



A LUMINESCÊNCIA DO Eu^{3+} PARA ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL: APROPRIAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE CONCEITOS E LINGUAGENS POR ESTUDANTES DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

PAULO SERGIO CALEFI

Licenciado, Bacharel, Mestre e Doutor em Química pela FFCLRP/USP. Licenciado em Pedagogia pelo CEUCLAR. Docente do IFSP - campus Sertãozinho.

Contato: pscalefi@gmail.com

RODRIGO RÉGIS CAMPOS SILVA

Licenciado em Química pela UFV. Mestre em Ciências pela UNIFRAN. Docente do CEFET/MG - campus Curvelo.

Contato: rodrigoregis23@gmail.com

MARCIO JOSÉ DOS REIS

Licenciado, Bacharel, Mestre e Doutor em Química pela FFCLRP/USP. Docente colaborador do Mestrado e Doutorado em Ciências da UNIFRAN.

Contato: reis.mj@gmail.com

EDUARDO JOSÉ NASSAR

Bacharel em Química pela UNESP/Ar. Mestre e Doutor em Química pela FFCLRP/USP. Docente do Mestrado e Doutorado em Ciências da UNIFRAN.

Contato: eduardo.nassar@unifran.edu.br

A LUMINESCÊNCIA DO Eu^{3+} PARA ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL: APROPRIAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE CONCEITOS E LINGUAGENS POR ESTUDANTES DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Paulo Sergio Calefi
Rodrigo Régis Campos Silva
Marcio José dos Reis
Eduardo José Nassar

RESUMO: Esta investigação descreve os resultados que demonstram a linguagem e as concepções de estudantes de graduação relacionados a certos conceitos envolvendo a luminescência, especialmente a luminescência do íon Eu^{3+} . Foi observado que a graduação oferece ao aluno a linguagem que lhes permite discutir sobre vários conceitos relacionados com a luminescência do Eu^{3+} , bem como seu uso para elucidação estrutural. No entanto, partindo de respostas de alguns alunos foi constatado que os mesmos apreendem os conceitos de um modo mecânico, sem sua plena compreensão. Os resultados sugerem ainda a necessidade de discussão, além das metodologias utilizadas e dos resultados adquiridos, de certas expressões comumente utilizadas, mas nem sempre compreendidas pelos estudantes de Iniciação Científica.

PALAVRAS-CHAVE: luminescência; elucidação estrutural; iniciação científica.

THE LUMINESCENCE OF Eu^{3+} FOR STRUCTURAL ELUCIDATION: OWNERSHIP AND USE OF CONCEPTS AND LANGUAGES FOR SCIENTIFIC INITIATION STUDENTS

ABSTRACT: This research describes the results that demonstrate the language and conceptions of graduate students related to certain concepts involving luminescence, especially the luminescence of Eu^{3+} ion. It was observed that the graduation provides the students with the language that allows them to discuss various concepts related to the luminescence of Eu^{3+} , as well as its use for structural elucidation. However, based on responses from some students it was found that they acquire the concepts in a mechanical way, without full understanding of the concepts studied. The results also suggest the need for discussion, and the methods used and results obtained, certain expressions commonly used, but not always understood by students of IC.

KEYWORDS: luminescence; structural elucidation; scientific initiation.

INTRODUÇÃO

Compostos de íon európio (Eu^{3+}), quando excitados (exemplo: com luz ultravioleta) emitem luz vermelha como resultado de transições eletrônicas no subnível 4f. Por esta razão, é grande o interesse em aplicar este íon na investigação de propriedades e funções de sistema químico-bioquímico e na determinação de substâncias biologicamente ativas. Características específicas da luminescência do íon Eu^{3+} possibilitam que seus compostos sejam utilizados como sondas analítico-estruturais. Dentre as diversas aplicações podemos citar o uso da sonda tetraciclina- Eu^{3+} na determinação de glicose (SILVA; COURROL; TATUMI, 2006) e de lecitina (WANG, 2006). O Eu^{3+} é usado também na determinação do fármaco diclofenaco de sódio em preparações farmacêuticas (CARREIRA et al., 1995). A sonda doxiciclina- Eu^{3+} é usada na determinação do anticoagulante heparina (LI et al., 2005) e a clortetraciclina- Eu^{3+} é usada na determinação da lipoproteína de baixa densidade (LDL), que é a principal transportadora do colesterol (TEIXEIRA et al., 2010). O íon Eu^{3+} também é utilizado como sonda para investigar a estrutura de biomoléculas como proteínas, ácidos nucleicos e carboidratos (COURROL; SAMAD, 2008). São também inúmeros os trabalhos que utilizam o íon Eu^{3+} para elucidação estrutural. Um exemplo é a incorporação do Eu^{3+} a vidros e cristais para inferir a simetria destes (REISFELD, 2004). Do mesmo modo, pode-se inferir a simetria das esferas de solvatação do íon Eu^{3+} em diferentes solventes (MARTINS; ISOLANI, 2005), bem como utilizá-lo para investigar o caráter covalente entre espécies centrais e ligantes em diversos complexos (SOUZA; JUNIOR; MALTA, 2009).

As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas em níveis discretos, caracterizadas pelos números quânticos L (0, 1, 2, 3,... correspondentes às letras S, P, D, F,...), pelos números quânticos de momento angular total de spin S e pelos números quânticos de momento angular total J, resultando nos níveis espectroscópicos $2^S + 1L_J$ (CALEFI, 2003). As principais emissões observadas para o Eu^{3+} ocorrem a partir do estado excitado 5D_0 para os de menor energia $^7F_{0,1...6}$, podendo ocorrer também transições a partir de $^5D_{1,2,3}$ e 4, sendo as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ as mais intensas, com emissão na região do vermelho. Uma das principais vantagens de utilizar o íon Eu^{3+} para elucidação estrutural é a facilidade de interpretação de seus espectros, baseado na estrutura eletrônica de seus níveis de energia. O principal estado emissor deste íon, o nível 5D_0 , pelo fato de ser não degenerado, não se desdobra em qualquer simetria. Sabe-se que o número máximo de bandas resultantes de uma transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ é dado pela regra de $(2J + 1)$ componentes (CALEFI, 2003). Assim, quando um espectro de emissão apresentar um número de picos maior que $(2J + 1)$ componentes, evidencia-se a existência de mais de um sítio de simetria ao redor do íon, concluindo-se que o material onde o íon Eu^{3+} está inserido é não homogêneo (SANTOS, 2009). Com base no número de bandas observadas no desdobramento máximo $(2J + 1)$

componentes das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, pode-se propor a simetria pontual do ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} . Como o principal nível emissor ${}^5\text{D}_0$ e o nível fundamental ${}^7\text{F}_0$ são não degenerados, uma única transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é observada, o que indica um único sítio em torno do íon Eu^{3+} (KAI, 2009). Quando se observa uma assimetria em torno da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} sugere-se que o material analisado apresenta dois ou mais ambientes distintos (OLIVEIRA et al., 2008). Além disso, a presença da banda de transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ indica a existência de um ambiente de baixa simetria. Caso esta transição apresente uma intensidade muito baixa, a simetria deve ser relativamente alta (LIMA; MALTA; JUNIOR, 2005). Para que uma espécie seja usada para elucidação estrutural, seus espectros devem evidenciar diferenças quando se altera o ambiente químico ao seu redor. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} é de natureza dipolo-magnético e sua intensidade é muito pouco afetada pelo ambiente do campo cristalino ao qual o íon está submetido, ou seja, esta transição não é dependente da estrutura em suas vizinhanças e, por esta razão, pode-se considerar esta transição como um padrão interno para a medida das intensidades relativas de outras bandas do espectro. Já a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, de natureza dipolo elétrico, é hipersensível ao ambiente em que a espécie está inserida. Sua intensidade varia quando se altera a simetria ao redor do íon. Assim, a razão de intensidade destas duas transições pode ser usada como indicativo do sítio de simetria do Eu^{3+} (NASSAR et al., 2007). As intensidades relativas são calculadas em termos de áreas relativas (R) sob os picos. Podem-se indicar as áreas relativas da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em relação à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, representado como R_{21} , como um indicativo da simetria ao redor do íon. Um decréscimo no valor de R_{21} sugere um aumento de simetria, visto que, para o valor R_{21} diminuir, é necessário que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ seja menos intensa, o que acontecerá somente se a simetria na vizinhança do Eu^{3+} aumentar, pois esta transição ocorre preferencialmente em ambientes sem centro de inversão, ou seja, com baixa simetria (NASSAR; SERRA; AGUIAR, 1998).

Para enfatizar a importância do uso da luminescência do Eu^{3+} como sonda estrutural, foi feita uma pesquisa do número de trabalhos sobre o tema publicado nas bases de dados “Scopus”, de 2006 a 27/04/2010, utilizando as palavras-chave “europium” e “probe”. O resultado do número de artigos encontrados foi dado por ano da publicação, de acordo com a tabela 1.

Tabela 1: Número de artigos encontrados na base de dados “Scopus” utilizando europium and probe como palavras-chave.

Ano de referência	Número de artigos encontrados
2006	539
2007	592
2008	712
2009	814
2010 (até 27/04/2010)	198

Foi feita, também, uma pesquisa nos resumos de trabalhos apresentados nas reuniões anuais da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). A pesquisa foi desenvolvida nos arquivos on-line da SBQ referentes a três reuniões (30^a a 32^a), nas divisões de Química Inorgânica (QI) e Química de Materiais (QM). O objetivo foi verificar quantos trabalhos foram apresentados com a palavra chave luminescência, e destes, quantos utilizam o Eu³⁺. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Número de trabalhos apresentados em reuniões anuais da SBQ com a palavra chave luminescência, e destes, quantos utilizam Eu³⁺.

Reunião SBQ e Área do Trabalho	Número de trabalhos com a palavra chave luminescência	Número de trabalhos com a palavra chave luminescência e que utilizam o Eu ³⁺
32 ^a reunião (seção QM)	10	6
32 ^a reunião (seção QI)	17	14
31 ^a reunião (seção QM)	2	1
31 ^a reunião (seção QI)	10	6
30 ^a reunião (seção QM)	8	3
30 ^a reunião (seção QI)	15	13

Todo este conhecimento, muito utilizado no meio acadêmico, na maioria das vezes tem início na iniciação científica (IC), que consiste em uma etapa na qual alunos, matriculados em curso de nível superior, vivenciam uma pesquisa científica vinculada a um projeto elaborado e desenvolvido sob a orientação de um docente (MASSI; ABREU; QUEIROZ, 2008). A IC é considerada uma atividade importante nas instituições de ensino superior, pois incentiva o aluno de graduação à pesquisa, colocando-o em contato direto com as atividades científicas. Os estudantes inseridos em programas de IC têm a possibilidade de obter uma formação acadêmica mais plena, tendem a repetir menos disciplinas, refletem mais sobre suas vocações e sobre o curso em que estão matriculados e encontram uma preparação mais sólida para o ingresso na pós-graduação (BRIDI, 2004).

De um modo geral, a IC proporciona ao estudante o contato com diversas formas de veiculação dos conteúdos científicos, favorecendo a apropriação da linguagem científica, e conseqüentemente, o desenvolvimento das suas habilidades de comunicação oral e escrita no campo científico (MASSI; ABREU; QUEIROZ, 2008). Porém, há diferenças entre o fazer ciência e o compreender ciência. Entende-se que compreender ciência envolve a percepção e o entendimento da construção do conhecimento científico. Para alunos de IC, que estão envolvidos

no “fazer ciência”, que é em geral, o objetivo dos laboratórios de pesquisa onde estes estudantes trabalham, esta percepção se torna ainda mais necessária (QUEIROZ; ALMEIDA, 2004).

Pelo fato de o fenômeno da luminescência ser amplamente explorado por diversos grupos de pesquisa, e de o Eu^{3+} ser um dos íons lantanídeos mais utilizados para a elucidação estrutural, a quantidade de trabalhos científicos que envolvem os conceitos relacionados ao tema é enorme. No entanto, há uma carência considerável de material didático sobre o tema, o que contribui para a utilização de expressões que na maioria das vezes são reproduzidas de maneira mecânica. Em função desses fatores propusemo-nos a investigar como se dá a apropriação e a construção de conceitos de luminescência por estudantes de IC.

METODOLOGIA

Para este estudo definiu-se pela utilização da pesquisa qualitativa e como suporte teórico utilizou-se Flick (2004). Inicialmente, para a definição da amostra, foi realizado um levantamento dos trabalhos que utilizaram a luminescência do Eu^{3+} para elucidação estrutural, nos arquivos on-line da 32ª reunião anual da SBQ. Como critério, estipulou-se que seriam selecionados os trabalhos que apresentassem como primeiro autor um estudante de IC e o endereço eletrônico (e-mail) deste para contato. Dos 20 trabalhos que utilizaram a luminescência do Eu^{3+} , apenas 4 se enquadraram nestes critérios. Para os primeiros autores destes trabalhos foram enviadas mensagens (via e-mail) consultando sobre a possibilidade de participar de uma pesquisa (on line) sobre a utilização da luminescência do Eu^{3+} . Os quatro estudantes, designados A, B, C e D, se dispuseram a responder. Como segunda etapa, foi enviado aos estudantes um questionário de caracterização dos mesmos, cujas respostas mostraram que destes, um fez graduação em universidade particular e os outros em três diferentes universidades públicas, sendo que no momento da aplicação do questionário os estudantes A e B ainda faziam graduação. O estudante C fez IC durante a graduação e atualmente termina o mestrado. O estudante D fez IC durante a graduação e ingressou no mestrado.

Para a coleta de dados foi elaborado um questionário com objetivo de Investigar como se dá a apropriação de conceitos relacionados com a luminescência do Eu^{3+} por estudantes de iniciação científica, em especial, na utilização dos espectros de emissão do Eu^{3+} para elucidação estrutural. Para a elaboração das questões utilizou-se como critérios que estas abordassem conceitos ou jargões da área e que o nível de aprofundamento aumentasse gradativamente. Após a elaboração, as 8 questões foram enviadas gradativamente (via e-mail), ou seja, só era enviada a questão seguinte após o recebimento da resposta anterior. Foi pedido aos estudantes que as

respostas fossem dadas da maneira mais espontânea possível. Apesar de todos os estudantes terem recebido e respondido às 8 questões preestabelecidas, outras questões foram elaboradas a partir da análise das respostas apresentadas de forma a permitir que as informações necessárias fossem afluídas. Essas novas questões foram elaboradas e enviadas na sequência da resposta que as originou, e foram designadas como uma subquestão da questão original. A questão 5 continha originalmente os itens a e b, e a questão 8 continha os itens a, b e c.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar de todos os estudantes terem respondido a todas as questões, apresentamos e discutimos a seguir somente algumas, uma vez que as mesmas apresentaram informações interessantes para serem discutidas. É importante salientar que a análise das respostas não foi utilizada para verificar o conhecimento dos estudantes, mas sim para inferir como o conhecimento é construído/transferido. Na sequência são apresentadas e discutidas respostas do estudante A.

A1) Qual a sua opinião sobre a importância dos espectros de emissão na caracterização de materiais?

“A minha opinião é que os espectros de emissão são fundamentais na caracterização de materiais com lantanídeos. A partir dele podemos fazer discussões sobre simetria, ambiente químico, etc. Portanto, para mim, o espectro de emissão é fundamental pra uma boa caracterização.”

A2) Em relação ao íon Eu^{3+} , quais são as vantagens de utilizá-lo nestas caracterizações?

“Eu não sei explicar muito bem a vantagem de utilizar o íon Eu^{3+} . Sei que a vantagem é devido ao estado emissor do íon ser o $^5\text{D}_0$, não sei muito bem em que isso interfere, mas acho que é na elucidação da simetria.”

Analisando as respostas, percebemos que o estudante não encontrou uma relação com o uso de outros lantanídeos. Pode-se atribuir isto ao fato de realmente não se ter trabalhado com outros lantanídeos. Porém, o fato de mencionar que uma das vantagens de usar o Eu^{3+} é devido ao seu estado emissor ser o $^5\text{D}_0$, mas sem explicar o motivo, mostra uma apropriação da linguagem científica sem a sua devida compreensão. É nítida a diferença entre o fazer e o compreender ciência. Neste caso, a permanência constante e participativa no local de trabalho onde se produz a ciência, não foi capaz de fazer com que o estudante criasse uma explicação plausível de o porquê o nível emissor $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} o torna vantajoso para a elucidação estrutural (QUEIROZ; ALMEIDA, 2004).

Sabe-se que, como já comentado, o fato do nível emissor do Eu^{3+} ser o $^5\text{D}_0$, faz com que este estado seja não degenerado e, aliado ao fato do estado fundamental ser o $^7\text{F}_0$, um nível também não degenerado, a transição entre estes níveis produz apenas uma única linha, sem desdobramentos. O aparecimento de mais de uma linha nesta transição indica mais de um sítio ao redor do íon emissor.

A3) Sabe-se que as principais transições envolvidas na luminescência do íon Eu^{3+} são as do estado excitado $^5\text{D}_0$ para o estado fundamental $^7\text{F}_J$. Quais valores de J são possíveis? Justifique.

“Os valores de J possíveis são 0,1,2,3,4,5 e 6 porém as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ são de muito baixa intensidade, dificilmente observadas. A justificativa é porque elas são proibidas por algum mecanismo, mas não sei qual. Outras transições como a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ também são proibidas, mas são observadas pelo efeito de mistura dos J.”

A3.1) Como você chegou a conclusão que os valores de J possíveis são de 0 a 6?

“Eu sei que são esses valores devido a já ter lido várias dissertações e teses. Mas não sei porque (sic) só estes ocorrem.”

Analisando as respostas acima, percebemos que o contato com a produção escrita científica (dissertações, teses, artigos, etc.) não foi suficiente para que o estudante respondesse aos questionamentos de forma consistente. As respostas contêm fragmentos de expressões utilizadas na área, o que indica a ocorrência de repetição empírica. Não foram apresentados na resposta, características do estudante que sugerissem a sua clara intenção em se posicionar como sujeito do seu discurso (SANTOS; QUEIROZ, 2007).

O estudante B respondeu às mesmas 8 questões preestabelecidas, conforme mencionado anteriormente. Destas, algumas questões e respostas são apresentadas e discutidas.

B2) Em relação ao íon Eu^{3+} , quais são as vantagens de utilizá-lo nestas caracterizações?

“A maior vantagem de utilizar o íon Eu^{3+} nestas caracterizações é que ele tem uma transição que é sensível ao ambiente químico em que o íon se encontra que é a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Quando o íon está em um sítio com centro de inversão, ela se torna proibida e fica com intensidade menor do que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ que não é sensível ao ambiente químico. Além disso, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ também pode trazer informações a respeito do número de sítios presentes na matriz, uma vez que os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$ não são degenerados. Se a transição correspondente aparece no espectro com um ombro ou desdobrada, significa que o íon Eu^{3+} está presente em mais de um sítio na matriz. Essas características específicas destas transições e as poucas e finas linhas presentes nos espectros tanto de emissão quanto de excitação é que fazem do Eu^{3+} uma importante ferramenta de investigação de estruturas inorgânicas, sendo muitas vezes denominada sonda espectroscópica.”

Analisando a resposta do estudante, notamos que ele adotou a posição de autor, deixou transparecer as necessidades, por ele imaginadas, do seu leitor, e tratou de atendê-las por meio da inserção da explicação ou justificativa de certas expressões (SANTOS; QUEIROZ, 2007).

B2.1) Por que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é sensível ao ambiente químico do íon emissor?

“Esta pergunta eu não sei te responder no momento. O motivo pelo qual esta transição é sensível ao ambiente químico envolve alguns conceitos que eu não entendo completamente ainda. Fiz um curso de espectroscopia do íon Eu^{3+} , mas acabei não entendendo direito essa parte. Vou ver se acho isso em algum lugar porque é uma dúvida que eu sempre tive.”

Na resposta à questão 2, o estudante disse que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é sensível ao ambiente químico e que isso permite a utilização da emissão do íon Eu^{3+} como ferramenta para elucidação estrutural. Apesar de essa resposta estar correta, quando questionado (B2.1) sobre o porquê da classificação desta transição como tal, o estudante não soube responder. Este resultado evidencia que o estudante se apropriou de um jargão da área sem se apropriar do significado físico-químico.

B4.1) Qual é a ordem em que estas transições aparecem nos espectros? Por quê?

“A ordem em que as transições aparecem é dada pela ordem de diferença de energia entre os níveis, ou seja, as que possuem maiores diferenças de energia entre 5D_0 e 7F_J aparecem em menores comprimentos de onda e assim por diante. Isso tem a ver com o espaçamento entre os níveis 5D_0 e 7F_J , quanto maior o espaçamento, maior a diferença de energia e menor o comprimento de onda associado à transição.”

Analisando esta resposta, nota-se que o estudante explicou a diferença de energia entre os níveis através do espaçamento entre eles. Utilizou-se do aspecto representacional para explicar o fenomenológico. Ao utilizar essa linguagem, entende-se que os níveis de energia estão separados por uma determinada distância. Este equívoco pode estar relacionado com a compreensão superficial dos conceitos científicos envolvidos.

Na sequência são apresentadas e discutidas algumas respostas do estudante C.

C1) Qual a sua opinião sobre a importância dos espectros de emissão na caracterização de materiais?

“O espectro de emissão do íon Eu^{3+} nos dá informações valiosas quanto a geometria ao redor do íon, informação muito importante quando se quer caracterizar os complexos estruturalmente.”

C2) Em relação ao íon Eu^{3+} , quais são as vantagens de utilizá-lo nestas caracterizações?

“Devido às características bastante peculiares do espectro de emissão do íon Eu^{3+} , este pode vir a ser utilizado como sonda espectroscópica, pois a partir do espectro de emissão pode-se (sic) obter informações, como por exemplo, se o íon está inserido em um sítio com ou sem centro de inversão, trata-se (sic) de um composto polimérico, a partir da análise da banda referente à transição 0-4, dentre outras informações.”

C2.1) Como você utiliza a análise da transição 0-4 para obter informações sobre o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} ?

“A transição 0-4 é permitida por dipolo elétrico. Esta transição dá informações quanto a interações de centros luminescentes próximos. Se os centros luminescentes estão próximos, significa que trata-se (sic) de um polímero.”

C4.1) Nota-se que a sequência das transições nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} estão em ordem crescente (0-0,0-1,0-2,0-3,0-4,...). Você acha que esta ordem crescente sempre é seguida para outros íons terras-raras?

“Não é sempre assim para todos os íons terras-raras. Até o Eu, que apresenta o orbital f semi-preenchido, é assim. A partir do Tb (pois Gd não tem transições no visível) ocorrem transições na ordem inversa àquela apresentada para o íon Eu. O Tb tem 9 elétrons, ultrapassando o limite de 7 elétrons, invertendo a ordem da transição.”

Nota-se que este estudante conseguiu elaborar uma explicação para o motivo de os espectros de emissão do Tb^{3+} aparecerem em ordem decrescente nos valores de J. Foi o único dos estudantes entrevistados que explicou o fenômeno e é o que possui maior tempo de IC.

C4.2) Você citou a respeito da fórmula $2J + 1$, na qual as transições se desdobram em $2J + 1$. O número de desdobramentos para o íon Eu^{3+} sempre segue este número? Esta regra sempre se aplica?

“Creio que sim, o número de desdobramentos para o íon Eu^{3+} sempre segue a regra $2J + 1$ (considerando sempre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$). Também creio que essa regra sempre se aplica, considerando as transições mencionadas. Porém só podem ser vistas dependendo das condições na qual o espectro será colhido.”

Analisando a última resposta, percebe-se uma confusão do estudante em relação à aplicação da fórmula $2J + 1$. Uma transição se desdobra em $2J + 1$ componentes apenas em ambientes de baixa simetria.

Para o estudante D, são apresentadas e discutidas as questões abaixo:

D3.2) O que é a fórmula $2J + 1$? Quando ela se aplica?

“De cabeça não lembro muito bem, mas o que eu acho que é eu vou escrever (sic). Essa fórmula (sic) é proveniente da "regra de seleção de Laporte.”

Para este estudante é notada uma confusão entre a fórmula $2J + 1$ e a regra de seleção de Laporte. Como já dissemos, a fórmula $2J + 1$ nos permite prever o número de bandas em que cada transição se desdobrará. Já a regra de seleção de Laporte nos informa quais as transições permitidas devem diferenciar o número quântico do momento angular orbital (l) em uma unidade ($\Delta l = \pm 1$). Assim, as transições que ocorrem entre estados com o mesmo número quântico l , muitas vezes chamados de estados de mesma paridade, são proibidas. As transições $4f-4f$ são, portanto, proibidas pela regra de seleção de Laporte (KODAIRA, 2003).

D3.3) O que você entende por "número de bandas possíveis"?

“Quantidade de linhas vista no espectro de emissão, sendo a quantidade dessas bandas determinadas pela regra de seleção de Laporte, como já dito.”

D3.4) Quando é que os desdobramentos $2J + 1$ "aparecem"? Por exemplo, você citou quando o $J = 1$, surgem 3 bandas. Isto sempre acontece?

“Os desdobramentos aparecem para todas as transições do íon, e sempre segue essa regra. Sempre. E para as outras transições tem-se a mesma coisa. A transição 0-0 tem no máximo 1 banda, a 0-1: 3, 0-2: 5, 0-3: 7, 0-4: 9 bandas. Os desdobramentos vão mostrar em qual nível de energia o elétron está (quando excitado) para quando emitir radioativamente (emissão de luz) e decair desse nível para outro. Portanto, se aparecer essas transições, é possível observar, também, essas quantidades de bandas, ou mais (quando o íon emitir em outros sítios).”

D3.5) Você disse que aparecem no máximo x transições, de acordo com a fórmula $2J + 1$. Pode ter casos em que aparecem menos transições (desdobramentos)?

“Pode ter casos em que apareçam menos transições do que o máximo indicado pela fórmula de Laporte, pois, como por exemplo, quando a amostra apresenta moléculas de água ligadas ou adsorvidas, ela apresenta, geralmente, bandas largas e, portanto, não definidas. Nessa banda larga, geralmente, vemos menos bandas do que a fórmula nos diz, mas conforme aumenta a temperatura, ou o tempo de tratamento, por exemplo, essas bandas se definem melhor, ou seja, ocorrem os desdobramentos do campo cristalino.”

D3.6) Você acha que podem ter situações em que as transições não sofrem desdobramentos? Se sim, em quais situações?

“Como eu disse, se a amostra contiver moléculas de água não há desdobramentos. Acho que só sei isso porque eu li mais sobre óxidos, e isso ocorre com eles. Sobre complexos ou outros materiais eu não sei te dizer.”

D4) Como você identifica as transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$) em um espectro de emissão?

“Essas transições ocorrem em determinados comprimentos de onda, portanto, uma vez conhecida as transições do íon livre, é possível determinar as transições

dos íons em matriz hospedeiras diferentes. Pois as transições nessas matrizes vão aparecer em comprimentos de onda semelhantes àquelas do íon livre.”

D4.1) Qual é a ordem em que estas transições aparecem nos espectros? Por que desta ordem?

“Em ordem crescente, 0-0, 0-1, 0-2, 0-3 e 0-4. Quanto à ordem eu não sei te responder, mas acredito que esteja relacionado com os comprimentos de onda, porque segundo a fórmula de Laporte, os números máximos de bandas aumentam de uma transição para outra (transições em ordem crescente). Da mesma forma que aumenta o comprimento de onda da emissão.”

D5) Considere os espectros de emissão de dois complexos de Eu^{3+} .

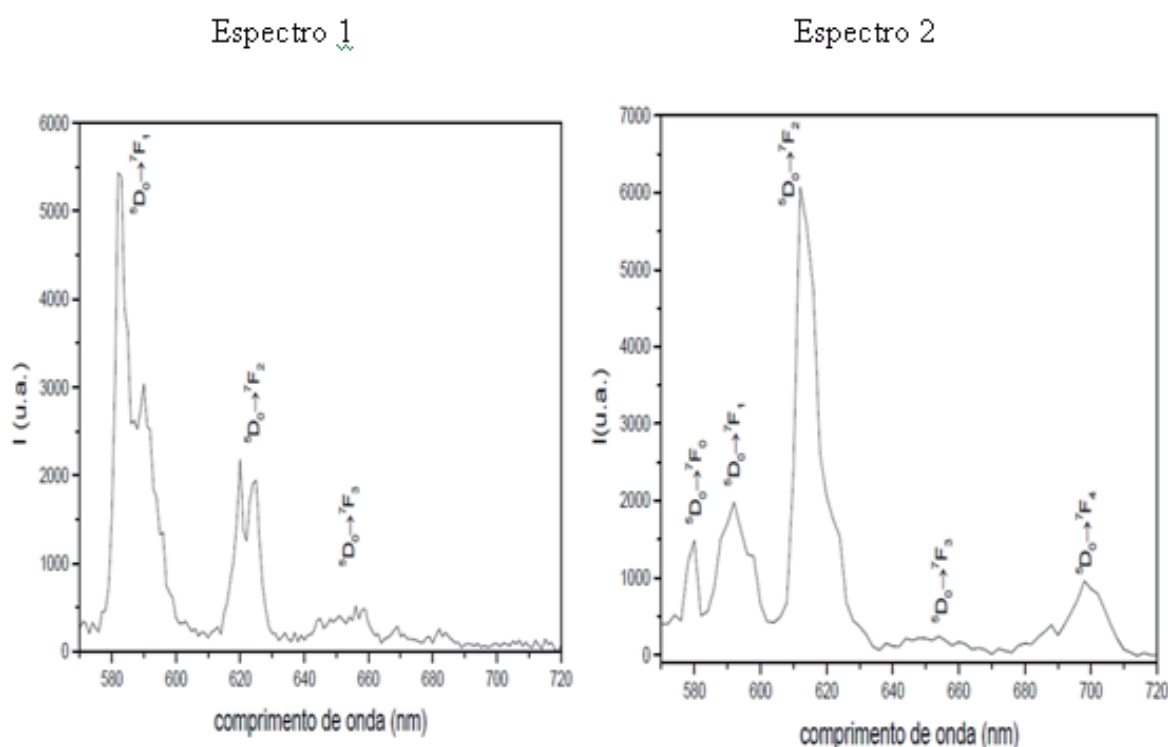


Figura 1: Espectros de Eu^{3+} em ambientes de diferentes simetrias.

a) Qual deles você sugere que esteja em um ambiente de menor simetria? Qual ou quais os indícios para tal sugestão? Como você faria para atribuir a possível simetria do sítio emissor?

“Acredito que seja o segundo espectro, o qual tem a intensidade da 0-2 relativamente maior que a intensidade da 0-1. Depende da estrutura do material e também do número (sic) de ligantes. O tetraedro, por exemplo, apresenta baixa simetria e possui sítio sem centro de inversão. Para atribuir a simetria, é necessário analisar conjuntamente o difratograma de raios-X. Porém apresenta grande dificuldade de identificação, e o melhor método seria analisar a estrutura do material.”

“O primeiro espectro, com a transição 0-1 mais intensa que a transição 0-2. Por exemplo, o octaedro tem simetria maior, pois possui centro de inversão, que é característica de simetrias maiores. O mesmo caso acontece para atribuição da simetria do sítio emissor.”

D5.1) Você acha possível atribuir a simetria com base apenas nos espectros de emissão?

“Acho que seria possível sim, mas somente uma pessoa que compreende muito bem, pois é necessário o uso do DRX juntamente para identificar.”

D6) O que significa dizer que uma transição acontece por dipolo elétrico? E por dipolo magnético?

“A transição dipolo-elétrica é hipersensitiva ao ambiente do íon, portanto, a intensidade relativa é alterada quando ocorrem mudanças na estrutura do ambiente do íon (0-2 dipolo elétrico). A transição dipolo-magnética não ocorre mudanças como na outra transição (0-1 dipolo magnética).”

D6.1) Você sugere uma explicação do porquê do nome transição por dipolo elétrico e transição por dipolo magnético?

“Acredito que há alguma semelhança desses tipos de dipolos com os campos correspondentes, o campo elétrico e o campo magnético. Como se fosse alguma alteração na presença desses campos.”

D7) Em relação às transições de emissão do íon Eu^{3+} , quais acontecem por dipolo elétrico e quais acontecem por dipolo magnético? Justifique.

“dipolo elétrica: 0-0, 0-2 e 0-4, dipolo magnética: 0-1, 0-3. Acredito que tem a ver com a simetria ou estrutura do material.”

D7.1) Mas, como você sabe quais transições acontecem por dipolo elétrico e quais acontecem por dipolo magnético ?

“Sei disso porque já li em artigos, mas o porquê destes nomes eu não sei.”

D7.2) Nesta pergunta, quisemos saber se há alguma regra pra saber quais transições ocorrem por dipolo elétrico e quais acontecem por dipolo magnético. Você sabe se existe esta regra?

“Não tenho conhecimento se existe alguma regra para isso, mas acredito que sim. Pois essas são as transições para o íon Eu^{3+} , ainda tem os outros lantanídeos.”

Analisando essas respostas, observa-se que o estudante parece não conhecer as regras de seleção que envolve as transições citadas. Há uma repetição empírica de termos comumente encontradas em textos científicos da área. Em muitos destes textos, cita-se quais transições ocorrem por dipolo elétrico e quais ocorrem por dipolo magnético, mas nem sempre há a citação das regras de seleção que as norteiam.

D8) Como você explicaria as seguintes expressões envolvendo a luminescência do íon Eu^{3+} :

a) Quando se observa uma assimetria das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ concluímos que os complexos de Eu^{3+} apresentam duas estruturas distintas, ou mais.

“A meu ver, é possível identificar ambientes emissores distintos para o íon por meio da análise de tempo de vida do decaimento radioativo do íon, no qual se faz ajustes matemáticos no programa Oringin (sic) e é possível ver se há outras estruturas emitindo se a curva não for de 1º ordem.”

a.1) Pense apenas na análise do espectro de emissão.

“Pelo espectro de emissão do íon é possível identificar outras estruturas se houver mais bandas na respectiva transição que o permitido pela "regra de Laporte" ($2J+1$, ou seja, $2.0+1 = 1$). Portanto, se houver mais de uma banda na transição 0-0 indica que há mais sítios emissores, portanto mais estruturas. Porém, é possível observar o mesmo pelo tempo de vida do íon, que é uma curva de decaimento radioativo do íon em função do tempo. Nela, se aplica operações matemáticas que mostram se a curva é de 1ª, 2ª ou 3ª ordem. Se for de 1ª ordem, há somente um sítio emissor, se for de 2ª mais de um sítio e assim por diante”.

b) As largas bandas de emissão do íon Eu^{3+} sugerem sítios não homogêneos?

“As bandas largas de emissão do íon Eu^{3+} aparecem na presença de água, que interferem na emissão do íon. A cristalização do material também influi no aspecto das bandas, quanto mais cristalino o material, mais definidas são as bandas (mais finas). A cristalização do material pode ser confirmada juntamente com a análise por difração de raios-X. Portanto, se o material começa a cristalizar em determinada temperatura, no qual ainda não é completamente cristalino, ele está em parte cristalino e em parte amorfo, podendo resultar uma mistura, assim, larga banda. O mesmo ocorre se contiver água no material.”

c) A baixa intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ comparada com ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ sugere forte mistura de orbitais f com o orbital d do íon Eu^{3+} ?

“Quando a intensidade da transição 0-2 é mais intensa em relação a transição 0-1, indica que não há inversão de simetria e o íon ocupa um sítio de baixa simetria. A alteração da intensidade é provocada por alguma variação no ambiente do íon. O orbital f é parcialmente preenchido e é protegido (blindado) pelos elétrons das camadas pelos elétrons 5s, 5p, 5d e 6s, com isso o íon em solução ou no estado sólido se assemelha ao íon livre, (no caso de íons trivalentes). Portanto, se o íon numa matriz está protegido de variações externas por causa de sua penúltima camada, a transição não irá interferir na "proteção" conferida a ele. Então, a intensidade de uma transição não será afetada por alguma possível falta de blindagem.”

c.1) O que você entende por mistura dos orbitais d e f do íon Eu^{3+} ?

“O orbital f é parcialmente protegido, mas não é o último orbital. Portanto as ligações ou interações que ocorrem não é neste orbital e, sim no orbital d. As transições eletrônicas que ocorrem são somente no orbital f. Quando eu disse que há a blindagem, é que qualquer ligação feita no campo cristalino (no orbital d) pode alterar muito pouco o íon, protegendo-o. Por mistura dos orbitais eu não

entendo, porque eu sei que há essa proteção, mas eu acredito que não há relação de mistura de ambos, pois pra mim, o Eu^{3+} emite luminescência por meio da transição dos elétrons dentro do orbital f e o orbital d é o que faz as ligações no campo cristalino.”

Analisando as últimas respostas, percebe-se uma confusão do estudante em relação a alguns conceitos, principalmente no que se refere à mistura de orbitais. Sabe-se que a regra de seleção de Laporte proíbe transições eletrônicas em um mesmo subnível. Assim, as transições seriam proibidas por esta regra de seleção se os orbitais possuíssem caráter puro. O campo ligante provoca a mistura de estados eletrônicos com paridades opostas, como por exemplo, entre os subníveis 4f e 5d. Esta mistura torna possíveis as transições entre estados de mesma paridade, como é o caso das transições 4f-4f responsáveis pela luminescência do íon Eu^{3+} .

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a análise das respostas dos estudantes de IC, pode-se inferir a maneira com que eles se apropriam da linguagem científica para explicar conceitos relacionados à luminescência do íon Eu^{3+} , mais especificamente, à maneira de interpretar dados de espectros de emissão do Eu^{3+} para elucidação estrutural. Acredita-se que os estudantes se apropriam do discurso científico por meio da convivência no ambiente onde provavelmente passam a maior parte do tempo, o laboratório de pesquisa. O ambiente em que temos, explicitamente, o fazer ciência cria condições que proporcionam ao estudante o compreender ciência. Observa-se por algumas respostas dadas, o desenvolvimento da autonomia e do senso-crítico. A oportunidade de produzir o conhecimento científico os proporciona a chance de questionar e encontrar a explicação de algo novo.

Sugere-se que os estudantes de IC e seus respectivos orientadores possam discutir além das metodologias utilizadas e dos resultados adquiridos, certas expressões comumente utilizadas, mas nem sempre compreendidas. Outra sugestão, é que os estudantes de IC possam apresentar os trabalhos desenvolvidos para outros grupos de pesquisa, que não estejam habituados com os jargões da área.

Espera-se que o resultado desta pesquisa possibilite, a estudantes e a orientadores que pesquisam sobre/com a luminescência do Eu^{3+} , uma melhor compreensão de como está acontecendo a formação de recursos humanos em seus respectivos grupos de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- BRIDI, J. C. A. **A iniciação Científica na formação do universitário**. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- CALEFI, P. S. **Síntese pelo processo sol-gel, caracterização e estudo espectroscópico de silicatos híbridos de Eu^{3+} e Tb^{3+}** . Tese (Doutorado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.
- CARREIRA, L. A.; RIZK, M.; SHABRAWY, Y. E.; ZAKHARI, N. A.; TOUBAR, S. S. Europium(III) ion probe spectrofluorometric determination of diclofenac sodium. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, n. 13, p. 1331-1337, 1995.
- COURROL, L. C., SAMAD, R. E. Applications of europium tetracycline complex: a review. **Current pharmaceutical Analysis**, n. 4, p. 238-248, 2008.
- FLICK, Uwe. **Uma introdução à pesquisa qualitativa**. 3ª ed., Porto Alegre: Ed. Bookman, 2004.
- KAI, J. **Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras**. Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- KODAIRA, C. A. **Síntese e espectroscopia de sistemas envolvendo tungstatos e íons de terras raras**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES Jr, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, n. 28, p. 805-808, 2005.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, n. 28, p. 111-117, 2005.
- MASSI, L.; ABREU, L. N.; QUEIROZ, S. L. Apropriação da linguagem científica por alunos de iniciação científica em Química: considerações a partir da produção de enunciados científicos. **Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias**, n. 7, p. 704-721, 2008.
- NASSAR, E. J.; ÁVILA, L. R.; PEREIRA, P. F. S.; NASSOR, E. C. O.; CESTARI, A.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Fenilsilicato dopado com eu iii obtido pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1567,1572, 2007.
- NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; AGUIAR, E. F. S. Troca iônica no estado sólido de Eu^{3+} em zeólita y: influência do tempo de reação. **Química Nova**, n. 21, p. 121-124, 1998.
- OLIVEIRA, C. K.; MALVESTITI, I.; NUNES, R. L.; JÚNIOR, S. A. Resumos da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.
- QUEIROZ, S. L.; ALMEIDA, M. J. P. M. Do fazer ao compreender ciências: reflexões sobre o aprendizado de alunos de iniciação científica em química. **Ciência & Educação**, n. 10, p. 41-53, 2004.
- REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, n.11, p. 1319-1330. 2004.
- SANTOS, E. G. **Desenvolvimento de nanomarcadores para serem utilizados na marcação de hemoglobina S (anemia falciforme)**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SANTOS, G. R.; QUEIROZ, S. L. Leitura e interpretação de artigos científicos por alunos de graduação em química. **Ciência & Educação**, n. 13, p. 193-209, 2007.

SILVA, E. F.; COURROL, L. C.; TATUMI, S. H. Estudo da influência da enzima glicose oxidase na análise de glicose com a sonda európio-tetraciclina. **Boletim técnico Fatec-SP**, n. 20, 2006.

SOUZA, A. P.; JÚNIOR, S. A.; MALTA, O. L. Resumos da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, Brasil, 2009.

TEIXEIRA, L. S.; GRASSO, A. N.; MONTEIRO, A. M.; NETO, A. M. F.; VIEIRA, N. D.; GIDLUND, M.; COURROL, L. C. Enhancement on the Europium emission band of Europium chlortetracycline complex in the presence of LDL. **Analytical Biochemistry**, v. 400, n.1, p. 19-24, 2010.

WANG, T.; JIANG, C. Spectrofluorimetric determination of lecithin using a tetracycline–europium probe. **Analytica Chimica Acta**, n. 561, p. 204-209, 2006.