos estados excitados dos ligantes no complexo, e posterior comparação com os estados do íon metálico disponíveis na literatura.

Desses cálculos, Santos (2017) verificou uma mudança nas energias dos estados tripletos do ligante no complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ quando a estrutura passa do mínimo local correspondente à estrutura otimizada (-183,7°) para os mínimos locais das outras duas estruturas, tendo a segunda estrutura apresentado maior ressonância com os estados emissores do íon metálico (Figura 15), o que pode aumentar a taxa de retrotransferência e, assim, diminuir a eficiência de sensibilização e, consequentemente, a luminescência.

Contudo, como só foram investigadas três estruturas, podem existir outras, para as quais os estados excitados dos ligantes estejam muito acima ou muito abaixo dos estados excitados do íon lantanídeo, inviabilizando a transferência de energia para o estado emissor, localizado no íon Eu^{3+} . Além disso, o próprio processo de interconversão estrutural pode ser uma via de supressão de luminescência.

Figura 15 — Energias dos estados excitados tripletos (em cm^{-1}) dos ligantes calculadas com o funcional B3LYP para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ para três estruturas de equilíbrio.



Fonte: Santos (2017).

3.6 MODELAGEM COMPUTACIONAL

A Modelagem Computacional ou Modelagem Molecular diz respeito ao uso dos conhecimentos teóricos e de técnicas computacionais para representar e manipular a estrutura de moléculas, estudar reações químicas e estabelecer relações entre a estrutura e propriedades da matéria (SANTOS, 2001) — ou seja, métodos que modelam e preveem o comportamento de sistemas reais. Para realizar estudos de modelagem molecular, são predominantemente utilizados dois métodos: os clássicos, que incluem os métodos da mecânica molecular e os quânticos, que envolvem métodos baseados na teoria de função de onda (WFT, do inglês “wave function theory”) e na teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês “density functional theory”). A escolha entre os métodos computacionais depende do que se deseja estudar, dos recursos computacionais disponíveis, da duração da pesquisa e do nível de precisão desejada.

Os métodos de Mecânica Molecular são métodos empíricos, nos quais as moléculas são descritas como um conjunto de átomos interligados (por exemplo, molas), ao invés de núcleos e elétrons, como nos métodos quânticos. Esta simplificação é aceita porque a ligação covalente é localizada e suas propriedades, como distância, energia, constante de força, são transferíveis entre diversos ambientes químicos. Então, com um pequeno conjunto de

parâmetros, os átomos e ligações podem ser ajustados aos dados experimentais (de bancada e/ou computacional), constituindo, assim, o campo de força molecular.

Nesses métodos, as ligações químicas entre os átomos são tratadas como “molas”, que podem esticar até certo ponto (considerado normal pelos valores experimentais) — quando a variação desvia dos valores esperados, é utilizado o chamado campo de força, que consiste em um conjunto resultante de parâmetros e funções, que determinam penalidades energéticas para o afastamento da estrutura desses valores (SANT’ANNA, 2009). Esses métodos são utilizados para moléculas com até 100.000 átomos e sua principal vantagem está na rapidez com que avaliam sistemas moleculares complexos, o que faz com que demandem menos tempo computacional (BARREIRO et al., 1997).

Os métodos *ab initio*, derivados da mecânica quântica, são puramente teóricos, ou seja, não possuem em suas equações parâmetros empíricos, exceto constantes físicas e números atômicos. Seus cálculos envolvem a resolução aproximada da equação de Schrödinger eletrônica, cujo número de integrais cresce com o tamanho do sistema e com a precisão que se deseja acentuadamente (SANT’ANNA, 2009). Assim, sua desvantagem está na demanda computacional, no que se refere ao tempo necessário para alcançar resultados considerados acurados, e na quantidade de memória necessária para os cálculos. Em função disso, esses métodos são aplicados, geralmente, para sistemas moleculares com no máximo 100 átomos (RIBEIRO-CLARO, 2008). Nesses métodos, é necessário definir um nível de teoria (o método) e um conjunto de funções de base. Outra característica dos métodos *ab initio* é a sua hierarquia, que permite, em princípio, obter a solução exata da equação de Schrödinger eletrônica.

Pensando em economizar tempo de máquina e memória necessária para os cálculos, resolveu-se, através dos métodos semiempíricos, também derivados da mecânica quântica, utilizar alguns parâmetros empíricos para compensar aproximações, eliminando, assim, a resolução de um grande número de integrais envolvidas nesses cálculos (SANT’ANNA, 2009). Esses métodos, menos acurados, mas com menor custo computacional, são utilizados para moléculas com até 1000 átomos. Os métodos semiempíricos mais utilizados são os AM1 (Austin Model 1) e PM3 (Parametric Method 3), que incorporam aproximações semelhantes, diferindo nas parametrizações (RODRIGUES, 2001).

Como alternativa aos métodos WFT, surgiu a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que é um método que se concentra no cálculo da densidade eletrônica de uma estrutura molecular, ao invés de procurar obter a função de onda da molécula. Podemos escrever a energia eletrônica de uma molécula como um funcional único da densidade

eletrônica que, por sua vez, depende das posições (x, y, z) em torno da molécula. Matematicamente, esse tipo de função é chamado funcional (SILVA; CAMARGO, 2004).

Métodos DFT, em geral, predizem estruturas eletrônicas e frequências vibracionais harmônicas com precisão substancialmente maior que nos resultados obtidos via método Hartree-Fock (ABREU, 2004). Além disso, os métodos DFT apresentam vantagem sobre os métodos *ab initio* quanto ao custo computacional (MORGON; CUSTODIO, 1995). Um dos funcionais DFT mais empregado e citado na literatura é o funcional híbrido⁶ B3LYP, que foi desenvolvido por Becke (indicado pela letra B) e Lee, Yang e Parr (indicados pelas letras L, Y e P), apresentando três parâmetros empíricos (indicados pelo número 3) para otimizar a performance do método (PEREIRA, 2008).

Os cálculos quânticos baseiam-se na obtenção de propriedades atômicas e moleculares por meio do uso de descrições aproximadas da função de onda da molécula e sua energia total (MCQUARRIE; SIMON, 1997; SILVA, 2004), e para estas descrições são empregados os chamados conjuntos de funções bases (BS), que são conjuntos de funções atômicas usados para construir os orbitais moleculares ou os orbitais de Kohn-Sham. A aproximação mais simples é o conjunto de funções de base mínimo, em que se utiliza somente os orbitais atômicos necessários para descrever a configuração eletrônica do átomo no estado fundamental. Isto é, é empregada uma função (1s) para cada átomo de hidrogênio, duas funções (1s 2s) para cada átomo de lítio, e assim por diante (ATKINS et al., 2009).

Contudo, essa aproximação não fornece resultados com boa concordância com os experimentais (ATKINS et al., 2009), de modo que é necessário utilizar aproximações mais sofisticadas, como, por exemplo, aumentando o número de funções para a descrição dos orbitais: pode-se, por exemplo, empregar duas funções primitivas para cada função de base (a este caso dá-se o nome de conjunto de funções de base do tipo *double-zeta* ou DZ) ou três funções primitivas para cada função de base (*triple-zeta* ou TZ) — disponibilizando o dobro ou o triplo de funções para cada orbital. Em comparação ao conjunto de função de base mínimo, pode-se obter melhores descrições dos orbitais e, assim, uma melhora significativa na descrição do sistema investigado.

Além de aumentar o número de funções empregadas por orbital, é possível melhorar a descrição dos conjuntos de base adicionando-lhes correções específicas. Por exemplo, quando ligações químicas são formadas, os orbitais atômicos são polarizados (distorcidos) pelos átomos adjacentes, e algumas funções de base já incluem este fator de polarização,

⁶ Métodos híbridos utilizam uma porcentagem da energia de troca Hartree-Fock no funcional de troca. Os três parâmetros são ajustados para fornecerem as porcentagens (ou pesos) das contribuições de troca não-local, da troca Hartree-Fock e da correlação não-local.

apresentando o valor do número quântico azimutal maiores que os considerados na teoria elementar (OLIVEIRA, 2010) — essas funções são identificadas usando a notação (*) ou (d, p etc.).

Outro tipo de função de base que pode ser incluída no conjunto de funções de base, especialmente útil para a descrição de sistemas moleculares que contêm elétrons fracamente ligados, em que ocorre expansão da nuvem eletrônica (como ânions, complexos fracamente ligados e estados excitados) são as funções difusa. As funções difusa são versões de tamanho grande de funções tipo s e p, permitindo ocuparem uma região maior do espaço. Os conjuntos de funções de base que incluem funções difusas são indicadas pelo símbolo (+), o que significa que foram adicionadas funções difusas aos orbitais s e p de átomos pesados, e pelo símbolo (++)+, o que significa que foram adicionadas também nos orbitais s dos átomos de hidrogênio (PEREIRA, 2008). A Tabela 3 apresenta alguns conjuntos de função de base amplamente empregados e seus modos de descrição dos orbitais atômicos.

Tabela 3 — Exemplos de conjuntos de funções base (BS) e seus modos de descrição dos orbitais atômicos.

BS	Modo de descrição dos orbitais atômicos
STO-3G	Conjunto de funções de base mínimo (formado a partir da combinação linear de três funções de base primitivas, do tipo gaussiana, por orbital)
STO-3G*	Conjunto de funções de base similar ao da entrada anterior, mas que possui uma função de polarização (exceto para hidrogênio).
6-31G	Conjunto de funções de base <i>split valence</i> duplo zeta: possui dois tamanhos de funções de bases para cada orbital de valência – uma função composta de três primitivas gaussiana e outra função composta por 1 função gaussiana, por orbital. Os orbitais internos são descritos por 6 funções gaussianas, cada.
6-31++G(d,p)	Conjunto de funções de base 6-31G com funções difusas (++), em átomos pesados e em átomos de hidrogênio, e de polarização, uma função do tipo d para átomos pesados e uma função do tipo f para átomos de hidrogênio.
6-311++G(d,p)	Conjunto de funções de base <i>split valence</i> triplo zeta: possui três tamanhos de funções de bases para cada orbital de valência – uma função composta de três primitivas gaussiana e outras 2 funções composta por 1 função gaussiana, por orbital. Os orbitais internos são descritos por 6 funções gaussianas, cada. Possui funções difusa e de polarização.

Fonte: Adaptada de PEREIRA (2008) e OLIVEIRA (2010).

Um aspecto relevante da compreensão dos conjuntos de funções de base é que estes são representados por funções gaussianas centradas nos núcleos, de modo que, quanto maior for o conjunto, maior será o número de funções que este representará e, dessa forma, maior será o refinamento do cálculo (SILVA, 2004). No mesmo sentido, quanto maior o número de elétrons de um sistema, maior o número de orbitais e, portanto, maior o número de funções descriptivas necessárias, de modo que mais alto será o custo computacional.

Átomos muito pesados (além do 3º período da tabela periódica) possuem um grande número de elétrons e, por isso, exigem um grande número de funções de base para descrevê-los (JENSEN, 2007). Estes elétrons adicionais são principalmente elétrons próximos ao

núcleo que, apesar de deterem grande parte da energia do sistema, são quase inertes quimicamente, de modo que uma representação mínima será provavelmente adequada (CRAMER, 2002). Mesmo utilizando um conjunto mínimo de funções de base para estes sistemas, modelar sistemas até mesmo pequenos é uma tarefa bastante dispendiosa computacionalmente (SILVA, 2004).

Hellmann (1935 apud SILVA, 2004) foi o primeiro a propor uma solução bastante radical para este problema: substituir os elétrons internos e o núcleo por um potencial efetivo, chamado de potencial efetivo de caroço (*effective core potential* – ECP) (SILVA, 2004). Assim, os elétrons próximos ao núcleo são modelados por uma função adequada, e apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente por um conjunto de funções de base. Esse tratamento fornece resultados muito bons por uma fração do custo computacional de um cálculo que envolva todos os elétrons (JENSEN, 2007). Além da diminuição da demanda computacional, a utilização de ECP permite incorporar, pelo menos parcialmente, os efeitos relativísticos dos elétrons internos de forma bastante prática e simples, sem aumentar a demanda computacional.

Entre os pseudopotenciais de caroço mais utilizados estão os de Hay e Wadt (às vezes também chamado de Los Alamos National Laboratory ou LANL) (HAY e WADT, 1985) e os de Stevens et al. (1992). Outros pseudopotenciais muito utilizados, em especial para o tratamento de íons lantanídeos, são os ECPs com conjunto de base associados do tipo MWBX, em que X corresponde ao número de elétrons de caroço do átomo sob estudo, que inclui, também, os elétrons da subcamada 4f. Tomando como exemplo o íon Eu³⁺, que possui 60 elétrons (ao todo) e apresenta configuração eletrônica [Kr] 4d¹⁰ 4f⁶ 5s² 5p⁶, temos que, o caroço [Kr] 4d¹⁰ 4f⁶ possui 52 elétrons, e a valência 5s² 5p⁶, 8 elétrons. Assim, empregamos o ECP MWB52 para tratar implicitamente os 52 elétrons de caroço, e o BS associado MWB52 para tratar explicitamente os 8 elétrons de valência. Se utilizarmos o ECP MWB28, então somente 28 elétrons serão tratados no caroço e, portanto, 63 - 28 = 35 elétrons serão tratados explicitamente, inclusive os elétrons 4f⁶ no átomo Eu.

4 METODOLOGIA

Esta pesquisa, de caráter qualitativo, consiste na elaboração e aplicação de uma intervenção para o ensino de fluxionalidade estrutural por meio de experimentação investigativa computacional, norteadas por um problema. A pesquisa foi realizada no Centro Acadêmico do Agreste da Universidade Federal de Pernambuco, com estudantes voluntários do curso de Química-Licenciatura, previamente selecionados.

4.1 PARTICIPANTES

Para a constituição dos dados, haja vista as limitações física e temporal da pesquisa, foram selecionados 4 estudantes que já tivessem cursado as disciplinas Físico-Química II, Química Inorgânica II e Química Analítica III e tivessem disponibilidade para participar dos encontros necessários para realização da intervenção.

A seleção dos participantes se deu através de cadastramento voluntário por meio de um formulário eletrônico (APÊNDICE B), disponibilizado por 8 dias no grupo Diretório Acadêmico de Química da rede social Facebook, escolhido como meio de divulgação por se tratar de um grupo comum a toda a comunidade do curso. A fim de motivar a inscrição e participação dos estudantes, a intervenção foi protocolada como minicurso, de modo a fornecer certificação de 30 horas de pesquisa para os participantes.

Contudo, houve um maior número de inscritos (8 estudantes) que obedeciam aos critérios originais. Assim, se fez necessária uma seleção dentre os inscritos, tendo como critérios: a) já ter experiência com Química Computacional (QC); b) motivação para participar da intervenção; c) disponibilidade de dias e horários em comum com os demais inscritos. Dos 8 inscritos, 3 atendiam ao primeiro critério e, portanto, foram selecionados. Para preencher a quarta vaga, foi analisado o interesse demonstrado nas respostas abertas do questionário, bem como a compatibilidade com os horários disponíveis dos 3 estudantes já selecionados.

Haja vista que uma participante não possuía experiência com QC se fez necessário realizar um momento de familiarização com ela, a fim de que se apropriasse de conhecimentos básicos, aprendesse a manipular os programas básicos de QC, se familiarizando com a linguagem e comandos. Ainda, foram disponibilizados materiais formativos sobre as teorias e métodos de QC (subtópico 3.2.5 deste trabalho).

Neste trabalho, os participantes receberam nomes fictícios, havendo preservação de gênero, a saber: Ico, Wander, Trico e Yorda.

4.2 A INTERVENÇÃO

A intervenção proposta neste trabalho é inspirada no método elaborado por Sakharov que, como explica Vygotsky (1991), consiste na proposição de um problema logo de início, que não se altera ao longo da experiência, mas tem os elementos chaves de sua resolução introduzidos gradualmente.

Assim, esta intervenção foi organizada em quatro etapas, sendo a primeira a apresentação e discussão de um problema a respeito da estrutura molecular de coordenação contendo íon európio e de técnicas de caracterização (APÊNDICE A). A seguir, os participantes foram organizados em duplas (Ico e Trico, Wander e Yorda), e introduzida a primeira chave de resolução do problema, que consistiu em dois materiais formativos sobre Ressonância Magnética Nuclear (RMN), tendo cada dupla recebido apenas um dos materiais (SOLOMONS, 2009; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). O objetivo do fornecimento de materiais formativos distintos para as duplas foi proporcionar diferentes perspectivas sobre o tema. Após a entrega dos materiais, as duplas dedicaram 1 hora ao estudo e discussão do mesmo. Em seguida, os participantes foram liberados, a fim de que amadurecessem as informações obtidas ao longo de uma semana, até o encontro seguinte. Durante esse período, os estudantes permaneceram com os materiais e puderam estudar individualmente ou em dupla.

A segunda etapa consistiu em um novo encontro, em que as duplas socializaram entre si suas inferências. Objetivava-se — tendo em vista que os estudantes receberam materiais diferentes — que surgissem ideias e percepções distintas a respeito do tema, propiciando um ambiente de discussão, mediável pela pesquisadora. A fim de nortear o debate, três perguntas norteadoras foram introduzidas, e a pesquisadora mediou-o a partir de questionamentos que evidenciassem as contradições ou lacunas dos discursos dos participantes, a fim de alimentar a discussão.

A seguir, ainda neste encontro, foi introduzida a segunda chave de resolução do problema, que consistiu em dois novos materiais formativos a respeito de dinâmica intramolecular — materiais sobre rigidez e fluxionalidade estrutural (DUPONT, 2005; MCKEE, 2011). Cada dupla pôde, outra vez, estudar e discutir o material ao longo de 1 hora, havendo um hiato de uma semana até o encontro seguinte.

Na terceira etapa houve um novo debate mediado pela pesquisadora para a socialização das inferências realizadas pelas duplas, com conclusão da discussão iniciada no encontro anterior, a respeito das perguntas norteadoras. A seguir, foi solicitado aos participantes que, em grupo, formulassem uma hipótese para resolução do problema. E, elaborada a hipótese, os estudantes desenvolveram estratégias para investigação da validade da mesma.

Para a investigação, os estudantes contaram com os computadores do Laboratório de Computação Científica (LCC) da UFPE/CAA, equipados com os programas de QC (EMACs, GaussView 5.0, Gaussian 09, OriginPro 8.0) necessários e suficientes, e com materiais formativos disponíveis para consulta sobre as teorias e métodos de QC (subtópico 3.2.5 deste trabalho). Sob mediação da pesquisadora e podendo consultar estes materiais, os estudantes definiram, em conjunto, quais cálculos realizar, realizaram-nos e analisaram-nos, a fim de confirmar ou refutar a hipótese. Para isso, foram necessários dois encontros presenciais com a pesquisadora, e diversos encontros presenciais e/ou virtuais entre os participantes, sem a mediação da pesquisadora.

A quarta etapa consistiu em um novo encontro, em que os estudantes, enquanto grupo, analisaram os dados finais obtidos dos cálculos, relacionaram com hipótese original e apresentaram uma resposta ao problema. Foi, também, solicitado que os mesmos, no papel de pesquisadores, redigissem uma carta de comunicação a uma revista fictícia comunicando os resultados descobertos até então. Objetivou-se, com esta atividade, que os estudantes refletissem sobre todo o processo investigativo e organizassem suas ideias, a fim de apresentar as hipóteses investigadas, explicar a metodologia empregada e discutir os resultados obtidos.

4.3 COLETA E ANÁLISE DE DADOS

A coleta de dados foi realizada a partir da aplicação de uma intervenção organizada em quatro etapas. Cada etapa contou com um momento de discussão em grupo registrado em áudio para posterior transcrição e análise. Na análise dos áudios buscamos indicadores dos processos de construções conceituais e procedimentais elaboradas nos diferentes momentos por cada estudante e pelo grupo, bem como indicativos de surgimento de Zonas de Desenvolvimento Proximais entre os indivíduos envolvidos. Também foi analisada a carta de comunicação redigida pelos estudantes, buscando indícios dos significados atribuídos pelos mesmos à pesquisa realizada, que compreensão de fluxionalidade estrutural foi construída e como articulam elementos relacionados à fluxionalidade estrutural na compreensão de

fenômenos químicos associados à mudança de estrutura em solução. Em ambas as formas de coleta de dados, analisou-se quão bem os participantes foram capazes de mobilizar as ferramentas de química computacional, verificando se eram capazes de propor, executar e analisar os cálculos computacionais necessários.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PERFIS DOS PARTICIPANTES

O participante Ico é estudante do nono período de Química-Licenciatura, ao passo em que os participantes Trico, Wander e Yorda são estudantes do décimo período. Como descrito na Metodologia, dos quatro participantes, três (Ico, Trico e Wander) já possuíam experiência com QC. Coincidentemente, os três participantes têm o mesmo tempo de experiência, cerca de 3 anos. Contudo, apresentam trajetórias diferentes na QC no que tange às linhas de atuação, bem como diferentes níveis de imersão/familiaridade.

O participante Ico, mesmo possuindo o mesmo tempo de experiência que os demais, é o único que já trabalhou tanto com métodos clássicos quanto com métodos quânticos, em projetos de pesquisa distintos. Dessa forma, Ico já possuía, antes da intervenção, as habilidades técnicas pertinentes à área de QC: sabia como manipular os computadores e os programas de QC necessários, bem como estava familiarizado com a linguagem empregada na pesquisa e com as linguagens de computação.

Wander, por sua vez, embora tendo experiência com QC, nunca havia utilizado métodos quânticos, de forma que não estava familiarizado com a linguagem computacional empregada, por exemplo, na escrita dos *inputs*, nem com tarefas como interpretação de *outputs* ou manejo do programa de visualização GaussView. Contudo, por já ter realizado cálculos de otimização em outros níveis teóricos (em geral, empregando o programa Avogadro) e utilizado outros programas de visualização (como o VMD), o participante rapidamente se apropriou das linguagens e técnicas de manipulação necessárias, por ser capaz de estabelecer paralelos entre as características das diferentes técnicas.

Trico, assim como Wander, nunca trabalhou com métodos quânticos, tendo se revelado o participante (entre os com experiência) com menor habilidade no manejo e interpretação das técnicas computacionais. No entanto, após explicação das técnicas e cálculos, o mesmo se revelou apto a realizar as tarefas. Assim, ter menor habilidade que os demais não o impedi de realizar as atividades necessárias. Ao longo da intervenção, revelou-se, ainda, muito participativo, discutindoativamente nos encontros realizados. Contudo, na interpretação dos dados fornecidos e obtidos ao longo da investigação, Trico foi o participante com maior dificuldade de interpretação do significado físico-químico dos mesmos.

Yorda, diferente dos outros participantes, nunca havia tido nenhum contato com QC antes da intervenção. De acordo com a mesma, não conhecia as teorias e métodos de QC, nem suas potenciais aplicações. Dessa forma, a participante não possuía as habilidades técnicas

necessárias, nem estava familiarizada com a linguagem. Contudo, a participante possui 3 anos de experiência em pesquisa experimental, de bancada, na área de físico-química e, como respondeu ao questionário de inscrição e demonstrou durante toda a intervenção, gosta das áreas da química que perpassam o problema da intervenção (físico-química, inorgânica e analítica) e é bastante curiosa. Ainda, como previsto na Metodologia, foram fornecidos a mesma, em uma oficina, os conhecimentos teóricos e técnicos básicos para a participação na intervenção, de modo a familiarizá-la com QC.

5.2 OFICINA DE INTRODUÇÃO À QUÍMICA COMPUTACIONAL

Tendo em vista que a participante Yorda não possuía, à altura da intervenção, nenhuma experiência com QC, foi agendada uma oficina, para o dia 8 de outubro, à tarde. A oficina foi ministrada pela pesquisadora, com duração de cerca de 3 horas, cujo objetivo era que Yorda pudesse se familiarizar com os princípios básicos e os principais programas computacionais a serem utilizados. Para isso, foi previamente fornecido à participante o subtópico 3.2.5 deste trabalho, que discorre, brevemente, sobre os métodos de QC, para ser discutido, com ela, na oficina.

Os outros membros também tiveram, como previsto na Metodologia, acesso ao material para consulta. A participação dos demais membros na oficina era, contudo, voluntária, e somente Wander e Trico sentiram necessidade de participar da parte prática da oficina, uma vez que, embora tivessem experiência com QC, nunca haviam utilizado o programa GaussView 5.0.

Na oficina, além da discussão teórica, Yorda pôde aprender o funcionamento básico dos computadores do laboratório, e os principais comandos utilizados. Ainda, foram empregados programas de edição de texto (TextPad e EMACs) e de visualização e modelagem (GaussView 5.0 e Gaussian 9.0) para realização de cálculos de otimização de moléculas simples (água, metano e dióxido de carbono), modeladas pelos participantes. Foi também ensinado como interpretar, de forma básica, as informações (dados do arquivo de entrada, os ciclos e parâmetros de convergência, a energia de mínimo etc.) do *output*, e como obter e comparar parâmetros geométricos (como distâncias e ângulos de ligação) empregando o GaussView 5.0.

5.3 ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DO GRUPO DE PARTICIPANTES

A primeira etapa da aplicação da intervenção se deu no LCC/UFPE/CAA, no dia 24 de setembro. Inicialmente, entregou-se o problema (APÊNDICE A), impresso, a cada participante, para que o lessem individualmente, sem que fosse determinado um tempo para a leitura. Objetivava-se, nesse primeiro momento, permitir uma interpretação individual por parte dos participantes, a fim de que cada um identificasse as próprias dificuldades com o problema apresentado. De fato, durante a leitura, alguns estudantes fizeram perguntas sobre o texto, conforme pode ser observado dos trechos apresentados a seguir.

Trico: Essa imagem aqui tá dependente da temperatura, o espectro... Nessa aqui ele fala que tá em solução. Isso é a solução, né?

Pesquisadora: Sim, é diclorometano deuterado, o solvente utilizado por Santos para a solução com este complexo.

Trico: Mas esse espectro aqui tá em solução? Porque no texto não diz.

Ico: O texto informa que todos os espectros são para o complexo em solução.

Yorda: O que é Yb?

Ico: É itérbio.

Pesquisadora: Isso mesmo. Yb é o símbolo do elemento químico itérbio, um lantanídeo. Nesse caso, Yb^{3+} é o centro metálico de um dos complexos investigados.

Como se pode verificar do exposto, ambas as perguntas indicaram um esforço dos participantes no sentido de se apropriarem da linguagem empregada no problema, quer fosse questionando o significado de um símbolo químico, quer fosse solicitando a ajuda da pesquisadora (par mais capaz) na interpretação de um gráfico. Em ambos os casos, buscava-se compreender os significados de distintas representações semióticas, constituintes da linguagem e carregadas de significados que, àquela altura, lhes eram desconhecidos.

Ainda, pode-se verificar dos trechos supracitados, que um dos participantes já se posicionou, por iniciativa própria, participando de forma ativa e interferindo nas construções dos demais. Embora os participantes ainda não tivessem recebido orientação para trabalharem em grupo, já começavam a surgir as primeiras interações entre eles. Ainda, ao ser capaz de responder as perguntas dos colegas, o participante Ico demonstra uma maior facilidade na leitura do problema.

Após 22 minutos, todos os participantes informaram terem finalizado a leitura. Assim, foi solicitado que se reunissem em grupo para discutir o problema entre si, chegando a um consenso sobre qual a pergunta central, isto é, sobre qual o objetivo da investigação a ser realizada por eles. Para isso, a pesquisadora saiu da sala, deixando o gravador de voz ligado

(os participantes cientes), de modo a que se sentissem mais a vontade para discutirem o problema.

A discussão durou cerca de 10 minutos e, na análise da mesma, foi possível verificar que, ao passo em que dois participantes, Ico e Wander, compreenderam o problema, os outros dois, Yorda e Trico, não haviam compreendido-o integralmente. O trecho da discussão a seguir apresenta uma das dificuldades surgidas.

Trico: Eu não entendi uma coisa. Que eu até ia perguntar... Porque no texto fala “Quais seriam os aspectos estruturais mais relevantes para justificar a luminescência reduzida em solução em comparação com o estado sólido?”, aí a gente tem dois fatores que justificam isso, que é estar em estado sólido ou em solução, ou variação de temperatura...

Yorda: Mas... Mas se tu ver de novo, na própria pergunta inicial, ele tá dizendo que a luminescência é muito maior em uma solução que é reduzida...

Ico: Não! A luminescência é reduzida em solução.

Yorda: Justamente, é o íon lantanídeo... Eu^{3+} . Ou seja, a luminescência, ele observou, que é maior em solução do que no estado sólido...

Ico e Wander, ao mesmo tempo: Não, menor em solução.

Wander: Menor em solução. No estado sólido ele tem uma luminescência maior.

Conforme pode ser inferido do trecho apresentado acima, Yorda havia confundido o sentido do termo “reduzida”, no contexto apresentado, considerando que o mesmo se referia ao estado de oxidação do íon metálico e não à luminescência do complexo. Contudo, ao apresentar sua compreensão do problema aos demais participantes, estes a contrapuseram, evidenciando as informações do problema apresentado e, assim, contribuindo para que ela lesse o problema sob uma nova perspectiva. Uma vez compreendida a confusão de sentidos, Yorda, aparentemente, foi convencida, como declarado, no trecho apresentado a seguir, pela própria participante, após o retorno da pesquisadora à sala.

Yorda: Teve um equívoco conceitual aqui.

Pesquisadora: No problema?

Yorda: Não, meu mesmo. De própria ideia, mesmo. É que eu achava que a luminescência reduzida... Eu tava pensando que era com relação ao európio ser reduzido, aí, por exemplo...

Ico: Ao estado de oxidação.

Yorda: A luminescência ser reduzida em relação ao próprio Eu^{3+} . Mas aí eu entendi, já.

Pesquisadora: Você entendeu que era o que, que era em que sentido?

Yorda: À luminescência em solução, que a luminescência é reduzida em relação ao estado sólido.

Assim, é possível inferir que, quando trabalhando na compreensão do problema sozinha, Yorda não o havia compreendido integralmente, visto que o termo reduzida soou-

lhe como um gatilho para resgate de um conteúdo que, no contexto, não era pertinente ao significado proposto. Contudo, após discussão com colegas, na qual suas concepções foram confrontadas com concepções diferentes, diante das quais sua compreensão inicial não se sustentou, Yorda reanalisou o texto, percebendo seu equívoco e, dessa forma, alcançando uma melhor compreensão do problema. De fato, nas discussões seguintes, a participante não retorna a sua concepção inicial, isto é, não apresenta resistência dessa concepção, o que indica que a negociação de significados favorecida pela interação com os demais participantes possibilitou o desenvolvimento de uma ZDP, isto é, Yorda foi capaz, com o auxílio dos colegas, de alcançar construções que, antes, sozinha, não conseguira.

Outra compreensão equivocada identificada na discussão dos participantes é a de que se pode inferir, diretamente dos espectros de RMN apresentados, as propriedades de luminescência do complexo, isto é, que os sinais do espectro representam o rendimento quântico em solução da luminescência do complexo e não os aspectos estruturais deste, conforme o trecho a seguir.

Trico: Esses picos, eles... Eles intensificam a... a razão da luminescência, aqui. [...] esses sinais, esses alargamentos de sinais, na prática, na vida real, o que ele tá mostrando na solução? A solução tá ficando mais ou menos luminescente, de acordo com isso aqui?

A fala do participante aponta uma falta de clareza sobre a natureza e atribuições do espectro de RMN, uma vez que extrapolam seus limites de interpretação (determinação estrutural). É possível que essa linha de raciocínio tenha sido despertada pelas informações apresentadas no problema, uma vez que este aponta as implicações das mudanças estruturais sofridas, pelo complexo, em solução, na luminescência do composto. Dessa forma, estando ainda confusos diante do problema, os estudantes possivelmente tentaram resgatar elementos do mesmo para sua resolução — ainda que estes elementos não estivessem propriamente articulados e significados àquela altura.

Cabe atentar que, embora essa questão tenha sido levantada por Trico, nenhum dos demais participantes a respondeu, tendo se instaurado silêncio e, posteriormente, ocorrido apenas uma mudança de assunto, sem que o questionamento fosse efetivamente respondido e, assim, sem que essa concepção pudesse ser superada. Ainda que os demais participantes não tenham enunciado oralmente a mesma concepção, o fato de nenhum deles ter respondido à dúvida de Trico sugere que estes não tinham, até o momento da discussão, clareza das reais contribuições do espectro apresentado para a interpretação do problema.

Ainda que os estudantes não consigam, no momento em questão, mobilizar bem os conhecimentos de espectroscopia de RMN para a leitura dos espectros fornecidos, o que

sugere não ter havido uma efetiva significação do conteúdo quando exposto em sala de aula, não há um total desconhecimento por parte deles, que conseguem resgatar aspectos previamente estudados nas disciplinas do curso, em alguns momentos da discussão, conforme apresentado no trecho seguinte.

Trico: Alargamento é... A altura do pico?

Yorda: Não, alargamento é aquela gaussiana, que tá... difusa. Quanto mais pico, quer dizer que é mais certeira aquela população daquele estado ali... Acho que pode ter a ver também com a temperatura...

Em consonância a essas observações, em outro momento, Trico volta a questionar a respeito da relação espectro-luminescência, sendo que, desta vez, relacionando, ainda que indiretamente, o alargamento dos sinais, no espectro, à variação de temperatura, conforme o fragmento a seguir.

Trico: Mas aí... Também, a luminescência pode aumentar ou diminuir de acordo com a temperatura?

[silêncio]

Ico: Possivelmente.

Wander: Dependendo da temperatura, muda também a luminescência, né?

Ico: Ela [a pesquisadora] quer saber qual é o aspecto estrutural que justifica em solução ter luminescência reduzida. [...] eu acho que o que a gente tem que olhar são mais as mudanças estruturais, mesmo. Se, com a temperatura, tá tendo variação do alargamento do sinal, então, consequentemente, tá tendo alguma mudança estrutural, que é isso que ela quer que a gente descubra, qual é essa mudança, pra justificar a baixa luminescência.

Essa relação, por sua vez, poderia ser corretamente estabelecida, dada a compreensão de como a temperatura afeta a estrutura do complexo, em termos de fluxionalidade estrutural e, assim, poderia ser refletida nas propriedades de luminescência. Contudo, para os participantes, essa construção ainda não estava consolidada e a pergunta não foi, novamente, respondida. Percebe-se, ainda, que o participante Ico muda o rumo da discussão, retornando à pergunta original da pesquisadora, o que evidencia compreensão da problemática.

O resgate da pergunta original, de fato, levou os participantes a discutirem os possíveis aspectos estruturais associados aos resultados apresentados. A partir da informação, fornecida pelo problema, de que complexos com íons lantanídeos são, em sua maioria, lábeis, os participantes direcionam a discussão para possíveis mudanças estruturais envolvendo os ligantes, como apresentado no trecho seguinte.

Ico: Eu acho que tem alguma mudança na estrutura. Mudança estrutural...

Wander: É como se...

Trico: Se mudasse de formato?

Wander: Isso, se mudasse de formato. O formato fosse diferente...

Trico: Ahhh... Mas os ligantes são os mesmos, ainda?

Wander: Mas eu acho que é só em relação aonde que tá o ligante.

Ico: A forma com que ele se coordena ao metal.

Do trecho de discussão supracitado, infere-se que os participantes ponderaram a possibilidade de que, em solução, o complexo esteja sofrendo uma mudança estrutural e, ainda, que essa alteração deve estar ligada a uma mudança na “posição” dos ligantes ou na forma como estes se coordenam ao íon metálico. Trata-se, já, de um esboço de uma hipótese inicial para o problema central. Contudo, esse ponto não avança na discussão.

Da discussão como um todo, é possível perceber que os participantes, quando em grupo, puderam se confrontar com compreensões distintas do problema, o que fomentou uma discussão. Nessa discussão, quando um estudante argumenta, outro contra-argumenta, há um movimento de reflexão e, na maior parte das vezes, a formulação de uma resposta, produto desse movimento, de modo que se pode verificar a intervenção dos estudantes nas ZDPs uns dos outros.

A influência da interação dos participantes é evidenciada pelas mudanças de concepções ao longo da discussão: Yorda sobre o significado do termo reduzida no contexto do problema; Trico sobre o significado dos alargamentos dos sinais; e todos os participantes, de um modo geral, sobre a interpretação dos espectros fornecidos, bem como sobre que tipo de mudança estrutural pode estar ocorrendo em solução. Independente dos pontos específicos discutidos ao longo do esforço para compreensão do problema, após a discussão, quando questionados, eles conseguiram atender à pergunta da pesquisadora, conforme as falas seguintes.

Ico: Basicamente, [o problema] é entender qual é o aspecto estrutural que justifica a baixa luminescência do complexo em solução com relação ao complexo no estado sólido.

Yorda: De todos os exemplos [de aspectos estruturais], quais os mais relevantes, que fazem realmente com que ela, com que essa redução seja significativa devido a esse fenômeno.

Ico: Isso, qual é esse fenômeno.

Com a exposição oral de suas concepções, depois da discussão, fica claro que, à parte alguns aspectos pontuais discutidos e, alguns, ainda em aberto, no que tange ao problema central, os participantes passaram a caminhar em um mesmo sentido: o de que, quando em solução, o complexo deve estar sofrendo alguma modificação estrutural, a qual deve estar associada à supressão da luminescência. Isto é, os estudantes revelaram compreensão do problema (no contexto) fornecido.

Após a discussão sobre o problema, os participantes foram organizados em duplas (Yorda e Wander, Trico e Ico) e a primeira chave de resolução (SOLOMONS, 2009; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009), que consistiu em materiais científicos sobre RMN, foi entregue a cada dupla. As duplas ficaram reunidas por 1 hora, lendo e discutindo o material, sem que fosse realizado registro em áudio desse momento. Ao final desse tempo, foi explicado aos participantes que poderiam levar os materiais fornecidos para casa, para estudarem ao longo de uma semana, até o encontro seguinte. Foi, também, informado que poderiam utilizar outras fontes de pesquisa, bem como estudar em duplas.

No encontro seguinte (01 de outubro), a pesquisadora questionou que informações relevantes os participantes haviam conseguido extraír das chaves de resolução, bem como se havia sido sentida a necessidade de se consultar outros materiais. Os estudantes responderam terem estudado somente as chaves fornecidas e, a princípio, começaram a fornecer informações muito técnicas sobre o RMN, sem aplicação direta ao problema. Por essa razão, a pesquisadora apresentou três perguntas norteadoras, extraídas da interpretação dos espectros do problema já fornecido: por que no espectro para o complexo em solução há menos sinais do que no espectro do complexo no estado sólido? Por que, com a diminuição da temperatura, ocorre alargamento dos sinais? Por que esse alargamento acontece primeiro para o complexo com Yb^{3+} em relação ao com Eu^{3+} ?

Inicialmente, Wander e Yorda discutiram o material a fim de responder as perguntas, com Ico participando discretamente e sem que Trico fornecesse praticamente nenhuma contribuição à discussão. O trecho a seguir apresenta algumas falas de Wander, Yorda e Ico a respeito das primeiras duas perguntas.

Yorda: [...] num processo que tem atividade cinética, quando ele [o complexo] tá com efeito da temperatura ambiente, então ele vai girar rapidamente, ele vai ter umas conformações muito rápidas, o que, pro espectro, pode ser que eles estejam acoplados no mesmo sinal, ou seja, você pode...

Wander: São vários sinais, né?

Yorda: Ter sinais mais longos, mais curtos, mas que não quer dizer que é uma só estrutura. Pode ter umas acopladas. Aí, na técnica que ele [Santos, 2017] utiliza, de resfriar a baixas temperaturas pra que você consiga ver uma rotação muito lenta e consiga distinguir esses picos.

Wander: E consiga perceber essa mudança na estrutura.

Yorda: Uma das características observadas foi isso. Aí faz sentido o que ele fez na experiência, o Santos [2017] e o grupo, pra justamente ver como ele tá nas baixas temperaturas, ver que o alargamento é maior. E pode ter alguma característica com aqueles hidrogênios. Se são ou não equivalentes eu ainda não sei dizer, entre aspas, mas acho que é alguma coisa a ver com isso. A técnica em si explica no livro.

Ico: São conformações estruturais diferentes, né? A temperaturas diferentes. Uma mais estável a baixas temperaturas, outra mais estável a temperaturas mais altas, em teoria.

Conforme se pode observar da discussão, os participantes, após terem contato com a primeira chave de resolução, se tornaram muito mais capazes de discutir os espectros fornecidos. É possível identificar, nas suas falas, elementos que ainda não articulavam no encontro anterior e que estavam presentes nos materiais fornecidos, de modo que isto sugere apropriação do conteúdo pela chave de resolução. Ainda, a desenvoltura da participante Yorda frente a essa discussão alimentou, aos poucos, a participação dos demais. É possível que, ao explicar sua linha de raciocínio, tendo que organizar os próprios pensamentos para tal, Yorda tenha contribuído para significar as várias informações que os demais participantes haviam obtido da leitura.

Das falas dos participantes, percebe-se que eles elaboraram, àquele momento, a relação entre o espectro de RMN e a estrutura do complexo de forma mais concreta, bem como a relação entre os sinais do espectro e a temperatura. Ainda, foram capazes de associar as variações identificadas a processos com atividades cinéticas, já inferindo que o complexo, quando em solução, apresenta algum tipo de mudança estrutural. O participante Wander externaliza essa concepção na fala seguinte.

Wander: Tem uma parte no Solomons... [...] Isso acontece, esses picos, é porque tá acontecendo interconversão de estrutura. É uma possibilidade. É como a gente tinha falado, também, da outra vez, que pode estar acontecendo uma mudança conformacional de estrutura, que mostra...

Ico: Tu falas do alargamento?

Wander: Isso, do alargamento, que mostra que tá tendo alguma mudança na estrutura, que tá ocorrendo, e por isso que os picos começam a alargar.

Cabe atentar que, na fala apresentada, embora Wander empregue o termo conformacional, não apresenta nenhum outro indício de, efetivamente, estar distinguindo mudança conformacional de configuracional. Desse modo, mudança conformacional foi, provavelmente, utilizada num sentido mais amplo, de mudança estrutural, simplesmente. Além disso, até esse momento, os demais participantes não haviam ponderado, em suas falas, a possibilidade trazida por Wander. Contudo, a partir da fala deste, uma discussão foi gerada. O fato de que a contribuição de Wander ter alimentado o engajamento dos outros, bem como norteado a discussão, sugere que o conteúdo de sua fala, de alguma forma, se articulou com as concepções dos demais. A seguir, um trecho da discussão gerada é apresentado.

Wander: É porque ela líquida vai tá mais relaxada a molécula. Se ela tá mais relaxada...

Yorda: Abaixamento de temperatura no estado sólido.

Trico: No caso, quanto menor a temperatura, menor... a interferência, porque as moléculas vão estar com menos, menos... interferência?

Yorda: No caso, menor vai ser a vibração da molécula com a mudança conformacional dela, em torno de seu eixo, dependendo da molécula? Porque ela faz isso muito rapidamente, aí com a baixa temperatura isso não vai ser tão fácil.

Trico: Quanto menor a temperatura, mais sólido. Então quanto mais sólido, o complexo ele tá... menor a interferência, então mais fácil a... As moléculas vão estar mais agitadas, vão estar mais... Menos aceleradas. Aí a identificação dos picos vai estar mais específica.

Da discussão apresentada, cabe atentar, também, que, embora Yorda diga que as mudanças estruturais do complexo em solução se tratam de mudanças conformacionais, a mesma participante, em momentos seguintes (conforme apresentado no trecho a seguir), sugere tratar-se, na verdade, de trocas de ligantes, aproximando da ideia de que ocorre mudança configuracional. Diante disto, é Trico quem sugere que a mudança estrutural deve ser de ordem conformacional, e não configuracional, conforme o trecho adiante.

Yorda: Deve tá tendo uma atividade cinética, né, com troca de ligantes, ali no meio...

Trico: Ou só mudança na posição dos ligantes, também.

[...]

Yorda: Vibrando, grupos mudando de conformação...

Assim, Trico se mostra capaz de relacionar outras informações do problema, conseguindo identificar que, dadas as condições (em especial, de temperatura), é mais provável que a mudança estrutural seja de ordem conformacional. Além disso, como pode ser observado no trecho anterior, Trico comenta sobre o aumento da rigidez do complexo quando fala em se tornar “mais sólido”, com o aumento da temperatura. Diante da fala do participante, Yorda parece refletir, retornando à defesa de que se trata de uma mudança conformacional. Esse movimento dialógico reafirma a importância da interação entre os pares para a consolidação das informações em conhecimento. Cabe atentar, ainda, que essa inferência está sendo feita antes da entrega da segunda chave de resolução, sobre fluxionalidade estrutural, o primeiro material que, efetivamente, discutirá a natureza dos processos cinéticos.

Após alguns minutos de discussão, os participantes Wander, Yorda e Ico entram em consenso sobre as respostas das duas primeiras perguntas norteadoras, conforme apresentado no trecho seguinte.

Pesquisadora: Se meu complexo tem tendência a sofrer essas mudanças estruturais quando em solução, e eu aumento a temperatura, a gente espera que ele comece a sofrê-las mais ou menos?

Wander: Mais, bem mais.

Yorda: O que torna cada vez essa variação uma coisa só, apenas. Em vez de dividir em vários [sinais], vai ser apenas um.

Ico: É que é tão rápido que...

Yorda: Tão rápido que vai aparecer apenas um pico característico daquela rotação.

Ico: Eles não conseguem ser diferenciados.

Wander: É como se eles começassem a ser equivalentes entre si, em solução, não tem uma diferença entre eles.

Yorda: Se tornassem equivalentes devido à temperatura.

Os participantes, embora falem em “eles” [“eles começassem a ser equivalentes entre si” / “eles se tornassem equivalentes devido à temperatura”], não falam, explicitamente, a quem se refere. Contudo, em falas anteriores, Yorda já havia comentado sobre a possibilidade de que, devido às possíveis mudanças estruturais em solução, hidrogênios dos ligantes se tornassem equivalentes. Portanto, é provável que estivessem se referindo aos mesmos, e a forma como estes são identificados no espectro de $^1\text{H-RMN}$.

Contudo, o participante Trico se mantém calado, o que sugere a possibilidade de que não tenha compreendido a discussão. Diante disso, a pesquisadora interviu, perguntando se o participante havia compreendido, ao que o mesmo respondeu que “mais ou menos”, e a pesquisadora perguntou se algum participante gostaria de explicar o raciocínio para Trico. Yorda se voluntariou, do que se seguiu o diálogo abaixo.

Yorda: Não tem o meio que tá sólido e em solução? É como já explicamos, no sólido você vê picos característicos, podem ter 3, podem ter 4, depende do espectro. Mas, quando em solução, observa-se que tem muito poucos. Muitas diferenças conformacionais. Um hidrogênio sente somente 2 ou 3 ao redor. Se você tem dois picos, você tá sentindo 1 diferente ao redor dele. Mas no sólido, poderiam ser 3. Por que essa mudança? Pelo fato de que, se você tá em solução líquida, você tá à temperatura ambiente, digamos assim, então é mais suscetível as moléculas vibrarem, rotacionarem... No complexo, você tem o metal e os ligantes ao redor dele. Esses ligantes podem vibrar ao redor de si mesmos, trocar hidrogênios, e isso pode fazer com que sinais de hidrogênios diferentes se tornem equivalentes. No sólido eram diferentes, mas no líquido acabam se tornando iguais. É por isso que os picos se tornam menores no líquido. Não se tornam distinguíveis. Ficam mais próximos. Não sei se consegui explicar direito...

Trico: Conseguiu, sim. Eu só... No caso, se eu identifico um triplo é porque tem dois hidrogênios equivalentes, e se ocorre essa modificação nos ligantes, onde tinha 2, pode ser que eu só veja 1 [...] Então por isso que ficaria 1 pico ao invés de 3? Então a quantidade de picos foi diminuindo. Identificar ligantes que antes eram identificáveis na estrutura cristalina.

Do diálogo apresentado, pode-se inferir que a participante Yorda conseguiu elaborar seus pensamentos de forma mais organizada do que nas falas anteriores, articulando elementos diversos em uma única explicação, o que sugere uma maturação do conteúdo em discussão, dado que os diferentes elementos aparecem, em seu discurso, de maneira melhor relacionada. Entretanto, vários elementos ainda apresentam deficiências conceituais (ou por problemas na formação ou por não aprenderem sobre o conteúdo a partir das chaves de resolução), ou algumas questões foram mal expressadas. Por exemplo, a questão da altura do pico, e não da área sob o pico; as questões sobre a presença ou não de multipletos no espectro e seus significados; o próprio ambiente químico, que leva a diferenças no deslocamento químico, todos relativos à técnica de RMN; bem como a “troca de hidrogênios” mencionada, e não a interconversão estrutural, que leva a mudanças conformacionais dos ligantes em torno do íon no complexo. Também o fator mais relevante nessa discussão não foi claramente mencionado: o aumento da temperatura leva a um aumento na velocidade do processo de interconversão dos ligantes, o que torna os átomos de hidrogênio correspondentes dos ligantes, equivalentes, ou seja, com um ambiente químico similar, na média. Ou seja, o aumento de temperatura torna a estrutura menos rígida. Contudo, embora não diretamente mencionado, pode-se inferir que esse último fator foi, em algum nível, elaborado pelos participantes, dado que Yorda compara o grau de rigidez das estruturas quando no estado sólido e em solução, o que, possivelmente, fez com base nas variações de temperatura. Esse tipo de elaboração provavelmente se deve à necessidade da participante de organizar os próprios pensamentos antes de apresentá-los ao colega, isto é, a fim de fazer com que o outro a entenda.

Dado que as duas primeiras perguntas norteadoras foram satisfatoriamente respondidas por todos os participantes, a pesquisadora reapresenta a terceira pergunta: por que, com o abaixamento da temperatura, o alargamento dos sinais acontece primeiro no complexo com o íon Yb^{3+} , em relação ao com íon Eu^{3+} ? Inicialmente, todos os participantes se mantiveram em silêncio, encarando ora o problema, ora a primeira chave de resolução. Após algum tempo, o silêncio foi quebrado por Yorda.

Yorda: São bem parecidos. Estão no mesmo grupo e no mesmo período da tabela, têm o mesmo número de oxidação, 3^+ .

Pesquisadora: Temos Eu^{3+} e Yb^{3+} , ambos são lantanídeos. Ou seja... Estão no mesmo período da tabela periódica. Mas não no mesmo grupo, não é? O que é que muda?

Yorda: Raio, número atômico, massa...

Pesquisadora: E como algum desses aspectos pode estar interferindo?

Yorda: É a questão de íons... Aquela questão de íons menores com carga elevada? Aquele potencial de polarizar...

Trico: Quanto menor o íon, mais... Não sei explicar... Tecnicamente...

Yorda: Temos que lembrar qual desses dois íons tem um raio maior. Só olhando na tabela, mesmo...

[A pesquisadora fornece uma tabela periódica.]

Yorda: Ah, estão bem longe um do outro...

Wander: Európio, 53. Itérbio, 70.

A discussão da terceira e última pergunta se estendeu por alguns minutos, sem que os participantes conseguissem estabelecer relação entre a variação do íon e a diferença no tempo de coalescência dos sinais para os complexos. Dado o horário disponível para o encontro, a discussão precisou ser interrompida, com a pesquisadora solicitando que os participantes refletissem, até o encontro seguinte, a respeito do problema. Ainda, foi entregue a segunda chave de resolução (DUPONT, 2005; MCKEE, 2011), que consistiu em materiais científicos sobre, respectivamente, fluxionalidade estrutural em compostos de coordenação e moléculas fluxionais, para que estudassem em casa. Foi, também, solicitado que tentassem, em conjunto, elaborar uma hipótese para o problema inicial, a fim de apresentá-la no encontro seguinte.

No encontro seguinte (08 de outubro), os participantes já chegaram ao laboratório demonstrando empolgação e informaram, espontaneamente, que haviam estudado sozinhos, em duplas, em novas duplas e, por fim, em grupo, ao longo da semana, bem como que tinham chegado a uma conclusão, em consenso. Comentaram, também, que quase todas as informações de ambos os materiais eram novas para o grupo, e que os mesmos apresentavam o conteúdo de forma muito boa, de fácil assimilação. O fato de, além de estudarem sozinhos e nas duplas previamente definidas, terem buscado formar outras duplas sugere que os participantes reconhecem a contribuição da interação, isto é, a relevância das diferentes falas para sua aprendizagem, bem como terem espontaneamente se reunido, em grupo, para uma nova discussão, indica que acreditam que o trabalho em grupo favorece a construção dos conhecimentos. A seguir estão apresentados trechos das falas dos participantes sobre a terceira pergunta norteadora.

Wander: A gente estava lendo sobre, a gente pensou assim: se a barreira energética para o complexo for baixa, o complexo teria uma maior fluxionalidade. E pra que ele seja mais rígido e o RMN consiga captar esses diferentes picos, mais baixa terá que ser essa temperatura. Aí a gente tentou relacionar, no caso da temperatura, com a fluxionalidade, e dependendo da energia.

Trico: A gente espera que a estrutura seja mais compacta.

Ico: Eu acho que, nesse caso, a mudança conformacional é mais difícil pelo fato de a ligação ser mais forte. Aí, consequentemente, a energia de interconversão entre as espécies isoméricas seria maior. Por isso a gente enxerga um alargamento primeiro, em temperaturas maiores. [...] Quanto

menor o íon metálico, mais forte a ligação. O íon Yb^{3+} é menor do que o íon Eu^{3+} . Como as ligações do complexo com itérbio são mais fortes, espera-se que o ΔG associado à interconversão estrutural seja maior. Portanto, será necessária mais energia pra fluxionalidade. Por esse motivo, o espectro de RMN mostra que o complexo de itérbio tem seus picos alargados em temperaturas maiores com relação ao complexo de európio.

Do trecho apresentado, temos que os discursos dos participantes estão alinhados, bem como que os mesmos foram capazes de responderem a pergunta norteadora, embora ainda com algumas restrições, visto que o tema é novo para os estudantes. Entretanto, não foi relatada a relação entre a diminuição do raio iônico ao maior impedimento estérico, o que pode tornar a barreira para o processo de interconversão estrutural maior.

Ainda, a segurança da fala de Ico, que não somente responde articulando adequadamente as informações, mas reformula, ao longo de seu discurso, os mesmos argumentos, empregando termos e estrutura diferentes, sugere que o mesmo concretizou a nova concepção de forma adequada. Cabe atentar que essa pergunta norteadora em específico revelou-se, a princípio, especialmente desafiadora para os participantes, que não foram capazes de respondê-la de imediato. Todavia, após diversos encontros (espontâneos) e mediações de significados entre os pares, os mesmos não somente foram capazes de respondê-la, como demonstraram segurança e capacidade de correlação.

Outro ponto que vale salientar é o de que, na discussão da segunda chave de resolução, a participante Yorda traz uma contribuição relevante, quando discute que tipo de mudança estrutural pode estar ocorrendo no complexo em solução, ponto que, embora ela e Trico já houvessem mencionado no encontro anterior, não estava tão bem elaborado àquela altura quanto no novo momento, conforme pode se verificar do trecho a seguir.

Yorda: Uma coisa que eu achei interessante nesse material aqui [capítulo do Dupont (2005)], no início... Mas é que ele fala, por exemplo, de estruturas que têm diasteroisômeros conformacionais ou configuracionais. Neste caso aqui [o problema sob investigação], ele consegue trocar o ligante entre si, é um dos principais movimentos que ele vai fazer. Isso, no espectro, tem uma baixa [barreira de interconversão]... É numa faixa de temperatura, própria.

Trico: A rotação dos ligantes... A rotação está em torno de um eixo central, de um eixo só. Que, no caso, seria o metal, né?

Percebe-se que, embora a participante não consiga, ainda, articular-se de maneira completamente organizada, seu discurso já sugere compreensão da relação entre o material fornecido e o problema. Uma vez que ela aponta a faixa de temperatura e a baixa barreira de interconversão (dado o complexo em solução), pode-se inferir que o que ela sugere, ao dizer que o complexo sob estudo terá uma “troca de ligantes entre si”, é, na verdade, que se trata de

uma fluxionalidade estrutural via não-dissociativa dos ligantes. Isto é, que se espera que, quanto menor a energia necessária para que ocorram as mudanças estruturais, mais provável é que não se demande quebra e formação de ligação, mas apenas a rotação dos ligantes, o que Trico reafirma, atentando que essa rotação se dará em torno do íon metálico central. Entretanto, ela não deixa claro em sua fala o fato de a energia de ativação ser independente da temperatura, ou seja, que o efeito da temperatura é aumentar a velocidade na qual esse processo ocorre. Após as falas deles, os outros colegas, que acompanharam o raciocínio, somente concordam.

Concluída a discussão da segunda chave de resolução, Ico informou que, com a apresentação da nova chave, eles haviam conseguido compreender melhor o problema e elaborar uma hipótese para o mesmo, ao que a pesquisadora pediu que a apresentassem.

Ico: As interconversões estruturais, ou seja, a fluxionalidade estrutural dos complexos em solução correspondem a uma possibilidade de perda de energia, que compete com os processos luminescentes. Por esse motivo, a luminescência desses complexos é reduzida, ou seja, menor rendimento quântico em solução, quando comparada ao estado cristalino.

Trico: Ou seja, na minha linguagem [risos], quanto mais atividade a molécula exerce, mais perda de energia ela tá tendo, então, consequentemente, a conversão de energia em luminescência vai ser menor, porque os átomos já estão perdendo energia com outras funções da molécula.

A pesquisadora atentou que os participantes estavam apresentando apenas a segunda metade da hipótese, pois estavam partindo do pressuposto de que o complexo apresenta fluxionalidade estrutural, o que já era parte da hipótese construída por eles. Os participantes concordaram que, de fato, a hipótese iniciava pela possibilidade de que o complexo fosse fluxional. A não alusão dos mesmos a essa parte da hipótese sugere que essa ideia já estava tão bem estabelecida, que, naquele momento, já nem a consideravam mais uma hipótese, dada a identificação dos muitos elementos presentes nos espectros e demais materiais que sugeriam a validade da mesma. Assim, estando mais preocupados em justificar a redução da luminescência em solução, limitaram seus discursos a essa problemática.

Contudo, embora não tenham oralizado a hipótese completa, é fácil perceber, pela organização da hipótese apresentada (que se sustenta no pressuposto da existência de processos fluxionais em solução) que a mesma estava clara para os participantes, e perpassa três pontos centrais: o complexo deve apresentar fluxionalidade estrutural; sendo o comportamento observado em solução, deve ser baixa a barreira de interconversão e, por isso, tratar-se, mais provavelmente, de interconversão estrutural dos ligantes em torno do íon

metálico por uma via não-dissociativa dos ligantes; a fluxionalidade estrutural deve ser uma das vias de supressão da luminescência do complexo em solução.

Estando a hipótese inicial formulada, foi questionado aos participantes que estratégia, do ponto de vista da experimentação computacional, poderia ser traçada a fim de testar a hipótese levantada. De imediato, os participantes responderam que começariam otimizando a geometria do complexo, ao que a pesquisadora questionou o porquê, e as respostas estão apresentadas a seguir.

Ico: Bom, pelo menos em todo estudo de quântica a gente sempre começa com a otimização porque é o ponto de partida, né? No computador você desenha graficamente, você pensa que a estrutura esteja otimizada. Pra obter parâmetros energéticos, parâmetros estruturais, ângulos, distância de ligação... É o primeiro passo, de tudo.

Wander: Ela tem uma conformação mais estável, no sentido de ter uma energia mais baixa, também. Chegar no mínimo de energia da estrutura.

Ico: E pra conseguir enxergar as mudanças, também, né, que você quer investigar, de estrutura. Então, primeiro, você tem que saber a geometria inicial.

Para a pesquisadora se assegurar de que não fosse associado, pelos participantes, a realização do cálculo de otimização de geometria à verificação da fluxionalidade estrutural em si, os estudantes foram questionados sobre se, para os mesmos, a otimização responderia se a molécula é ou não fluxional, diante do que todos responderam que não, que a otimização era uma forma de se obter a estrutura de partida para os cálculos seguintes. Isto é, os participantes revelaram compreensão do motivo de se realizar a otimização, bem como da necessidade de se propor outros cálculos para investigar a possibilidade de que o complexo apresente fluxionalidade estrutural.

Dado o tempo disponível para a aplicação da intervenção e o fato de que os participantes já estavam familiarizados com o programa GaussView 5.0, foi fornecida a estrutura cristalográfica do complexo (GUO et al., 2003), de modo que os mesmos não precisaram modelá-la do zero, mas apenas realizar o cálculo de otimização da mesma. Para isso, foi necessário que construissem um *input* (arquivo de entrada). Dado estarem sendo utilizados os resultados de Santos (2017) para comparação, bem como o tempo disponível, concordou-se em empregar o mesmo nível de teoria (PBE1PBE/MWB52/6-31+G(N,O),6-31G(F,C,H)) para a otimização do complexo. A escolha do nível de teoria foi, contudo, discutida à luz das teorias e métodos de QC e do contexto do problema com os participantes.

Inicialmente, os estudantes manipularam a estrutura tridimensional gerada a partir da estrutura cristalográfica do complexo no GaussView 5.0. A partir dessa estrutura, montaram o *input*, utilizando o programa TextPad. Dado que três dos participantes (Ico, Wander e Trico)

já tinham experiência com QC, escrever o *input*, ainda que com uma linguagem nova (Wander e Trico nunca trabalharam com cálculos quânticos) se revelou uma tarefa fácil.

Yorda, que não tem experiência com QC, embora tenha participado da oficina de QC, ainda não possuía total autonomia frente aos programas, bem como apropriação dos comandos específicos (palavras-chave) dos programas computacionais, o que é compreensível, dada a complexidade e volume de informações. Contudo, não surgiram dificuldades durante o processo de elaboração do *input*, dado que os demais participantes tinham as habilidades necessárias. Assim, sempre que apareciam procedimentos com os quais Yorda não tinha familiaridade, a mesma questionava o significado e emprego dos mesmos, de modo que algum dos participantes, enquanto par mais capaz, explicava-os. Cabe atentar para o comportamento ativo e de caráter questionador da participante — elementos determinantes para sua evolução na pesquisa.

Durante a escrita do *input*, os estudantes tiveram o cuidado de, além de escrever a linha de comando e definir memória e número de processadores (respeitando a capacidade de cálculo das máquinas disponíveis), verificar as carga e multiplicidade fornecidas pelo programa de visualização, bem como empregar o pseudopotencial de caroço ao íon lantanídeo de maneira adequada. Além desses cuidados de execução, também foram verificados cuidados específicos da linguagem empregada, como o emprego de asteriscos para fechar as linhas de comando dos conjuntos de base e pseudopotencial, e espaços ao final do arquivo, para conclusão do *input* — estes últimos cuidados partiram, sempre, do participante Ico, o mais experiente em QC, havendo sempre explicação, espontânea, do porquê de suas ações aos demais.

Preparado o arquivo de *input*, os participantes foram instruídos sobre como submetê-lo nas máquinas do LCC, isto é, os comandos específicos das mesmas. O cálculo foi submetido e, dado o horário, o encontro finalizado.

No encontro seguinte (15 de outubro), os estudantes acessaram a máquina em que o cálculo havia sido submetido, resgataram o *output* (arquivo de saída), e o interpretaram. Inicialmente, apenas verificaram que o cálculo havia concluído normalmente e conferiram o valor da energia de mínimo. A seguir, abriram a estrutura de partida e a estrutura otimizada no GaussView 5.0, em diferentes janelas de visualização, e compararam alguns parâmetros estruturais, verificando que, de fato, distâncias e ângulos de ligação haviam sido ajustados. Tendo em vista os objetivos do trabalho e a não necessidade de validação do nível de teoria (visto já ter sido validada por Santos (2017) e ser amplamente discutida na literatura de química), não se fez necessária a coleta de dados estruturais tais como distâncias e ângulos de

ligação de maneira formal para comparação com dados da literatura e validação da nível de teoria utilizado.

Assim, questionou-se aos participantes qual a próxima etapa de investigação, o que gerou uma discussão, da qual um fragmento está apresentado a seguir.

Yorda: Eu estava pensando se é possível, no computador, mostrar se o complexo é lábil... Se ele muda mesmo a posição desses ligantes.

Pesquisadora: E como a gente pode fazer isso?

Ico: Dá pra fazer alterações na estrutura, mesmo. Mudar ângulos, ângulos de torção, ângulos de ligação, e... investigar, no computador, talvez fazendo a otimização dessas novas geometrias.

Pesquisadora: O que a gente conseguiria fazendo isso?

[silêncio]

Pesquisadora: Ico sugeriu que variássemos um ângulo de torção, ou seja, um ângulo diédrico, a fim de causar essa rotação dos ligantes, e aí fizéssemos uma otimização pra cada uma dessas estruturas. De que serviria fazer isso?

Ico: Consegue saber pelo menos a energia entre um e outro, a energia de interconversão. Acho que você pode desenhar tipo um gráfico comparando essas energias relativas.

Da discussão apresentada se pode perceber que os participantes já eram capazes, a essa altura, de propor uma estratégia de investigação, a nível computacional, da possibilidade de que o complexo seja fluxional. Cabe atentar, ainda, para o movimento de complementariedade de ideias entre Yorda e Ico e, ainda, para o fato de que Ico demonstra segurança na proposição, dado que consegue justificar a sua necessidade, apontando que tipo de resultado e análise poderá ser feita a partir da mesma. A partir dessa proposição inicial, um novo debate foi gerado entre os participantes, como apresentado a seguir.

Wander: Fazer a comparação de energia entre essas [estruturas]... Aí, no caso, se a barreira energética for muito baixa, se espera que ele consiga chegar nessa próxima estrutura que a gente propôs...

Yorda: Como se fosse a energia de transição.

Wander: Isso, como se fosse a energia de transição entre uma estrutura e a próxima estrutura.

Yorda: Mas, pelo que eu vi, no próprio computador, assim que ele gera um valor menor de energia de Gibbs, ele cancela o outro?

Pesquisadora: Mas aqui ainda não estamos falando de energia de Gibbs, não é? A gente tá falando da energia de mínimo da estrutura. O que o computador faz, por exemplo, 500 ciclos, é que ele faz...

Ico: Ele faz 500 vezes, até chegar num parâmetro de convergência [pra cada cálculo]. Mas a ideia é você pegar essa estrutura, calcular a energia e anotar; muda algum ângulo, anota de novo.

Do fragmento anterior, se verifica que a compreensão da necessidade de realizar otimizações para diferentes conformações estruturais do complexo é alcançada pelos

participantes. E, embora Yorda confunda a energia de mínimo com a energia livre de Gibbs, a proposição original de Wander e Yorda, de que, conhecendo as energias de mínimo se pode estimar a barreira de interconversão, está correta, dado que é possível comparar as energias relativas das estruturas calculadas.

Cabe atentar que Ico revela compreender, ainda que intuitivamente (dada sua fala sobre a realização de cálculos de otimização de geometria de várias estruturas obtidas a partir da modificação de valores de distâncias de ligação ou ângulos) que deve existir um procedimento capaz de responder ao questionamento e, ainda, que este envolve cálculos de otimização distintos (isto é, para cada estrutura), e que o objetivo é comparar as diferentes energias de mínimo; é compreensível que ele entenda melhor, dado que, além de ser mais experiente, é sua a hipótese original. Além disso, pode-se notar que Yorda confunde os ciclos de cálculos (ciclos SCF) realizados para a obtenção de uma determinada estrutura, mesmo para aquelas estruturas intermediárias no processo de otimização, as quais sofrem modificações até que o cálculo alcance os critérios de convergência pré-determinados. Contudo, antes mesmo que a pesquisadora pudesse terminar de explicá-la, Ico interfere, fornecendo uma resposta coerente e completa, o que, novamente, reafirma a maior autonomia de Ico, em relação aos demais participantes, na mobilização de conhecimentos de QC.

A concepção equivocada de Yorda é, provavelmente, resultado do contato breve e recente com o funcionamento dos cálculos de otimização, de modo que as diversas informações novas ainda não estavam adequadamente organizadas e significadas; ao passo em que a segurança de Ico e sua capacidade de articulação advêm de sua experiência. Mas ambas as falas são produtivas, do ponto de vista da aprendizagem, para ambos os envolvidos, bem como para os demais participantes.

Yorda, ao questionar e ouvir uma explicação, tem a oportunidade de consolidar melhor as novas informações, com a possibilidade de atribuí-las novos sentidos, isto é, significar o conhecimento; Ico, ao externalizar sua concepção, precisa confrontar suas próprias ideias e fundamentá-las, organizando-as antes da oralização, o que o leva a realizar ajustes e aperfeiçoar sua própria concepção; ainda, é possível que, como já foi anteriormente identificado, os demais participantes estivessem silenciosamente envolvidos na discussão, acompanhando os argumentos e contra-argumentos e, portanto, participando dos processos metacognitivos favorecidos pela interação, também, de forma ativa.

Dada a compreensão de como iniciar a investigação da possibilidade de que o complexo em questão apresentasse fluxionalidade estrutural, a pesquisadora apresentou os cálculos de *scan* (varredura) aos estudantes, explicando se tratar, em resumo, do que Ico havia proposto: nesses cálculos, se define um ângulo diédrico a ser variado, de modo que se leve à

rotação dos ligantes em torno do íon metálico central, e são realizadas otimizações de geometria para cada variação, de modo que se consiga comparar as energias de mínimo para essas estruturas. O cálculo permite, portanto, que se estime a barreira de interconversão estrutural — fala-se em estimar porque, para efetivamente calcular a barreira, seria necessária a realização de cálculos para a determinação do estado de transição (TS). Contudo, o *scan* fornece uma boa estimativa da barreira a partir da análise das energias relativas das estruturas obtidas, sendo, portanto, útil na investigação da fluxionalidade do complexo.

A seguir, foi apresentada a estrutura do *input* de um *scan* aos participantes, de modo que pudessem construí-los. Tendo em vista a existência de mais de um ângulo diédrico possível adequado, os participantes analisaram a estrutura a fim de definir o ângulo a ser variado. O trecho a seguir apresenta parte da discussão dos membros durante a análise da estrutura para definição do ângulo diédrico e montagem do *input*.

Wander: Eu acho que tem que começar [a contagem de átomos para definição do diedro] do íon para os ligantes. Porque aí a rotação poderia estar acontecendo. Ou começar dos ligantes, mas tem que passar por ele [o íon]. A gente tem que ver os outros átomos envolvidos. Provavelmente a gente vai escolher esses primeiros átomos daqui [apontando para os átomos ligantes dos ligantes e ligante auxiliar], passando por eles, esses marcados de vermelho.

Yorda: Acho que tem que ser um que não tenha ligação dupla, já que vai ter aquela torção... Podem ser ligações simples. Poderia ser aqui? [silêncio] Ah, não, são duplas também. Todos são duplas.

Wander: Acho que podemos pegar os 4 dos de oxigênio. 6, 1, 5 e 3. Seria um ângulo, não é?

Yorda: [Selecionando um ângulo diédrico da estrutura, no GaussView] Acho que assim.

Ico: Aí tem 5 átomos.

Yorda: Eita. [Remove um átomo da seleção]. E assim?

Ico: Ótimo.

Pesquisadora: O que temos aí?

Ico: O íon metálico, dois átomos ligantes de um BTFA e outro de outro.

Do trecho da conversa podem-se verificar negociações durante a definição do ângulo diédrico (O6-Eu1-O5-O3), marcada pela argumentação das escolhas, bem como momentos em que se identifica e retifica o próprio discurso. A seguir, os participantes recortaram as coordenadas otimizadas do cálculo de otimização e adicionaram-nas ao *input* de *scan*, submetendo-o, nas máquinas. Visto se tratar de um cálculo demorado, os participantes foram liberados, ficando Ico e Wander responsáveis por voltarem ao laboratório, ao longo da semana, para acompanharem o andamento do cálculo (dado que as máquinas do LCC não possuem, ainda, acesso remoto). A definição desses dois participantes se deu baseada nos

fatos de que os mesmos já possuem acesso ao laboratório e são os estudantes que passam mais tempo no Campus.

Já no dia seguinte (16 de outubro), Ico e Wander retornaram ao laboratório, sem a presença da pesquisadora e dos colegas, com a ideia de submeter um novo cálculo de *scan*, em outra máquina, utilizando outro ângulo diédrico, a fim de comparar os resultados dos dois cálculos de *scan*. Cabe salientar que essa foi uma ação espontânea desses participantes, informada aos demais posteriormente. É interessante que, embora os quatro participantes sejam todos de um só grupo, os dois membros são integrantes de duplas distintas, mas, possivelmente por terem sido os responsáveis pelo acompanhamento do andamento do cálculo, passaram a atuar como uma nova dupla.

O novo ângulo diédrico escolhido foi o O3-Eu1-O2-N8, isto é, dois átomos ligantes de um ligante BTFA, o íon metálico e um átomo ligante do ligante auxiliar fenantrolina. Quando questionados do porquê de se realizar outro cálculo e da escolha do novo diedro, os estudantes responderam que acreditavam na possibilidade de que um cálculo de *scan* fornecesse valores não tão bons, mas que isto não significasse que o comportamento fluxional não existisse, mas apenas que não se desse pelo caminho investigado, e que, submetendo mais de uma tentativa, aumentava-se a chance de encontrarem um caminho interessante (isto é, com baixos valores de energias relativas). O novo ângulo foi definido seguindo a mesma estratégia inicial: selecionando o íon metálico e átomos ligantes dos ligantes, a fim de levar à rotação dos mesmos em torno do íon central. Assim, os estudantes passaram a acompanhar o andamento de ambos os cálculos, ao longo da semana seguinte. Alguns cálculos apresentaram erro ao longo do procedimento de *scan*, todos referentes a problemas no algoritmo de otimização de geometria quando a estrutura apresenta, em alguma etapa de tal procedimento, alinhamento de três ou mais átomos. Assim, foi proposto um novo ângulo diédrico: o mesmo utilizado por Santos (2017) em seu trabalho.

Devido a problemas de disponibilidade de máquinas, pois algumas delas passavam por manutenção, no encontro seguinte (13 de outubro), dado o tempo disponível para a realização da pesquisa, foi fornecido o *output* de Santos (2017) para um cálculo de *scan* para os estudantes analisarem. No encontro, ensinou-se aos estudantes como identificar, no *output*, as otimizações realizadas, bem como a visualizar, no GaussView 5.0, as estruturas otimizadas e obter um gráfico de energia *versus* coordenada de reação (variação do ângulo diédrico) a partir dos pontos calculados.

A partir do gráfico gerado pelo GaussView 5.0 (com energias em Hartree), os participantes salvaram os pontos do mesmo em um arquivo de dados, a fim de plotar um gráfico com energias relativas (em relação à energia da estrutura com menor energia, na qual

essa passa, assim, a ter energia relativa igual a zero) em unidades de kJmol^{-1} , com a finalidade de facilitar a avaliação do perfil energético do sistema ao longo da variação da coordenada de reação. Para isso, utilizaram o programa OriginPro 8. Após plotarem o gráfico, os estudantes perceberam que os valores das energias relativas, em kJmol^{-1} , eram muito baixos, de modo que os efeitos térmicos a temperatura ambiente deveriam ser suficientes para que, em solução, o complexo apresentasse fluxionalidade estrutural. Algumas falas estão apresentadas a seguir.

Ico: A diferença de energia entre as estruturas é muito pequena. Logo, ele [o complexo] é extremamente fluxional.

Wander: Precisa de pouquíssima energia pra poder fazer a interconversão de estrutura. Basta pouca energia que a interconversão vai ocorrer, e isso pode acontecer em temperatura ambiente, já que a diferença de energia é pouca.

Yorda: Isso, a molécula é fluxional.

Trico: Nossa hipótese inicial estava correta. A barreira é baixa.

Como previsto na Metodologia, foi solicitado aos estudantes que redigissem uma carta de comunicação para uma revista fictícia, no papel de pesquisadores, divulgando a pesquisa realizada e os resultados obtidos. Por sugestão do participante Ico, optou-se por redigir a carta virtualmente, em equipe, utilizando a ferramenta Google Docs de edição simultânea. No dia 16 de outubro, a carta (APÊNDICE C) foi enviada, pelos participantes, por e-mail, para a pesquisadora.

A carta produzida revelou-se bastante completa, apresentando o problema inicial, a motivação, fornecendo dados de contexto e descrevendo tanto a elaboração de hipóteses quanto a investigação prática, perpassando as perguntas norteadoras, a análise dos espectros e os resultados dos cálculos realizados. Ainda, mais do que concluírem a partir do teste da hipótese, os estudantes discutiram a relevância do resultado e apresentaram perspectivas futuras de trabalho.

No que diz respeito à elaboração do conceito de fluxionalidade estrutural por parte dos estudantes, na carta de comunicação, os mesmos apresentaram uma definição curta:

Diz-se, deste modo, que uma molécula é fluxional quando rearranjos ou vibrações moleculares modificam a estrutura/configuração da mesma (DUPONT, 2005).

Como se pode observar, a definição apresentada foi fundamentada em Dupont (2005), uma das chaves de resolução fornecidas durante a investigação. O emprego de um referencial teórico para definir um conceito central da pesquisa sugere um cuidado referente à tipologia textual, isto é, provavelmente por reconhecerem o caráter científico da carta de comunicação,

os participantes buscaram respaldo para a definição e, talvez, por isso, tenham, nesse trecho, se limitado à definição formal que conheciam. Dessa forma, embora a definição fornecida esteja, do ponto de vista do conceito científico, correta, é bastante curta e próxima da definição original, de modo que, além de não esgotar o conceito de fluxionalidade estrutural, fornece poucas informações de quão bem os estudantes elaboraram o conceito.

Contudo, a aprendizagem do conceito, nos moldes da proposta deste trabalho, não se limita à definição formal, mas engloba a capacidade de trabalhá-lo, isto é, aplicá-lo, generalizá-lo, compreendê-lo dentro do problema e para além deste (NUÑEZ, 2009). E, nesse sentido, diversos outros elementos da carta de comunicação sugerem que essas construções foram efetivamente realizadas pelo grupo, como o trecho da carta apresentado a seguir.

Em solução, isto é, quando a temperatura é mais alta, as moléculas dispõem de uma quantidade maior de energia em relação à fase cristalina, de modo que há maiores movimentações intramoleculares em menores intervalos de tempo, o que faz com que os sinais de ^1H -RMN sejam detectados na mesma frequência como um pico único.

O discurso dos participantes, nesse trecho da carta, aponta três aspectos importantes: o primeiro, a compreensão da fluxionalidade estrutural como um possível elemento da dinâmica intramolecular; o segundo, a correlação entre as interconversões estruturais e a variação de temperatura; e, por fim, a capacidade de relacionar a fluxionalidade estrutural ao espectro de RMN, sugere uma compreensão mais profunda do fenômeno, dada a habilidade de conversão entre diferentes registros de representação semiótica⁷. Essa habilidade indica, por sua vez, apropriação de um instrumento de mediação, característico da linguagem empregada: o espectro de RMN.

Ainda, os participantes se revelaram capazes de, a partir do contexto de experimentação de Santos (2017), inferir a respeito do mecanismo de fluxionalidade estrutural do composto de coordenação em questão, como se pode verificar da fala apresentada a seguir.

Como as análises de Santos (2017) foram realizadas em uma faixa de temperatura baixa, consideramos que a natureza da fluxionalidade estrutural é não-dissociativa, isto é, não há quebra de ligações.

Embora, na investigação proposta neste trabalho não tenha sido realizada determinação do mecanismo de fluxionalidade estrutural do complexo estudado, os participantes levantaram hipóteses secundárias, embasados por inferências coerentes (e

⁷ Aqui, empregamos a expressão registros de representação semiótica na perspectiva de Duval (2009) em que tais registros são equivalentes aos signos de Vygotsky. Segundo o autor, não há aprendizagem conceitual de um objeto sem que se recorra a representações semióticas e, em suma, quanto maior a capacidade de representação e conversão entre os diferentes registros, maior a aprendizagem conceitual do indivíduo.

argumentadas) de fontes científicas disponíveis. Independente da comprovação da hipótese, a própria categorização da interconversão estrutural em via dissociativa ou não-dissociativa aponta uma apropriação do conceito que se estende à definição inicial, dado que a subdivide em classes mais específicas e, ainda, relaciona a aspectos energéticos.

Ainda, como previsto na metodologia deste trabalho, buscou-se identificar como os estudantes articulam aspectos estruturais na compreensão de fenômenos químicos associados à mudança de estrutura em solução, isto é, uma associação entre a fluxionalidade estrutural e os aspectos estruturais próprios do tipo de composto de coordenação em estudo. O recorte apresentado a seguir evidencia uma dessas elaborações.

No caso do complexo contendo o íon Yb^{3+} , acreditamos que o alargamento de sinais se dá mais rapidamente devido à barreira energética de fluxionalidade ser mais alta em relação ao complexo contendo o íon Eu^{3+} , o que faz com que não ocorra tão facilmente o fenômeno de fluxionalidade. Atribuímos, neste caso, à maior barreira energética de fluxionalidade estrutural no complexo com Yb^{3+} , como justificativa, o fato de que o raio iônico deste íon é menor com relação ao Eu^{3+} , o que torna suas ligações mais fortes e, por conseguinte, menores em termos de comprimento, dificultando a movimentação dos ligantes.

Percebe-se, do exposto, que os estudantes conseguem articular o efeito de impedimento estérico ao aumento ou diminuição da taxa de interconversão estrutural. Ainda, que essa inferência é feita com base em características tais como os tamanhos dos ligantes e o raio iônico do íon metálico. Além disso, relacionam tais características a possíveis variações na barreira de interconversão estrutural, o que evidencia uma capacidade de associação e abstração elevadas. Em adição a essas considerações, ao final da carta, os estudantes propõem perspectivas futuras de trabalho, que revelam, novamente, essa capacidade de articulação, como apresentado adiante.

Apesar de conseguirmos responder à principal pergunta que norteou todo esse projeto, nossas conclusões nos levaram a uma última pergunta: como reduzir a taxa de interconversões estruturais, de modo que o complexo apresente maior rendimento quântico em solução? A resposta a esta pergunta poderá permitir, de certo modo, que haja uma melhor aplicação destes compostos do ponto de vista industrial.

Como perspectivas futuras, nosso grupo tentará buscar alternativas para minimizar este efeito e tentar melhorar o efeito luminescente do complexo. Inicialmente, partiremos da hipótese de que a fluxionalidade estrutural pode ser minimizada, por exemplo, através da realização de adições e substituições nos grupos substituintes dos ligantes, considerando que os efeitos estéricos podem ser determinantes no que tange à dinâmica intramolecular.

Dado que a apresentação de perspectivas futuras não foi exigida quando da solicitação da carta, bem como que a elaboração voluntária de hipóteses é uma característica da atividade científica, pode-se defender que esta intervenção pedagógica fomentou (ou evidenciou), em algum nível, o espírito científico dos estudantes. Ainda, essa participação voluntária, bem como os diversos encontros presenciais e virtuais, a reorganização em duplas distintas aparte dos momentos formais de intervenção, reafirmam o interesse e motivação dos estudantes na pesquisa realizada.

Outro aspecto relevante é o de que, embora, como já discutido, ao serem questionados, pessoalmente, sobre a hipótese inicial, os estudantes tivessem apresentado apenas uma parte da hipótese, na carta, eles a elaboraram por inteiro, conforme pode ser verificado do trecho adiante.

Com relação à supressão da luminescência em solução, hipotetizamos que a fluxionalidade estrutural deveria ser um fator determinante no baixo rendimento quântico do complexo $[Eu(BTFA)_3(PHEN)]$, uma vez que corresponderia a uma nova forma não radioativa de desprendimento energético, além das conversões interna e externa e do relaxamento vibracional, que competiria com as emissões luminescentes de natureza fluorescente ou fosorescente. Em outras palavras, significa dizer que essa forma não radioativa de desprendimento energético acarretaria na dificuldade do efeito antena ocorrer para o complexo em solução. Como o efeito antena é a capacidade que um ligante tem de absorver e transmitir energia até o íon central ao qual está ligado, isso leva a um aumento do potencial luminescente do composto. Então, para o seguinte complexo em solução seus ligantes terão modos vibracionais e rotacionais (de certas partes da estrutura) maiores, de modo que a energia fornecida em virtude do aumento de temperatura será absorvida pelos ligantes nesses estados energéticos específicos, o que dificulta a capacidade de os ligantes transferirem energia para o íon central, reduzindo, portanto, a propriedade luminescente do mesmo.

Cabe atentar que, além de elaborarem a hipótese de modo completo, os participantes trazem, na carta, diversos elementos que, embora já lhes tivessem sido apresentados, não haviam sido, ainda, mobilizados pelos mesmos nas discussões presenciais. A presença desses elementos na carta aponta que, mesmo sem terem debatido (na presença da pesquisadora) esses tópicos, eles foram, em algum nível, relacionados ao conceito e ao problema central. Além disso, a correlação entre aspectos estruturais, dinâmica intramolecular e propriedades de luminescência foi, também, preservada na apresentação da conclusão elaborada a partir da experimentação, conforme apresentado a seguir.

Nossos resultados do cálculo de *scan* mostram que, de fato, há variações energéticas quando acontece a interconversão estrutural, e que a barreira de energia é muito pequena para que uma estrutura se converta em outra. Em

consequência disso, basta que o complexo esteja em temperatura ambiente para que ocorram mudanças estruturais. Isso corrobora com a nossa hipótese de que o complexo é fluxional e, portanto, confirma que a fluxionalidade estrutural é um fator determinante no que concerne à supressão da luminescência em solução. Em termos práticos, significa dizer que a dinâmica intramolecular do complexo associada à baixa barreira de interconversão faz com ele perca mais energia por vias não radioativas e, consequentemente, diminua seu potencial luminescente.

Ainda, como já inferido da análise dos áudios de discussões em encontros presenciais, os estudantes (inclusive aquela sem experiência prévia com QC), foram capazes de mobilizar adequada e satisfatoriamente as ferramentas de QC para a investigação do problema. Na carta, além de apresentarem e discutirem brevemente o nível teórico em que os cálculos foram realizados, a ideia básica por trás dos próprios cálculos é apresentada, com a linguagem dos próprios estudantes. O que reafirma que os participantes foram capazes de empregar a QC na resolução do problema e a mobilizaram na construção da compreensão da fluxionalidade estrutural, enquanto conceito e propriedade.

5.4 TRICO: BREVES INFERÊNCIAS SOBRE CONCEPÇÕES ALTERNATIVAS

Neste trabalho, optou-se por analisar trechos de participações de alguns estudantes separadamente, dados aspectos característicos dos mesmos. O participante Trico, em específico, foi selecionado porque, ao longo da aplicação da intervenção, revelou carregar uma concepção alternativa em específico, profundamente marcante de seus discursos e elaborações.

A concepção alternativa identificada revelou-se no segundo encontro da intervenção, quando a pesquisadora apresentou três perguntas norteadoras. Uma das falas do participante em que a concepção aparece está apresentada a seguir.

Trico: Então, quando o complexo tá no sólido, eu tenho uma estrutura rígida, daí eu tenho um espectro. Aí quanto maior a *interferência*, menos específicos são os picos. Quer dizer, o singuleto vai ter *uma interferência*, que vai impedir a identificação de vários picos.

Trico emprega o termo interferência sem explicá-lo, no contexto, e, mesmo quando questionado pela pesquisadora sobre o significado do mesmo, o participante não consegue responder, isto é, não consegue verbalizar sua concepção, o que é uma característica já conhecida das concepções alternativas: possuírem caráter predominantemente implícito (POZO; CRESPO, 1998 apud SILVA; AMARAL, 2016). No entanto, diante das respostas

dos colegas a sua fala, Trico parece convencido, abandonando a defesa de sua concepção inicial.

Contudo, conforme a discussão prossegue, Trico volta a empregar o mesmo termo (interferência), novamente sem defini-lo, o que sugere que as concordâncias de Trico não passam de convencimentos aparentes. Isto é, os argumentos dos colegas não são, para ele, fortes o suficiente para vencer suas concepções alternativas iniciais, pois, mesmo estas são fundamentadas em experiências e conhecimentos prévios (MORTIMER, 1996), de modo que lhes são significativas. Novamente, a resistência à mudança é uma característica já bem estabelecida de concepções alternativas (MORTIMER, 1996; POZO; CRESPO, 1998 apud SILVA; AMARAL, 2016).

Dessa forma, ainda que aparentemente convencido das novas concepções, quando confrontado, em outros momentos, com o problema, Trico resgata a concepção que melhor responde às suas inquietações: a concepção alternativa inicial. Contudo, analisando os diferentes momentos em que o termo é empregado pelo participante, pode-se inferir que este é usado de uma forma bastante ampla, englobando diversos outros conceitos (impedimento estérico, variação de temperatura, rotações intramoleculares etc). O que sugere que a concepção alternativa (interferência) consiste, para Trico, em uma concepção muito complexa, podendo ser associada a diversos contextos distintos.

Possivelmente, trata-se de uma expressão com algum significado intuitivo amplo, de modo que a mobiliza para superar os problemas e, talvez, preencher as lacunas de seu raciocínio. Essa inferência é fortalecida pela observação de que, na maior parte das vezes em que o participante emprega o termo interferência, o faz após uma hesitação no discurso, do que se pode inferir que se trata da busca pela palavra adequada, seguida pela escolha (repetida) deste termo. Por exemplo, no recorte da discussão a seguir, embora os participantes Wander e Yorda discutam sobre a influência da variação da temperatura nos processos cinéticos anteriormente hipotetizados, Trico mantém-se alinhado à sua concepção inicial, isto é, continua empregando um termo mais geral.

Wander: É porque ela líquida vai tá mais relaxada a molécula. Se ela tá mais relaxada...

Yorda: Abaixamento de temperatura no estado sólido.

Trico: No caso, quanto menor a temperatura, menor... a *interferência*, porque as moléculas vão estar com menos, menos... *interferência*?

Yorda: No caso, menor vai ser a vibração da molécula com a mudança conformacional dela, em torno de seu eixo, dependendo da molécula? Porque ela faz isso muito rapidamente, aí com a baixa temperatura isso não vai ser tão fácil.

Trico: Quanto menor a temperatura, mais sólido. Então quanto mais sólido, o complexo ele tá... menor a *interferência*, então mais fácil a... As moléculas

vão estar mais agitadas, vão estar mais... Menos aceleradas. Aí a identificação dos picos vai estar mais específica.

Como apresentado no subtópico anterior deste trabalho, a partir do trecho da discussão supracitado, Trico demonstra dificuldades de compreensão, ao que a participante Yorda reformula sua argumentação, e o participante sugere ter compreendido. Contudo, é somente em um segundo momento, em interação direta com a pesquisadora, que o participante indica, de fato, significar algumas das interpretações do discurso dos demais colegas, conforme o trecho a seguir:

Trico: Quando vejo alargamento sempre vou associar ao gráfico dele não ter mais de um pico juntos.

Pesquisadora: Coalescência?

Trico: Eu li isso no material.

Pesquisadora: Yorda falou no início que, quando temos o espectro para uma temperatura maior, temos um pico só...

Trico: Quer dizer que é mais específico, mais precisa a leitura.

Pesquisadora: É? Conforme vou diminuindo a temperatura, vou tendo meu complexo mais ou menos rígido?

Trico: Mais rígido.

Pesquisadora: Se ele tá mais rígido, não era para estarmos lendo melhor?

Trico: Ah, então é porque esse pico... ele é mais de um pico! Que estão juntos. É que não sei formalizar... Vai desdobrar.

Pesquisadora: E por que a gente não chega a ver o desdobramento nesse gráfico?

Trico: Porque eu acho que tem que ser a temperaturas bem mais baixas do que as que tem aí no espectro.

Pesquisadora: Isso mesmo. Santos [2017] não fez a temperaturas menores porque o solvente congelava. Mas o que esperaríamos observar se conseguíssemos obter o espectro a temperaturas menores?

Wander: Que, em algum momento, se visse [os picos] separados.

Assim, pode-se inferir que, mesmo tendo reproduzido as ideias apresentadas por Yorda, Trico não mobiliza, a princípio, as novas informações para responder às perguntas. Contudo, após a discussão com os colegas, quando questionado pela pesquisadora, que aponta incoerências do seu discurso, Trico se revela capaz de reorganizar seu pensamento, passando a mobilizar informações fornecidas por Yorda, elementos presentes nos questionamentos da pesquisadora e realizar suas próprias construções a fim de responder às perguntas. Esse processo de elaboração e reelaboração, além da não mobilização do termo interferência para responder aos questionamentos, sugere que Trico está trabalhando na construção de novas concepções. Essa consideração é reforçada pela participação de Ico, no terceiro encontro, na apresentação da hipótese da equipe, conforme apresentado a seguir.

Ico: As interconversões estruturais, ou seja, a fluxionalidade estrutural dos complexos em solução, correspondem a uma possibilidade de perda de energia, que compete com os processos luminescentes. Por esse motivo, a luminescência desses complexos é reduzida, ou seja, menor rendimento quântico em solução, quando comparada ao estado cristalino.

Trico: Ou seja, na minha linguagem [risos], quanto mais atividade a molécula exerce, mais perda de energia ela tá tendo, então, consequentemente, a conversão de energia em luminescência vai ser menor, porque os átomos já estão perdendo energia com outras funções da molécula.

Embora em outros momentos de discussão Trico aparentasse um convencimento, mas este não se sustentasse em seu discurso, revelando, na verdade, resistência das concepções alternativas iniciais, e isso comprometesse sua compreensão do problema, desta fala é possível inferir que o participante efetivamente construiu a hipótese de que o complexo apresenta fluxionalidade, bem como a relacionou com as propriedades de luminescência adequadamente, dado que ele mobilizou sua própria linguagem, partindo de uma estrutura distinta da empregada por Ico, para defender a mesma ideia, de modo cientificamente coerente.

Assim, embora dentre todos os participantes, Trico tenha sido o que apresentou a maior resistência à superação de concepções alternativas, é possível inferir que, a partir dos movimentos dialógicos e argumentativos com os demais participantes e com a pesquisadora, sua concepção alternativa inicial pode ter sido, em algum nível, fragilizada ou complementada, num sentido de superação. Ainda, dado que esses movimentos se dão num contexto de interação dialógica, pode-se atribuir essas possíveis construções às interferências provocadas pelos demais indivíduos em sua ZDP.

5.5 YORDA E ICO: CONSIDERAÇÕES SOBRE DIFERENTES TIPOS DE CONTRIBUIÇÕES

Como já relatado, a participante Yorda não possuía, até a intervenção, experiência com QC. Dessa forma, não poderia contribuir para a investigação do problema com habilidades técnicas específicas da área. Contudo, isso não se revelou uma limitação, dado que a participante possui outras habilidades (que não as técnicas) também relevantes para a atividade investigativa. É interessante atentar, inclusive, que o fato de Yorda não ter experiência com QC faz com que a mesma questione a possibilidade de se investigar alguns aspectos utilizando QC, o que configura uma abordagem do problema distinta das dos demais participantes.

Por exemplo, quando (na terceira etapa de intervenção) a pesquisadora questionou aos participantes, após a otimização de geometria do complexo, qual o próximo passo na experimentação, foi Yorda quem provocou uma resposta, conforme se pode verificar da discussão seguinte.

Yorda: Eu estava pensando se é possível, no computador, mostrar se o complexo é lábil... Se ele muda mesmo a posição desses ligantes.

Pesquisadora: E como a gente pode fazer isso?

Ico: Dá pra fazer alterações na estrutura, mesmo. Mudar ângulos, ângulos de torção, ângulos de ligação, e... investigar, no computador, talvez fazendo a otimização dessas novas geometrias.

Pesquisadora: O que a gente conseguiria fazendo isso?

[silêncio]

Pesquisadora: Ico sugeriu que variássemos um ângulo de torção, ou seja, um ângulo diédrico, a fim de causar essa rotação dos ligantes, e aí fizéssemos uma otimização pra cada uma dessas estruturas. De que serviria fazer isso?

Ico: Consegue saber pelo menos a energia entre um e outro, a energia de interconversão. Acho que você pode desenhar tipo um gráfico comparando essas energias relativas.

Da discussão apresentada se pode perceber que o questionamento de Yorda, que parte de seus conhecimentos prévios de química inorgânica e de informações resgatadas do problema e das chaves de resolução, leva Ico a elaborar um esquema de como realizar a investigação sugerida. A forma como Ico se articula indica que ele, mesmo sendo mais experiente, ainda não havia realizado este cálculo em específico, sendo, assim, desafiado a mobilizar seus conhecimentos prévios de química inorgânica e computacional para elaborar uma estratégia de resolução. Essa elaboração de Ico gera um novo debate no grupo, conforme apresentado a seguir.

Wander: Fazer a comparação de energia entre essas [estruturas]... Aí, no caso, se a barreira energética for muito baixa, se espera que ele consiga chegar nessa próxima estrutura que a gente propôs...

Yorda: Como se fosse a energia de transição.

Wander: Isso, como se fosse a energia de transição entre uma estrutura e a próxima estrutura.

Yorda: Mas, pelo que eu vi, no próprio computador, assim que ele gera um valor menor de energia de Gibbs, ele cancela o outro?

Pesquisadora: Mas aqui ainda não estamos falando de energia de Gibbs, não é? A gente tá falando da energia de mínimo da estrutura. O que o computador faz, por exemplo, 500 ciclos, é que ele faz...

Ico: Ele faz 500 vezes, até chegar num parâmetro de convergência [pra cada cálculo]. Mas a ideia é você pegar essa estrutura, calcular a energia e anotar; muda algum ângulo, anota de novo.

Diferente de Yorda, Ico tem experiência com QC, de modo que, para ele, é mais fácil ter ideias de cálculos (ainda que não conheça os cálculos, em específico), isto é, ele se revela mais capaz de explorar as ferramentas fornecidas pelos computadores e programas, uma vez que conhece melhor seus princípios.

Embora os participantes citados contribuam de formas diferentes para a investigação, cabe atentar que ambas as contribuições são relevantes para o processo e para a aprendizagem por interação. Enquanto pares mais capazes, na maior parte das situações vivenciadas ao longo dos encontros, contribuíram para que os demais participantes conseguissem realizar tarefas que, sozinhos, não conseguiriam. Enquanto dupla, Yorda e Ico, interferiram nas ZDPs um do outro, de formas bastante complementares (no que tange aos tipos de habilidades e tarefas a serem desenvolvidas). E, ainda, ao atuarem como par mais capaz, esses participantes precisaram organizar seus próprios conhecimentos, a fim de externalizá-los por meio da linguagem de modo que os outros os compreendessem, movimentos de autorregulação que potencialmente favorecem uma aprendizagem mais complexa e efetiva por parte dos próprios indivíduos que ensinam.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho objetivou, a partir da aplicação de uma intervenção didática, analisar como o uso de experimentação computacional e investigativa pode contribuir para a aprendizagem de fluxionalidade estrutural em estudantes de graduação de Química-Licenciatura. Nesse sentido, buscou-se analisar quão bem os estudantes conseguiram articular elementos relacionados à fluxionalidade estrutural na compreensão de fenômenos químicos associados à mudança de estrutura, bem como a capacidade destes de mobilizar os conhecimentos de QC para a resolução de um problema.

Os resultados apontaram que os participantes da pesquisa conseguiram utilizar satisfatoriamente as ferramentas de QC durante a investigação (inclusive quando o mesmo não possuía experiência prévia com QC), isto é, se revelaram capazes de propor, realizar e analisar cálculos computacionais, bem como de explorar programas de edição de texto e visualização gráfica a fim de resolver o problema. Além disso, ao redigirem uma carta de comunicação como etapa final da atividade investigativa a fim de comunicar seus resultados, os estudantes revelaram apropriação dos fundamentos teóricos, empregando a própria linguagem, o que reafirma que foram capazes de mobilizar a QC no processo de aprendizagem.

Ainda, quanto à interação entre os participantes, pôde-se inferir que eles interagiramativamente, tanto entre si quanto com a pesquisadora, com o problema e com as ferramentas disponíveis. A interação promovida, neste trabalho, se revelou positiva para todos os indivíduos, uma vez que aqueles que, em algum momento, apresentaram dificuldades, foram assistidos por pares mais capazes, se tornando capazes de elaborações que sozinhos não conseguiam; ao passo em que os pares mais capazes, na ação de ensinar ao outro, precisaram organizar os próprios pensamentos, e esse movimento de autorregulação dos pensamentos favorece uma maior maturação e consolidação dos próprios conhecimentos. Assim, uma vez que a atividade em grupo proporcionou a intervenção dos estudantes nas ZDPs uns dos outros, bem como da pesquisadora nas ZDPs dos estudantes, este é um indicativo de que a interação promovida favoreceu o processo de aprendizagem.

No que concerne à construção do conceito de fluxionalidade estrutural, bem como à capacidade de mobilizá-lo na compreensão de fenômenos químicos, constatou-se que os participantes tanto conseguiram enunciar o conceito em questão, quanto se revelaram capazes de aplicá-lo a diferentes contextos, relacionando tanto os aspectos estruturais associados à fluxionalidade estrutural, quanto suas implicações nas barreiras de interconversão estrutural para o mecanismo de fluxionalidade estrutural e, por fim, na luminescência do composto em

solução. Além disso, os estudantes foram capazes de trabalhar o conceito mobilizando múltiplas representações semióticas (palavras, espectro de RMN, gráfico de *scan*, visualização gráfica da estrutura tridimensional do complexo etc), o que é um indicativo de que houve uma aprendizagem efetiva, isto é, de que as ações realizadas durante a investigação não foram meramente operacionais, mas significativas para os mesmos.

Contudo, embora os participantes tenham construído o conceito de interesse, bem como se apropriado e mobilizado das ferramentas de QC satisfatoriamente, verificou-se, da análise das discussões realizadas nos encontros, que alguns conceitos secundários associados ao problema (em especial, aqueles pertinentes à espectroscopia) não foram construídos coerentemente, do ponto de vista científico. Isso, possivelmente, se deve ao fato de que o curso de Química-Licenciatura da UFPE/CAA não oferta disciplinas específicas, obrigatórias ou eletivas, de espectroscopia, nem dedica tempo suficiente para o ensino desta em outras disciplinas, tais como química analítica, o que significa dizer que os participantes não receberam formação básica adequada na área. Além disso, a intervenção proposta não visava a construção desses conceitos secundários, nem poderia, dado o curto intervalo de tempo de aplicação (cerca de 2 meses). Este resultado aponta, no entanto, para a necessidade de repensar o currículo do curso de Química-Licenciatura, dado que o conteúdo em questão tem ampla aplicação nos mais diversos ramos da Química e desenvolvimento tecnológico, o que o constitui como relevante na formação básica de um químico e/ou professor, em especial quando busca-se formá-los pesquisadores.

Tendo em vista que este trabalho defende o emprego de experimentação computacional para o ensino de química de forma investigativa, mesmo quando o participante não possui experiência prévia e se dispõe de curto intervalo de tempo, e dadas as conhecidamente péssimas condições de estrutura e escassez de recursos básicos para ensino e pesquisa em Instituições de Ensino Superior no Brasil, defende-se que a experimentação computacional se revela uma alternativa interessante para essa problemática. Além disso, como discutido nos resultados deste trabalho, os participantes se revelaram motivados e proativos, participando e interagindoativamente entre si, com a pesquisadora e com os objetos de estudo, bem como tomando decisões por conta própria, evidenciando características de espírito científico. Assim, defende-se que atividades de investigação, como esta experimentação computacional, quando realizadas nos moldes aqui propostos, têm o potencial de fomentar o espírito científico dos estudantes, motivando-os ao desenvolvimento de pesquisas científicas, ainda na graduação, o que atende aos objetivos primeiros da Universidade no Brasil: incentivar o trabalho de investigação científica e viabilizar a construção de conhecimentos (BRASIL, 1996).

REFERÊNCIAS

- AALBORG UNIVERSITY. **Principles of Problem and Project Based Learning:** The Aalborg PBL Model. Aalborg: Aalborg University, 2010. Disponível em: <https://www.en.aau.dk/digitalAssets/66/66555_pbl_aalborg_modellen-1.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2018.
- ABREU, H. A. **Estudo de Sistemas Químicos Aplicando-se a Teoria do Funcional da Densidade.** 2004. 163 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.
- AMARAL, L. O. F.; SILVA, A. C. Trabalho Prático: Concepções de Professores sobre as Aulas Experimentais nas Disciplinas de Química Geral. **Cadernos de Avaliação**, Belo Horizonte, v.1, n. 3, p. 130-140, 2000.
- ARAUJO, M. P.; RODRIGUES, E. C.; DIAS, M. A. S.; FARIA, M. J. R. As Atividades Experimentais como Proposta na Abordagem Contextualizada dos Conteúdos de Biologia. In: VIII Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências e I Congreso Iberoamericano de Investigación en Enseñanza de las Ciencias, 8., 2011, Campinas. **Anais...** Disponível em: <<http://www.nutes.ufrj.br/abrapec/viiienpec/resumos/R1386-1.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 2018.
- ATAIDE, M. C. E. S.; SILVA, B. V. C. As metodologias de ensino de ciências: contribuições da experimentação e da história e filosofia de ciência. **HOLOS**, Natal, v. 4, p. 171-181, 2011.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de; FRIEDMAN, R. **Quanta, Matter, and Change:** A molecular approach to physical chemistry. New York: Cengage Learning, 2009.
- BA, Y.; HAN, S.; NI, L.; SU, T.; GARCIA, A. Dynamic NMR of Intramolecular Exchange Processes in EDTA Complexes of Sc^{3+} , Y^{3+} , and La^{3+} . **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 2, p. 296-298, fev. 2006.
- BARREIRO, E. J.; RODRIGUES, C. R.; ALBUQUERQUE, M. G.; SANT'ANNA, C. M. R.; ALENCASTRO, R. B. de. Modelagem Molecular: Uma Ferramenta para o Planejamento Racional de Fármacos em Química Medicinal. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, p. 300-210, 1997.
- BEZERRA, H. J. S. **Zona de Desenvolvimento Proximal como Processo de Intersubjetivação:** o Exemplo das Comunicações Abreviadas. 2009. 170 f. Tese (Doutorado em Psicologia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
- BEZERRA, H.; MEIRA, L. Zona de Desenvolvimento Proximal: interfaces com os processos de subjetivação, 2006. In: L.L. MEIRA; A.G. SPINILLO (Orgs.), **Psicologia Cognitiva: cultura, desenvolvimento e aprendizagem**. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2006.
- BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. In: GSCHNEIDNER JR., K. A.; BÜNZLI, J.-C., G.; PECHARSKY, V. K. (Org.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- BLOOM, B.S. **Taxonomy of educational objectives:** Handbook 1 the Cognitive Domain. New York: Mckay, 1956.

BORBA, F. S. L. **Um Método *ab initio* para Obtenção dos Parâmetros de Campo Ligante de Complexos com Íons Lantanídeos.** 2007. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

BUBKAMP, H.; DEACON, G. B.; HILDER, M.; JUNK, P. C.; KYNAST, U. H.; LEE, W. W.; TURNER, D. R. Structural variations in rare earth benzoate complexes: Part I. Lanthanum. **CrystEngComm**, v. 9, n. 5, p. 394–411, mar. 2007.

BORGES, A. T. Novos rumos para o laboratório escolar de ciências. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 19, n. 13, p. 291-313, 2002.

BRASIL. Lei nº. 9.394, de 20 de Dezembro de 1996. Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 20 dez. 1996. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/CCIVIL_03/Leis/L9394.htm>. Acesso em 31 ago. 2018.

BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293, p. 19-47, 2015.

CACHAPUZ, A.; GIL-PÉREZ, D.; CARVALHO, A. M. P.; VILCHES, A. **A Necessária Renovação do Ensino das Ciências**. São Paulo: Cortez Editora, 2003.

CAAMAÑO, A. Trabajos prácticos investigativos en química en relación con el modelo atómico-molecular de la materia, planificados mediante un diálogo estructurado entre profesor y estudiantes. **Educación Química**, Barcelona, v. 16, n. 1, 2005, p. 10-19.

COLEMAN, W. F.; FEDOSKY, E. W. Used Jmol to Help Students Better Understand Fluxional Processes. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 2, p. 336, fev. 2006.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**, 4. ed., Nova Iorque: John Wiley & Sons Ltd, 1972.

COUTINHO, F. A. **Construção de um perfil conceitual de vida**. 2005. 193 f. Tese (Doutorado em Educação) – Faculdade de Educação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. Minnesota, USA: John Wiley & Sons Ltd, 2002.

CRUZ, M. N. Desenvolvimento Cognitivo em Vygotsky: entre os ideais da matemática e a harmonia da imaginação. In: 28ª Reunião Anual da Anped, 2005, Caxambu. **Anais da Reunião Anual da ANPEd**, Caxambu, 2005. p. 1-15.

DARENSBOURG, D. J. Intramolecular Isomerization of an Octahedral Complex: Bis(tri-n-butylphosphine)molybdenum Tetracarbonyl. **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 14-17, 1979.

DAVIS, A. V.; FIRMAN, T. K.; HAY, B. P.; RAYMOND, K. N. J. d-Orbital Effects on Stereochemical Non-Rigidity: Twisted TiIV Intramolecular Dynamics. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, p. 9484-9496, 2006.

DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA JR., E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p.165-195, 2000.

DUPONT, J. **Química Organometálica**: Elementos do Bloco D. Porto Alegre: Editora Bookman, 2005.

DUVAL, R. **Semiósis e Pensamento Humano**: Registros semióticos e aprendizagens intelectuais (Fascículo I). São Paulo: Livraria da Física, 2009.

FERREIRA, N. S. A. As pesquisas denominadas “Estado da Arte”. **Educação & Sociedade**, Campinas, v. 21, n. 79, p. 257-272, 2002.

FERNÁNDEZ, A.; LÓPEZ-TORRES, M.; FERNÁNDEZ, J. J.; VÁZQUEZ-GARCÍA, D.; MARCOS, I. Straightforward Preparation Method for Complexes Bearing a Bidentate N-Heterocyclic Carbene To Introduce Undergraduate Students to Research Methodology. **Journal of Chemical Education**, v. 94, n. 10, p. 1552-1556, 2017.

FONTANA, R. A. C. **Mediação Pedagógica na Sala de Aula**. Campinas: Autores Associados, 1996.

GALIAZZI, M. C.; GONÇALVES, F. P. A natureza pedagógica da experimentação: uma pesquisa na licenciatura em Química. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 326-331, 2004.

GAUSSIAN 09, Revision D. 01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

GAUSSVIEW 5.0, 2013. 340 Quinnipiac Street, Building 40 Wallingford, CT 06492, U.S.A.: Gaussian, Inc. Disponível em: <<http://gaussian.com/>>.

GIANI, K. **A experimentação no Ensino de Ciências**: possibilidades e limites na busca de uma Aprendizagem Significativa. 2010. 190 f. Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências) — Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

GIL PEREZ, D.; VALDÉS CASTRO, P. V. La orientacion de las practicas de laboratório como investigación: un ejemplo ilustrativo. **Enseñanza de las Ciencias**, Barcelona, v. 14, n. 2, p. 155-163, 1996.

GOERGEN, P. Tecnociênciа, pensamento e formação na educação superior. **Avaliação**, v. 19, n. 3, p. 561-584, 2014.

GUO, Q.-L.; ZHU, W.-X.; GUO, R.; YAN, X.; WANG, R.-J. Crystal Structure of Complex Tris(4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione)(1,10-phenanthroline)Europium(III). **Chinese Journal of Chemistry**, v. 21, p. 211-215, 2003.

HARRISON, A.G. & TREAGUST, D.F. Modelling in science lessons: Are there better ways to learn with models? **School Science and Mathematics**, v. 98, p. 420–429, 1998.

HAY, J. P.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **J. Chem. Phys.**, v. 82, p. 270, 1985.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2 ed. (the “Gold Book”). Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook>>. MCNAUGHT, A. D; WILKINSON, A. (Org.) ISBN 0-9678550-9-8.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. 2. ed. Odense, Denmark: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

JOHNSTONE, A.H. The Development of Chemistry Teaching. **The Forum**, v. 70, n. 9, 1993.

JOHNSTONE, A.H. The Future Chape of Chemistry Education. **Chemistry Education: Research and Practice**, v. 5, n. 3, 2004.

JOHNSTONE, A.H. Teaching of chemistry: logical or psychological? **Chemistry Education: Research and Practice in Europe**, v. 1, n. 1, 2000.

KABERMANN, Z.; DORI, Y. J. Question posing, inquiry, and modeling skills of chemistry students in the case-based computerized laboratory environment. **International Journal of Science and Mathematics**, v. 7, n. 3, p. 597–625, 2007.

KERSTING, B.; TELFORD, J. R.; MEYER, M.; RAYMOND, K. N. Dinuclear catecholate helicates: Their inversion mechanism. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, n. 30, p. 5712-5721, 1996.

KOZMA, R.; RUSSELL, J. Students becoming chemists: Developing representational competence. In: J. K. Gilbert (Ed.), **Visualization in science education**. Dordrecht: Springer, 2005.

KOZMA, R. B.; RUSSEL, J. Multimedia and understanding: Expert and novice responses to different representations of chemical phenomena. **Journal of Research in Science Teaching**, v. 34, p. 949–968, 1997.

LÔBO, S. F. O trabalho experimental no Ensino de Química. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 430-434, 2012.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MCKEE, M. L. Flunctional molecules. **John Wiley & Sons Ltd**, Nova Jersey, EUA , v. 1., p. 943-951, nov./dez. 2011.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical chemistry**: a molecular approach. California: University Science Books, 1997.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional da densidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 1-11, 1995.

MORTIMER, E. F. Construtivismo, Mudança Conceitual e Ensino de Ciências: para onde vamos? **Investigações em Ensino de Ciências**, v. 1, n. 1, p. 20-39, 1996.

NAMBA, A. M.; SILVA, V. B. da; SILVA, C. H. T. P. da. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclét. Quím.**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 13-24, dez. 2008.

NUÑEZ, I. B. **Vygotsky, Leontiev e Galperin**: formação de conceitos e princípios didáticos. Brasília: Liber Livro, 2009.

OLIVEIRA, J. R. S. Contribuições e abordagens das atividades experimentais no ensino de ciências: reunindo elementos para a prática docente. **Acta Scientiae (ULBRA)**, v. 12, p. 139-153, 2010.

OLIVEIRA, P. J. P. de. **Conjuntos de bases gaussianas para os átomos de H até Ar**: aplicações em cálculos HF, MP2 e DFT de propriedades elétricas e magnéticas moleculares. 2010. 114 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2010.

PEREIRA, A. M. **Estudo ab-initio e DFT das nitrosaminas**. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

PEREIRA, B. B. Experimentação no ensino de ciências e o papel do professor na construção do conhecimento. **Cadernos da FUCAMP**, Monte Carmelo, v. 9, n. 11, 2010.

POSTEL, M.; BREVARD, C.; ARZOUUMANIAN, H.; RIESS, J. G. ^{17}O NMR as a Tool for Studying Oxygenated Transition-Metal Derivatives: First Direct ^{17}O NMR Observations of Transition-Metal-Bonded Peroxidic Oxygen Atoms. Evidence for the Absence of Oxo-Peroxo Oxygen Exchange in Molybdenum(VI) Compounds . **J. Am. Chem. Soc.**, v. 105, n. 15, p. 4922-4926, 1983.

RAMOS, A. F. **Estudo da influência da utilização de software de modelagem molecular no processo de aprendizagem de conceitos químicos por estudantes do Ensino Médio e Superior**. 2015. 207 f. Tese (Doutorado em Ensino de Ciências) – Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2015.

RESEARCH CORPORATION FOR SCIENCE ADVANCEMENT (RCSA). **Expanding the CURE model: course-based undergraduate research experience**. Tucson: RCSA, 2018.

RIBEIRO-CLARO, P. Prevendo a estrutura de materiais a partir da Teoria Quântica usando um computador pessoal. **CICECO**: Investigação em destaque 2002-06, Aveiro, p. 40-41, 2008.

RODRIGUES, C. R. Modelagem Molecular. **Química Nova na Escola**, São Paulo, Edição Especial, n. 3, p. 43-49, fev. 2001.

RZEPKA, H. S.; CASS, M. E. In Search of the Bailar and Rây-Dutt Twist Mechanisms That Racemize Chiral Trischelates: A computational study of ScIII, TiIV, CoIII, ZnII, GaIII, and GeIV Complexes of a Ligand Analogue of Acetylacetone. **Inorg. Chem.**, v. 46, n. 19, p. 8024-8031, 2007.

SABINO, T. L. R.; OLIVEIRA, J. P. S.; OLIVEIRA, J. P. P. N. de; BARROSO, J. S.; ALMEIDA, R. B.; VIEIRA, M. B.; LOBOSCO, M.; DANTAS, S. O.; COLUCI, V. R. Simulação de Dinâmica Molecular usando o Potencial de Lennard-Jones, In: XII Encontro de Modelagem Computacional, 2009, Rio de Janeiro. **Anais...** Disponível em: <<https://www.gcg.ufjf.br/pub/doc29.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 2018.

SANT'ANNA, C. M. R. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. **Rev. Virtual Quim.**, Seropédica, v. 1, n. 1, p. 49-57, fev. 2009.

SANTOS, H. F. dos. O Conceito da Modelagem Molecular. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 4, p. 4-5, mai. 2001.

SANTOS, L. L. **Fluxionalidade estrutural em complexos contendo íons Terras Raras com ligante β-dicetonato: uma abordagem teórico-experimental**. 2017. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) — Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2017.

SILVA, J. A. B. da. **Compostos de Coordenação Oxo-Diperóxido de Molibdênio (Quirais) e a Oxidação de Sulfetos**. 2004. 84 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) — Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

SILVA, J. R. R. T. Diversos modos de pensar o conceito de substância química na história da ciência e sua visão relacional. **Ciênc. Educ.**, Bauru, v. 23, n. 3, p. 707-722, 2017.

SILVA, J. R. R.T. **Memória e aprendizagem**: construção de significados sobre o conceito de substância química. Tese (Doutorado em Psicologia Cognitiva) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

SILVA, J. R. R. T.; AMARAL, E. M. R. Concepções sobre Substância: Relações entre Contextos de Origem e Possíveis Atribuições de Sentidos. **Química nova na escola**, v. 38, n. 1, p. 70-78, 2016.

SILVA, S. C.; CAMARGO, M. F. Estudo Teórico Computacional das energias envolvidas na reação $O_3 + Cl \rightarrow O_2 + ClO$ nas altas camadas da atmosfera. In: 56ª Reunião Anual da SBPC, Cuiabá, jul. 2004. **Anais...** Disponível em: <http://www.sbpconet.org.br/livro/56ra/banco_senior/RESUMOS/resumo_1387.html>. Acesso em: 23 jun. 2018.

SILVA, R. R.; MACHADO, P. F. L.; TUNES, E. **Experimentar Sem Medo de Errar**. Ijuí: Ed. Unijuí, 2010.

- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 1 v.
- SOUZA, K. M. N. de. **Modelagem Molecular de compostos macrocíclicos de lantanídeos mono e binucleares do tipo éter-silcoroa**. 2014. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2014.
- SPRINGER, C. C.; SIEVERS, R. E. Intramolecular isomerization of octahedral complexes by mechanisms not involving bond rupture. **Correspondence Inorganic Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 852-853, 1967.
- STEVENS, W. J.; KRAUSS, M.; BASCH, H.; JASIEN, P. G. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. **Can. J. Chem.**, v. 70, n. 2, p. 612-630, 1992.
- SUART, R. C. A. Experimentação no Ensino de Química: conhecimentos e caminhos. In: SANTANA, E. M. de; SILVA, E. L. da. (Org.). **Tópicos em Ensino de Química**. 1. ed. São Carlos: Pedro & João Editores, v. 1, p. 63-88, 2014.
- SUART, R. C.; MARCONDES, M. E. R. A manifestação de habilidades cognitivas em atividades experimentais investigativas no ensino médio de química. **Revista Ciências e Cognição**, v. 14, n. 1, p. 50-74, 2009.
- VIEIRA, S. B. **Relatório Final de Atividades do Bolsista do PIBIC/CNPq**: Modelagem Computacional de Compostos com Íons Lantanídeos Trivalentes e Ligantes Análogos de beta-Dicetonatos Inorgânicos. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2014.
- YGOTSKY, L. **Pensamento e Linguagem**. São Paulo: Martins Fontes, 1991.
- _____. **A formação social da mente**: o desenvolvimento dos processos psicológicos superiores. 7 ed. Trad. José Cipolla Neto, Luis Silveira Menna Barreto e Solange Castro Afeche. São Paulo: Martins Fontes, 2007.
- WERTSCH, J. V. **Vygotsky and the social formation of mind**. Cambridge: Harvard University Press, 1985.
- ZOHAR, A.; DORI, Y. J. Higher order thinking skills and low achieving students: Are they mutually exclusive? **The Journal of the Learning Sciences**, v. 12, p. 145–182, 2003.
- ZOLLER, U. Are lecture and learning compatible? Maybe for LOCS: Unlikely for HOCS. **Journal of Chemical Education**, v. 70, p. 195–197, 1993.
- ZOMPERO, A. F.; LABURÚ, C. E. **Atividades investigativas para as aulas de ciências: Um diálogo com a teoria da Aprendizagem Significativa**. Curitiba: Appris, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A: O PROBLEMA

Quais aspectos estruturais podem justificar a luminescência reduzida em solução em comparação ao estado sólido de compostos de coordenação contendo o íon Eu³⁺?

Lucelma Pereira de Carvalho. TCC, 2018.

Os compostos com íons lantanídeos podem se apresentar no estado sólido e/ou em solução (MARTINS; ISOLANI, 2005). Há quarenta anos atrás muito pouco se sabia sobre eles, e costumava-se assumir, tomando os metais do bloco d por referência, que eram hexacoordenados (COTTON, 2006). Contudo, os lantanídeos se coordenam a ligantes em uma diversidade de estruturas e números de coordenação (BÜNZLI, 2015) — em geral entre 6 e 12, mas os números 2, 3 e 4 também são conhecidos (COTTON, 2006), visto a natureza da ligação química formada entre os íons lantanídeos e os ligantes orgânicos (alta predominância de caráter iônico). Cabe salientar que, neles, as geometrias de coordenação são, portanto, determinadas pelos fatores estéricos dos ligantes e não pelos efeitos do campo cristalino do íon e, ainda, que são lábeis, isto é, existe uma grande facilidade de haver troca de ligantes (COTTON, 2006).

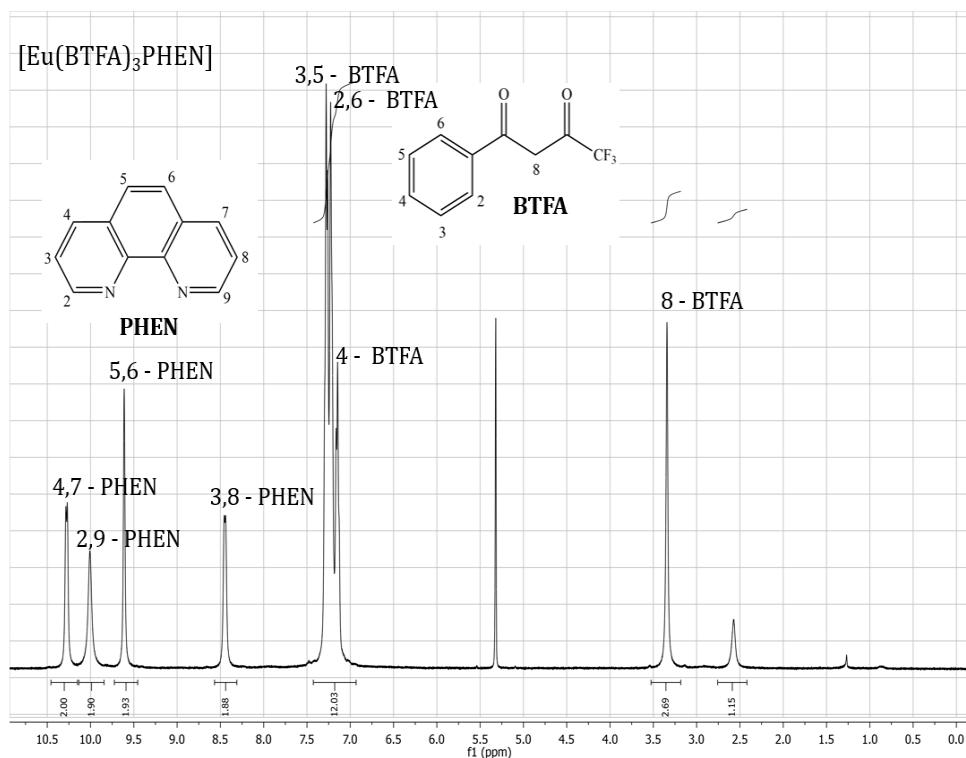
Os ligantes β-dicetonatos estão entre as classes de ligantes que otimizam o potencial luminescente de complexos com íons lantanídeos. Isso porque, como íons lantanídeos têm baixa absorvividade molar, a excitação direta desses íons é pouco eficiente, de modo que, usualmente, seu processo de luminescência se dá por meio dos ligantes, que absorvem radiação e, atuando como antenas, transferem a energia absorvida para o íon Ln³⁺ que, por sua vez, emite radiação (luminescência) (BORBA, 2007; VIEIRA, 2014). Este processo é conhecido como efeito antena — nele, é importante que os ligantes consigam absorver e transmitir a energia eficientemente (a fim de maximizar o potencial luminescente desses compostos), o que depende da natureza química do ligante coordenado ao íon metálico central (VIEIRA, 2014). Os ligantes β-dicetonatos preenchem esses requisitos, atuando como antenas eficientes na absorção e transmissão de energia e sendo, portanto, relevantes para aplicações como materiais luminescentes. Entretanto, vários aspectos na escolha dos ligantes são determinantes para a obtenção de propriedades de luminescência e diferenças estruturais pode levar ao entendimento de um dos fatores bastante observados na literatura para o menor rendimento quântico quando comparado com o estado sólido em compostos contendo íons lantanídeos (BÜNZLI, 2015).

O composto de coordenação (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona)(1,10-o-fenantrolina) európio(III), [Eu(BTFA)₃(PHEN)], em que BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (benzoiltrifluoroacetonato) e PHEN = 1,10-fenantrolina (fenantrolina) foi primeiro sintetizado Herbert et al. (1964). Desde que a sua luminescência é muito forte, o espetro de luminescência deste complexo vem sendo caracterizado extensivamente no estado sólido, em solução orgânica e aquosa (GUO, et al., 2003; BAUER et al., 1964; FREY et al., 1994; KARASYOV, 1982).

Nosso grupo de pesquisa vem investigando complexos deste tipo, em particular, o Me. Leonardo Laércio dos Santos, atualmente estudante de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química do dQF/UFPE, realizou um estudo experimental, e, por meio da modelagem computacional desse e de outros compostos, tentou entender o comportamento estrutural dos mesmos em solução (SANTOS, 2017).

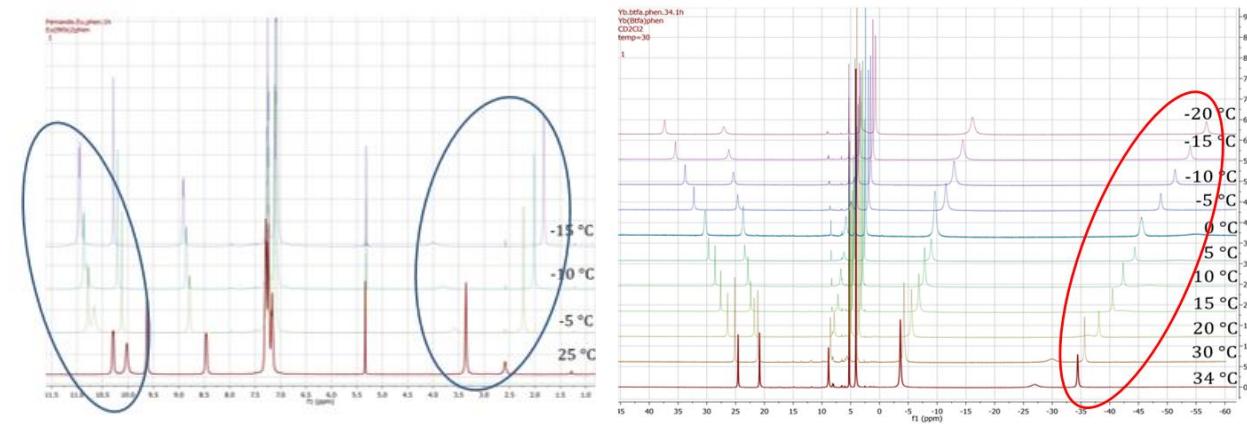
A escolha desse complexo se baseou no fato de que o mesmo tem uma estrutura cristalográfica de raios-X bem definida e possibilidade de atribuição inequívoca de seus sinais de ¹H-RMN, que deve produzir informações relevantes acerca de diferenças estruturais entre as fases cristalina e em solução, importante para a utilização desse composto em técnicas para determinação estrutural de complexos, bem como de biomoléculas em solução. Entretanto, as medidas de seus sinais de ¹H-RMN em temperatura variável em CD₂Cl₂ mostram que existem menos sinais no espectro que àqueles sugeridos pela estrutura cristalina. De fato, em solução, todos os átomos de hidrogênio dos ligantes BTFA são equivalentes, um a um, e, com o aumento da temperatura, há um alargamento desses sinais (Figura 1 e Figura 2a). Para comparação, também está mostrado os espectros obtidos em várias temperaturas para o complexo com Yb³⁺ (Figura 2b), no qual se observa que os alargamentos dos sinais começam a ocorrer em temperaturas menores. Assim, no caso deste complexo, qual seriam os aspectos estruturais mais relevantes que justifiquem a luminescência reduzida em solução em comparação ao estado sólido de compostos de coordenação contendo o íon Eu³⁺?

Figura 1 — Espectro de ^1H -RMN a 25 °C para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$. Também está mostrada a numeração utilizada para as atribuições nas estruturas moleculares dos ligantes.



Fonte: Santos (2017).

Figura 2 — Dependência com a temperatura do espectro de ^1H -RMN para os complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ (a) e $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ (b).



Fonte: Santos (2017).

Referências:

- Guo, Q.-L.; Zhu, W.-X.; Guo, R.; Yan, X.; Wang, R.-J. Chinese Journal of Chemistry 2003, 21, 211.
 Bauer, H.; Blanc, J.; Ross, D. L. J. Am. Chem. Soc. 1964, 85, 5125.
 S. T. Frey, M. L. Gong, W. D. Horrocks, Jr. Inorg. Chem. 1994, 33, 3229.
 Karasyov, V. E. Spectroscopy Letters 1982, 15(6), 439.

APÊNDICE B: FORMULÁRIO DE INSCRIÇÃO ONLINE

Este formulário de inscrição se refere à participação voluntária em uma pesquisa para o trabalho de conclusão de curso da estudante de Química-Licenciatura Lucelma Pereira de Carvalho, sob orientação dos professores Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva e Dr. José Ayron Lira dos Anjos. Na intervenção, os voluntários investigarão propriedades estruturais de compostos de coordenação, utilizando Química Teórica/Computacional, no Laboratório de Computação Científica da UFPE/CAA, sob orientação dos pesquisadores deste trabalho. Almejamos a inscrição de 4 a 6 participantes, haja vista as limitações física e temporal da pesquisa. Além disso, são critérios de seleção dos participantes: a) estar regularmente matriculado no curso de Química-Licenciatura da UFPE/CAA; b) ter cursado as disciplinas Físico-Química II, Química Inorgânica II e Química Analítica III; c) ter disponibilidade para participação das atividades de pesquisa (carga horária de 30 horas, com certificação).

Nome: _____

Data de nascimento: _____

E-mail para contato: _____

Celular: _____

Período em que está, atualmente, matriculado:

Assinale todas as disciplinas, dentre as indicadas, que você já cursou:

- Físico-Química II
- Química Inorgânica II
- Química Analítica III
- Introdução à Química Computacional (eletiva)

Você participa ou participou de algum projeto de pesquisa científica? Se sim, qual(is)?

Você tem experiência com Química Teórica/Computacional? SIM NÃO

Você tem interesse em Química Teórica/Computacional? Comente.

Qual sua disponibilidade (dias/horários) para participar de uma pesquisa utilizando Química Teórica/Computacional, no Laboratório de Computação Científica da UFPE/CAA, para a investigação de propriedades estruturais de compostos de coordenação? Obs.: o desenvolvimento da pesquisa demanda uma carga horária de 30 horas (todos os participantes receberão certificação).

APENDICE C: CARTA DE COMUNICAÇÃO

Prezados,

Viemos por meio desta carta comunicar algumas descobertas interessantes do nosso grupo de pesquisa, no que se refere aos complexos contendo íons lantanídeos.

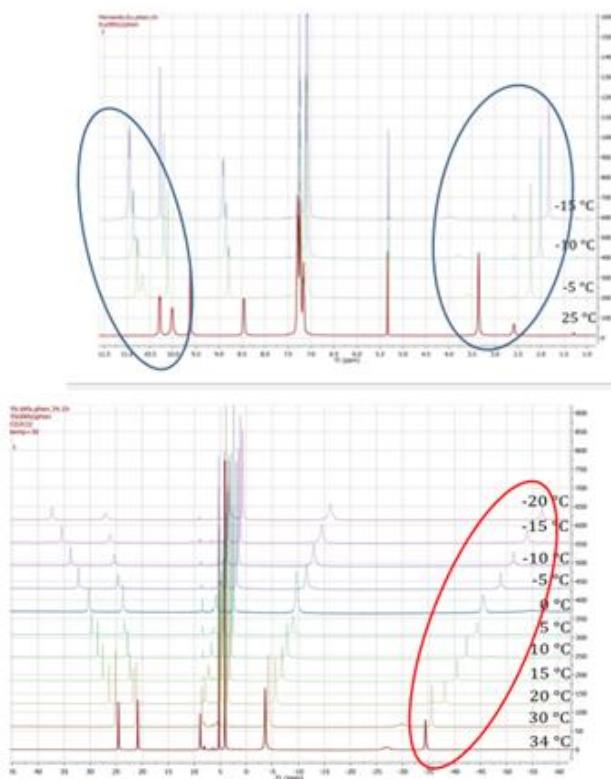
Os lantanídeos, na tabela periódica, formam uma série de elementos que vai do Lantânio ao Lutécio (15 elementos). Estes elementos, por vezes, são chamados de terras raras, nome recebido pelo motivo de serem encontrados, inicialmente, na forma de óxidos. Contudo, este é um termo errôneo já que os lantanídeos não são tão raros assim. O primeiro lantanídeo a ser descoberto foi o Cério em 1751 (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Em relação às propriedades químicas e físicas, os lantanídeos possuem os elétrons do orbital 4f blindados pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p e o estado de oxidação trivalente é o mais comum, como no Ln^{3+} , por exemplo. Estes, quando formam compostos com ligantes orgânicos e quando excitados na região do ultravioleta (UV), exibem espectros que correspondem às transições 4f-4f do íon central, de modo que esta transição é a causa da luminescência dos lantanídeos (LIMA, 2003).

As propriedades luminescentes de compostos contendo íons lantanídeos, nos últimos anos, têm sido amplamente estudadas em virtude das diversas possibilidades de aplicação que derivam das mesmas. Os estudos mostram, por exemplo, que complexos como o $[\text{Eu(BTFA)}_3(\text{PHEN})]$, no qual BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e PHEN é a 1,10-fenantrolina, apresentam um rendimento quântico menor em solução quando comparado à fase cristalina.

Para melhor compreender os mecanismos moleculares que levam à supressão da luminescência em solução, Santos (2017) realizou medidas de $^1\text{H-RMN}$ do $[\text{Eu(BTFA)}_3(\text{PHEN})]$ e do $[\text{Yb(BTFA)}_3(\text{PHEN})]$ em temperaturas variadas e verificou, de modo geral, conforme a Figura 1, que os picos alargam-se ao passo que a temperatura de análise diminui.

Figura 1 — Dependência com a temperatura do espectro de ^1H -NMR para os complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ (a) e $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ (b).



Fonte: Santos (2017).

É possível verificar, também, na Figura 1, quando se compara os espectros obtidos para ambos os complexos, que o alargamento dos sinais acontece primeiro no complexo com o íon Yb^{3+} . Neste contexto, motivados por estes dados experimentais e pelo fato de que estes complexos são extremamente lábeis, aspecto também reportado na literatura, nosso grupo se interessou em melhor compreender quais aspectos estruturais levam o $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ a ter um rendimento quântico reduzido em solução quando comparado à fase cristalina. Para tanto, três perguntas centrais nortearam o desenvolvimento da nossa pesquisa: (i) de que forma pode ser justificado o alargamento dos sinais nos espectros de ^1H -RMN? (ii) por qual motivo, no complexo com Yb^{3+} , o alargamento dos sinais ocorre primeiro com relação ao complexo contendo Eu^{3+} ? e (iii) a quais aspectos estruturais pode ser atribuída a observação de que, em solução, o complexo de $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$ tem sua luminescência reduzida?

À priori, acreditamos que a coalescência observada nos resultados de Santos (2017) pode ser justificada quando se considera a labilidade das estruturas. Em solução, isto é, quando a temperatura é mais alta, as moléculas dispõem de uma quantidade maior de energia em relação à fase cristalina, de modo que há maiores movimentações intramoleculares em menores intervalos de tempo, o que faz com que os sinais de ^1H -RMN sejam detectados na mesma frequência como um pico único. Por outro lado, na fase cristalina, os sinais são melhor

distinguidos pela técnica, uma vez que a estrutura é mais rígida. Assim, quanto menor a temperatura de análise, mais rígida deverá ser a estrutura e, por conseguinte, deverá haver um alargamento nos sinais de ^1H -RMN, separando-os em frequências distintas.

Levando em consideração essas observações, quando analisamos os espectros de ^1H -RMN para os complexos com os dois íons, há uma diferença no alargamento de sinais e, se considerarmos as diferentes temperaturas mostradas no espectro, isso nos leva a uma possível resposta para as perguntas (ii) e (iii) que norteiam esta pesquisa. O complexo que contém o íon Eu^{3+} , possivelmente, tem uma maior labilidade quando comparado ao complexo contendo o íon Yb^{3+} . Em outros termos, acreditamos que o complexo que contém o íon Eu^{3+} apresenta maior fluxionalidade em relação ao complexo contendo o íon Yb^{3+} . Diz-se, deste modo, que uma molécula é fluxional quando rearranjos ou vibrações moleculares modificam a estrutura/configuração da mesma (DUPONT, 2005). Como as análises de Santos (2017) foram realizadas em uma faixa de temperatura baixa, consideramos que a natureza da fluxionalidade estrutural é não-dissociativa, isto é, não há quebra de ligações.

No caso do complexo contendo o íon Yb^{3+} , acreditamos que o alargamento de sinais se dá mais rapidamente devido à barreira energética de fluxionalidade ser mais alta em relação ao complexo contendo o íon Eu^{3+} , o que faz com que não ocorra tão facilmente o fenômeno de fluxionalidade. Atribuímos, neste caso, à maior barreira energética de fluxionalidade estrutural no complexo com Yb^{3+} , como justificativa, o fato de que o raio iônico deste íon é menor com relação ao Eu^{3+} , o que torna suas ligações mais fortes e, por conseguinte, menores em termos de comprimento, dificultando a movimentação dos ligantes.

Com relação à supressão da luminescência em solução, hipotetizamos que a fluxionalidade estrutural deveria ser um fator determinante no baixo rendimento quântico do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$, uma vez que corresponderia a uma nova forma não radioativa de desprendimento energético, além das conversões interna e externa e do relaxamento vibracional, que competiria com as emissões luminescentes de natureza fluorescente ou fosforescente. Em outras palavras, significa dizer que essa forma não radioativa de desprendimento energético acarretaria na dificuldade do efeito antena ocorrer para o complexo em solução. Como o efeito antena é a capacidade que um ligante tem de absorver e transmitir energia até o íon central ao qual está ligado, isso leva a um aumento do potencial luminescente do composto. Então, para o seguinte complexo em solução seus ligantes terão modos vibracionais e rotacionais (de certas partes da estrutura) maiores, de modo que a energia fornecida em virtude do aumento de temperatura será absorvida pelos ligantes nesses estados energéticos específicos, o que dificulta a capacidade de os ligantes

transferirem energia para o íon central, reduzindo, portanto, a propriedade luminescente do mesmo.

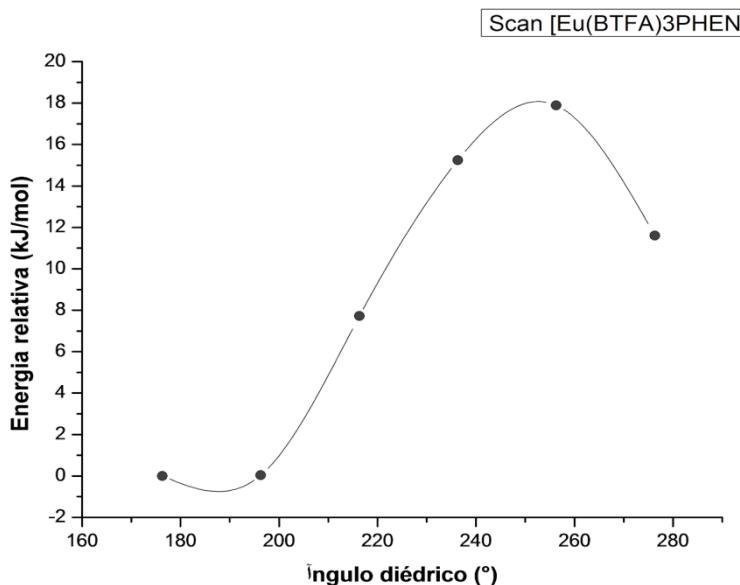
Neste sentido, levando em consideração essas hipóteses, utilizamos métodos computacionais para prever o tipo de comportamento que o complexo apresenta. Uma etapa determinante na Modelagem Molecular é, em geral, sempre realizada de forma anterior a todas as outras, é a realização dos cálculos de otimização de geometria. Obter a estrutura cuja geometria representa um mínimo energético local é fundamental pois garante que todas as etapas posteriores da modelagem serão realizadas com base em uma estrutura de partida confiável.

Para otimizar a estrutura molecular do complexo, utilizamos a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com o funcional híbrido PBE1PBE. Para modelar os átomos de flúor, carbono e hidrogênio, utilizamos o conjunto de base 6-31G e, para os átomos de nitrogênio e oxigênio, o conjunto difuso 6-31+G. Para tratar o íon metálico Eu^{3+} , utilizamos o pseudopotencial MWB52 com base na aproximação do caroço congelado, na qual apenas os elétrons de valência são descritos explicitamente e os elétrons mais internos têm suas contribuições energéticas descritas por um potencial.

De posse das coordenadas otimizadas para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$, consideramos que uma boa abordagem para verificar se, de fato, a estrutura era fluxional, seria calcular a variação energética associada à fluxionalidade. Este cálculo pode ser realizado variando o ângulo diédrico dos ligantes e obtendo a energia associada a cada nova conformação espacial, de modo que é possível, por simples subtração, obter a barreira energética de fluxionalidade. Este cálculo, nos termos da Química Computacional, é conhecido como *scan* ou cálculo de varredura.

Para fazermos este tipo de cálculo, escolhemos 4 átomos que formavam um ângulo diédrico na estrutura e fizemos seis variações do ângulo em 20° . Após a realização do cálculo, verificamos que foram encontradas 6 estruturas com energia mínima. Neste trabalho, nos interessava a barreira energética associada à fluxionalidade e, assim, atribuímos, à estrutura que tinha menor energia, o valor zero, de modo que seria possível obter as energias relativas das outras estruturas. Os dados obtidos são apresentados no Gráfico 1.

Gráfico 1. Energia relativa em relação ao ângulo diédrico das estruturas encontradas.



Fonte: Própria (2018).

Nossos resultados do cálculo de scan mostram que, de fato, há variações energéticas quando acontece a interconversão estrutural, e que a barreira de energia é muito pequena para que uma estrutura se converta em outra. Em consequência disso, basta que o complexo esteja em temperatura ambiente para que ocorram mudanças estruturais. Isso corrobora com a nossa hipótese de que o complexo é fluxional e, portanto, confirma que a fluxionalidade estrutural é um fator determinante no que concerne à supressão da luminescência em solução. Em termos práticos, significa dizer que a dinâmica intramolecular do complexo associada à baixa barreira de interconversão faz com ele perca mais energia por vias não radioativas e, consequentemente, diminua seu potencial luminescente.

Apesar de conseguirmos responder à principal pergunta que norteou todo esse projeto, nossas conclusões nos levaram a uma última pergunta: como reduzir a taxa de interconversões estruturais, de modo que o complexo apresente maior rendimento quântico em solução? A resposta a esta pergunta poderá permitir, de certo modo, que haja uma melhor aplicação destes compostos do ponto de vista industrial.

Como perspectivas futuras, nosso grupo tentará buscar alternativas para minimizar este efeito e tentar melhorar o efeito luminescente do complexo. Inicialmente, partiremos da hipótese de que a fluxionalidade estrutural pode ser minimizada, por exemplo, através da realização de adições e substituições nos grupos substituintes dos ligantes, considerando que os efeitos estéricos podem ser determinantes no que tange à dinâmica intramolecular.

Cordialmente,
Ico^a;
Trico^a;
Yorda^a e
Wander^a.

^aUniversidade Federal de Pernambuco, Grupo de Pesquisa em Química Teórica e Computacional.

REFERÊNCIAS

DUPONT, J. **Química Organometálica: Elementos do Bloco D.** Porto Alegre: Editora Bookman, 2005. p. 108-127.

LIMA, P. P. **Estudo Espectroscópico de Complexos de Íons Lantanídeos com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos.** 2003. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química). Recife: Universidade Federal de Pernambuco.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. **Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas.** Química Nova, v. 28, n. 1, p. 111-117. 2005.

SANTOS, L. L. **Fluxionalidade estrutural em complexos contendo íons Terras Raras com ligante β -dicetonato: uma abordagem teórico-experimental.** 2017. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós- Graduação em Química, Recife: Universidade Federal de Pernambuco.