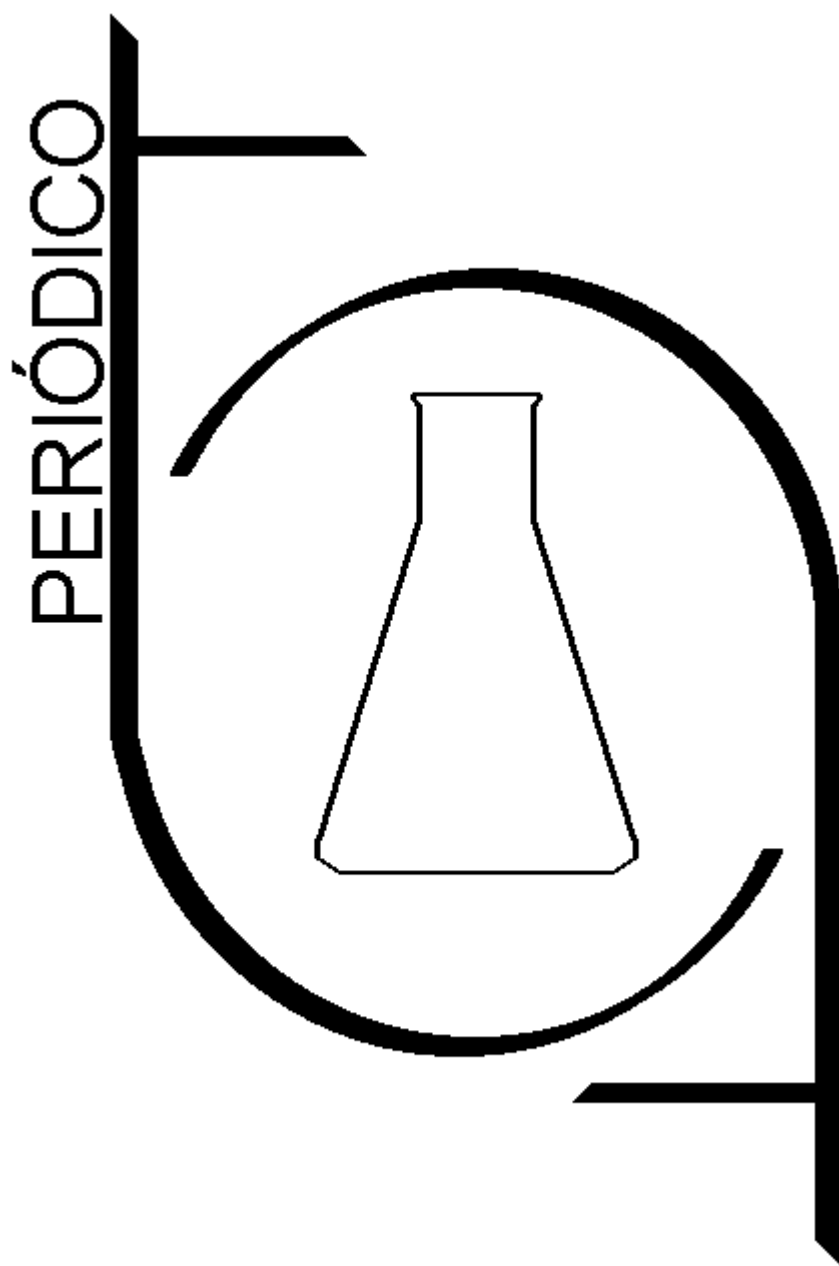


Tchê Química

Volume 02 - Número 03 - 2005 ISSN 1806-0374



Órgão de divulgação científica e informativa

www.tchequimica.com

PERIÓDICO
Tchê Química

Volume 02 – Número 03 – 2005

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Periódico Tchê Química: órgão de divulgação científica e informativa [recurso eletrônico] / Grupo Tchê Química – Vol. 1, n. 1 (Jan. 2004)- . – Porto Alegre: Grupo Tchê Química, 2005 - Semestral.
Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.
Modo de acesso: World Wide Web:
<<http://www.tchequimica.com>>
<<http://www.tchequimica.tk>>
Descrição baseada em: Vol. 2, n. 3 (jan. 2005).
ISSN 1806-0374
ISSN 1806-9827 (CD-ROM)
1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira
CRB 10/1262

PERIÓDICO
Tchê Química

Volume 01 – Número 03 – 2005

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Eduardo Goldani

Luis Alcides Brandini De Boni

Ednei de Freitas Silveira – *Bibliotecário*

Periódico Tchê Química

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

Divulgação *on-line* em www.tchequimica.com

Missão

Publicar artigos de pesquisa científica que versem sobre a Química e ciências afins.

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Solicitam-se alterações, quando necessário.

Correspondências e assinaturas

www.tchequimica.com

Mensagem ao leitor

Goldani

Mesmo nos dias mais inspirados de nossas vidas sempre é difícil expressar um estado de espírito ou algum sentimento apenas por palavras. De qualquer forma, gostaria, através desta mensagem, de retribuir tudo aquilo que os nossos colaboradores e leitores nos proporcionaram durante esta curta trajetória do Periódico Tchê Química.

Iniciando timidamente com a sua primeira edição em janeiro de 2004, onde se alcançou, além das nossas próprias expectativas, mais de 600 exemplares e seguindo essa grandiosa tiragem na sua segunda edição, este meio de divulgação científica e informativa nos remete muita alegria e orgulho pelo trabalho que esta sendo feito. O fato da saída de mais de 1000 exemplares do nosso Periódico nas suas primeiras duas edições não apenas nos traz satisfação e credibilidade, mas também aumenta cada vez mais a nossa responsabilidade por um trabalho ainda mais profissional. Tentamos, a cada dia que passa, tornar esse veículo científico e informativo o mais prazeroso e diversificado possível para que possa atender às mais diversas áreas da ciência. Como recompensa desse trabalho, nada mais nos trouxe tanta alegria do que a conquista do Prêmio Nobel de Física de 2004 pelo físico americano Franck A. Wilczek, professor Dr. do departamento de Física do MIT (*Massachusetts Institute of Technology*), que

foi nosso colaborador logo na primeira edição do Periódico com o artigo intitulado "*The Origin of Mass*", que, devido a sua excelência e qualidade, foi traduzido e saiu novamente, agora em português, na segunda edição. Isso nos leva a crer que estamos no caminho certo, ou seja, logo nas primeiras edições já temos a honra de contar com um ganhador de Prêmio Nobel, o reconhecimento máximo de um trabalho que pode ser atribuído a um pesquisador. Frente a isso, continuaremos buscando cada vez mais a excelência desse trabalho, sempre objetivando alcançar o maior número de leitores e a maior abrangência possível das áreas científicas.

Sendo assim, se um ganhador de Nobel confia no nosso trabalho, porque você poderia não confiar? Deixe a sua desconfiança de lado e venha também fazer parte do Periódico Tchê Química. Envie seu artigo, seu comentário, sua produção textual. Quem sabe no dia de amanhã você também poderá ser agraciado com algum prêmio de reconhecimento nacional ou internacional pelo seu trabalho.

Atenciosamente,

Eduardo Goldani

De Boni,

É com muita alegria que, mais uma vez, tenho a satisfação de estar envolvido na edição do Periódico Tchê Química. Neste ano que esta começando o Grupo Tchê Química, tentando melhorar a qualidade dos seus serviços, inaugura o seu novo redirecionador, ou seja, agora somos www.tchequimica.com. Mas, afinal, o que muda para o usuário final? Na prática não muda nada, mas de maneira indireta nossos serviços se tornam mais estáveis e eficientes.

Também sinto-me orgulhoso pelo fato de o Grupo estar tendo uma aceitação cada vez maior do público. O nosso site no Yahoo* já é uma das maiores comunidades de química do Brasil e, frente a isto convido você a se unir ao nosso site!

Outro fato que me alegra muito é o sucesso do nosso aplicativo do BioDiesel que, apesar de

ainda ser uma distribuição de testes (beta), nos trouxe muitos contatos novos e muita gente interessada em colaborar com a pesquisa e com a difusão do conhecimento baseada nesta tecnologia que nós tornamos disponível a todos em Português do Brasil. Inclusive, eu e o Eduardo lamentamos não poder atender a todos os pedidos de assistência e suporte da forma como nossos usuários gostariam, porém não temos condições técnicas de realizar isto de imediato.

Um forte abraço e aproveite a leitura da nossa revista,

Luis A. B. De Boni

*<http://br.groups.yahoo.com/group/tchequimica/>

Índice



Artigo / Article
Biodiesel – aspectos gerais
Renata Cristina Boccoardo
Especialista em Motores e
Combustíveis pela PUC-PR
Página 7



Entrevista / Interview
Benoit B. Mandelbrot
Página 13



Artigo / Article
*O Modelo atômico de
Theodoro Augusto Ramos*
Lavinel G. Ionescu & Luis A.
Brandini De Boni
Departamento de Química
Pura, Faculdade de Química
da Pontifícia Universidade
Católica do Rio Grande do Sul
Porto Alegre - RS
Página 30



Artigo / Article
*Como estudar a diferença
entre a Cor Luz e a Cor
pigmento em sala de aula*
Licia Zimmermann
Página 17



Formosinho

Artigo / Article
É com grande alegria que contamos novamente
com a participação dos nossos irmãos da
Universidade de Coimbra. Nesta edição temos a
presença do Professor Formosinho e do
Professor Luis Arnaut, que nos trazem o artigo
“VELOCIDADES DE REACÇÃO E ESTRUTURA
MOLECULAR”

Página 40



Arnaud

Artigo / Article
PECHINI SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF Eu^{3+} DOPED ZnCo_2O_4 SPINELS
Patrícia Mendonça Pimentel
Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Laboratório de Química Inorgânica e Materiais –
UFRN E-mail: patricia@materiais.ufrn.br
Página 24

Resenha de livro / Book Review
A descoberta do gás vital
Emiliano Chemello*, echemell@ucs.br
Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências
Exata e Tecnológica, Departamento de Física e
Química – NAEQ. * Acadêmico
Página – 38

Index 2004 – Página 74

Artigo / Article
TINTAS INVISÍVEIS
Concetta S. Ferraro, Josiane Garcia Mõnego e Ligia
Coelho Rubbo
Laboratório Especial de Química - MCT E-mail:
leqmct@puhrs.br
Página – 56

Agenda – Página 6

Coluna Goldani – Página 61

Artigo / Article
**Estudo Espectroquímico do Íon Permanganato
 MnO_4^- em Solução Aquosa e Metanólica**
Página – 67

**INSTRUÇÕES PARA PUBLICAÇÃO / INSTRUCTIONS
FOR PUBLICATIONS - Página 76**

AGENDA

XLV Congresso Brasileiro de Química

Data: 19 a 23 de setembro de 2005

Local: Belém/PA

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/cbq/index.htm>

E-mail: abqnacional@abq.org.br

Telefone: (0XX21) 2224-4480 e Fax:

(0XX21) 2224-6881

2º Simpósio Brasileiro de Educação Química

Data: 06 a 08 de julho de 2005

Local: Rio de Janeiro/RJ

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/simpeq/index.htm>

E-mail: abqnacional@abq.org.br

Telefone: (0XX21) 2224-4480 e Fax:

(0XX21) 2224-6881

XV Simpósio Nacional de Bioprocessos

Data: 02 a 05 de Agosto de 2005

Local: Recife/PE

Realização: Secretaria do SINAFERM 2005 com apoio da Universidade Federal de Pernambuco, do Centro de Ciências Biológicas e do Centro de Tecnologia e Biociências.

Informações: www.ufpe.br/sinaferm2005

E-mail: sinaferm2005@ufpe.br

2ª Conferência Anual - Otimize os Processos de Licenciamento Ambiental em Projetos de Energia

Data: 31 de janeiro à 1º de fevereiro de 2005

Local: Grand Hotel Mercure - São Paulo/SP

Realização: IBC

Informações:

<http://www.ibcbrasil.com.br/licenciamento>

E-mail: licenciamento@ibcbrasil.com.br

Telefone: (0XX11) 3017-6888

8ª Conferência Anual "Casos Práticos e Alternativas para Reaproveitamento de Resíduos Industriais"

Data: 08 a 09 de março de 2005

Local: Pestana São Paulo Hotel - São Paulo/SP

Realização: IBC

Informações:

<http://www.ibcbrasil.com.br/residuos2005>

E-mail: ambiental@ibcbrasil.com.br

Telefone: (0XX11) 3017-6888

5º SIPAL - 5º Internacional Symposium On The Production Of Alcohol And Yeasts

Data: 06 a 10 de março de 2005

Local: Auditório Cláudio Santoro - Hotel Serra da Estrela - Campos de Jordão/SP

Realização: Faenquil - Faculdade de Engenharia Química de Lorena

Informações: <http://www.fauenquil.br/sipal>

E-mail: sipal@fauenquil.br

Telefone: (0XX12) 3159-5005

I Fórum Mineiro Sobre Química e Sociedade

Data: 16 a 18 de junho de 2005

Local: Belo Horizonte/MG

Realização: CRO-MG

Informações: <http://www.crqmg.or.br>

E-mail: crq@cramg.org.br

Telefone: (0XX38) 32231519

7º World Congress of chemical Engineering

Data: 10 a 14 de julho de 2005

Local: SECC - GLASGOW – SCOTLAND

Informações: <http://www.chemengcongress2005.com>

E-mail:

info@chemengcongress2005.com

Telefone: +44(0) 141 331 0123

8ª COTEQ - Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos

Data: 07 a 10 de junho de 2005

Local: Bahia Othon – Salvador/BA

Realização: ABENDE

Informações: <http://www.abende.org.br>

E-mail: coteq@abende.org.br

Telefone: (0XX11) 5586-3171

ou 5586-3172

1st International Conference on Diffusion In Solids And Liquids

Data: 06 a 08 de julho de 2005

Local: Aveiro – Portugal

Realização: Universidade de Aveiro

Informações: <http://event.ua.pt/dsl2005>

E-mail: DSL-2005@mec.ua.pt

10th International Seminar on Elastomers

Data: 05 a 08 de abril de 2005

Local: Rio de Janeiro/RJ

Informações: <http://www2.uerj.br/~ise2005/>

X International Macromolecular Colloquium

Data: 10 a 13 de abril de 2005

Local: Gramado/RS

Informações: www.iq.ufrgs.br/colloquium

9º. Prêmio Jovem Talento para Ciências da Vida

Promoção: Sociedade Brasileira de Bioquímica e Biologia Molecular - SBBq / GE Healthcare/Amersham Biosciences

Inscrição: até 04 de fevereiro de 2005

Informações: www.sbbq.org.br

BIODIESEL – ASPECTOS GERAIS

* Especialista em Motores e Combustíveis pela PUC-PR



Renata C. Boccardo*

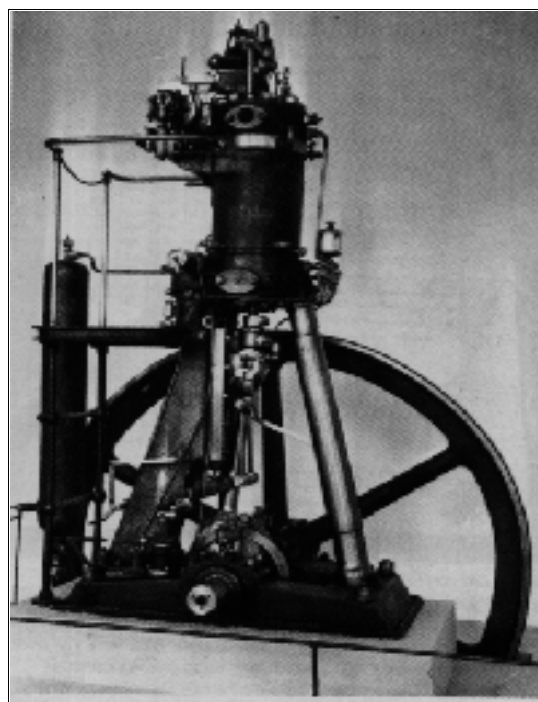
INTRODUÇÃO

Diante da necessidade da utilização de fontes alternativas de combustíveis, devido à crescente escassez do petróleo, o biodiesel vem a contribuir com suas excelentes qualidades tendo em vista ser um produto biodegradável, renovável e que obedece ao ciclo de carbono. O biodiesel têm propriedades físico-químicas muito semelhantes ao óleo diesel e, por isso, não necessitando de um novo motor para o seu funcionamento. O biodiesel, quando adicionado ao óleo diesel, melhora a sua lubricidade, dispensando aditivos mais poluentes. Por conter oxigênio em sua cadeia química, tem melhor queima com conseqüente diminuição de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos.

O biodiesel é feito a partir da mistura de óleos vegetais com um álcool (metanol ou etanol). A intenção do governo federal é misturar 5% do combustível renovável ao diesel mineral até 2010. Isso significará incorporar 2 bilhões de litros de biodiesel na frota nacional. Para chegar a essa meta, serão necessários mais de 400 milhões de litros de álcool por ano.

HISTÓRICO

- ♦ 1859, havia sido descoberto o petróleo na Pensilvânia e era utilizado principalmente para a produção de querosene;
- ♦ 1892, Rudolf Diesel recebeu uma patente por um motor de ignição por compressão que só usava pó de carvão, mas não funcionava adequadamente;
- ♦ 1895, Diesel aproveitando a disponibilidade de diversos sub-produtos do petróleo, iniciou os experimentos com outros combustíveis e, após algumas modificações no projeto original, construiu o 1º protótipo bem sucedido;
- ♦ 1900, Diesel utilizou óleo de amendoim do Brasil para uma demonstração na Exposição de Paris;



- ♦ Nas décadas de 1930 a 1940 os óleos vegetais foram utilizados como combustíveis de tempos em tempos, mas apenas em situações de emergência;
- ♦ 1975, foi adotado no Brasil o Programa Nacional do Álcool, o PROÁLCOOL, para substituir a gasolina;
- ♦ No início da década de 80, com o aumento do preço do petróleo e com esgotamento das reservas, além da crescente conscientização ambiental, os estudos sobre o uso de óleos vegetais se intensificaram. Um dos primeiros testes

registrados na literatura foi realizado no Brasil, pela CATERPILLAR, que utilizou uma mistura contendo 10% de óleo vegetal;

- ◆ Em 1982, foi realizado o 1º Congresso Internacional sobre Óleos Vegetais Combustíveis, nos Estados Unidos;
- ◆ 1997, foi realizada em Quioto (Japão) a Terceira Sessão da Conferência das Partes, foi proposto por decisão consensual um Protocolo segundo o qual os países industrializados reduziram as emissões de CO₂.
- ◆ 2002, dias 24 a 26 de outubro, foi realizado em Curitiba o Seminário Internacional de Biodiesel
- ◆ 2003, dias 14 a 16 de abril, foi realizado em Ribeirão Preto o 1º Congresso Internacional de Biodiesel “Um salto para o futuro dos combustíveis fósseis aos Bio-combustíveis”.



- ◆ 2004, foi realizado no dia 06 de dezembro a cerimônia do Lançamento Oficial do “Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel”, que contou com a presença do Presidente Luiz Inácio Lula da Silva.
- ◆ No dia 16 de dezembro de 2004, o fim da obrigatoriedade foi aprovado pelo Senado. Com esta alteração, a Medida Provisória retornará à Câmara dos Deputados para nova votação.

- ◆ Com a entrada em vigor do protocolo, a partir do início de 2005, países industrializados passam a ficar obrigados a reduzir, até 2012, as emissões de gases para ficar 5% abaixo do nível registrado em 1990.

O consumo de petróleo no Brasil é comandado pela demanda de óleo diesel. Para atender a esta demanda, as refinarias do País processam petróleo nacional e petróleo importado maximizando a produção de óleo diesel. Por isso, o volume produzido nas refinarias resulta ser correspondente a aproximadamente 35% do volume de petróleo processado. Apesar disto, uma parte significativa da demanda de óleo diesel ainda precisa ser suprida com a importação deste derivado. Analisando os dados da Agência Nacional de Petróleo (2000), relativos ao consumo de óleo diesel no País, podem-se identificar as parcelas de óleo diesel proveniente de petróleo nacional, de petróleo importado e a parcela de óleo diesel importado como tal (já processado). Embora a quota parte correspondente ao óleo diesel oriundo do petróleo nacional tenha aumentado durante a última década, ainda 40% do óleo diesel consumido no País em 1999 foi suprido a partir de importações. Rotstein (1996) chama a atenção para o fato que no processo de produção de óleo diesel surge a gasolina como subproduto, sendo que a produção obrigatória de gasolina corresponde à metade do óleo diesel produzido. Obviamente, existe um conflito entre a produção obrigatória de gasolina e a sua almejada substituição pelo álcool combustível. Assim, parece ser evidente que qualquer programa de utilização de combustíveis alternativos deve estar voltado, principalmente, à substituição do óleo diesel.

OS ÓLEOS VEGETAIS E O BIODIESEL

Dentre as diversas possibilidades consideradas na literatura, os glicerídeos ou óleos vegetais constituem a fonte renovável mais promissora para a obtenção de combustíveis líquidos capazes de substituir o óleo diesel. Além de seu alto poder calorífico, os óleos vegetais apresentam qualidades que os diferenciam como combustíveis sustentáveis —

a ausência de enxofre na sua composição química; o fato que a sua produção industrial não gera substâncias danosas ao meio ambiente e, ainda, o fato de serem elaborados a partir de culturas vegetais que consomem o dióxido de carbono da atmosfera durante a fotossíntese. Além disso, deve-se mencionar que a tecnologia de sua produção está amplamente dominada e que, quando processados para formarem ésteres de álcoois, os óleos transesterificados (que recebem a denominação genérica de biodiesel) podem ser utilizados nos motores diesel atualmente existentes, sem a necessidade de fazer modificações neles.

Embora os custos de produção e de transformação do biodiesel, calculados com base em culturas oleaginosas tradicionais de ciclo anual como a colza, o girassol e a soja, sejam atualmente desfavoráveis em comparação aos derivados de petróleo, não há dúvida de que os óleos vegetais extraídos de culturas perenes com alto teor de óleo, pouco ou ainda não exploradas no País — como a macaúba (4,0 - 6,0 t/ha), o pinhão-manso (1,5 - 4,0 t/ha) e o indaiá-rasteiro (1,5 - 3,0 t/ha) — poderão representar uma alternativa interessante para reduzir estes custos (Ministério da Indústria e Comércio, 1985). Além disso, não se pode deixar de considerar a possibilidade de explorar o desenvolvimento de culturas transgênicas com maiores teores de óleo, que permitiriam reduzir os custos de produção do biodiesel e proporcionariam maior rentabilidade para o produtor.

Além da seleção de espécies oleaginosas com maior produtividade de óleo por hectare/ano, os custos de produção dos combustíveis derivados de óleos vegetais também dependem do nível de complexidade de seu processamento industrial. Por isso, operações como a desodorização ou a clarificação, necessárias apenas na indústria de óleos comestíveis, devem ser descartadas. Um outro aspecto importante que deve ser levado em conta na avaliação do desempenho econômico dos combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais é a possibilidade de produzi-los nos próprios locais de utilização, o que permitiria reduzir substancialmente os custos de

transporte que hoje oneram significativamente os derivados de petróleo.

Finalmente, é preciso mencionar os aspectos sociais que servem como justificativa para a pesquisa e o desenvolvimento de novos combustíveis oriundos de biomassa. Os problemas e conflitos sociais com que o País se debate exigem soluções que otimizem a geração de empregos no campo. Entretanto, cerca de 15 a 20% do óleo diesel consumido no Brasil o é na agricultura, o que significa que o agricultor acaba pagando impostos sobre o óleo diesel (e sobre o seu transporte) ao invés de receber estímulos para ser auto-suficiente, usando combustíveis provenientes de biomassa, produzidos localmente e gerando empregos.

VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel pode ajudar o Brasil a reduzir a sua dependência do petróleo importado. Ele também pode ajudar na redução da emissão do gás CO₂, que é um dos causadores do efeito estufa, bem como amenizar os riscos associados com a poluição do ar. É um combustível atóxico, biodegradável e que não possui enxofre ou compostos aromáticos em sua composição. É também um combustível de manuseio, transporte e armazenamento seguros, e que apresenta ponto de fulgor maior que o do óleo diesel. Um veículo originalmente movido a óleo diesel poderá operar com biodiesel sem necessidade de efetuar qualquer modificação no motor e sem que isto provoque a alteração significativa de sua capacidade de carga ou de sua autonomia. Além disso, o biodiesel se mistura prontamente com o óleo diesel em qualquer proporção e a mistura permanece estável, podendo ser armazenada ou distribuída em qualquer instalação que já trabalhe com óleo diesel.

O biodiesel é um combustível oxigenado, portanto tem uma queima mais completa, o que permite reduzir as emissões poluentes do motor. No caso de misturas biodiesel/diesel, verifica-se que quanto maior a porcentagem de biodiesel na mistura, maior será a redução destas emissões.

O desempenho do motor, tanto com biodiesel puro como com as misturas biodiesel/diesel, é virtualmente o mesmo que o obtido com óleo diesel puro. Além disso, o poder calorífico do biodiesel se encontra muito próximo do óleo diesel e, mesmo quando adicionado em pequenas quantidades, o biodiesel proporciona uma sensível melhora na lubricidade do combustível. Esta característica é particularmente importante quando se coloca como objetivo a utilização de óleo diesel de baixo teor de enxofre, que reconhecidamente apresenta baixa lubricidade (Graboski e McCormick, 1998).

As possibilidades de uso do biodiesel são ainda mais atraentes nas regiões remotas do Brasil, onde o custo do transporte encarece o preço do combustível derivado de petróleo. Além disso, pelo fato do biodiesel ser atóxico e biodegradável ele se torna um excelente combustível para ser usado em locais ecologicamente sensíveis como lagos, parques nacionais, estuários, etc.

PRODUÇÃO DE BODIESEL

A literatura reporta estudos realizados com o objetivo de desenvolver derivados de óleos vegetais com viscosidade e volatilidade mais próximas às do óleo diesel (Graboski e McCormick, 1998). Existem vários caminhos para se atingir este objetivo, porém o mais comumente empregado é o da transesterificação. Os outros métodos existentes são a pirólise, a microemulsificação e a diluição.

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a substituição do radical de um éster por um radical de um álcool em um processo semelhante a hidrólise, exceto pelo fato de ser usado um álcool no lugar de água. É um processo largamente utilizado para reduzir a viscosidade dos triacilgliceróis. A reação de transesterificação é representada pela equação geral:



Se o álcool metanol for utilizado na reação acima ela será chamada metanólise ao passo que se o álcool escolhido for o etanol a reação será denominada etanólise. Para aumentar a

velocidade da reação são utilizados catalisadores. Os ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos assim obtidos são então o que se denomina de biodiesel.

A alcoólise consiste, por exemplo, na reação de um mol de triacilglicerol com 3 mols de etanol obtendo-se 3 mols de éster etílico e 1 mol de glicerol. Em massa isto corresponde a adicionar aproximadamente 100 g de álcool para cada 1000 g de óleo processado.

É de extrema importância que o meio reacional seja isento de água para evitar a ocorrência de reações de hidrólise dos triacilgliceróis com a formação de sabões.

A temperatura é a variável que mais influencia a velocidade da reação. Normalmente a reação é conduzida a baixas temperaturas, tendo como limite superior a temperatura do ponto de ebulição do álcool utilizado à pressão atmosférica. Outra variável de grande importância no rendimento da reação é a relação molar entre o álcool e o óleo vegetal. Como já vimos anteriormente, estequiometricamente são necessários 3 mols de álcool para cada mol de triacilglicerol com a obtenção de três mols de ésteres e um mol de glicerol. Existem duas possibilidades para aumentar o rendimento da reação, obtendo a maior quantidade possível de ésteres, a primeira é utilizando-se álcool em excesso como reagente e a segunda é removendo um dos produtos da mistura de reagentes e produtos. A adição de álcool na reação não pode ser feita a vontade pois o mesmo interfere na separação do glicerol além de ser necessário a sua retirada posterior, um valor limite seria 100% de excesso de álcool, ou seja uma relação molar de 6:1.

A terceira variável importante para se obter bons rendimentos na reação de transesterificação é o tipo de catalisador utilizado. A catálise pode ser ácida ou alcalina. Na catálise ácida podemos utilizar uma solução de ácido clorídrico anidro a 5% em volume em metanol absoluto, com meio de reação totalmente isento de água para evitar a hidrólise dos triacilgliceróis. Uma solução de H₂SO₄ concentrado a 1,5% em volume com metanol anidro também pode ser utilizada. Na produção

industrial os catalisadores ácidos são evitados, pois corroem os equipamentos utilizados.

A transesterificação dos lipídeos ocorre mais rapidamente na presença de catalisadores alcalinos, sendo os hidróxidos de sódio e potássio os mais utilizados. Concentrações de 0,6% a 1% de solução etanólica de NaOH ou de KOH produzem resultados satisfatórios, convertendo de 94% a 99% dos triacilgliceróis em ésteres. Outra vantagem do uso de catalisadores alcalinos é a facilidade com que eles são eliminados do meio reacional por neutralização com ácidos orgânicos, por exemplo, o ácido fórmico, com a conseqüente formação de sais insolúveis.

Com óleos neutros ou levemente ácidos a catálise alcalina apresenta um bom comportamento, porém se um catalisador alcalino for utilizado com um óleo com elevado índice de acidez, ocorrerá a neutralização dos ácidos graxos livres e a conseqüente formação de sabões. Os catalisadores mais eficientes são os alcóxidos metálicos e, entre eles, o alcóxido de sódio se destaca. No início da reação de transesterificação os reagentes não se misturam entre si e formam um sistema líquido bifásico. Nesta fase inicial é necessário que os reagentes sejam vigorosamente agitados para melhorar a difusão entre as fases. À medida que o éster é produzido ele passa a agir como um solvente para ambos os reagentes formando um sistema monofásico. Por este motivo à agitação somente é relevante no início da reação, sendo desnecessária após a formação de um sistema monofásico.

A pureza dos reagentes também é um fator importante que afeta grandemente o rendimento da conversão. Sob as mesmas condições da reação somente de 67% a 84% de um óleo vegetal in natura é convertido em ésteres, valor muito inferior ao rendimento de até 97% obtido com o uso de um óleo vegetal refinado.



1 Colocar num tanque 100 litros de óleo vegetal, 15 litros de álcool de cana-de-açúcar e 1,5 litro de hidróxido de sódio (soda cáustica)

2 Misturar tudo por duas a três horas até obter uma solução esbranquiçada e viscosa

3 Deixar o líquido repousar por 24 horas para completar a reação química

4 No fundo do tanque fica a glicerina, mais pesada. Na parte superior do tanque sobram 100 litros de biodiesel, que com a ajuda de uma mangueira vão direto para o tanque

CONCLUSÕES

Este trabalho mostra que o biodiesel possui um grande potencial para ser utilizado em grande escala como combustível para motores diesel. A facilidade de sua utilização, principalmente devido ao fato de não necessitar de alterações substanciais no motor, faz dele um combustível alternativo impar, apropriado para o Brasil, onde existem grandes extensões de terras cultiváveis e altas taxas solarimétricas durante o ano todo.

Foram colocados em evidência os benefícios que podem ser obtidos com a redução do uso de combustíveis derivados do petróleo, destacando-se a possibilidade de estabilizar ou até mesmo de reduzir a produção de CO₂ de

origem fóssil no setor de transportes. Dessa maneira, se torna mais fácil atender às determinações do protocolo de Quioto.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Petróleo, 2000, “Anuário Completo”, Sítio <http://www.anp.gov.br>.

Almeida, N.H., 2001, “Produção de Ésteres Etílicos, Biodiesel a Partir de Óleos Vegetais e Álcool Etílico”, INPI Pedido nº0104107-0.

Bailey, B. et al., 1997, “Diethyl Ether (DDE) as a

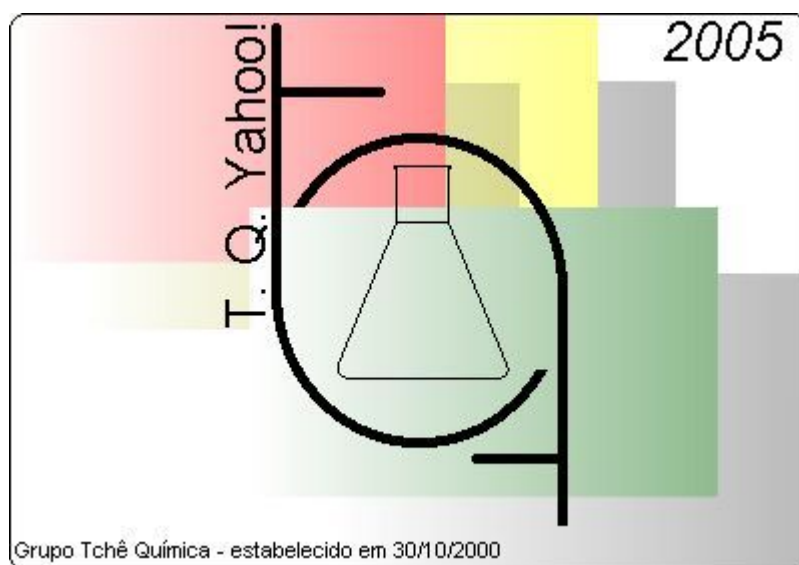
Renewable Diesel Fuel”, Society of Automotive Engineers, Inc., 972878.

Graboski, M. S., McCormick, R. L., 1998, “Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines”, Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 24.

Pianovski Jr, G., Velásquez, J. A. “O Biodiesel como Substituto Parcial do Óleo Diesel no Brasil”. In: XI Congresso e Exposição

Internacionais de Tecnologia da Mobilidade., 2002, São Paulo. SAE Paper 0000033E., 2002.

Rotstein J., 1996, “Brasil Século XXI”, Editora Espaço e Tempo Ltda., Rio de Janeiro.



Venha para uma das maiores comunidades de Química da Internet brasileira; una-se ao Grupo Tchê Química em Yahoo Groups!
<http://br.groups.yahoo.com/group/tchequimica/>

Benoit B. Mandelbrot



Varsóvia, Polônia

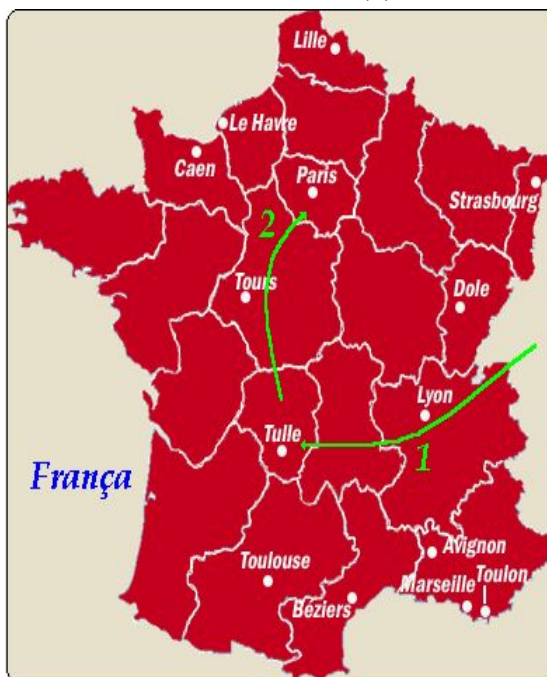
Benoit B. Mandelbrot, um dos mais importantes matemáticos da nossa era nasceu em Varsóvia, na Polônia, em 20 de Novembro de 1924. Varsóvia, que é uma cidade histórica de grande tradição, pertenceu à Prússia e foi sitiada por Napoleão em 1806 e, em 1813, foi incorporada ao Império Russo. Após a II Guerra Mundial a cidade teve que ser reconstruída a partir das suas ruínas devido a brutalidade dos conflitos.

Em Varsóvia, Mandelbrot terminou os seus estudos de nível fundamental, porém, devido aos problemas causados pela segunda guerra mundial, Mandelbrot teve que se mudar para a França, onde terminou os estudos de nível médio na cidade de Tulle (1), uma cidade no interior da França.

Concluindo mais tarde a sua formação superior na Ecole Polytechnique de Paris (2), em 1947, Mandelbrot obteve o seu grau de mestre no Caltech (California Institute of Technology – EUA), em 1949, e o seu doutorado em Ciências Matemáticas na Université de Paris, em 1952.

Mas, afinal, o que Mandelbrot fez? Na verdade, até hoje se estuda a criação de Mandelbrot e se estudará cada vez mais nos próximos anos; logo não seria possível explicar em uma página de revista o que ele fez, porém de forma bastante resumida e simplista, é possível dizer que ele tornou a Matemática mais bonita.

A Geometria de Fractais, criação de Mandelbrot, é especialmente útil para explicar a formação do objetos que possuem uma dimensão fracionária, por exemplo, 1,35, algo que não segue a geometria Euclidiana. Parece estranho? Complicado? É isto mesmo, estranho e complicado. É algo tão complicado que só foi possível chegar ao seu estágio de desenvolvimento atual com o auxílio de (na época) supercomputadores. No início dos anos de 1980, Mandelbrot já trabalhava na International Business Machines Corporation, a IBM, onde utilizou os computadores da empresa para aprofundar a revolução.



Mapa da França

E além de coisas aparentemente incompreensíveis às pessoas mais comuns, para que servem os fractais?

Os fractais não são meramente artifícios da Matemática Pura ou obras de arte sem sentido, são, na verdade, algo onde se descobrem aplicações novas a cada dia nos mais diversos ramos da ciência e das artes. Muitas pesquisas são desenvolvidas baseadas nas características dos fractais, por exemplo, a forma como a quantidade de informações é armazenada dentro do DNA talvez utilize uma estrutura fractal; órgãos como os pulmões, rins e veias talvez sejam estruturas com características fractais; a variação de preços no mercado, a forma com que grãos de areia se distribuem em uma praia, e uma infinidade de outros exemplos que utilizam os fractais para

encontrar uma certa ordem em sistemas que aparentam ser totalmente aleatórios.

Procurando por mais respostas, o Grupo Tchê Química entrevistou Benoit B. Mandelbrot, o homem que percebeu os fractais. Veja o que ele respondeu as nossas questões:

1. *What city were you born? In what year?*

I was born in Warsaw (Poland), 1924.

2. *Where did you finish elementary school? And high school?*

I finished elementary school in Warsaw. And finished high school in Tulle (a small city in Central France)

3. *What university did you concluded your graduation? What course? Did you do any post graduation course?*

Ecole Polytechnique (Paris): 1947; Caltech: MS 1949; Université de Paris: Ph.D. in Mathematical Sciences 1952.



Benoit B. Mandelbrot

4. *In what area, specifically, were your post graduation studies concentrated? Why did you choose this area?*

The topic of my Ph.D. thesis was conceived and written completely on my own, I chose a very unusual combination of linguistics, statistics (power-law distributions) and statistical physics. This was viewed as strange but I thought was far more interesting than the conventional topics that my teachers mentioned as possibilities. The thesis was very badly written, but much of its content has survived and is now viewed as "classical."

5. *What was your first job?*

Junior Professor Université de Genève.

6. *How did you decided to work on IBM?*

While I was a post-doc with John von Neumann, in Princeton, I met one of his programmers. He later joined IBM and wanted me to join also. I accepted, but only for the duration of a summer. However, once at Yorktown, I found I liked IBM better than my professorship in France, so I stayed. This was a colossal gamble but an excellent decision.

7. *Professor Benoît, what is, after all, the Fractal theory?*

Fractal geometry is the proper geometry of roughness, while Euclidean geometry is the geometry of smoothness.

8. *Which fractal is the most commonly known? Why?*

The Mandelbrot set. It combines extraordinary beauty with extraordinary mathematical difficulty.

9. *Then, what is exactly the "fractal dimension" (originally, the Hausdorff-Besicovitch dimension)?*

Fractal dimension is a quantitative measure of roughness. It comes in several variants, of which the Hausdorff-Besicovich dimension is the earliest but most difficult, and also impossible to measure experimentally.

10. *Professor Mandelbrot, people say that Newton got struck in the head by an apple and realized all the gravity around us, what struck you to realize about the fractals?*

Nothing that I recall. Amusingly, the legend of Newton's apple makes concrete the

fact that one tends to expect a theory to proceed from top down, from a principle to its consequences. To the contrary, fractal geometry grew from bottom to top, very slowly, over very many years.

11. *Due to your European origin and the beautiful shapes that fractals can be shown, several people deduce that you are a painter. When you finished your fractal studies did you expect this kind of reaction from the public?*

I do not paint myself, but am a skilled amateur critic. I did not expect any strong reaction from the public but the very wide interest that my work has attracted is a delight.

12. *Is there any object that is a clear example of a fractal, that we can look and say: "That was what Mandelbrot was talking about"? Or do we have to study a great deal of mathematics to, through the interpretation of equations, finally be able to say that?*

The cauliflower's surface is fractal. It subdivides into small pieces, called florets; each of which is a small version of the whole and itself subdivides into even smaller pieces. This very important property is called self-similarity and all fractals satisfy some strict or generalized form of self-similarity.

13. *Which mathematics equations represent the shape that the fractals can take place in order that any person that has studied some mathematic will be able to understand?*

The equations that represent fractals are very simple. For example, the main part of the equation of the Mandelbrot set is $z_{n+1} = z_n^2 + c$. This formula only requires five symbols! But even the most skilled mathematician could not conceivably have expected the complexity of the set it defines.

14. *We are used to realize only objects that represent entire dimensions, like 1, 2, and 3. What is an object that does not represent a*

complete dimension (1, 2 or 3), or so, that represent a fractal dimension, 1,85 for example?

Take coastlines; rather smooth ones have dimensions like 1.1, more wiggly ones have dimensions like 1.3 or 4/3. The dimension 1.85 is found for curves more wiggly than any coastlines on Earth.

15. *When we integrate the fractals to the Minkowski space-time concept, is it reasonable to suppose that fractionary dimensions are not part of Euclidian geometry and can be excluded as a future possibility?*

Yes. To give them a precise meaning, you must go beyond Euclidean geometry.

16. *Can fractionary dimensions be described as transition stages between integer dimensions?*

In general, yes, but not always.

17. *Hendrik Houthakker utilized Gaussian distribution to attempt to find the behavior patterns for the price of cotton, however, the curve did not adjusted to the expected Gaussian behavior. In which way did the fractal geometry adjusted this problem?*

Models that use fractal functions provide a mathematical model for many properties of prices that simple inspection suffices to reveal. They change discontinuously and their changes today depend on their changes in the distant past. Also, markets "slumber" for some periods and for other periods are subjected to storms and hurricanes.

18. *What is the relation of the fractal geometry with the work of Edward Lorenz? Do they complement each other? Did you, in any time, exchanged information with Edward Lorenz as you did with Hendrik Houthakker?*

I know Edward Lorenz very well. His work has introduced many beautiful shapes that are fractal.

19. *Is it possible to study fractals for some financial market or about which horse has a practical application (in viable time) without the better chance of winning the race? use of computers?*

Not really. Formulas that are able to predict are an old, very nice, and indestructible dream of humanity. But so far no one has achieved this dream.

20. *The computers evolved a lot since you started the fractal research. Nowadays, is it possible for an ordinary person to use a domestic computer to make, with the proper mathematic treatment e utilizing an equally proper data base, predictions about the*

21. *Have you ever considered the possibility of using the*



No.

22. *Professor Mandelbrot, a lot of people see applications of fractal geometry in practically everything. Do you believe that this can lead other areas of mathematics to regress or do you think that mathematics, as a whole will gain benefit from the fractals?*

Some degree of roughness is found everywhere, therefore fractals have innumerable practical applications. They also help in other branches of mathematics. But roughness is only one of many structures and fractals leave much work for other parts of mathematics.

23. *When you started your fractals studies did you imagine that they would have so many applications? And also that just a few people would be able to interpret the possibilities offered by the fractals?*

Nobody could have expected fractals to develop that far and more and more persons are using the new possibilities. The main difficulty is often not strictly speaking technical but psychological. To convince people they should try fractals has been and continues to be a struggle.

Benoit B. Mandelbrot
Sterling Professor of Mathematical Sciences, Yale University
Homepage: <http://www.math.yale.edu/mandelbrot>

Tchê Química,
our business is life itself.

Como estudar a diferença entre a Cor Luz e a Cor pigmento em sala de aula



Licia Zimmermann

Resumo

Neste trabalho foi proposta uma atividade que relaciona a cor luz (conteúdo de Física) e a cor pigmento (conteúdo de Artes), indicando suas semelhanças e diferenças aos alunos das sétimas e oitavas séries do Ensino Fundamental de uma escola privada de Porto Alegre. Para a realização desta atividade foi importantíssima a utilização da infraestrutura do laboratório de Física da escola.

Abstract

In this paper an activity that relates the light of color (Physics's content) and the pigment of color (Arts's content), indicating its similarities and differences to the students of seventh and eighth grade of a private elementary school of Porto Alegre was proposed. The utilization of the school's Physics's laboratory was very important in order to accomplish this activity.

Introdução

Os alunos em sua vida de estudante passam alguns anos (até o fim do Ensino Fundamental, no ensino formal) tendo um conceito sobre as cores. Como estão acostumados a desenhar e pintar usando tintas e lápis de cor, formam em suas cabeças apenas um conceito de cor (chamada de cor pigmento). Ao estudarem Física, no Ensino Médio, são apresentados formalmente a outro tipo de cor, quando estudam Óptica, a cor luz. Em geral, o que se observa nos livros textos didáticos é que a distinção entre os dois tipos de cor não é feita.

Por considerarmos que a distinção entre os dois tipos de cores (cor luz e cor pigmento) é importante para a formação básica de um estudante, estamos propondo uma atividade que promova esta diferenciação e o papel da luz branca neste contexto.

Este trabalho foi construído a partir de várias circunstâncias favoráveis. A primeira delas foi a facilidade de um local para aplicá-lo, uma vez que estávamos realizando um estágio no Colégio Farroupilha, escola da rede privada de ensino, localizada em Porto Alegre. Por ser uma escola particular, freqüentada por alunos em sua maioria de classe média e alta, preocupada com a aprendizagem significativa dos alunos, possui laboratórios de ensino de Ciência muito bem equipados que nos permitiram desenvolver uma atividade prática que referenciasse os conceitos envolvidos. A idéia de

trabalhar os tipos de cores com os alunos já havia surgido um ano antes da realização desta atividade, quando este assunto foi apresentado aos alunos, sem muita preparação ou aperfeiçoamento do professor e, também, sem os materiais adequados. O resultado, naquela oportunidade, não foi satisfatório, nem para os alunos, nem para o professor.

A conjugação destes fatores e a vontade de introduzir esta aula de comparação entre os tipos de cores no cronograma de aulas de sétimas e oitavas séries do Ensino Fundamental, resultou neste trabalho que está sendo apresentado.

Fundamentação Teórica

Nós vivemos em um mundo colorido, no qual todos os objetos tem cores. As cores encantam as pessoas, e é por esse motivo que escolhemos estudá-las com mais cuidado e atenção.

Cor Luz

As cores que enxergamos nos objetos, dependem das luzes que eles refletem. Assim, por exemplo, uma folha de papel, quando iluminada pela luz do Sol, apresenta-se verde, porque reflete a componente verde e absorve as demais componentes da luz solar.

Um corpo que ao ser iluminado reflete todas as cores, não absorvendo alguma, é um corpo branco, e, ao contrário, um corpo que absorve todas as cores é um corpo negro, ou preto.

Em situações ideais, se considerarmos três corpos que, quando expostos à luz solar, apresentam-se um na cor azul, outro branco e outro vermelho se os iluminarmos com luz monocromática vermelha, o corpo azul será visto como negro, pois absorve a luz vermelha, o branco é visto como vermelho uma vez que reflete qualquer cor nele incidente, e o vermelho reflete a luz vermelha, e será visto como vermelho.

As cores azul, verde e vermelho são denominadas cores primárias, e através da superposição dessas três cores, se consegue obter a luz branca.

Como mostra a figura abaixo, podemos obter as cores secundárias através da mistura de duas cores primárias:

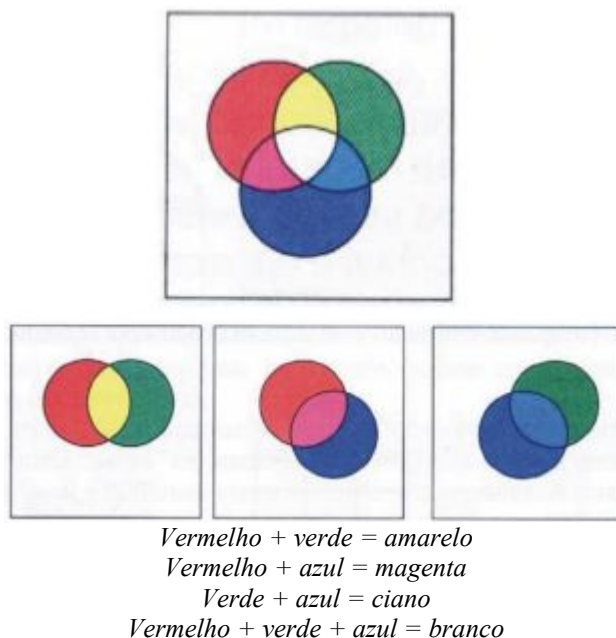


Figura 1 - As cores primárias da luz são incididas em um anteparo branco onde os feixes se superpõem. (Nicolau et.al.,2001, p.355)

As cores amarelo, magenta e ciano são chamadas cores secundárias.

A figura seguinte mostra que uma cor secundária somada com a cor primária que não entrou em sua composição tem como resultado a luz branca.



Figura 2 - Cada cor secundária somada com a cor primária que não entrou em sua composição tem como resultado a cor branca. (op. cit., p.355)

Chamamos de cores complementares as cores que superpondo-se à outra produzem a luz branca (como mostra a figura 2). Assim, podemos dizer que o amarelo e o azul, o magenta e o verde e o ciano e o vermelho são cores complementares.

Cor Pigmento

A cor pigmento é a substância material que, conforme a sua natureza, absorve, refrata e reflete os raios luminosos componentes da luz que se difunde sobre ela. É a qualidade da luz refletida que determina a sua denominação. O que faz com que chamemos um corpo de verde é sua capacidade de absorver quase todos os raios de luz branca incidente, refletindo para nossos olhos apenas a totalidade dos verdes. Como o corpo verde absorve integralmente as outras faixas coloridas da luz (azul, vermelho e os raios derivados dessas), o vermelho absorve a faixa verde e azul, já o azul, absorve os raios vermelhos e os raios verdes. Já a síntese subtrativa dessas três cores resulta em uma cor escura que chamaremos aqui neste trabalho de *cor preta*. Na realidade, o preto é a absorção total da luz, o que é muito difícil de acontecer. Quase sempre

existe um pouco de reflexão de alguma luz, por isto não se obtém o preto absoluto na mistura das três cores primárias do pigmento.

Para o artista, o químico e todos os que trabalham com substâncias corantes *opacas* (cor tinta) as cores indecomponíveis, ou cores primárias são o vermelho, o amarelo e o azul.

Nas artes gráficas, pinturas em aquarela, tinta da impressora de computadores e para todos que utilizam a cor pigmento *transparente* as cores primárias são o magenta, o amarelo e o ciano.

Percebe-se então que a cor pigmento é dividida em pigmento *transparente* e pigmento *opaco*, estas são diferentes por consequência de suas cores primárias não serem as mesmas.

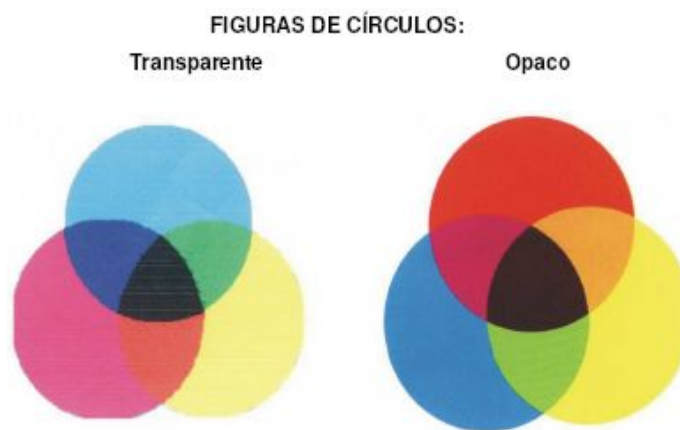


Figura 3 - Círculos de cores (op. cit., p.19)

Como as cores opacas e transparente são consideradas cor pigmento, a mistura das três cores primárias de cada um dos dois tipos resulta na cor preta.

Metodologia

Este trabalho foi realizado com todos os alunos (423 alunos) cursando a sétima e a oitava série do Ensino Fundamental do Colégio Farroupilha, escola particular de Porto Alegre. Os alunos destas séries, com faixa etária entre 13 e 15 anos, freqüentam os laboratórios do colégio uma vez por semana, em turno diferente do que assistem as aulas diariamente. E foi em uma destas aulas, no laboratório de Física, que este trabalho foi aplicado.

No laboratório de Física os alunos trabalham em pequenos grupos de no máximo quatro pessoas. A disposição da sala já proporciona esta forma de trabalho. Existem oito mesas, não muito grandes, que acomodam bem quatro pessoas. Esta disposição física dos alunos facilita o trabalho dos grupos, pois precisam realizar os experimentos e entregar o roteiro por meio do qual eles serão avaliados. Esta forma de trabalho também proporciona aos alunos se movimentarem dentro da sala, ou para pegar algum material ou até mesmo para discutir as experiências com os colegas. A escola provê materiais suficientes

para todos os grupos em cada sessão de laboratório.

Inicialmente a discussão foi sobre as cores. Nas aulas realizadas no laboratório de Artes os alunos aprendem sobre as cores (cor pigmento). Lá, aprendem quais são as cores primárias da tinta, e também o resultado obtido das misturas das diversas cores. Com o objetivo de mostrar aos alunos que existe uma diferença entre a cor pigmento (discutida em Artes) e a cor luz, foi realizada esta atividade para comparar e diferenciar estes dois tipos de cores.

Os alunos estão acostumados a tratar do tema “cor pigmento” em Artes e em outro momento (mais tarde, no ensino formal) a “cor luz” quando estudam Física. Por que não juntar as duas e fazer uma discussão sobre estes dois tipos de cores e colocá-los lado a lado? Com este trabalho, não só relacionamos estes dois tipos de cores como apresentamos as duas versões de cor pigmento, a cor pigmento opaca e a cor pigmento transparente.

As atividades iniciaram com uma discussão sobre a cor luz. Foram apresentadas as três cores primárias da luz (verde, vermelho e azul). Então a experiência com um prisma, como a realizada por Newton no século XVII, foi proposta e discutida com os alunos. Foi questionado o que aconteceria se

um feixe de luz branca incidisse em um prisma transparente. Neste momento foi explicado bem resumidamente o que é luz branca e o que é um prisma. O prisma eles já conheciam das aulas de Matemática, e a luz branca, alguns já haviam ouvido falar.

Em seguida foi posta em discussão a questão de raios de luz branca atravessarem um filtro de determinada cor. Foi feita a demonstração com filtros de três cores diferente, verde, azul e vermelho, ou seja, filtros com as cores primárias e também foi utilizado o filtro de cor preta. Em seguida foram explicados os fenômenos de absorção e reflexão das cores.

Os alunos ficaram meio surpresos com o resultado da mistura das três cores primárias, pois tinham a idéia da mistura de cores usando a tinta (cor pigmento opaca). Eles se convenceram de que a cor pigmento e a cor luz são diferentes quando foram demonstradas as misturas das luzes na parede e os resultados obtidos não foram aqueles que eles esperavam.

Na discussão sobre a cor pigmento, que veio logo a seguir, o primeiro tipo apresentado foi o pigmento transparente. Como anteriormente na cor luz, aqui também foram apresentadas as cores primárias (amarelo, ciano e magenta) e informado aos alunos que este tipo de pigmento é usado em cartuchos para impressoras de computador. É explicado que este tipo de cor funciona em camadas, como um filtro, cada camada de uma única cor é adicionada por vez. Os alunos começam realmente a entender quando foi apresentado o exemplo de figuras impressas nos jornais, quando estas não ficam bem focadas. Assim fica evidente que a cor pigmento transparente funciona em camadas.

Na terceira e última parte do trabalho aplicado tratou-se da cor pigmento opaca. Suas cores primárias, apesar de serem cores pigmento são diferentes das cores primárias da cor pigmento transparente; são elas o amarelo, o azul e o vermelho. Nesta parte, inicialmente os alunos deveriam novamente escrever o resultado esperado das misturas. Aqui, a demonstração não foi feita para todos, cada aluno deveria misturar, utilizando três lápis de cor com as cores primárias, e obter a resposta através da sua mistura. Este tipo de trabalho já havia sido feito em aulas de Artes utilizando as tintas, portanto os alunos já esperavam o resultado obtido.

Após todas estas discussões e demonstrações, chegou-se a algumas conclusões:

- A cor luz e a cor pigmento não são a mesma coisa;
- Ao misturarmos duas cores primárias da luz obteremos uma cor secundária da cor pigmento transparente;
- Ao misturarmos duas cores primárias da cor pigmento transparente obteremos uma cor secundária da luz;
- A mistura das três cores primárias da luz resulta na cor branca;
- A mistura das três cores primárias da cor pigmento (opaca ou transparente) resulta na cor preta.

Acreditamos que esta aula foi de muita importância aos alunos pois estes conseguiram entender que existe diferença entre os dois tipos de cores. Mas não se pode esquecer que foi possível realizar esta aula demonstrativa graças ao material utilizado, principalmente os cones de cores primárias da luz. Este resultado ficou evidente por causa da atenção e interesse dos alunos no decorrer das aulas.

Análise dos Resultados

Devemos esclarecer inicialmente que os resultados aqui apresentados referem-se às turmas de sétimas e oitavas séries, cujos desempenhos não registraram diferenças significativas a ponto de analisarmos separadamente.

Através da realização da atividade sobre as cores pôde-se perceber, como era de se esperar, que a maioria dos alunos não tinha muito conhecimento sobre a cor luz. Com mais razão ignoravam que a tinta, que estavam acostumados a usar desde pequenos, era apenas um dos dois tipos de cor pigmento existente.

Na primeira parte da atividade os alunos responderam que apareceriam as cores do arco-íris, deram esta resposta, provavelmente, porque já haviam assistido a uma aula sobre as cores no ano anterior, onde já havia sido feita a demonstração com o prisma.

Pode-se considerar corretas as duas respostas citadas, “cores do arco-íris” e a “luz ser desviada”. Os alunos, ao responderem que a luz seria desviada, poderiam ocasionalmente se referir a fenômenos que ocorrem em seu cotidiano, como por exemplo, um lápis imerso parcialmente em um copo com água, parecendo estar quebrado. Este é o fenômeno da refração, mas o aluno não o conhece por este nome.

Em seguida foram utilizados os filtros. Quando a demonstração foi realizada, os alunos ainda não tinham visto os filtros, estes foram utilizados enquanto a luz estava apagada. A maioria dos alunos respondeu que o feixe de luz ficaria da cor do filtro, mas muitos responderam que o filtro vermelho, por exemplo, absorveria a cor vermelha e apareceriam todas as cores menos o vermelho na parede. Quando o filtro foi colocado na frente do feixe de luz não houve muita discussão, pois a maioria previu corretamente, e os alunos que não haviam acertado não questionaram a respeito. O filtro preto quando posicionado da mesma forma que os outros na frente do feixe de luz, não deixou passar luz alguma, foi perguntado aos alunos qual era a cor do filtro e todos os alunos em todas as aulas responderam preto. Após acendermos a luz, os filtros foram mostrados aos alunos para se certificarem de suas cores.

Após estas atividades para introduzir o assunto, iniciou-se a discussão sobre as cores. Foram apresentadas as cores primárias da luz e os alunos foram solicitados a responder quanto à cor que se formaria da mistura entre estas cores.

Para a mistura entre o vermelho e o azul a maioria escreveu que seria roxo, alguns responderam violeta e apenas um aluno (da oitava série) acertou respondendo que seria magenta. Para a mistura do vermelho e do verde a resposta mais freqüente foi marrom, muitos responderam corretamente que seria o amarelo, mas também foram obtidas respostas como laranja e lilás. As respostas mais variadas foram obtidas da mistura entre o verde e o azul; a resposta correta (ciano) foi obtida por poucos alunos, outras respostas muito mencionadas foram vermelho, verde amarelo, roxo e marrom, entre outras. Já para a mistura das três cores, três alunos responderam laranja, alguns acertaram respondendo branco, mas a maioria respondeu preto. Esta última resposta, da maioria já era esperada, pois preto é a cor que se obtém misturando as três cores primárias da tinta, cores que os alunos lidam desde pequenos.

Quando a mistura das cores foi projetada na parede através dos cones de luz os alunos ficaram surpresos com os resultados obtidos, alguns pediram para fazermos a mistura novamente para terem certeza, alguns diziam: “inacreditável” e outros diziam que nunca iriam imaginar que da mistura de duas determinadas cores resultaria na cor que resultou, e neste momento começaram a perceber que existiam cores de natureza diferentes.

Após a atividade sobre a cor luz iniciou-se a discussão sobre a cor pigmento. No início, a cor

transparente e suas cores primárias foram apresentadas aos alunos. Assim como na atividade com a cor luz, os alunos também tiveram que escrever suas opiniões sobre a mistura das cores.

Na mistura do amarelo com o ciano todos os alunos acertaram respondendo que a mistura resultaria na cor verde. Já na mistura do amarelo com o magenta as opiniões se dividiram entre as cores cinza, laranja e vermelha, esta última considerada correta. As respostas foram bem diversificadas na mistura entre o magenta e o ciano. Foram citadas as cores lilás, violeta, branco, roxo, amarelo e, entre elas, a cor correta, que é o azul. Esta variação de respostas era de se esperar pois os alunos conheceram estas duas cores ditas primárias do pigmento transparente alguns minutos antes, na mistura das cores primárias da luz. Na mistura das três cores a maioria dos alunos respondeu corretamente preto, mas alguns, aparentemente influenciados pela mistura da cor luz, responderam que a mistura das três cores primárias do pigmento transparente resultaria na cor branca.

Até aqui foram discutidas questões aparentemente novas para os alunos que suscitaram atenção e interesse dos mesmos bem atentos e interessados no assunto discutido.

Para finalizar a aula foi discutida a cor pigmento opaca, mais conhecida pelos alunos como tinta.

Os alunos não tiveram dificuldades para manifestar suas opiniões sobre a mistura dessa cores. Todos eles afirmaram que a mistura entre o vermelho e o azul resultaria em roxo ou violeta, a mistura do vermelho e amarelo resultaria no laranja, a mistura do amarelo e do azul resultaria no verde e a mistura das três resultaria no preto. Não sobrou tempo para os alunos realizarem estas misturas em aula, mas isto não foi motivo de preocupação, pois eles já as haviam realizado nas aulas de Artes.

A atividade realizada foi encerrada, mas é necessário mencionar alguns acontecimentos ocorridos no decorrer das aulas.

Iniciando pelo comportamento dos alunos, pode-se dizer que mesmo parecendo bem interessados no assunto da aula faziam uma gritaria quando a luz era apagada, mas em seguida se acalmavam. Fizeram muitas perguntas no decorrer da aula, as mais freqüentes foram: “Existe prisma na atmosfera para o arco-íris ser formado?” “Se o preto absorve todas as cores, é verdade que uma camiseta

preta é mais quente do que as outras?” ”Qual é a cor do vidro?” Por outro lado percebeu-se também que alguns alunos apagavam suas opiniões quando a resposta correta era apresentada e não coincidia com a que haviam previsto. Aparentemente estes alunos temiam receber uma nota baixa por terem “errado”. Isso ocorreu com certa frequência mesmo tendo sido bem frisado que o que importava era a concepção deles e que as opiniões, corretas ou não, eram muito importante para o professor avaliar a atividade e a participação deles.

Como estavam reunidos em grupos era esperado que a opinião de um interferisse na resposta do outro. Muitos escreveram em suas opiniões não o que realmente pensavam, mas sim a opinião de seus colegas de grupo.

As aulas foram realizadas quase sempre da mesma forma, mas uma pergunta na primeira turma fez com que incluíssemos mais itens a serem tratados nas próximas turmas. Um aluno perguntou sobre o vidro, e a partir desta pergunta foram discutidos as formas de interação da luz com os objetos. Foi explicado que a luz ao atingir os objetos pode atravessá-los, ser refletida ou ser absorvida.

Enfim, os alunos gostaram da aula e muitos requisitaram o roteiro para levarem para casa. Estes inicialmente foram recolhidos e ficaram no Laboratório de Física para serem analisados; após algum tempo foram devolvidos aos alunos, como eles pediram.

Além da satisfação pessoal pelo resultado do trabalho junto aos alunos, encontramos grande receptividade da parte dos professores de Física e de Artes do Colégio que julgaram a atividade de grande importância, a ponto de incluírem-na nas atividades do Laboratório para o próximo ano.

Conclusão

Por meio deste trabalho realizado com alunos do Ensino Fundamental do Colégio Farroupilha pôde-se perceber que é muito importante mostrar aos alunos as semelhanças e as diferenças entre a cor luz e a cor pigmento e também a importância da luz branca para se estudar estes fenômenos, fazendo uma ligação entre o que eles estudaram em Artes e o que estudarão em Física.

Da minha parte, atribuo aos materiais disponíveis na escola grande parte deste sucesso. Por outro lado, penso que a motivação do professor para

realizar qualquer tarefa com seus alunos é fundamental para transmitir-lhes a importância do conhecimento em suas vidas. Por isso, esta atividade também pode ser aplicada em uma escola que não possui material adequado, mas isso pode ser contornado por meio da criatividade e vontade do professor.

Este trabalho mostrou que o mais importante para se ter sucesso em uma aula com os alunos nos dias de hoje, é se empenhar e promover uma atividade que o professor goste de desenvolver, utilizando os mais diversificados métodos e materiais para uma boa atividade visando o interesse e a participação dos alunos.

Mesmo sabendo que este trabalho teve um bom resultado, algumas deficiências também ocorreram. Estas ficaram evidentes com as respostas dadas no questionário aplicado aos alunos, após a atividade. Provavelmente as respostas obtidas não foram as esperadas pois a atividade sobre as cores foi realizada em apenas um período para cada turma, o que consideramos pouco tempo para o desenvolvimento da discussão proposta. Não foi possível analisar as respostas prévias dos alunos, por este motivo não se sabe quais os conceitos iniciais que eles tinham sobre as cores. Mesmo com estas pequenas falhas o objetivo foi aparentemente atingido, pois a maioria dos alunos conseguiu entender que existe diferença entre os dois tipos de cores. Mas a cor luz será estudada com mais detalhes por eles em Física nos próximos anos, e aí então eles provavelmente compreenderão e conseguirão entender com mais facilidade as analogias e diferenças dos tipos de cores (pois já irão ter conhecimento de que a cor luz e a cor pigmento não são a mesma coisa), as quais não são geralmente apresentadas nem pelos professores nem pelos livros.

Foi pelo entusiasmo dos alunos e pelo interesse dos professores da escola que assistiram às aulas em repetir a atividade no próximo ano, que podemos assegurar que a atividade foi aprovada.

Apesar das limitações apresentadas, esperamos que este trabalho possa servir para a melhoria das aulas de Física no Ensino Fundamental e Médio.

Bibliografia

- ZIMMERMANN, Licia. Proposta de uma atividade de diferenciação da Cor Luz e da Cor Pigmento para alunos do Ensino Fundamental. Trabalho de Conclusão em Licenciatura em Física, PUCRS, 2002.

- SEARS, Francis, ZEMANSKY, Mark, YOUNG, Hugh. Física Volume 4. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1985. 788p.

- TIPLER, Paul. Física Volume 4. 3.ed. Rio de Janeiro: Afiliada, 1976. 29p.

- HALLIDAY, David, RESNICK, Robert, WALTER, Jearl. Fundamentos da física volume 4. 4.ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos ed. AS, 1993. 25p.

- GASPAR, Alberto. Física 1. 1.ed. São Paulo: Ática, 2000. 166p.

- FERRARO, Nicolau Gilberto, SOARES, Paulo Toledo, RAMALHO, Francisco Jr. Os fundamentos da Física. 7.ed. São Paulo: Moderna, 1999. 299p.

- NICOLAU, Gilberto, PENTEADO, Paulo, SOARES, Paulo, et al. Física, Ciência e tecnologia. 1.ed: Moderna. 354p.

- TERRAGROSSA, Joaquim, SANCHES, Manuel, GISBERT, Francisco. La búsqueda de la unidad en la naturaleza: Ciencias de la naturaleza 2º curso. 11p

- PEDROSA, Israel. Da cor à cor inexistente. 6.ed. Rio de Janeiro: LTDA, 1995. 17p.

- OKUNO, Emico, CALDAS, Iberê, CECIL, Chow, Física para ciências biológicas e biomédicas. São Paulo: Harper e Row do Brasil, 1982. 271p.

- CALÇADA, Caios, SAMPAIO, José, Física Clássica, Óptica e ondas. São Paulo. ed: Atual, 1998. 130p.

- BISCUOLA, Gualter, MAIALI, André, Física. Volume Único. São Paulo, 1996. ed. Saraiva. 423p.

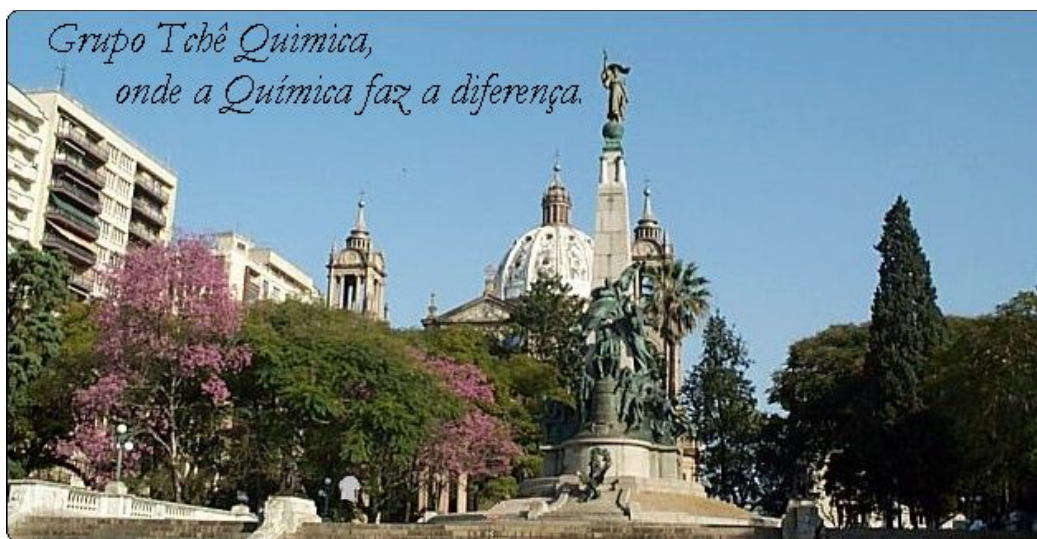
- ANDRADE, Cláudia, Estudo das Cores. Disponível na Intenet. <http://www.if.ufrgs.br/mpef/mpef04/20021/claudia/paginainicio/html>. 19 junho 2002.

- BONJORNO, José, CLINTON, Márcio, Física 2 Terminologia, óptica geométrica, ondulatória, São Paulo: ed. FTD, 1992. 193p.

- SEVERO, Tiago C. Proposta de inclusão de temas sobre a natureza da luz no currículo do Ensino Médio. Trabalho de Conclusão em Licenciatura em Física, PUCRS, 2001, 8p.

- GASPAR, Alberto. Física 2: Ondas, óptica, e termodinâmica. 1.ed. São Paulo. Ed. Ática, 2000. 93p.

Licia Zimmermann
liciaz@terra.com.br



PECHINI SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Eu^{3+} DOPED ZnCo_2O_4 SPINELS

P. M. Pimentel*, A. M. G. Pedrosa, H. K. S. Souza,
C. N. S. Júnior, R. C. A. Pinto and D. M. A. Melo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química,
C.P. 1662, 59078-970, Natal/RN, Brazil. E-mail: patricia@materiais.ufrn.br

Abstract

Spinel oxides with the composition ZnCo_2O_4 and $\text{ZnCo}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ have been synthesized by the Pechini method and characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermal analysis and scanning electron microscopy. IR spectroscopy revealed the presence of ν_1 and ν_2 bands, typical of spinel structures. The formation of monophasic cubic spinel structure was confirmed by X-ray diffraction patterns. Extra lines corresponding to other phase has been observed in the powders calcined at 900 °C. The results showed the extremely lower synthesis temperature than those presents in conventional methods.

Keywords: Pechini method, Spinel oxides, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Introduction

A large group of compounds with general formula AB_2X_4 , where A and B are different cations and X is an anion (usually oxygen), crystallize in the (Sp) spinel structure. In this structure, the cation distribution may be quantified using the degree of inversion, δ , which is the fraction of A ions on octahedral sites. Therefore, two extreme types of behavior may be distinguished resulting in normal ($\delta = 0$) and inverse ($\delta = 1$) spinel. ZnCo_2O_4 is a normal spinel containing Zn^{2+} and Co^{3+} ions on its tetrahedral and octahedral sites, respectively. These compounds are important in many branches of solid state science [West, A. R, 1991; Smart et al., 1996; Jendrzejewska, I., 2000]. Mixed oxides with spinel structure have been studied for decades, due to its wide applications such as ceramic pigments with high thermal and chemical stability [Strek et al., 2000], in addition to the production of refractory [Candeia, 2004], magnetic [Yan et al., 2000; Jani et al, 2001], and catalytic materials [Omata et al., 1996; Jacobs et al., 1994; Jalowiecki et al., 1987; Ghorpade et al., 1998] and others [Chokkaram et al., 1997].

The most used method employed in the preparation of spinels involves solid-state reaction of mechanically mixed metal oxides at high temperatures [Lavela et al, 2000; Norman et al, 1999; Kim et al., 2000]. Alternatively, the Pechini method [Pechini M. P., 1967], based on polymeric precursors, does not require high-temperature calcination to obtain spinels in addition to allowing good stoichiometric control and reproducibility. This method consists on the formation of a polymeric resin between a metallic acid chelate and polyhydroxide alcohol by polyesterification.

The main purpose of this study is, therefore, to synthesize ZnCo_2O_4 and Eu^{3+} doped ZnCo_2O_4 ($\text{ZnCo}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$) by the Pechini method [Pechini M. P., 1967], in order to verify the effect of the synthesis parameters on structural, morphological and surface properties. These factors are considered important due to their effects on the crystalline structure, which affect the properties of

the oxides. The thermal behavior was also investigated by monitoring thermogravimetric (TG) and differential thermal analyses (DTA).

Experimental

The powders were prepared by using metal nitrates (VETEC) as starting materials. Aqueous solution of cobalt nitrate and citric acid were mixed at a molar ratio 1:3, under stirring for 30 min at 70 °C. A stoichiometric amount of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was mixed with the cobalt citrate solution for 30 min at 70 °C followed by addition of 1 wt. % $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The temperature was slowly increased up to 90 °C and ethylene glycol was added at a 60:40 ratio (citric acid:ethylene glycol). The solution was stirred on a hot plate, which allowed the temperature to be controlled until it became a dark gel (polymeric resin). This gel was calcined at 300 °C for 2 hours resulting in the precursor powder. This material was calcined in the temperature range 500-900 °C for 4 hours. The resulting powders were characterized by thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), particle size analysis and scanning electron microscopy (SEM).

Thermogravimetric curves were obtained on a Perkin-Elmer TGA-7 instrument and DTA curves on a Perkin-Elmer DTA-1700 instrument at a heating rate of 5 °C min^{-1} in air flowing at a rate of 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. X-ray diffraction patterns were obtained from a Shimadzu XRD-6000 diffractometer using CuK_α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The FTIR spectra were performed on a ABB BOMER instrument model MB104 using KBr pellets in the interval of 4000 to 500 cm^{-1} . Particle size was obtained in a SILAS model 1064 analyzer. The microstructure of the powders was revealed observing Au-coated samples under a Philips ESEM-XL30 scanning electron microscope set at the high-vacuum mode. The presence of europium in the zinc cobaltate matrix was confirmed by EDS analysis.

Results and discussion

The thermogravimetric curves of the ZnCo_2O_4 and $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ precursor powders are showed in the Figures 1a and 1b, respectively. It is observed that the citrates were totally decomposed at approximately 500 °C, followed by oxide formation. This analysis indicated which temperature should be used for the calcination of the precursor powder in order to obtain the desired phases. Samples heated from 500 to 900 °C revealed no additional mass loss.

Differential thermal analysis curves (Figures 2a and 2b) of the precursor powders showed exothermic and endothermic events. The precursor powder decomposition is characterized by more than one exothermic process with peaks between 150 °C and 313 °C, due to the decomposition of residual organic substances. The endothermic peak showed at about 900 °C is attributed to a structural modification of spinel phase.

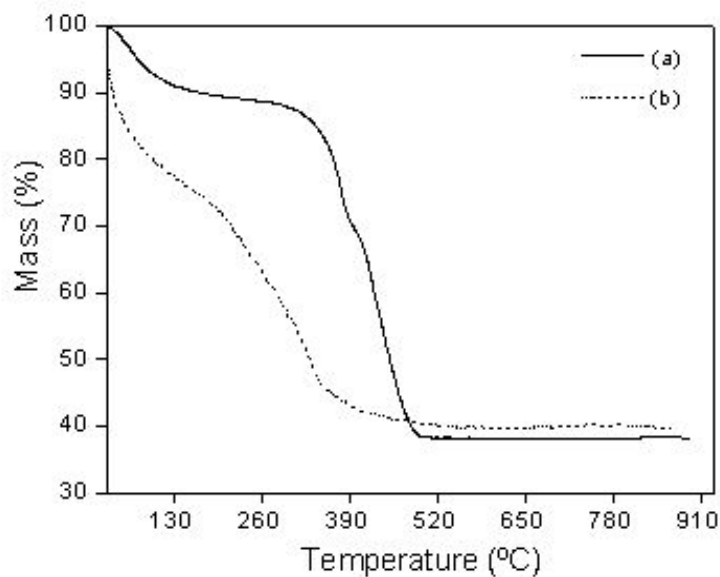


Figure 1. Thermogravimetric curves of precursor powders for (a) $ZnCo_2O_4$ and (b) $ZnCo_2O_4: Eu^{3+}$

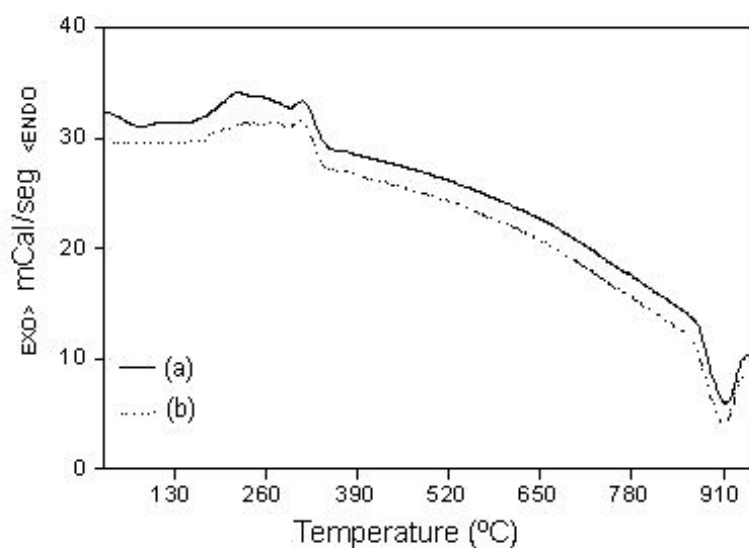


Figure 2. Differential thermal analysis curves of precursor powders for (a) $ZnCo_2O_4$ and (b) $ZnCo_2O_4: Eu^{3+}$

X-ray diffraction patterns of the powders calcinated at different temperatures are shown in Figure 3a and 3b for $ZnCo_2O_4$ and $ZnCo_2O_4: Eu^{3+}$, respectively. The presence of the spinel phase could be observed at relatively low calcination temperatures. It is possible to visualize the increase in the crystallinity with increasing the heat treatment temperature.

It is also noticeable that the peaks of $ZnCo_2O_4$ were detected in the powders calcinated at 500 °C. All powders consist of single-phase materials with spinel type structure except for a small

amount of ZnO for the powders calcined at 900 °C. All peaks were indexed as a cubic cell, $Fd3m$ space group (JCPDS 23-1390). The presence of Eu^{3+} ions in the doped spinel oxides seems to play two basic roles: they may substitute the trivalent or divalent ions in the spinel structure; or they can be occluded on surface spinel [Strek et al, 2000]. According to Strek et al. [Strek et al, 2000] the latter possibility is the most likely one.

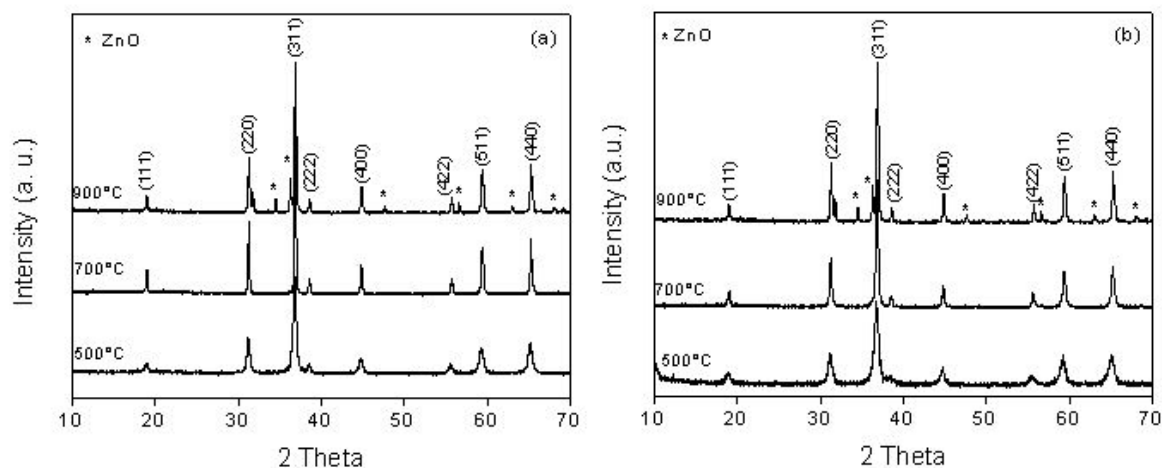


Figure 3. X-ray diffraction pattern for (a) ZnCo_2O_4 and (b) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ powders calcined at different temperatures.

FTIR spectra for ZnCo_2O_4 and $\text{ZnCo}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ calcined at different temperatures are shown in Figure 4. The spectra shows two bands characteristic of spinel structures: one in the 590-560 cm^{-1} region (ν_1) and another one in the 685-665 cm^{-1} interval (ν_2). According to group theory, spinel type oxides should exhibit four IR bands ν_1 - ν_4 [Lefez et al, 1996]. In the present study, however, measurements were carried out up to 500 cm^{-1} thus limiting the discussion to the high frequency bands (ν_1 and ν_2) of the IR spectrum. The frequencies ν_1 and ν_2 are assigned to F_{1u} vibrations of the octahedral groups of the ZnCo_2O_4 spinel [Lefez et al, 1996; Basak and Ghose, 1994; Kustova et al, 2000; Preudhomme et al, 1971]. The FTIR spectrum should not show any changes in the frequencies ν_1 and ν_2 resulting from the presence of Eu^{3+} ions in the doped spinel oxides.

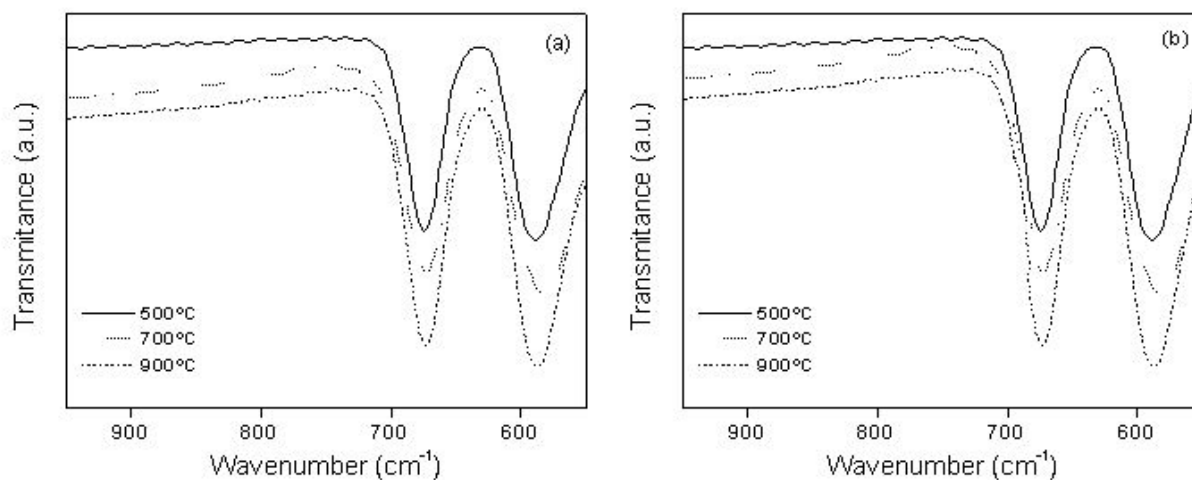


Figure 4. FTIR spectra for (a) ZnCo_2O_4 and (b) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ powders calcined at different temperatures.

The powders morphologies were observed by SEM micrographs and the presence of europium in the zinc cobaltate matrix was confirmed by EDS analyses. Figure 5 shows the micrographs of $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ powder calcined at 900°C . It is observed the presence of regular-shaped spinel nanocrystals. The average particle size of the powders decrease from 11 to $9\ \mu\text{m}$ and from 7 to $4\ \mu\text{m}$ as the calcination temperature increased from 500 to $900\ ^\circ\text{C}$ for ZnCo_2O_4 and for $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$, respectively. The disparities in the particle size and particle size distributions may be attributed to the preparation method and calcination temperatures used.

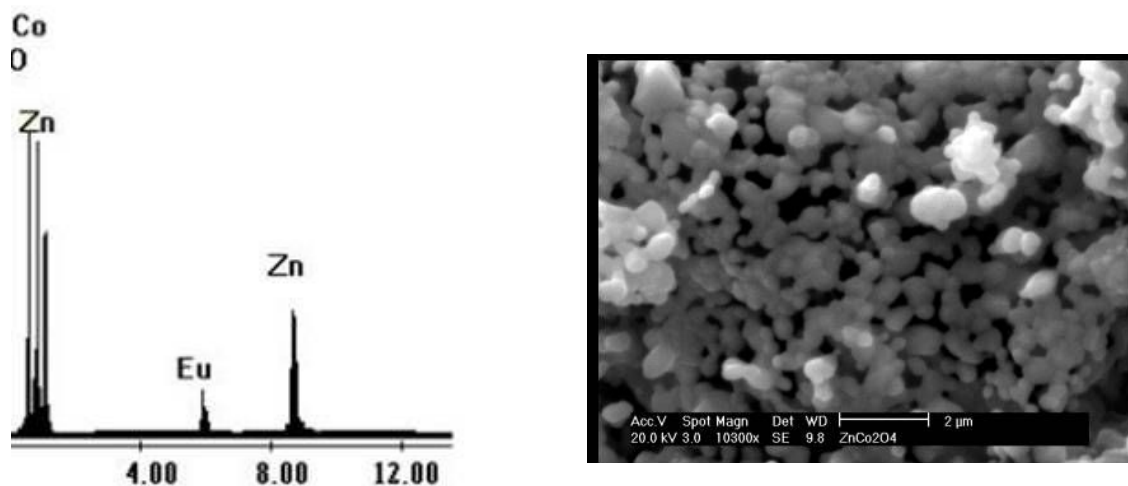


Figure 5. EDS (left) and SEM (right) micrographs for $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ powder calcined at 900°C .

Conclusions

The characterization of the samples has shown that the desired spinel prepared by the Pechini method is single phase. Relevant features of the results obtained are the relatively low temperature required for spinel formation, which cannot be achieved by conventional synthesis methods. Crystallization of spinel phase was observed at $500\ ^\circ\text{C}$ and the formation of monophasic cubic spinel structure was detected at $700\ ^\circ\text{C}$. Extra diffraction peaks corresponding to ZnO phase has been observed in the powders calcinated at $900\ ^\circ\text{C}$. The DTA analysis confirms a structural modification occurred at $900\ ^\circ\text{C}$. Particle size and crystallinity increased as the calcination temperature increasing. Therefore we can conclude that the synthesis method used was appropriate for the synthesis of the spinel-type powders at low temperature and ambient atmosphere.

Acknowledgments

The authors acknowledge CNPq for the financial supports.

References

- [1] Basak, D. and Ghose, J., *Infrared studies on some substituted copper chromite spinels*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 50 (1994) 713.
- [2] Candeia, R.A., Bernardi, M.I.B., Longo, E., Santos, I.M.G., Souza, A.G., *Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe_2O_4 obtained by the polymeric precursor method*, Materials Letters 58 (2004) 569.
- [3] Chokkaram, S., Srinivasan, R., Milbrun, D. R., Davis, B. H., *Conversion of 2-octanol over nickel-alumina, cobalt-alumina, and alumina catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A:

- Chemical, 121 (1997) 157.
- [4] Ghorpade, S. P., Darshane, V. S., Dixit, S. G., *Liquid-phase Friedel-Crafts alkylation using $CuCr_{2-x}Fe_xO_4$ spinel catalysts*, Applied Catalysis A: General 166 (1998) 135.
- [5] Jacobs, J. P., Maitha, A., Reintjes, J. G. H., Drimal, J., Ponc, V., Brongersma, H. H., *The Surface of Catalytically Active Spinel*, Journal of Catalysis 147 (1994) 294.
- [6] Jalowiecki, L., Lirbel, G., Daage, M., Bonelle, J. P., *Structure of catalytic sites on hydrogen-treated copper-containing spinel catalysts*, Journal of Catalysis 107 (1987) 375.
- [7] Jani, K. H., Laghate, S. S., Joshi, H. H., Banerjee, A., Kulkarni, R. G., *Magnetic properties of spinel system: $Zn_z Ti_z CoCr_{x-z} Fe_{2-x-z} O_4$* , Journal of Alloys and Compounds 326 (2001) 117.
- [8] Jendrzewska, I., *Influence of nickel substitution on the crystal structure of $CuCr_2Se_4$* , J. Alloys Comp. 305 (2000) 90.
- [9] Kim, W., Saito, F., *Effect of grinding on synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel from a powder mixture of $Mg(OH)_2$ and $Al(OH)_3$* , Powder Technology 113 (2000) 109.
- [10] Kustova, G. N., Burgina, E. B., Volkova, G. G., Yurieva, T. M., Plyasova, L. M., *IR spectroscopic investigation of cation distribution in Zn-Co oxide catalysts with spinel type structure*, Journal Molecular Catalysis A Chemical 158 (2000) 293.
- [11] Lefez, P., Nkeng, J., Lopitiaux, G. Poillerat, *Characterization of cobaltite spinels by reflectance spectroscopy*, Material Research Bulletin 31 (1996) 1263.
- [12] Pechini, M. P., *US Patent*, 3330697, 1967.
- [13] Preudhomme, J., Tarte, P., *Infrared studies of spinels-III: The normal II-III spinels*, Spectrochim. Acta 27 (1971) 1817.
- [14] Smart, L., Moore, E., *Solid State Chemistry*, Chapman and Hall, London, 1996.
- [15] Streck, W., Deren, P., Bednarkiewicz, A., Zawadzki, M., Wrzyszczyk, J., *Emission properties of nanostructured Eu^{3+} doped zinc aluminate spinels*, Journal Alloys and Compounds 300-301 (2000) 456.
- [16] West, A. R. *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1991.

P. M. Pimentel* - Patrícia Mendonça Pimentel*
 A. M. G. Pedrosa - Anne Michelle Garrido Pedrosa
 H. K. S. Souza - Hiléia Karla Silva de Souza
 C. N. S. Júnior - Carlos Neco da Silva Júnior
 R. C. A. Pinto - Rogério César de Almeida Pinto
 D. M. A. Melo - Dulce Maria de Araújo Melo



http://www.ccet.ufrn.br/hp_quimica

O Grupo Tchê Química agradece ao reconhecimento recebido pelos colegas da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, que pela segunda vez nos escolheu como meio de divulgação da sua produção científica e tecnológica. Esperamos continuar correspondendo às expectativas.

O MODELO ATÔMICO DE THEODORO AUGUSTO RAMOS

Lavinel G. Ionescu & Luis A. Brandini De Boni
Departamento de Química Pura, Faculdade de Química
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Porto Alegre RS

ABSTRACT

Theodoro Augusto Ramos (1895-1936) was one of the most notable and productive Brazilian mathematicians of his time. He graduated in civil engineering from the School of Engineering of the Rio de Janeiro, one of the traditional engineering schools of Latin America. It was founded in 1792 as a military school, soon after the arrival in Brazil of the Portuguese Court.

*He obtained the Doctoral Degree in Physical and Mathematical Sciences and his thesis was entitled “**Sobre funções de variáveis reais**” (On Functions of Real Variables). Theodoro Ramos assisted the Organizing Committee that established the University of São Paulo – USP. This Committee was nominated by the governor of São Paulo Armando Oliveira Salles (1887-1945). Theodoro A. Ramos was the first Dean of the Faculty of Philosophy, Sciences and Letters of the University of São Paulo (USP), an institution conceived to be a great center of basic scientific research and education. This faculty served as the foundation upon which all the science institutes of USP today were built.*

The purpose of the present study is to analyze and discuss the article “The Theory of Relativity and the Spectral Lines of Hydrogen” published in the Annals of the Brazilian Academy of Sciences in 1929. This article treats the Bohr-Sommerfeld model of the atom using the principles of the general theory of relativity and represents an improvement in the interpretation of the fine spectra.

KEYWORDS. Hydrogen Atom, Atomic Models, Fine Spectra, Theory of Relativity.

RESUMO

Theodoro Augusto Ramos (1895-1936) foi um dos matemáticos brasileiros mais notáveis e produtivos de sua época. Graduou-se em Engenharia Civil pela Escola Politécnica do Rio de Janeiro, uma das mais tradicionais instituições de ensino superior da América Latina. Sua origem remonta a 1792, sendo um dos primeiros cursos de engenharia das Américas e um dos cursos superiores mais antigos do País.

*Ele obteve o título Doutor em Ciências Físicas e Matemáticas com a tese “**Sobre as Funções de Variáveis Reais**”. Theodoro Ramos auxiliou a Comissão Organizadora à fundar a Universidade de São Paulo-USP. Esta comissão foi nomeada pelo governador Armando Salles Oliveira (1887-1945).*

Theodoro Ramos foi o primeiro diretor da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da USP, uma instituição concebida para ser um grande centro de pesquisa científica básica continuada associada ao ensino. Esta faculdade foi a base sobre a qual todos os institutos científicos atuais da USP foram construídos.

O objeto de estudo desta pesquisa é o artigo “A Theoria da Relatividade e as Raias Espectrais do Hydrogenio”, publicado nos Annaes Acadêmica Brasileira Ciências em 1929. Este artigo representa uma melhoria do Modelo Atômico de Bohr que posteriormente foi modificado por Sommerfeld, utilizando os princípios da teoria da relatividade restrita. O Modelo de Theodoro Ramos usa a Teoria da Relatividade Geral e explica de maneira mais adequada o espectro fino.

PALAVRAS CHAVE: Átomo de hidrogênio, Modelos atômicos, Espectro fino, Teoria da relatividade

O MODELO ATÔMICO BRASILEIRO



*Theodoro Augusto Ramos
(1895-1935)*

Ao contrário do senso comum, o Brasil teve um cientista que no final da década de 1920 foi capaz de apresentar uma explicação bastante complexa para o funcionamento e estrutura da matéria.

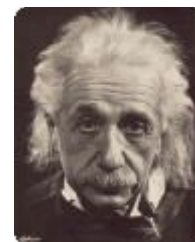
Este brasileiro chamava-se Theodoro Augusto Ramos (foto ao lado). Numa época em que sequer existiam computadores, Theodoro Ramos foi o primeiro a utilizar a Teoria da Relatividade Geral de Albert Einstein para explicar as raias espectrais do átomo de hidrogênio, através de uma série de complexos cálculos de difícil interpretação até mesmo para os dias de hoje.

Graduou-se em Engenharia Civil pela Escola Politécnica do Rio de Janeiro em 1917. A Politécnica é uma escola cuja origem remonta a 1792, sendo um dos mais antigos cursos superiores do País.

No ano seguinte, Theodoro Ramos obteve o grau de Doutor em Ciências Física e Matemáticas pela mesma Instituição ao defender a tese intitulada “*Sobre as Funções de Variáveis Reais*”. Em março do 1918 foi nomeado Professor Substituto na Escola Politécnica de São Paulo. Dentre outras das grandes realizações de Theodoro Ramos não pode ser esquecido o fato de ele ter sido o primeiro Diretor da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, da USP, Faculdade que ainda estava nascendo e que ele ajudou a criar. Colaborou com a escolha e contratação de mestres estrangeiros para os cursos da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras (FFCL), entre os quais citamos Luigi Fantappiè e Gleb Wataghin, Fernad Broudel, Paul Arbousse - Bastide, Claude Levy Strauss, Ernest Breslau.

Entre os trabalhos publicados por Theodoro Ramos, além do modelo atômico, destacamos vários manuais sobre a integração de funções descontínuas e matemática aplicada. Algumas referências representativas encontram-se no fim deste trabalho.

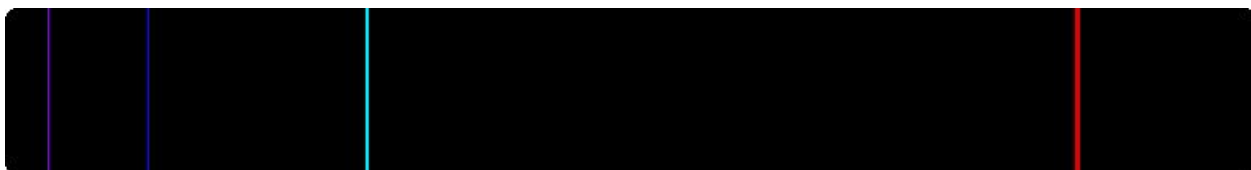
Em março de 1929, Theodoro Ramos publicou nos Annaes da Academia Brasileira de Ciências um artigo chamado “*A Theoria da Relatividade e as Raias Espectraes do Hydrogenio*” (note que o título esta de acordo com o português de época – 1929). Neste artigo, as raias do espectro do átomo de hidrogênio foram, pela primeira vez, explicadas utilizando os princípios da Teoria da Relatividade Geral. O trabalho foi apresentado originalmente para a Academia Brasileira de Ciência na seção de Novembro de 1923.



*Albert Einstein
(1879-1967)*



Espectro de absorção do átomo de Hidrogênio.

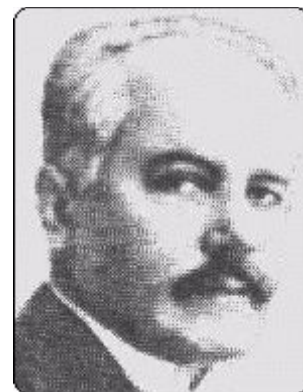


Espectro de emissão do átomo de Hidrogênio.

Na época, o grande cientista Arnold Sommerfeld (1868-1951), havia acabado de explicar o desdobramento da série clássica de Balmer relativa ao átomo de Hidrogênio utilizando o ponto de vista da Teoria da Relatividade Restrita.

Sommerfeld solucionou o problema surgido logo após Niels Bohr enunciar seu modelo atômico, pois verificou-se que um elétron, numa mesma camada, apresentava energias diferentes. Tal fato não poderia ser possível se as órbitas fossem circulares. Então, Sommerfeld sugeriu que as órbitas fossem elípticas, pois elipses apresentam diferentes excentricidades, ou seja, distâncias diferentes do centro, gerando energias diferentes para uma mesma camada eletrônica.

O baixo reconhecimento histórico dado ao modelo atômico de Theodoro Ramos talvez possa ser explicado pelo fato dele ter descrito um fenômeno já apresentado de maneira diferente por outro cientista, muito mais famoso e com muito mais prestígio (A. Sommerfeld), desta forma o modelo atômico de Theodoro Ramos sob o ponto de vista global apenas confirma o modelo proposto por Sommerfeld e não apresenta um modelo atômico novo propriamente dito, como uma nova estrutura do átomo ou novas partículas subatômicas.



Arnold Sommerfeld
(1868-1951)

DESTAQUES E ANÁLISE DO TRABALHO DA TEORIA DA RELATIVIDADE E AS RAIAS ESPECTRAIS DO HIDROGÊNIO DE THEODORO RAMOS

Sommerfeld conseguiu explicar o desdobramento das raias da série clássica de Balmer relativa ao hidrogênio (1), estudando movimento dos elétrons em torno do núcleo positivo sobre o ponto de vista da teoria da relatividade restrita (2). Sommerfeld supôs um campo de Minkowski e desprezou movimento do núcleo. G. Darwin (3), estudou a influência deste deslocamento e achou um termo corretivo desprezível para o afastamento das raias do "doublet".

Neste pequeno trabalho vamos abordar o problema sob o ponto de vista da teoria da relatividade generalizada.

O núcleo positivo será assimilado a uma esfera de raio α e de massa M cuja carga eletrostática é E . Teremos um campo com simetria esférica em que são nulas as componentes do potencial vetor.

O espaço-tempo no exterior da esfera será definido por (4)

$$ds^2 = - \frac{dr^2}{1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2}} - r^2 [d\theta^2 + \text{sen}^2\theta d\varphi^2] + c^2 \left[1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2} \right] dt^2$$

em que

$$\gamma = \frac{2fM}{c^2} + \frac{\varepsilon^2}{\alpha} \quad \text{e} \quad \varepsilon^2 = \frac{fE^2}{c^4}$$

f designando a constante de Gauss e c a velocidade da luz.

O movimento do elétron de massa m e de carga e pode ser estudado no espaço e no tempo e com o auxílio do princípio generalizado da conservação e da quantidade de movimento e da energia.

Ponhamos

$$L = mc^2[1 - V] + \frac{eE}{r}$$

em que

$$V = \frac{1}{c} \frac{ds}{dt}$$

COLUNA DE COMENTÁRIOS

LINHAS DE BALMER

Balmer. Johann Jakob Balmer (1825-1898). Em 1885 J. J. Balmer estudou o espectro de emissão do hidrogênio e obteve a seguinte equação:

$$1/\lambda = 1.097 \times 10^7 (1/4 - 1/n^2)$$

onde $n = 3, 4, 5, 6, \dots$

A série de Linhas que se obtém é conhecida como "Série de Balmer".

VELOCIDADE DA LUZ

$$c = 1,8 \times 10^9 \text{ km/h} = 3 \times 10^8 \text{ m/s} = 3 \times 10^5 \text{ km/s.}$$

Carl F. Gauss (1777-1855). Nascido na Alemanha, em 1777.

Acredita-se que, juntamente com Newton e Arquimedes, é um dos três maiores matemáticos que já viveram. Aos 10 anos de idade, Gauss teve um professor exigente que um dia, visando manter a classe ocupada, pediu que os

E consideremos o tensor $\omega_\delta = p_r \delta_r + p_\varphi \delta_\varphi + p_\theta \delta_\theta - W \delta_t$,

cujas componentes do espaço são as quantidades de movimento generalizadas (5)

$$p_r = \frac{\delta L}{\delta r'}, \quad p_\varphi = \frac{\delta L}{\delta \varphi'}, \quad p_\theta = \frac{\delta L}{\delta \theta'}$$

(os acentos designando as derivadas em relação a t), e cuja componente de tempo é energia total generalizada

$$W = r' \frac{\delta L}{\delta r'} + \varphi' \frac{\delta L}{\delta \varphi'} + \theta' \frac{\delta L}{\delta \theta'} - L$$

As equações diferenciais do movimento serão obtidas

expressando que elas admitem como invariante integral $\int_C \omega_\delta$

estendida um contorno fechado qualquer no espaço a sete dimensões (r, $\theta, \varphi, p_r, p_\theta, p_\varphi, t$).

Obtém-se assim, mediante um cálculo clássico, as condições

$$dp_r + \frac{\delta W}{\delta r} dt = 0$$

$$- dr + \frac{\delta W}{\delta p_r} dt = 0$$

e mais quatro equações análogas para φ e θ , e também

$$- dW + \frac{\delta W}{\delta t} dt = 0$$

Como W não depende explicitamente de φ e de t, tira-se imediatamente $\frac{dp_\varphi}{dt} = 0$, $dW = 0$

$p_\varphi = \text{const.} = p$ e $W = \text{const.}$;

vem também $\frac{dp_\theta}{ds} = \frac{\delta W}{\delta \theta} \frac{dt}{ds}$

que desenvolvida da

$$\frac{d}{ds} \left(r^2 \frac{d\theta}{ds} \right) = r^2 \sin\theta \cos\theta \left(\frac{d\varphi}{ds} \right)^2$$

Estas equações permitem concluir que a energia total generalizada é constante e que a trajetória pode ser considerada como pertencente ao plano

$$\theta = \frac{\pi}{2}$$

As equações $p_\varphi = p$ e $W = \text{const.}$ dão, então,

números de 1 até 100 com a instrução para que todos os alunos colocassem a sua lousa sobre a mesa, tão logo a tarefa estivesse terminada.

Quase imediatamente Gauss colocou a seu caderno na mesa do professor dizendo: "Aí está". O professor olhou para Gauss com pouco caso enquanto os outros trabalhavam, e, quando o mestre finalmente se interessou em ver os resultados, a lousa de Gauss era a única a exibir a resposta certa 5050, sem nenhum cálculo.



HERMANN MINKOWSKI
(1864-1909)

Minkowski propôs que o nosso mundo e todos os corpos são quadridimensionais (4D), ele introduziu a unificação do tempo e do espaço em uma entidade não separável 4D chamada por ele de "o mundo" ("the World").



As sete dimensões citadas aqui são três provenientes das coordenadas do espaço Euclidiano, podendo ser encaradas como coordenadas esféricas polares. Uma para o tempo, formando o espaço-tempo de Minkowski. As outras três dimensões pr, p_θ, p_φ são o momento das coordenadas no tempo t.

$$mcr^2 \frac{d\varphi}{ds} = p$$

$$c \left[1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2} \right] \frac{dt}{ds} = \frac{W}{mc^2} + \frac{eE}{mc^2 r} + 1.$$

Tem-se, também,

$$p_r = mc \frac{dr}{ds} \left[1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2} \right]^{-1}$$

$$c^2 \left[1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2} \right] \left(\frac{dt}{ds} \right)^2 - \left[1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2} \right]^{-1} \left(\frac{dr}{ds} \right)^2 - r^2 \left(\frac{d\varphi}{ds} \right)^2 = 1$$

Eliminando dt/ds , dr/ds e $d\varphi/ds$ entre estas 4 equações, vem

$$p_r^2 = \left[\frac{W}{c} + \frac{eE}{r} + mc \right]^2 \left[1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2} \right]^{-2} - mc^2 \left[1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2} \right]^{-1} - \frac{p^2}{r^2} \left[1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2} \right]^{-1}$$

Desenvolvendo em série

$$\left[1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2} \right]^{-1} \approx \left[1 - \frac{\gamma}{r} + \frac{\varepsilon^2}{r^2} \right]^{-2}$$

conservando somente os primeiros termos do desenvolvimento (o que é permitido pois γ/r e ε^2/r^2 são muito pequenos) vem para p_r^2 , a expressão aproximada

$$p_r^2 = \left(2mW + \frac{W^2}{c^2} \right) + 2 \left[meE + \frac{eEW}{c^2} - \frac{mc^2\gamma}{2} \right] 1/r + \left[\frac{e^2E^2}{c^2} - p^2 \right] 1/r^2$$

As condições de estabilidade do trajetória são

$$\int_{(\varphi)} p_\varphi d\varphi = nh, \quad \int_{(r)} p_r dr = n_1 h$$

em que n e n_1 designam 2 números inteiros e h é a constante universal de Planck. As integrações devem ser estendidas a todo o domínio de variação de φ_r e de respectivamente.

A primeira condição da $p = \frac{nh}{2\pi}$

Quanto à segunda, tem-se

$$J = \int_{(r)} \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}} dr = n_1 h$$

e que

$$A = 2mW + \frac{W^2}{c^2}, B = meE + \frac{eEW}{c^2} - \frac{mc^2\gamma}{2}, C = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2} + \frac{e^2 E^2}{c^2}$$



Max Planck
(1858-1947)

Considerado por muitos um cientista maior que Albert Einstein, em 14 de dezembro de 1900, Max Planck apresentou um artigo intitulado "Sobre a Teoria da Lei de Distribuição de Energia do Espectro Normal", em uma reunião da Sociedade Alemã de Física.

A princípio, este artigo atraiu pouca atenção e foi praticamente ignorado, porém foi o início de uma revolução na física.

Neste trabalho, Planck apresentou uma fórmula matemática que explicava a curva do espectro do corpo negro. Assim como no caso de Balmer, era também uma fórmula empírica, achada através do método da tentativa-erro, mas a concordância com os dados experimentais era incrível. Porém havia uma novidade. Para achar sua fórmula, Planck postulou que a luz (visível ou não) é formada de partículas ou pacotes de onda. Cada pacote tem uma energia que é proporcional à frequência da onda de luz, isto é, cada pacote carrega uma energia dada por $E = hf$, onde h é a chamada "constante de Planck" e

vale $6,63 \times 10^{-34}$ joule.seg.

Foi uma hipótese revolucionária. Não havia nenhuma razão para adotá-la, a não ser o ajuste ao espectro do corpo negro. Planck chamou esses pacotes de "quanta" de luz, hoje eles são conhecidos como fótons, as "partículas" de luz.

As integrais do tipo de J já foram calculadas por Sommerfeld.

Encontra-se

$$J = -2\pi i \left(C - \frac{B}{\sqrt{A}} \right) = n_1 h$$

$$-2\pi i C = -h \sqrt{n^2 - u^2}, \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$$

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = \frac{eE \left(1 + \frac{W}{mc^2} \right) \cdot \frac{c^2 \gamma}{2}}{c \left[\left(1 + \frac{W}{mc^2} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}}, \quad u = \alpha \frac{E}{e}$$

Obtém-se a relação aproximada

$$[4\pi^2 e^2 E^2 + c^3 h^2 (n_1 + \sqrt{(n^2 - u^2)})^2] (1 + W/mc^2)^2 - 4\pi^2 c^2 \gamma e E (1 + W/mc^2) - c^2 h^2 (n_1 + \sqrt{(n^2 - u^2)})^2 = 0$$

Com grande aproximação pode-se que escrever

$$1 + \frac{W}{mc^2} = \left[1 + \frac{u^2}{(n_1 + \sqrt{n^2 - u^2})^2} \right]^{-1/2} \left[1 + \frac{\frac{\pi^2 \gamma^2 c^2}{2h^2} u^2 (n_1 + \sqrt{n^2 - u^2})^{-4}}{u^2 (n_1 + \sqrt{n^2 - u^2})^{-2} + 1} \right]^x$$

$$\times \frac{\frac{\pi \gamma c}{2h^2} u (n_1 + \sqrt{n^2 - u^2})^{-2}}{u^2 (n_1 + \sqrt{n^2 - u^2})^{-2} + 1}$$

Desenvolvendo em série os radicais, vem

$$\left[1 + \frac{u^2}{(n_1 + \sqrt{n^2 - u^2})^2} \right]^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{u^2}{(n + n_1)^2} -$$

$$- \frac{1}{2} \frac{u^4}{(n + n_1)^4} \left(\frac{1}{4} + \frac{n_1}{n} \right) + \dots$$

$$\frac{\frac{\pi^2 \gamma^2 c^2}{2h^2} u^2 (n_1 + \sqrt{n^2 - u^2})^{-4}}{u^2 (n_1 + \sqrt{n^2 - u^2})^{-2} + 1} =$$

$$= \frac{\pi^2 \gamma^2 c^2}{2h^2} \left[\frac{u^2}{(n + n_1)^4} + \frac{2 n_1 + n}{n(n + n_1)^6} u^4 + \dots \right]$$

$$\frac{\frac{\pi \gamma c}{h} u (n_1 + \sqrt{n^2 - u^2})^{-2}}{u^2 (n_1 + \sqrt{n^2 - u^2})^{-2} + 1} =$$

$$= \frac{\pi \gamma c}{h} \left[\frac{u}{(n + n_1)^2} + \frac{u^3}{(n + n_1)^4} \frac{n_1}{n} + \dots \right]$$

A data da apresentação do trabalho de Plank é considerada como sendo a do nascimento da mecânica quântica.

Equação de Plank-Einstein,

$E = h\nu$, onde

ν = frequência,

$h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ J.s e

E = energia.

A frequência ν da radiação emitida (ou absorvida) quando o elétron passa de uma órbita a qual corresponde energia W_k para outra a qual se refere energia W_n é dada pela [equação de Plank-Einstein](#)

$$h \cdot \nu = W_k - W_n$$

Vem

$$\nu = [n, n_1] - [k, k_1]$$

em que

$$[n, n_1] = R \frac{E}{e} \left\{ \left(\frac{E}{e} - \frac{2\pi \gamma c}{h \alpha} \right) \frac{1}{(n+n_1)^2} - \frac{2\pi \gamma c}{h} \frac{E}{e} \frac{\alpha}{(n+n_1)^4} \frac{n_1}{n} + \frac{\alpha^2}{(n+n_1)^4} \left(\frac{E}{e} \right)^3 \left(\frac{1}{4} + \frac{n_1}{n} \right) + \dots \right\}$$

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}$$

Vê-se que o termo achado por Sommerfeld

$$R \left(\frac{E}{e} \right)^2 \frac{1}{(n+n_1)^2} + \frac{1}{4} \frac{\alpha^2 R}{(n+n_1)^4} \left(\frac{E}{e} \right)^4$$

sofre uma diminuição cuja parte principal é dada pela quantidade

$$- \frac{2\pi \gamma c}{h \alpha} R \frac{E}{e} \frac{1}{(n+n_1)^2}$$

Quanto ao termo que rege a estrutura do "doublet", sofre também uma diminuição correspondente a

$$- \frac{2\pi \gamma c}{h} \alpha R \left(\frac{E}{e} \right)^3 \frac{n_1}{n} \frac{1}{(n+n_1)^4}$$

A correção do termo principal representa, para o hidrogênio, uma fração do termo de Sommerfeld $\frac{1}{4} \frac{\alpha^2 R}{(n+n_1)^4}$ da ordem de grandeza de $\gamma c/h\alpha^3$ ou

10^{-7} (1), e não pode, portanto, ser, atualmente, submetida ao "controle" experimental.

Quanto a correção relativa a estrutura do "doublet", ela é uma fração da ordem de 10^{-13} do termo correspondente achado por Sommerfeld; trata-se, pois, de uma modificação desprezível. E entretanto, interessa constatar que **Paschen** e suas experiências achou para o afastamento do "doublet" do hidrogênio um valor ligeiramente o inferior ao que foi calculado por Sommerfeld. A experiência confirma, pois, uma correção tendo o mesmo sentido da que achamos; da ordem de grandeza é, porém, diferente.

Terminando esta nota assinalar temos que o estudo da órbita do elétron pode ser efetuado com o auxílio das equações elípticas. A variável ϕ é dada em função de r por uma integral que contém um radical de quarto grau em $1/r$ (2).

(1) Sommerfeld "La constitution de l'atome et les raies spectrales" t. 2, 1923.

(2) Mostramos em um trabalho anterior que o mesmo resultado pode ser obtido modificando ligeiramente o potencial eletrostático.

(3) C. G. Darwin, Phil. Mag. (1920), de acordo com a citação de Sommerfeld, op. cit., pg. 568, t. 2.

(4) Deve-se este ds^2 a H. Vanderlinden. Consulte-se a página 95 do excelente tratado de Th. De Donder "La Gravifique Einsteinienne". Este autor emprega um outro sistema de constantes.

Louis Carl Heinrich Friedrich Paschen (1865-1947), físico alemão, foi um dos espectroscopistas experimentais mais hábil do seu tempo. Em 1908, ele descobriu uma serie nova de linhas no espectro do hidrogênio, que ficaram conhecidas como a serie de Paschen.

Karl Schwarzschild (1873-1916), astrônomo e astrofísico alemão. Desenvolveu estudos fotométricos e sobre o movimento estelar; notabilizou-se por seu trabalho em astrofísica teórica, ao apresentar a primeira solução das Equações de Einstein, a Solução de Schwarzschild para equações do campo gravitacional exterior a uma distribuição de massa estática com simetria esférica.

- (5) Alguns autores dão a estas expressões a denominação de "momentos".
(6) Adotando para as constantes os valores que se acham na obra de Sommerfeld, e admitindo com Rutherford que é de 10^{-16} a ordem de grandeza e do raio do núcleo positivo.
(7) Em um campo de [Schwarzchild](#) encontra-se um radical 3º grau.

TRABALHO ORIGINAL SOBRE MODELO ATÔMICO

Ramos Theodoro Augusto. A Theoria da Relatividade e as Raias Espectrais do Hydrogenio, Annaes Acad. Bras. Sci., tomo 1, n.1, 1929, pp.20-27. (Apresentado na sessão de Novembro de 1923)

OUTROS TRABALHOS DE THEODORO RAMOS

- Sobre as Funções de Varáveis Reais, tese de doutorado, São Paulo, secção de obras de O Estado de São Paulo, 1918.
- Nota sobre uma Formula de interpretação, Rev. Did. Esc. Poli. Rio de Janeiro, no 14, 1918, pp. 65-70.
- Nota sobre as Curvas Esfericas Reversas, Rev. Did. Esc. Poli. Rio de Janeiro, no 12, 1918, pp. 75-78.
- Sobre um problema de Estabilidade, Rev. Bras. Eng., tomo IV, no 5, 1922, pp. 265-270.
- A Propósito das Notas dos Snrs. Borel e Amoroso Costa, Rev. Acad. Bras. Sci., no 1, 1926, p. 74.
- Integrais Definidas das Funções Discontínuas, São Paulo, Typ. Brasil de Rothschild, 1926.
- Aplicação do Calculo Vectorial ao Estudo do Movimento de um Ponto Material sobre uma Superfície Rugosa e Fixa em um Meio Resistente, Annaes. Acad. Bras. Sci., tomo V, no 4, 1933, pp. 175-200.
- Algumas propriedades de uma integral Hyperelliptica, Annaes Acad. Bras. Sci., tomo VI, no 3, 1934, pp. 123-124.



THEODORO RAMOS

Agradecimentos especiais à professora Márcia L. Mongelli da Faculdade de Filosofia da USP e à Biblioteca da USP pelo empenho e dedicação em localizar a imagem e confirmar outros dados relativos à Theodoro Augusto Ramos.

A DESCOBERTA DO GÁS VITAL

Oxigênio: uma peça em 2 atos e 20 cenas. DJERASSI, Carl, HOFFMANN, Roald - Rio de Janeiro: Vieira & Lent, 2004, 144 p. [Título original inglês: *Oxygen*.
Tradução: Juergen Heinrich Maar] ISBN 85-88782-12-X

Emiliano Chemello
echemell@ucs.br

O que é uma descoberta científica? Seguramente, o leitor se surpreenderá que, em uma resenha, logo na primeira frase, haja uma pergunta, a qual eu classificaria como de algibeira, visto que num primeiro relance, alguém poderia classificar a pergunta como bastante simples, mas garanto a você leitor que ela não é. Por trás de uma descoberta, ocasionalmente, ocorrem alguns incidentes entre os que promovem esta descoberta, principalmente quando esta gera um marco tão significativo para uma ciência como a que o livro de que hoje falo faz referência.

O parágrafo que segue começa também, como o primeiro, com outra pergunta intrigante. Quem descobriu o Oxigênio? Quem é o merecedor de todo nosso respeito e admiração por ter descoberto o gás que, ao mesmo tempo, é responsável pela chama de uma vela e pela nossa respiração? Eu vou mais longe neste meus questionamentos e me atrevo a perguntar ao leitor. Para ser um descobridor é necessário entender de fato o que se descobre?



Antoine Laurent Lavoisier



Joseph Priestley

O livro **Oxigênio** da editora **Vieira & Lent** lança a transcrição em livro da peça de teatro que foi/é sucesso em toda a Europa. Antecipo que trata-se de uma ficção, a qual eu trataria como 'meia-ficção'. Fatos reais e fictícios se alternam nesta bela obra de 144 páginas lidas, para o leitor sequioso por história da ciência, em poucas horas.

A peça se alterna entre dois momentos na história - entre 1777 e 2001. Na data do século XXI, têm-se o centenário do Prêmio Nobel e, para comemorar a data, a comissão organizadora resolve dar um **prêmio retroativo** para a maior descoberta científica anterior ao estabelecimento do prêmio. Eis que a descoberta do gás vital 'oxigênio', nome que é título da obra, é escolhida pois foi uma das principais responsáveis pela revolução da química no século XVIII.

Quando se fala em oxigênio, logo lembramos do químico **Antoine Laurent Lavoisier**, considerado o pai da química e que, com seu tratado intitulado "*Traité élémentaire de chimie*" fez avanços significativos na compreensão do gás vital. Sem dúvida, o mérito de Lavoisier é indiscutível. Contudo, foi este o descobridor do Oxigênio? Como ficam **Joseph Priestley** e **Carl Wilhelm Scheele**? Qual dos três 'descobriu' o oxigênio? Afinal, o que é uma 'descoberta científica'?

Diz o ditado popular que 'atrás de um grande homem há sempre uma grande mulher'. Imaginem a cena em que as mulheres dos três cientistas conversam, em uma sauna, sobre o fazer de seus maridos. Agora imagine um encontro fictício, em 1777 na cidade de Estocolmo, a convite do Rei Gustavo III, dos três cientistas a fim de defenderem seu pioneirismo na descoberta. Estas e outras cenas mais excitantes se encontram nesta maravilhosa obra que vai além apenas da descoberta do oxigênio, fazendo o leitor ponderar sobre o que é fazer ciência, a importância hoje de '**ser o primeiro**' e a ética que deveria, pelo menos em tese, estar inerente ao processo.



Carl Wilhelm Scheele



Carl Djerassi e Roald Hoffmann

Os 'inventores' desta maravilhosa história são **Carl Djerassi** e **Roald Hoffmann**. Djerassi, famoso por ser o inventor em 1973 de um anticoncepcional oral esteróide - a "pílula" -, nos últimos vinte anos dedicou-se ao gênero literário classificado como 'ciência na ficção'. Hoffman, ganhador do prêmio Nobel de 1981, compõe a dupla de autores que possui o Oxigênio como um dos seus best-sellers, com edições em alemão, búlgaro, chinês, coreano, espanhol, francês, inglês, italiano e polonês. A tradução em português foi feita pelo professor **Juergen Heinrich Maar**, o qual nos últimos anos dedica-se com afinco à História da Ciência e destaca-se neste meio com sua belíssima obra "A Pequena História da Química". Fica aqui minha indicação de uma excelente obra, a qual trata de um assunto fascinante com uma criatividade irreprochável.

Leituras recomendadas sobre o tema: descoberta do oxigênio.

CHASSOT, Attico. A ciência através dos tempos, 2ª edição - São Paulo: Moderna, 2004

MAAR, Juergen Heinrich. Pequena História da Química - Florianópolis: Papa-Livro, 1999.

Leia outras resenhas do livro

☞ Três cientistas e uma descoberta - Revista Ciência Hoje - Bernardo Esteves

<http://www2.uol.com.br/cienciahoje/chdia/n1081.htm>

☞ The Scientist Review

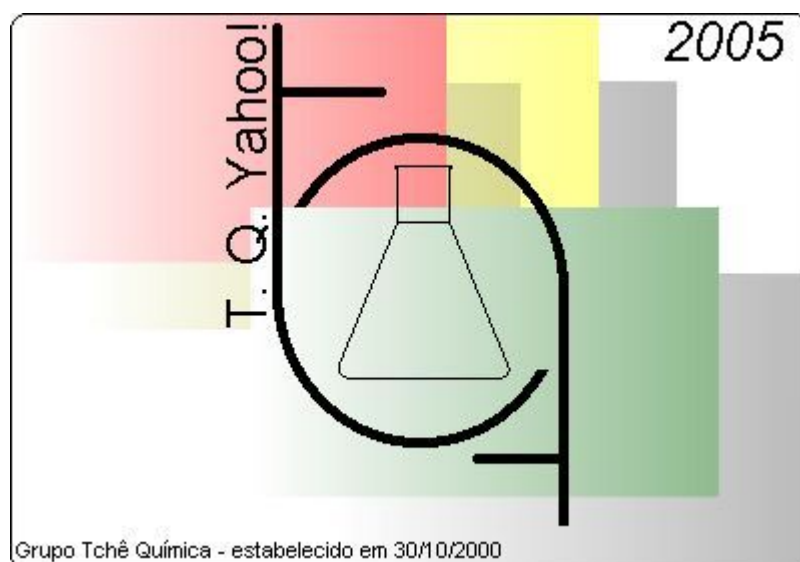
<http://www.djerassi.com/oxygen5/index.html>

☞ The Chemical Educator Review

<http://www.djerassi.com/oxygen16/index.html>

Emiliano Chemello - echemell@ucs.br

Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exata e Tecnológica, Departamento de Física e Química – NAEQ. Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Bairro Petrópolis. CEP: 95070-560 - Caxias do Sul - RS - Brasil. Bloco: G - Sala: 214



Grupo Tchê Química - estabelecido em 30/10/2000

Venha para uma das maiores comunidades de Química da Internet brasileira; una-se ao Grupo Tchê Química em Yahoo Groups!

<http://br.groups.yahoo.com/group/tchequimica/>

VELOCIDADES DE REACÇÃO E ESTRUTURA MOLECULAR

Sebastião J. Formosinho e Luís G. Arnaut
Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra Portugal

Teoria do Estado de Transição

A equação de Arrhenius, que exprime a dependência da constante cinética, k , de uma reacção com a temperatura, T ,

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

mostra que qualquer teoria de velocidades de reacção requer a interpretação e o cálculo de dois factores da equação (1), ou de factores equivalentes: o factor pré-exponencial, A , e a energia de activação, E_a .

A teoria do estado de transição (*Transition State Theory*, TST), também designada por teoria do complexo activado, concentra-se no factor pré-exponencial. A TST foi pela primeira vez apresentada, de forma independente, por Eyring e por Michael Polanyi e Meredith Evans, em 1935. Faz precisamente este ano 70 anos de existência. Henry Eyring foi o cientista que deu o maior contributo para o desenvolvimento desta nova teoria da cinética química, até porque Michael Polanyi, passado pouco tempo, abandonava os seus estudos em química para se dedicar à filosofia e à sociologia do conhecimento.

O artigo de Eyring foi submetido ao conceituado *Journal of Chemical Physics* [1], tendo sido inicialmente recusado pelos avaliadores desta revista convictos de que a teoria não assentava em bases sólidas e que os resultados estavam incorrectos. O artigo acabou por ser aceite após a intervenção de Eugene Wigner e de Hugh S. Taylor [2]. Após um início conturbado, a teoria do estado de transição acabou por ser aceite e se afirmar como o modelo de interpretação dos dados cinéticos mais correntemente utilizado [3]. Uma das razões subjacentes à resistência inicialmente encontrada pela teoria foi a utilização de uma razão de funções de partição no factor pré-exponencial, em vez da habitual secção eficaz da teoria das colisões. Embora os resultados entre os dois métodos fossem concordantes, esse acordo foi considerado como “puramente acidental”.

A teoria do estado de transição é uma teoria mecânico-estatística de cálculo de constantes de velocidade de reacções químicas. Como teoria estatística ela procura evitar a dinâmica das

colisões. Evitar mas não ignorar pois, em última instância, a TST baseia-se em dinâmica: definir adequadamente um estado de transição é resolver um problema dinâmico, já que este estado é uma condição de instabilidade dinâmica, em que o movimento de um dos seus lados tem um carácter diferente do movimento do outro lado. O aspecto estatístico desta teoria consiste em considerar que o equilíbrio térmico é mantido ao longo da coordenada de reacção.

Para o cálculo de constantes cinéticas, durante os seus setenta anos de vida, a TST tem recorrido a cálculos de mecânica quântica, *ab initio* e de superfícies de energia potencial, para estimar E_a ou a barreira de energia da reacção química, ΔV^\ddagger . Tais cálculos são, em geral, de boa qualidade para reacções do tipo,



Perante a impossibilidade prática de construir uma superfície de energia potencial para cada sistema poliatómico e, a partir daí, calcular a sua constante de velocidade a uma dada temperatura, têm sido desenvolvidas teorias alternativas que incorporam alguma informação experimental sobre o sistema em estudo para simplificar o cálculo da sua constante de velocidade a uma dada temperatura. Uma das teorias que recentemente tem permitido determinar com simplicidade o caminho de energia mínima de uma reacção e, a partir daí, calcular constantes de velocidade usando a teoria do estado de transição é o Modelo de Intersecção de Estados (*Intersecting-State Model*, ISM).

Mesmo para sistemas simples, os cálculos da mecânica quântica dão sempre um resultado global para cada reacção, que não permite, a partir do conhecimento da superfície de energia potencial ou da barreira de energia dessa mesma reacção, retirar ilações para outras reacções semelhantes. Poderemos ser ainda um pouco mais exigentes na busca de um melhor entendimento conceptual para a reactividade química e, por exemplo, procurar a razão estrutural que explica ser a reacção $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ muito mais rápida que $CH_3+CH_4 \rightarrow CH_4+CH_3$. Os modelos *ab initio* da mecânica quântica não conseguem responder a este tipo de questão.

O factor E_a , ou o seu equivalente ΔV^\ddagger , é o factor mais importante em cinética química. A sua importância resulta da influência que matematicamente exerce na velocidade de reacção. Modificações na relação das funções partição, para moléculas neutras, não vai além de um factor de cem a mil vezes (2 a 3 ordens de grandeza) na variação da velocidade de reacção, enquanto que a barreira de energia pode afectar a velocidade em mais de 30 ordens de grandeza [4].

Modelo de Intersecção de Estados

É sobre a estimativa de ΔV^\ddagger que vamos centrar a nossa atenção, procurando um modelo que permita o seu cálculo em termos das propriedades estruturais e electrónicas de reagentes e produtos, e assim estabelecer um esquema de pensamento aberto a encontrar padrões de semelhanças e diferenças cinéticas entre reacções químicas. Este programa de investigação foi formulado em 1930 por Hinshelwood quando escreveu: “*the energy of activation can thus be calculated only when the potential energy curves are known, as well as some condition determining the point at which rearrangement takes place*” [5]. Como se ilustra na Figura 1, para reacção elementar (I), conhecidas as curvas de energia potencial, V , do reagente BC e do produto AB, para estimar a barreira de energia da reacção requer-se um critério geométrico para a soma das distensões, d , do reagente e do produto até ao estado de transição.

O ISM baseia-se na metodologia diabática inicialmente proposta por Evans e Michael Polanyi [6], e na conservação da ordem de ligação ao longo da coordenada de reacção formulada por Johnston e Parr [7]. O método diabático consiste, numa primeira aproximação, em desprezar a ressonância entre a estrutura dos reagentes e a dos produtos na região próxima do estado de transição. Segundo Evans e Polanyi essa energia de ressonância entre os dois estados pode ser tratada separadamente, como um factor adicional. A ressonância é introduzida através um parâmetro electrónico proposto por Parr, inicialmente para dar conta da estabilização da energia de ligação devido ao fluxo electrónico [8]. Assim, para uma reacção de troca de átomos, ISM permite utilizar as propriedades dos reagentes e produtos isolados para calcular a energia do estado de transição relativamente à energia dos reagentes isolados.

A Figura 1 mostra que, dentro desta aproximação, a energia potencial de activação só pode ser relacionada com a descrição do sistema junto aos mínimos, se for estabelecido um critério para a separação entre os mínimos das curvas que descrevem reagentes e produtos ao longo da coordenada da reacção. A separação vertical desses mínimos é devida à energia da reacção, ΔV^0 . Esta é normalmente acessível através de dados como as energias das ligações BC e AB, ou da constante de equilíbrio da reacção. Mesmo para reacções relativamente complicadas, a energia da reacção pode ser calculada a partir de dados macroscópicos.

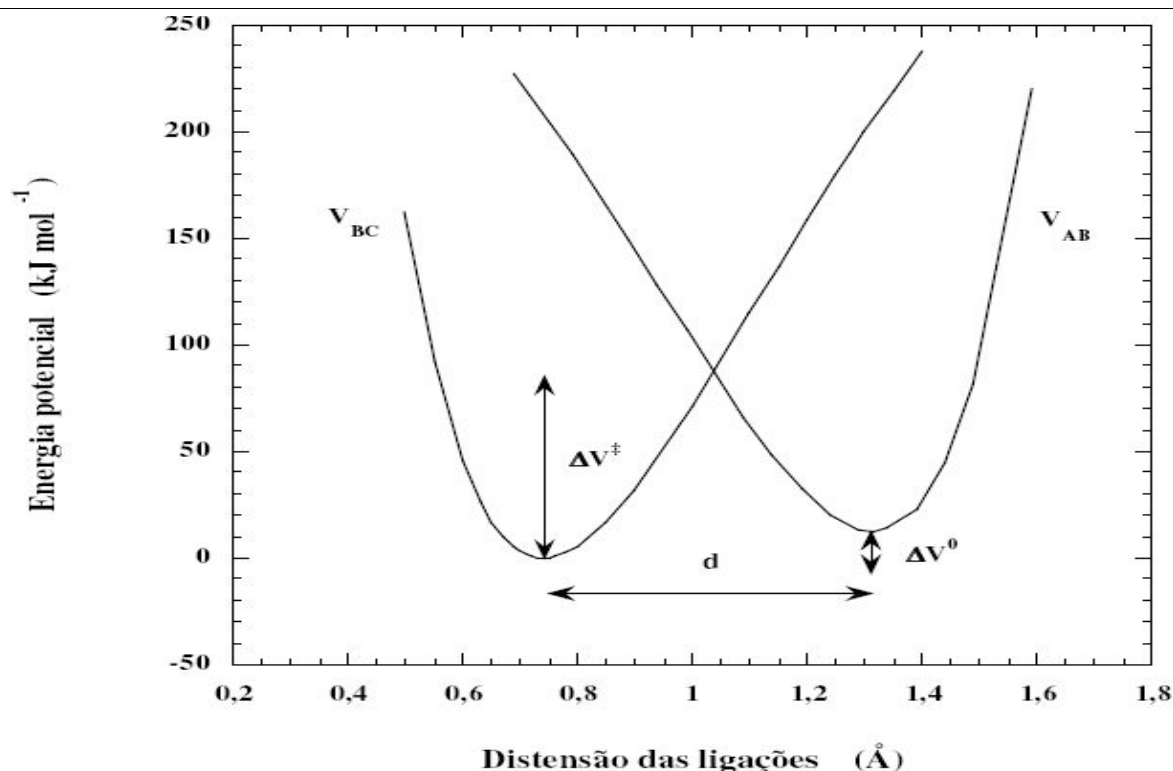


Figura. 1. Relação entre a energia potencial de activação e a separação entre os mínimos das curvas que descrevem reagentes e produtos ao longo da coordenada da reacção.

A separação horizontal entre os mínimos das curvas que descrevem reagentes e produtos ao longo da coordenada da reacção, requer o estabelecimento de um critério geométrico, em cuja definição assenta o segundo argumento fundamental do ISM. Para o tipo de reacção acima considerada, esta separação é dada pela soma das distorções das ligações dos reagentes e dos produtos do seu valor de equilíbrio, l_{BC} e l_{AB} , até ao seu valor no estado de transição,

$$d^\ddagger = |l_{BC}^\ddagger - l_{BC}| + |l_{AB}^\ddagger - l_{AB}| \quad (2)$$

Para definir a geometria do estado de transição relativamente à dos reagentes e produtos, ISM parte de uma relação empírica entre o comprimento de uma ligação e a sua ordem de ligação devida a Pauling. De acordo com Pauling, para uma ligação de qualquer ordem n , existe uma relação entre o seu comprimento l e a sua ordem de ligação, dada por [9]

$$l = l_s - 0,6 \log n = a \ln n \quad (3)$$

onde l_s representa o comprimento da ligação simples. Pauling obteve $a=0,26 \text{ \AA}$.

Para a distorção de uma ligação reactiva do seu comprimento de equilíbrio até ao seu comprimento no estado de transição, a equação de Pauling pode ser escrita

$$l_{BC}^{\ddagger} - l_{BC} = -a'(l_{BC} + l_{AB}) \ln(n_{BC}^{\ddagger}) \quad (4)$$

$$l_{AB}^{\ddagger} - l_{AB} = -a'(l_{BC} + l_{AB}) \ln(n_{AB}^{\ddagger})$$

O escalamento por $a'(l_{BC}+l_{AB})$ em vez de a resulta do facto das ligações compridas se poderem distender mais a partir da posição de equilíbrio do que as ligações curtas e de no estado de transição se terem que considerar duas ligações. A determinação da constante a' será discutida mais adiante.

Esta relação é muito conveniente para descrever uma reacção do tipo (I) pois a ordem da ligação BC é $n_{BC}=1$ nos reagentes e $n_{BC}=0$ nos produtos, enquanto que a ordem da ligação AB é $n_{AB}=0$ nos reagentes e $n_{AB}=1$ nos produtos. De acordo com o modelo energia de ligação—ordem de ligação (bond-energy—bond-order, BEBO) de Johnston e Parr [7], a ordem de ligação é conservada no decurso da reacção,

$$n_{AB} + n_{BC} = 1 \quad (5)$$

Assim, pode-se definir a coordenada de reacção

$$n = n_{AB} = 1 - n_{BC} \quad (6)$$

e, a partir da equação (2), escrever a soma das distensões dos reagentes e produtos em termos da ordem de ligação no estado de transição, n^{\ddagger} ,

$$d^{\ddagger} = -d(l_{AB} + l_{BC}) \ln[n^{\ddagger}(1 - n^{\ddagger})] \quad (7)$$

No caso particular de uma reacção em que os produtos são iguais aos reagentes, $A+BA \rightarrow AB+A$, a simetria do sistema obriga a ser $n^{\ddagger}=0,5$. Neste caso o valor de d^{\ddagger} pode ser imediatamente calculado pela equação anterior se o valor de a' for conhecido, ou vice-versa.

Energias de activação clássicas

A maneira mais simples de obter o factor de escalamento a' da expressão (7) é estritamente empírica. A expressão de interpolação linear da energia potencial ao longo da coordenada de reacção,

$$V(n) = (1-n)V_{BC}(1-n) + nV_{AB}(n) + n\Delta V^0 \quad (8)$$

permite seguir a energia potencial, $V(n)$, do sistema ao longo da coordenada de reacção n . No caso da representarmos as curvas de energia potencial por osciladores de Morse, a energia das ligações BC e AB depende das respectivas distensões em termos das equações,

$$V_{BC}(1-n) = D_{BC} \left\{ 1 - \exp \left[-\beta_{BC} (l(1-n) - l_{BC}) \right] \right\}^2 \quad (9)$$

$$V_{AB}(n) = D_{AB} \left\{ 1 - \exp \left[-\beta_{AB} (l(n) - l_{AB}) \right] \right\}^2 + \Delta V^0$$

onde D_{BC} e D_{AB} são as energias de dissociação das moléculas diatómicas BC e AB, respectivamente, β_{BC} e β_{AB} os parâmetros de Morse correspondentes, e

$$\Delta V^0 = D_{AB} - D_{BC} \quad (10)$$

Rescrevendo estas curvas de forma a explicitar a dependência entre a distensão e a energia obtém-se

$$l(1-n) - l_{BC} = -\frac{1}{\beta_{BC}} \ln \left[1 - \sqrt{\frac{V_{BC}(1-n)}{D_{BC}}} \right] \quad (11)$$

$$l(n) - l_{AB} = -\frac{1}{\beta_{AB}} \ln \left[1 - \sqrt{\frac{V_{AB}(n) - \Delta E^0}{D_{AB}}} \right]$$

O estado de transição corresponde ao ponto de cruzamento entre as curvas representativas de BC e AB, pois neste ponto a energia das duas ligações é igual (eq. 8) e a ressonância entre elas é máxima [10].

A soma das distensões reactivas no ponto de cruzamento é

$$d^\ddagger = -\frac{1}{\beta_{AB}} \ln \left[1 - \sqrt{\frac{(\Delta^\ddagger V - \Delta V^0)}{D_{AB}}} \right] - \frac{1}{\beta_{BC}} \ln \left[1 - \sqrt{\frac{\Delta^\ddagger V}{D_{BC}}} \right] \quad (12)$$

Da comparação entre esta equação e a equação (7), resulta, para o caso particular de reacções simétricas ($\Delta V^0=0$ e parâmetros iguais para as duas curvas de Morse)

$$a' = \frac{\ln \left(1 - \sqrt{\frac{\Delta^\ddagger V}{D_{AB}}} \right)}{2l_{AB}\beta_{AB} \ln(0,5)} \quad (13)$$

Com base nesta equação é possível calcular o valor de a' usando a energia de activação experimental de uma reacção simétrica e os parâmetros de Morse da curva de potencial dos seus reagentes ou produtos, como os que se encontram na Tabela 1. Como as expressões anteriores incluem implicitamente um efeito de ressonância no estado de transição, é conveniente escalar o modelo pela reacção mais simples em que essa ressonância seja apenas devida aos electrões das ligações que se quebram e que se formam, para posteriormente dar conta de um possível aumento de ressonância através de um parâmetro apropriado. A reacção ideal para este escalamento é a reacção $H+H_2$.

Tabela 1. Parâmetros de curvas de Morse, potenciais de ionização e afinidades electrónicas utilizadas nos cálculos com o ISM.

Molécula	D_e (kJ mol ⁻¹)	β (Å ⁻¹)	l_{eq} (Å)	I_P (eV)	E_A (eV)
H ₂	458,6	1,935	0,741	13,598	0,754
HF	590,8	2,261	0,917	17,423	3,448
HCl	446,0	1,893	1,275	12,968	3,614
HBr	378,8	1,825	1,414	11,814	3,364
HI	308,5	1,767	1,609	10,451	3,059
H ₂ O	517,0	2,237	0,958	13,017	1,828
SH ₂	394,2	1,827	1,336	10,720	1,57
NH ₃	469,8	2,141	1,012	10,780	0,771
PH ₃	361,8	1,691	1,420	9,824	1,25
AsH ₃	328,7	1,617	1,511	9,85	1,27
CH ₄	453,3	1,898	1,087	9,843	0,08
SiH ₄	393,9	1,518	1,480	8,135	1,405
GeH ₄	358,3	1,536	1,525	7,948	1,61

Substituindo ΔV^\ddagger pela energia de activação experimental $E_a=31,8$ kJ mol⁻¹ e introduzindo os respectivos parâmetros de Morse, obtém-se $a'=0,154$. Por razões históricas, que se prendem com um escalamento inicialmente feito para um conjunto diferente de dados experimentais, o valor que normalmente se usa no ISM é $a'=0,156$. A diferença entre estes valores é irrelevante: com $a'=0,156$ calcula-se $\Delta V^\ddagger=32,6$ kJ mol⁻¹ para esta mesma reacção.

Energias de ressonância

O escalamento do ISM pela energia de activação experimental da reacção H+H₂ dá necessariamente conta da ressonância electrónica neste sistema, aliás pequena (cerca de 5 kJ/mol). Antes de avançar com o cálculo de energias de activação para outros sistemas, é necessário incorporar no ISM um parâmetro que dê conta da variação da ressonância electrónica entre este e outros sistemas.

A ressonância é particularmente importante quando os electrões se podem movimentar facilmente sob a influência simultânea de vários núcleos. Esta movimentação é favorecida por um baixo potencial de ionização (I_p) do átomo ou radical isolado, pois o potencial de ionização de uma espécie é definido como sendo a energia necessária para arrancar um electrão a essa espécie e a deixar como ião monopositivo



Assim, um baixo valor de I_p representa uma fraca atracção do electrão a essa espécie, o que facilita a sua partilha com as outras. Por outro lado, uma elevada afinidade electrónica (E_A) do átomo ou radical isolado também facilita a movimentação do electrão, pois a afinidade electrónica é definida como a energia necessária para formar um ião mononegativo a partir da espécie neutra correspondente e de um electrão



Uma afinidade electrónica mais elevada corresponde a um ião mais estável, compensando assim o potencial de ionização e facilitando a partilha electrónica.

A afinidade electrónica mede a capacidade de um ligando aceitar precisamente um electrão de um dador de electrões. Porém, o caso mais corrente é o de uma deslocalização parcial, e não total, de um electrão. Parr definiu um índice de electrofilicidade para medir a forma como o fluxo máximo de electrões contribui para baixar a energia de ligação. Seguindo este autor, podemos escrever esse índice de electrofilicidade de um átomo ou radical como sendo [8]

$$m = \frac{I_p + E_A}{I_p - E_A} \quad (14)$$

Este índice é muito conveniente pois os seus valores típicos variam entre 1 e 2, dependendo das propriedades electrónicas do átomo ou radical. Sendo assim, valores de m superiores à unidade podem ser entendidos como devidos a uma *valência alargada*. Surgem em sistemas em que a deslocalização electrónica é elevada e, conseqüentemente, traduzem um aumento de ressonância no estado de transição relativamente ao sistema $H+H_2$. Como esta deslocalização aumenta a densidade electrónica no estado de transição, os valores de m superiores à unidade podem também ser vistos como correspondendo a um aumento da *ordem de ligação no estado de transição*.

Para uma reacção de troca de átomos do tipo que temos considerado, o índice m pode ser calculado usando quatro combinações diferentes dos potenciais de ionização e afinidades electrónicas dos átomos ou radicais envolvidos na reacção. Duas dessas combinações fazem uso

das propriedades de apenas uma espécie, $I_P(A)$ e $E_A(A)$ ou $I_P(C)$ e $E_A(C)$, enquanto que as outras duas envolvem termos cruzados, $I_P(A)$ e $E_A(C)$ ou $I_P(C)$ e $E_A(A)$. Estes dois últimos casos referem-se explicitamente a transferência de carga, ou efeitos polares, no estado de transição. A combinação que produz o valor mais elevado de m é também aquela que maximiza a ressonância no estado de transição. Esta será a configuração dominante e a que será considerada no cálculo da energia de activação. No caso das reacções envolvendo apenas o hidrogénio e ligações CH, pode-se fazer a aproximação de $m=1$, pois não há um efeito electrónico significativamente maior do que para a reacção de referência $H+H_2 \rightarrow H_2+H$.

O modo mais simples de lidar com as valências alargadas no estado de transição é tomar a analogia de um sistema de resistências eléctricas em paralelo. Quando maior o número de resistências, mais baixa é a resistência total do sistema. Também quanto maior for o número de contributos $n_{AB,i}$, ou de $n_{BC,i}$, para a valência alargada, mais baixa é a energia do estado de transição e mais ele fica próximo dos reagentes. Assim sendo,

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_{AB,1}^\ddagger} \frac{1}{n_{AB,2}^\ddagger} \dots \frac{1}{n_{AB,i}^\ddagger} \dots \frac{1}{n_{AB,m}^\ddagger} \quad (15)$$

$$\frac{1}{1-n} = \frac{1}{n_{BC,1}^\ddagger} \frac{1}{n_{BC,2}^\ddagger} \dots \frac{1}{n_{BC,i}^\ddagger} \dots \frac{1}{n_{BC,m}^\ddagger}$$

e tomando as ordens de ligação de todos os contributos $n_{AB,i}$ como iguais, vem, para o estado de transição,

$$n_{AB}^\ddagger = \sqrt[m]{n} \quad (16)$$

$$n_{BC}^\ddagger = \sqrt[m]{1-n} \quad (17)$$

Há que verificar se estas expressões conduzem a limites assintóticos correctos. Quando $m=1$, as expressões (16) e (17) reduzem-se ao caso da reacção de referência $H+H_2 \rightarrow H_2+H$. Por outro lado, a localização do estado de transição simétrico continua a verificar-se quando $n_{AB}^\ddagger = n_{BC}^\ddagger = 1/2$ sendo $n=(1/2)^m$. Incorporando estas expressões em (2) e (8) podem estimar-se as barreiras de energia para o conjunto de reacções elementares da Tabela 2, com os dados estruturais e electrónicos da Tabela 1.

As reacções de transferência de átomos de hidrogénio do tipo $R+H_2 \rightarrow RH+H$, em que $R=H, F, Cl, Br, I, OH, SH, SeH, NH_2, PH_2, AsH_2, CH_3, SiH_3$ e GeH_3 , têm sido estudadas exhaustivamente e constituem um campo de ensaios muito importante para os modelos de reactividade química. A Tabela 2 apresenta as energias de activação destas reacções e compara-as com as barreiras calculadas com o modelo ISM, usando curvas de Morse definidas pelos parâmetros apresentados

na Tabela 1. Os valores de m apresentados nesta Tabela foram calculados pela equação (14) usando os potenciais de ionização e afinidades electrónicas da Tabela 1.

Tabela 2. Barreiras de energia calculadas pelo ISM, ΔV^\ddagger , e barreiras de activação experimentais, E_a . A energia de reacção, ΔV^0 , contém correcções de energia do ponto-zero dos reagentes e produtos.

Reacção	ISM		experimental			ref.
	m	ΔV^\ddagger kJ mol ⁻¹	E_a kJ mol ⁻¹	T K	ΔV^0 kJ mol ⁻¹	
H+H ₂ →H ₂ +H	1	32,6	31,8	450-750	0	[11]
H ₂ +CH ₃ →H+CH ₄	1	42,7	46±2	300	-5	[12]
H+SiH ₄ →H ₂ +SiH ₃	1,418	8,2	16,0	290-660	-65	[13]
H+GeH ₄ →H ₂ +GeH ₃	1,508	3,2	9,4	210-440	-100	[14]
H ₂ +NH ₂ →H+NH ₃	1,154	32,1	36±2	300	-11	[12]
H+PH ₃ →H ₂ +PH ₂	1,292	6,7	8,7	293-472	-97	[15]
H+AsH ₃ →H ₂ +AsH ₂	1,296	3,7	6,0	294-424	-130	[15]
H ₂ +OH→H+H ₂ O	1,327	8,2	17±2	300	-58	[12]
H+SH ₂ →H ₂ +SH	1,572	5,7	15	500-1000	-64	[16]
H ₂ +F→H+HF	1,679	1,1	4±0,4	300	-132	[12]
H+HCl→H ₂ +Cl	1,773	14,4	17,3	298-1190	-13	[17]
H+HBr→H ₂ +Br	1,796	2,5	2,6	296-523	-80	[18]
H+HI→H ₂ +I	1,828	0,5	2,4	250-373	-150	[19]

Considerando as aproximações envolvidas e a simplicidade deste tipo de cálculo, podemos dizer que há um bom acordo entre as barreiras calculadas pelo ISM para as transferências de átomos de hidrogénio e as energias de activação destas reacções (ver Figura 2). Note-se que a energia de activação é uma grandeza que depende da gama de temperaturas em que foi determinada. Por exemplo, para temperaturas baixas, a ocorrência de efeito de túnel faz baixar a energia de activação. Este fenómeno está também presente no sistema H+H₂ e o escalamento do ISM por este sistema já dá conta da existência de efeito de túnel. Porém, não é de esperar que o efeito de túnel seja transferível entre sistemas tão diferentes como aqueles que se encontram na Tabela 2. Um cálculo mais rigoroso das energias de activação tem que levar em conta o efeito de túnel e as diferenças de energia do ponto-zero entre o estado de transição e os reagentes. A formulação do ISM que é apresentada ignora estes efeitos mecânico-quânticos e é, por isso, uma formulação puramente clássica. O cálculo da energia de ponto-zero no estado de transição e do efeito de túnel requer uma definição mais rigorosa da coordenada de reacção que o leitor

interessado poderá consultar na referência [20].

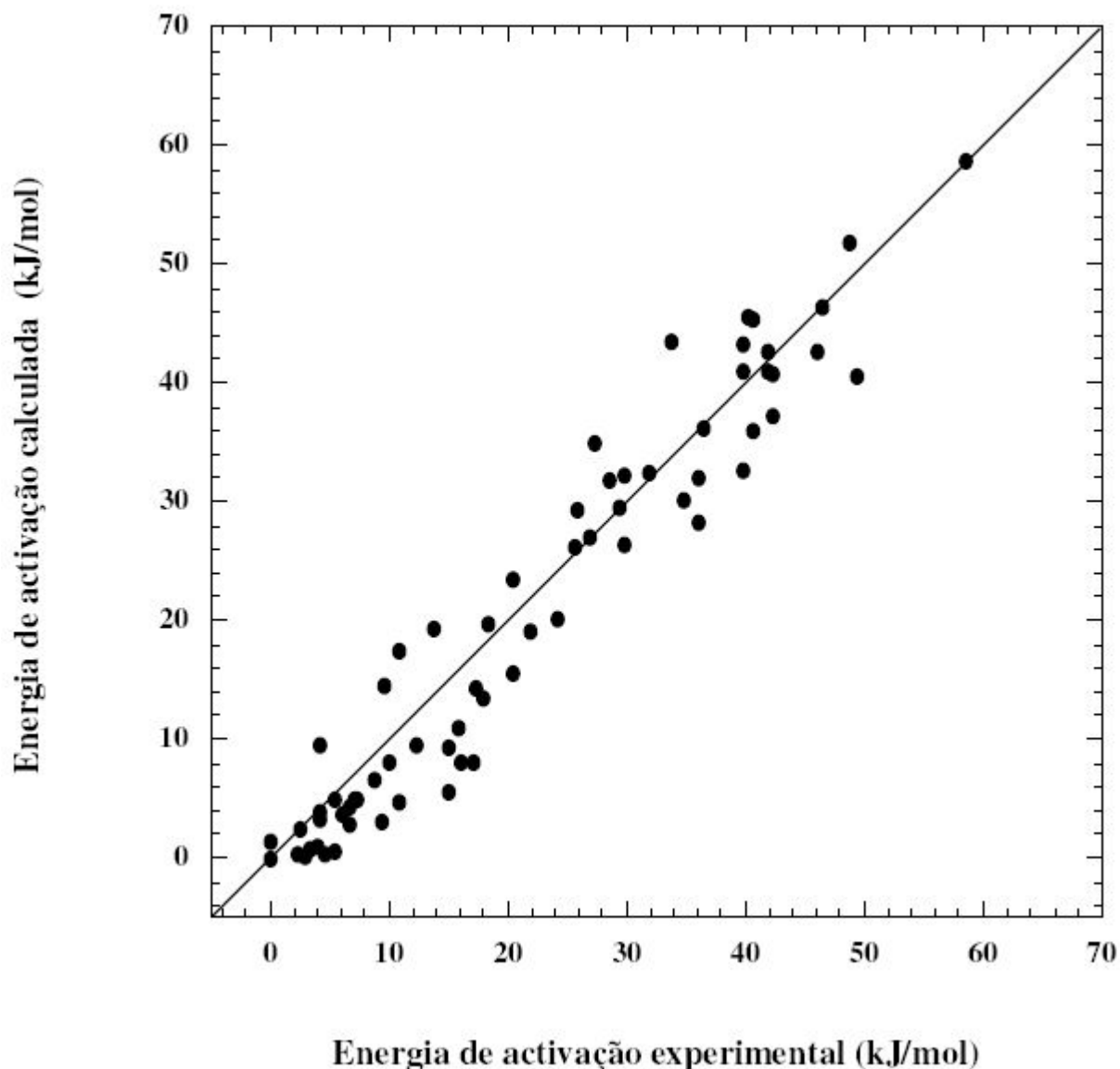


Figura 2. Comparação entre as energias de activação calculadas e os valores experimentais observados para transferências de átomos de hidrogénio em fase gasosa a temperaturas elevadas, onde o efeito de túnel é desprezável. Para além dos sistemas da Tabela 2, incluem-se abstrações de ligações HH, CH e SH, por radicais centrados em átomos de C, N e O, ou por átomos de H, F, Cl, Br e I.

Nesta formulação clássica importa realçar o acordo quantitativo entre as barreiras calculadas e as energias de activação experimentais e a possibilidade de racionalizar as diferenças de reactividade com base nos parâmetros do ISM. Seleccionando pares de reacções elementares podemos apreciar melhor o efeito de alguns parâmetros estruturais nas barreiras de energia, como se ilustra na Tabela 3 para um conjunto de reacções praticamente com energia de reacção nula. No conjunto das duas primeiras reacções da Tabela 3, as reacções só diferem apreciavelmente entre si no comprimento das ligações químicas. Sendo a ligação C–H cerca de 47% mais longa que a H–H,

a barreira de energia aumenta em cerca de 10 kJ/mol com o aumento do comprimento da ligação. Podemos assim inferir que reacções elementares que envolvem a molécula H₂ devem ser processos relativamente rápidos, dado que o comprimento da ligação H–H é o mais pequeno que se conhece.

O segundo par de reacções permite avaliar o efeito da electrofilicidade m nas barreiras de energia. Mantendo o conjunto de outros parâmetros estruturais praticamente constante, um aumento de m de 1 para 1,8 decresce a barreira de energia por cerca de 25 kJ/mol.

Tabela 3. Efeito de parâmetros estruturais e electrónicos na barreira de energia de reacções atómicas

Reacção	$l_{AB,eq}+l_{BC,eq} / \text{Å}$	m	$\Delta V^\ddagger / \text{kJ/mol}$
$\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}$	1,483	1	32,6
$\text{CH}_3+\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4+\text{CH}_3$	2,174	1	42,7
$\text{H}+\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2+\text{Cl}$	2,016	1,773	17,3

Constantes de velocidade clássicas

Ainda mais importante do que calcular as energias de activação é o cálculo das constantes de velocidade de um sistema a várias temperaturas. A forma mais simples de fazer este cálculo consiste em utilizar a expressão da TST para a constante de velocidade,

$$k_c = c_0^{1-mol} s \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_{BC}} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (18)$$

sendo $c_0=1 \text{ mol dm}^{-3}$ a concentração padrão e mol a molecularidade da reacção. A equação incorpora um *factor estatístico* multiplicativo, s ; por exemplo, $s=2$ para a $\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow$. Para a reacção $\text{H}_2+\text{CH}_3 \rightarrow$ o factor estatístico é $s=4$; a adição de um átomo H a um radical metilo assimétrico, onde todos os átomos H são considerados distintos, produz dois enantiómeros; havendo dois hidrogénios tomados como distintos em H₂, será $s=4$.

Note-se que nesta expressão ΔE_0 não é a barreira de energia ΔV^\ddagger calculada pelo ISM, pois esta foi escalada para reproduzir a energia de activação E_a . A relação entre as várias energias frequentemente utilizadas na descrição de barreiras de reacção é ilustrada na Figura 3 [21] [22]. A 0 K podemos distinguir entre uma barreira de energia de activação clássica, ΔV^\ddagger , dada pela diferença de energia potencial entre o mínimo dos reagentes e o estado de transição, e uma barreira vibracionalmente adiabática, ΔV^\ddagger_a , em que se dá conta das energias de ponto-zero dos reagentes e

estado de transição. A uma dada temperatura T , é necessário adicionar, para os reagentes e para o estado de transição, a energia devida às respectivas capacidade caloríficas, obtendo-se uma energia interna de activação, ΔU_T^\ddagger . Dado que a entalpia é definida como $U+PV$, este último termo tem ainda que ser adicionado aos reagentes e ao estado de transição para obter a entalpia de activação, ΔH^\ddagger .

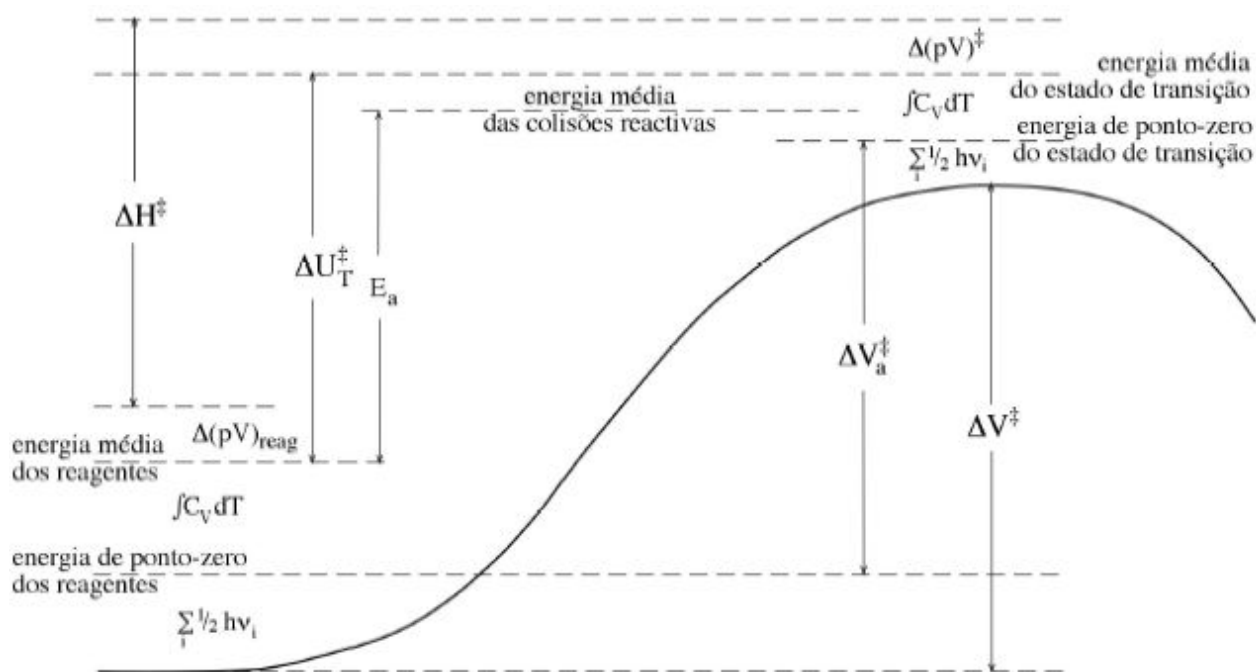


Figura 3. Comparação entre as várias maneiras de definir a barreira de energia de uma reacção química. Não se considerou o efeito de túnel, que pode fazer baixar apreciavelmente a energia de activação experimental. Para uma reacção do tipo $A+BC \rightarrow \ddagger$ em fase gasosa, verifica-se $E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT = \Delta U_T^\ddagger + 2RT$.

A barreira utilizada na TST inclui as correcções de energia do ponto-zero, pelo que se pode associar à barreira vibracionalmente adiabática. As capacidades caloríficas, que a distinguem da energia interna, podem ser obtidas a partir das funções de partição. Assim, de acordo com a Figura 3,

$$\Delta E_0 \approx E_a + T\Delta C_V \quad (19)$$

A diferença de capacidade calorífica entre o estado de transição e os reagentes depende da molecularidade da reacção e, na aproximação clássica, pode ser calculada pelo princípio de equipartição de energia. Para uma reacção bimolecular entre um átomo e uma molécula diatómica com o comportamento de gases ideais, o número de moles do estado de transição linear é 1 e o dos reagentes é 2, pelo que a sua diferença de capacidade calorífica é $\Delta C_V = (5,5 - 3,5 - 1,5)R = 0,5R$. Este cálculo da capacidade calorífica do estado de transição leva em conta que um grau de liberdade vibracional foi perdido para a coordenada de reacção. Mais uma vez, nesta análise não se considerou a possibilidade de ocorrer efeito de túnel. Os sistemas em que as correcções de efeito de túnel são importantes têm uma energia de activação menor do que esperado. Por exemplo, a

diferença de E_a a 300 K entre dois sistemas com o mesmo ΔV^\ddagger pode atingir 10 kJ mol⁻¹, apenas porque um desses sistemas é constituído por átomos leves.

Como na formulação do ISM apresentada o valor de a' foi calibrado para reproduzir energias de activação, temos que adicional $0,5RT$ ao valor de ΔV^\ddagger calculado pelo ISM, para calcular constantes de velocidade segundo a teoria do estado de transição. O cálculo do factor pré-exponencial pode ser significativamente simplificado se assumirmos que a razão entre as funções de partição vibracionais não é muito diferente da unidade e que o estado de transição é linear. Podemos simplificar a equação (18) e obter

$$k_e = s \frac{6,82 \times 10^{10}}{\sqrt{T}} \left(\frac{m_A + m_B + m_C}{m_A (m_B + m_C)} \right)^{3/2} \frac{I_{ABC}}{I_{BC}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (20)$$

onde a constante se obtém quando as massas dos átomos são expressas em unidades de massa atómica, e os momentos de inércia são dados por

$$I_{ABC} = m_A (l_{AB}^\ddagger)^2 + m_C (l_{BC}^\ddagger)^2 - \frac{(m_A l_{AB}^\ddagger - m_C l_{BC}^\ddagger)^2}{m_A + m_B + m_C} \quad (21)$$

e

$$I_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} (l_{BC}^\ddagger)^2 \quad (22)$$

O cálculo dos momentos de inércia exige o conhecimento do comprimento das ligações reactivas no estado de transição. Isso não é um problema para o ISM porque esses comprimentos podem ser calculados a partir da equação (4).

Na Figura 4 ilustram-se os cálculos de constantes de velocidade clássicas para as reacções H+H₂ e CH₃+H₂. Os cálculos estão em bom acordo com os dados experimentais, embora tendam a subestimar as constantes de velocidade para temperaturas baixas e a temperaturas elevadas. Estas discrepâncias advêm da utilização de um modelo clássico, que ignora as correcções de efeito de túnel (relevantes para as temperaturas mais baixas) e a população dos níveis vibracionais mais elevados (que é importante a temperaturas mais elevadas). Além disso, como a aproximação clássica não considera as energias do ponto-zero dos reagentes e estado de transição, não é possível usar um modelo clássico para dar conta dos efeitos cinéticos isotópicos.

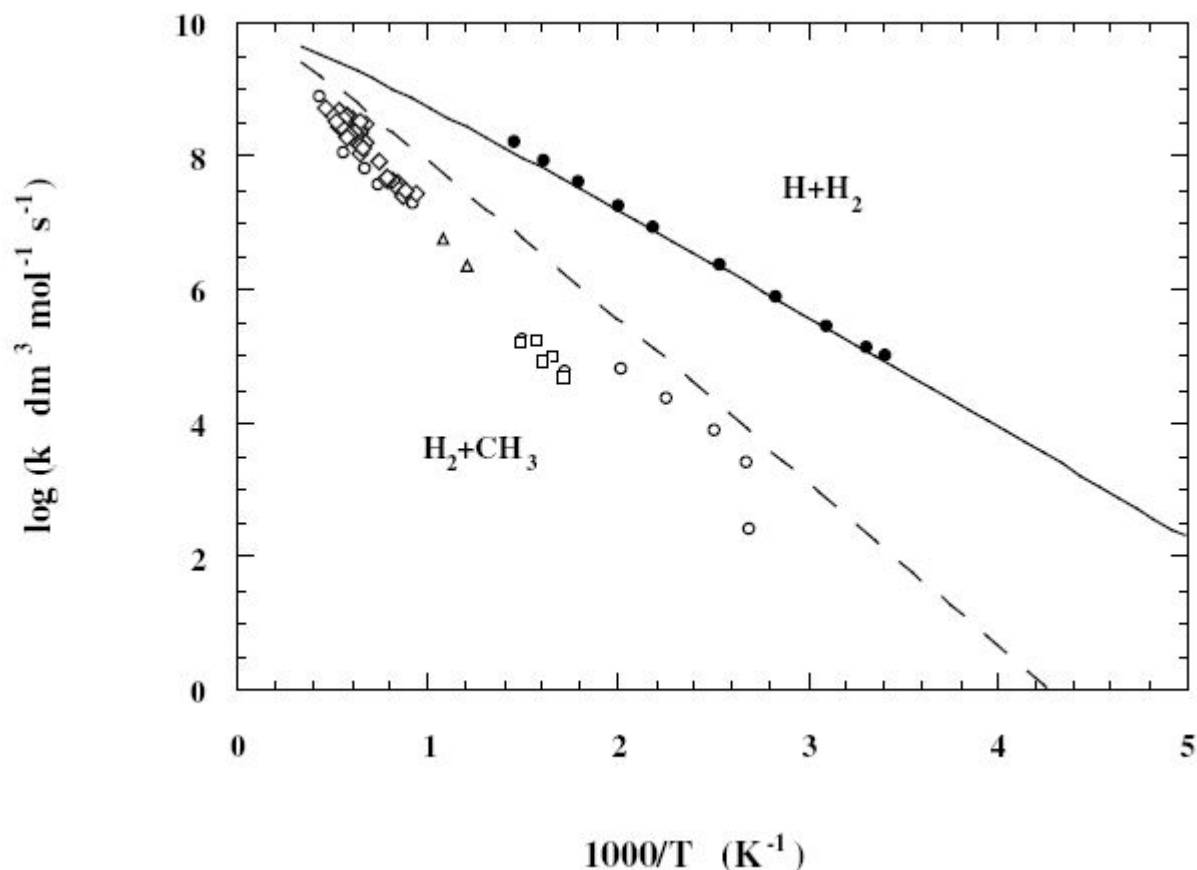


Figura 4. Comparação entre os cálculos de constantes de velocidade clássicas para as reacções $H+H_2$ e CH_3+H_2 , e as constantes de velocidade experimentais.

Conclusão

Em contraste com os modelos *ab initio* da mecânica quântica que seguem estratégias de desenvolvimento *top-down* (de cima para baixo), o modelo ISM foi desenvolvido segundo uma estratégia *bottom-up* (de baixo para cima). Em ciência, como sucede com uma tal estratégia, as teorias ficam muito mais próximo da experiência e dos seus fenómenos. ISM criou um novo esquema de pensamento que permite examinar a barreira das reacções sem energia (reacções iso-energéticas) em termos de factores estruturais: i) as curvas de energia potencial dos reagentes e dos produtos; ii) a electrofilicidade de átomos das ligações químicas reactivas; iii) a soma dos comprimentos das mesmas ligações reactivas. ISM é, em si mesmo, um tipo de modelo reducionista da química, porque pretende criar um quadro de compreensão da reactividade química em termos de um «modelo mecânico» para uma ligação química (ou equivalente) nos reagentes, uma outra nos produtos e duas no estado de transição. Para reacções exo- ou endo-energéticas surge um outro factor estrutural de grande importância, a *energia da reacção*, que o nosso modelo tem em boa conta.

Acresce que o modelo ISM é um modelo aberto à inspecção, podendo ser comparado com cálculos mais avançados da mecânica quântica, por exemplo para barreiras de energia (Figura 2), quer mesmo para a soma das distensões das ligações químicas no estado de transição quando o formalismo de ISM incorpora energias de ponto-zero e bem como as respectivas configurações. Atendendo à simplicidade e aproximações de ISM o acordo com tais cálculos é bastante bom e proporciona um bom entendimento estrutural para a reactividade química medida em termos de constantes de velocidade de reacção.

Referências

- Eyring, H., J. Chem. Phys., 1935. **2**: p. 107.
- A follow-up on a recent disquisition about referees.* New J. Chem., 1990. **14**: p. 257.
- Laidler, K.J. and M.C. King, J. Phys. Chem., 1983. **87**: p. 2657.
- Formosinho, S.J. and L.G. Arnaut, *Cinética Química*. 2003, Coimbra: Universidade de Coimbra. 640.
- Hinshelwood, C.N., Ann. Rep. Prog. Chem., 1930. **27**: p. 20.
- Evans, M.G. and M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 1938. **34**: p. 11.
- Johnston, H.S. and C. Parr, J. Am. Chem. Soc., 1963. **85**: p. 2544.
- Parr, R., L.v. Szentpály, and S. Liu, J. Am. Chem. Soc., 1999. **121**: p. 1922.
- Pauling, L., J. Am. Chem. Soc., 1947. **69**: p. 542.
- Polanyi, J.C., J. Chem. Phys., 1959. **31** (1338).
- Kerr, J.A., *Metathetical Reactions of Atoms and Radicals*, in *Selected Elementary Reactions*, C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Editors. 1975, Elsevier: Amsterdam. p. 99-109.
- Kraka, E., J. Gauss, and D. Cremer, J. Chem. Phys., 1993. **99**: p. 5306.
- Goumri, A., et al., Chem. Phys., 1993. **177**: p. 233.
- Nava, D.F., et al., J. Geophys. Res., 1993. **98**: p. 5531.
- Arthur, N.L. and I.A. Cooper, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997. **93**: p. 521.
- Yoshimura, M., et al., Chem. Phys. Lett., 1992. **189**: p. 199.
- Adusei, G.Y. and A. Fontijn, J. Phys. Chem., 1993. **97**: p. 1409.
- Seakins, P.W. and M.J. Pilling, J. Phys. Chem., 1991. **95**: p. 9878.
- Lorenz, K., H.G. Wagner, and R. Zellner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1979. **83**: p. 556.
- Arnaud, L.G., et al., J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**: p. 5236.
- Pacey, P.D., J. Chem. Educ., 1981. **58**: p. 612.
- Albuquerque, L.M.P.C. and R.M.C. Gonçalves, Bul. Soc. Port. Quim., 1987. **29**: p. 17.



Prof. Doutor Sebastião José Formosinho Sanches Simões

University of Coimbra
Chemistry Department

3049 Coimbra
PORTUGAL

e-mail: <sformosinho@qui.uc.pt>

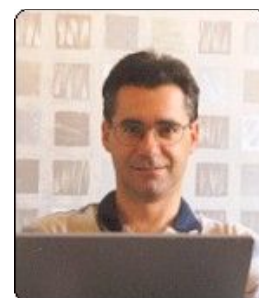
Home page: <<http://www.who.uc.pt/Pessoais/SebastiaoFormosinho/index.htm>>

Prof. Doutor Luís Guilherme da Silva Arnaut Moreira

Chemistry Department
University of Coimbra
3000 Coimbra
PORTUGAL

Email: lgarnaut@ci.uc.pt

Home page: <<http://www.who.uc.pt/Pessoais/LuisArnaud/>>



TINTAS INVISÍVEIS

Concetta S. Ferraro*, Josiane Garcia Mônego** e Ligia Coelho Rubbo**

Resumo

Esse material foi organizado por professores e alunos do curso de Licenciatura Plena em Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul para ser utilizado em sala de aula de escolas públicas e privadas. Faz parte de um conjunto de kits instrucionais que estão sendo desenvolvidos no Laboratório Especial de Química do Museu de Ciências e Tecnologia da PUCRS.

Abstract

This material was organized by the Chemistry professors and students of Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul to be used in public and private school classrooms. It is part of a set of instructional kits which are being developed at the Chemistry Special Laboratory of the Technology and Science Museum, PUCRS.

Introdução

A utilização de tintas iniciou no século 400/250 a.C., quando as primeiras pinturas rupestres usavam pigmentos terrosos naturais (ocres, óxidos, manganita, gesso) e negro de fumo ou de osso, tendo como aglutinantes gorduras animais. Com o passar do tempo, as técnicas foram se aprimorando, produzindo, no século 20 a.C., o primeiro pigmento sintético: o azul egípcio. As pinturas murais do Médio Império são feitas a têmpera, com tintas preparadas com goma de astragalo e aplicadas com pincéis de pêlos ou hastes de juncos. No século 5 a.C., na Grécia clássica, são realizadas pinturas murais e cenográficas. Pela primeira vez são pintados quadros móveis, em tábuas revestidas com giz e técnicas de têmpera a pincel. Surgem as molduras e o cavalete. Desenvolve-se a técnica da pintura com espátula em mármore. É inventada uma gradação de cores para uso dos artistas. No século 16 d.C., Michelangelo pinta a obra-prima da técnica do afresco: o teto da Capela Sistina. Em 1737 instala-se a primeira fábrica de tintas norte-americana. Na Europa multiplicam-se as indústrias de tintas para atender à demanda da Revolução Industrial.

O século 19 d.C. é o século da química orgânica, que coloca à disposição do mercado de tintas dezenas de novos pigmentos. Ciência, pesquisa e indústria começam a caminhar juntas na conquista de cor. Depois da carboquímica é a vez da petroquímica revolucionar o universo das cores e das tintas. As tintas à base de caseína dominam o mercado nas décadas iniciais. Novos solventes e diluentes são lançados. Inovam-se em decorrência, os métodos de aplicação industrial. A partir de 1930 sucedem-se as gerações das resinas sintéticas. A pintura imobiliária a látex é lançada na década de 50. Em 1960 começa a ser empregada industrialmente a pintura eletrostática. A tinta se torna uma das mais importantes atividades industriais do mundo.

Algumas tintas podem ser obtidas facilmente com materiais caseiros e são invisíveis. Porém, quando secas em uma folha de papel, podem ser reveladas com o auxílio do calor ou com substâncias químicas adquirindo um aspecto escurecido ou colorido. Prisioneiros de guerras usavam este método para enviar mensagens. Muitas vezes utilizavam suco de limão como tinta para, posteriormente, ser revelada com luz de uma vela ou lamparina.

Portanto, tinta invisível é qualquer substância que ao secar desaparece e torna a aparecer reagindo com outra substância, pois o produto desta reação é colorido.

Formulação I

Espremer um limão para obter um pouco de suco. Molhar a ponta de um cotonete e com ela escrever uma mensagem no papel. Esperar secar. Tomando cuidado para não queimar o papel, passar sobre a chama da lamparina. A mensagem será revelada. O suco de limão pode ser substituído pelo suco de cebola.

Interpretação:

A mensagem será revelada devido a uma reação de carbonização da matéria orgânica contida no suco de limão ou na cebola.

Formulação II

Espremer um limão com a finalidade de obter um pouco de suco. Molhar a ponta de um cotonete no suco e escrever uma mensagem no papel filtro. Esperar secar. Após pegar outro cotonete, limpo e seco, e gotejar sobre a ponta do mesmo, alaranjado de metila. Passar sobre o papel e a mensagem será revelada.

Interpretação:

A revelação utilizando o indicador alaranjado de metila será observada através de cores características da faixa de pH, conforme a figura 1:



Figura 1: Faixa de pH do alaranjado de metila

Formulação III

Molhar a ponta de um cotonete no indicador fenolftaleína e escrever uma mensagem no papel. Esperar secar. Molhar outro cotonete, com algumas gotas de amoníaco e passar no papel. A mensagem surgirá. Esperar um pouco para ver se ela torna a desaparecer.

A fenolftaleína pode ser substituída por uma solução de lacto-purga. Essa solução é preparada triturando alguns comprimidos de lacto-purga em um gral com o pistilo e diluída em 35mL de álcool etílico. Após, filtra-se e acondiciona-se em frasco do tipo conta gotas.

Interpretação:

A fenolftaleína é um indicador que apresenta variação de cor conforme a faixa de pH, apresentado na figura 2:

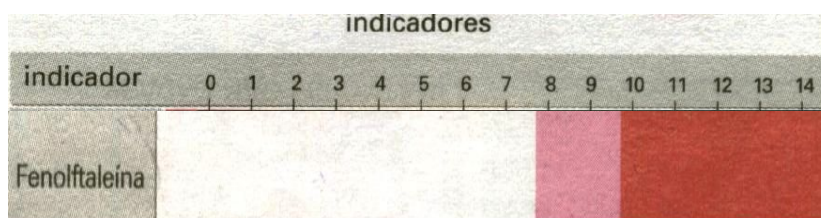


Figura 2: Faixa de pH da fenolftaleína

Nessa experiência, a base hidróxido de amônio (NH_4OH) que apresenta $\text{pH} > 7$, em presença da fenolftaleína, é caracterizada pela coloração rosa. O desaparecimento se deve a volatilização do amoníaco.

Formulação IV

Com a ponta de um cotonete molhada na água sanitária, escrever uma mensagem no papel. Esperar secar. Molhar outro cotonete na solução de iodeto de potássio (KI) e passar sobre o papel. A mensagem aparecerá.

A solução de iodeto de potássio foi preparada dissolvendo alguns cristais de KI com um pouco de água.

Interpretação:

A mensagem será revelada através de uma *reação de deslocamento*, conforme a equação:



Explica-se a revelação pelo deslocamento do iodo pelo cloro contido na água sanitária, o qual apresentará coloração violeta. Esta coloração se deve a mudança do número de oxidação (Nox) do iodo, passando de -1 para zero.

Formulação V

Com a ponta do cotonete molhada na suspensão de amido, escrever em um pedaço de jornal uma mensagem. Esperar secar. Gotejar Lugol no cotonete e passar sobre o jornal em que foi escrita a mensagem invisível.

A suspensão de amido pode ser preparada colocando em um béquer uma medida de amido e pingando sobre o mesmo algumas gotas de água. Misturar com o bastão de vidro até formar uma pasta. Acrescentar água até quase encher o béquer misturando sempre. Colocar a suspensão preparada em banho-maria. Após 10 minutos da fervura da água do banho-maria, desligar o fogo. Esperar esfriar para acondicionar em um frasco.

Interpretação:

O Lugol é uma solução de iodo com iodeto de potássio muito utilizado na identificação do amido. A mensagem será revelada devido à presença de uma fração do amido, chamada amilose, que é solúvel em água e reage com iodo produzindo uma coloração escura.

A mensagem deve ser escrita em jornal, pois outros tipos de papéis podem conter amido, mascarando, assim, a mensagem.

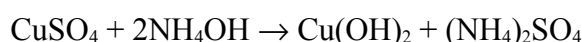
Formulação VI

A mensagem será escrita com uma solução de sulfato de cobre pentaidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de cor azul bem diluída. Caso seja necessário preparar a mesma, colocar em um béquer 1,00g de sulfato de cobre pentaidratado e juntar 50,00 mL de água para dissolver o sal.

Com a ponta de um cotonete molhada nessa solução, escrever qualquer mensagem em um pedaço de papel filtro. Esperar secar. Com o auxílio de outro cotonete, molhar algumas gotas de amoníaco no algodão e passar no papel. A mensagem se tornará visível. Esperar um pouco para ver se ela se torna a desaparecer.

Interpretação:

A mensagem será revelada devido a uma *reação de dupla troca* que ocorre entre o sulfato de cobre e o amoníaco, conforme a equação:



A revelação é consequência da formação do hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) que apresenta coloração azul intensa. O desaparecimento da mensagem se deve a volatilização do amoníaco.

Formulação VII

Em um béquer misturar uma medida de leite com uma medida de água. Molhar a ponta de um cotonete nesta mistura e escrever sobre o papel uma mensagem. Espere secar.

Gotejar o alaranjado de metila na ponta de um cotonete e passar no papel. A mensagem será revelada.

Interpretação:

Esta mistura apresenta pH neutro ($6,5 < \text{pH} < 7,5$). Portanto, em presença do indicador alaranjado de metila apresenta coloração semelhante a ilustração da faixa da figura 3.



Figura 3: Faixa de pH alaranjado de metila

Formulação VIII

Molhar a ponta de um cotonete no vinagre e escrever uma mensagem no papel filtro. Esperar secar. Gotejar alaranjado de metila no outro lado do cotonete e passar sobre a mensagem escrita no papel filtro. A mensagem será revelada.

Interpretação:

O vinagre é considerado um ácido com $\text{pH} \cong 2,0$. Portanto, em presença do indicador alaranjado de metila apresenta coloração vermelha, conforme a faixa indicada na figura 4:



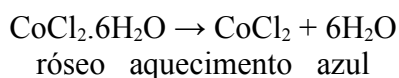
Figura 4: Faixa de pH alaranjado de metila

Formulação IX

Escrever sobre um papel vermelho (ou amarelo ou róseo) com um palito molhado em uma solução de cloreto de cobalto (CoCl_2). Deixar secar. Aquecer o papel na lamparina e observar o que acontece com a mensagem antes escrita.

Interpretação:

As letras, que antes apresentavam coloração rósea, aparecerão em cor azul. Este ocorrido se deve a seguinte reação:



Bibliografia Consultada

OHLWEILER, Otto Alcides. **Química Analítica Quantitativa**. Livros Técnicos e Científicos. 2 ed. Rio de Janeiro, 1978.

Mini – Laboratório de Química – FUMBEC

PRADO, Emílio e VALIM, Paulo. **Manual de Química Experimental**. Laboratório Químico LEBON. Porto Alegre.

* Professora orientadora (Faculdade de Química – PUCRS)

** Acadêmicas (Faculdade de Química – PUCRS)

Resumo

A cor tem papel notadamente dominante em nossa vida, mas que passa despercebida na maior parte do tempo. A maior parte da raça humana tem a habilidade de perceber as cores, e desde a criação da civilização o homem tenta reproduzir as cores da natureza, tanto por questões estéticas como puramente funcionais. Corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam de alguma maneira a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Idealmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem e também devem apresentar fixação uniforme com as fibras em todo o substrato. Em outras palavras, corantes são determinados compostos orgânicos que, além de possuírem a capacidade de uma absorção seletiva da luz, adquirindo coloração intensa, conseguem se fixar em fibras, não podendo ser removidos pela água. Muitas substâncias naturais ou sintéticas utilizadas como corantes de fibras têxteis pertencem à classe dos compostos heterocíclicos.

Abstract

Color plays an essential role in our lives, but goes unnoticed most of the time. Most people have the ability to notice colors and ever since the creation of civilization man has been trying to reproduce the colors of nature for functional purposes as well as merely for looks.

Dyes are materials normally applied to solution and adhere themselves to a substrate that can be fabric, paper, hair, leather and other materials. Ideally, dyes should be stable to light and to cleaning processes and should also present uniform adherence to fiber throughout the substrate. In other words dyes are determined organic compounds that aside from having the capacity of selective absorption of light, acquiring intense coloration they are also capable of adhering to fibers and impossible to be removed by water. Many natural or synthetic substances used as fiber textile dyes belong to the class of the heterocyclic compounds.

A Química dos Corantes

A fabricação e a utilização de substâncias corantes teve origem na pré-história, quando o ser humano começou a decorar suas cavernas com desenhos que retratavam suas atividades utilizando uma suspensão em água de misturas de terras coloridas. A procura de materiais mais adequados levou as pessoas a experimentarem os extratos aquosos de diversas plantas que foram usados em tingimentos e pinturas pelas civilizações mais remotas. Na Índia, o uso de um corante vermelho, a *alizarina*, extraído da *Rubia tinctoria*, uma planta da família das Rubiáceas, foi identificado em trajes de algodão que datam de 3000 a.C. Em 2640 a.C a Índia já dominava as técnicas de

tinturaria e estamparia. Nessa época, o índigo (nome que em latim significa “vindo da Índia”) - um corante azul extraído da anileira, planta da família das leguminosas – começou a ser usado em Tebas, no Egito, inclusive na preparação de múmias de faraós. Também foram os alquimistas egípcios que em 2000 a.C começaram a usar sais metálicos como mordentes, ou seja, para fixar os corantes nos tecidos.

No período anterior à metade do século XIX, os corantes eram quase sempre isolados de fontes naturais, de origem principalmente animal ou vegetal. Naturalmente, as propriedades de muitas destas substâncias

estavam longe do ideal e este fato, juntamente com a indisponibilidade comercial das fontes de suprimento, encorajaram a busca por corantes sintéticos com propriedades superiores. O rentável comércio das matérias-primas naturais, que perdurou até o século XIX, não impediu o desenvolvimento dos corantes sintéticos baseados principalmente na petroquímica. Em 1856, o jovem químico inglês William Henry Perkin (1838-1907), que era assistente do famoso químico alemão August Wilhelm von Hofmann (1818-1892), assistiu a uma palestra de Hofmann na qual ele comentava como seria importante obter o quinino artificialmente, uma vez que essa droga – a única capaz de combater a malária – tinha de ser extraída da casca da quina, que crescia nas Índias Orientais. Perkin ficou impressionado com o assunto e resolveu tentar a síntese do quinino a partir de um derivado do alcatrão de hulha. Após uma série de experiências com a anilina, a toluidina e o dicromato de potássio, ele acabou obtendo uma substância sólida de cor preta, cujas propriedades em nada lembravam às do quinino. Porém, antes de jogá-la fora, ele notou que tanto a água como o álcool utilizados para lavar o frasco que havia entrado em contato com a substância durante a síntese tornaram-se roxos. Fascinado com o resultado, Perkin testou as soluções de cor púrpura e percebeu que elas tinham a propriedade de tingir tecidos. Estava descoberto o primeiro corante sintético que foi chamado de *malveína*, *malva* ou *anilina púrpura*.

O sucesso da malveína marcou o nascimento da indústria de corantes sintéticos. Em 1857, Perkin obteve a patente do corante e montou uma indústria com seu pai, iniciando a produção maciça da malveína. Na década

seguinte, apesar da inexistência de uma base teórica, outros corantes foram obtidos por processos empíricos. Em 1868, C. Graebe e K. Liebermann conseguiram sintetizar pela primeira vez um corante natural, a **alizarina** (dihidroxiantraquinona). Esta já era conhecida e extraída da raiz da garança, diferentemente da malveína, uma substância artificial sem similar na natureza -. O método utilizado por Graebe e Liebermann, porém, era economicamente inviável em escala industrial. Perkin então desenvolveu, a partir do antraceno do alcatrão de hulha, um método adequado para a produção industrial de alizarina e em 1871 sua fábrica produziu 220 toneladas dessa substância. A partir de 1865, depois que Kekulé desvendou a estrutura do benzeno, houve um rápido desenvolvimento na indústria de corantes. A Grã-Bretanha deteve por algum tempo a iniciativa mundial no campo de corantes, situação que se modificou quando a Alemanha, por volta de 1915, alcançou 87% da produção mundial. No Brasil, a indústria de corantes começou a se estabelecer durante a Segunda Guerra Mundial, mas só depois de 1953 teve um desenvolvimento significativo, sobretudo nos anos de 1960 e 1961. Quanto às relações entre as cores e a estrutura química correspondente das substâncias, Graebe e Liebermann verificaram, em 1868, que os corantes até então conhecidos se descoloriam quando submetidos a uma redução química. Concluíram então que a insaturação das moléculas deveria ser uma das causas determinantes da coloração. Em 1876 surgiu uma teoria que relacionava determinados radicais químicos com a cor da substância. Segundo essa teoria, os radicais eram divididos em dois grupos:

* ***Grupos cromófilos ou cromóforos*** – são os grupos funcionais responsáveis pelas propriedades de um corante. Os principais são:

nitro, nitroso, azo, azóxi, núcleo quinônico, duplas alternadas

* ***Grupos auxocromos*** – são os grupos funcionais que têm capacidade de intensificar a cor de um corante ou de transformar um composto colorido simples (incapaz de fixar-se em fibras) em um corante. Os principais são:

hidróxi, óxi, carboxila, sulfônico, amina terciária, amina secundária, amina primária.

De acordo com essa teoria, um ou mais grupos cromóforos compõem um grupo cromógeno e este associado a um ou mais grupos auxocromos, define um corante. Mais tarde, em 1935,

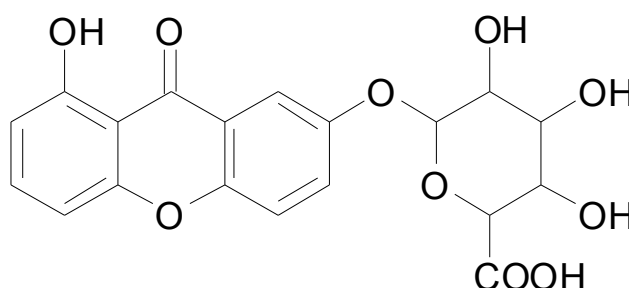
descobriu-se que a simples troca de posição de um elétron na estrutura de certas substâncias moleculares é suficiente para gerar sua coloração. Foi o início da explicação da cor pela ressonância, concepção que permitiu um grande avanço teórico. Segundo essa teoria, a cor é devida às transições eletrônicas entre os vários orbitais moleculares, sendo determinado pela diferença de energia entre eles.

Alguns corantes naturais e suas características

* Amarelo da Índia

Composição química

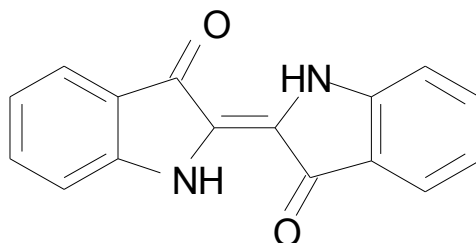
Sal do ácido exântico



Origem: Urina de gado bovino alimentado com folhas de mangas

* Índigo

Composição química



Origem: NATURAL – *Indigofera tinctoria* e outras plantas

ARTIFICIAL – Sintetizado em 1880. Disponível comercialmente em 1897. Em 1913 já substituiu em grande parte o índigo natural.

Outros nomes: Anil

Período de utilização: Utilizado desde a Antiguidade clássica, teve pouco uso em pintura depois do século XVII.

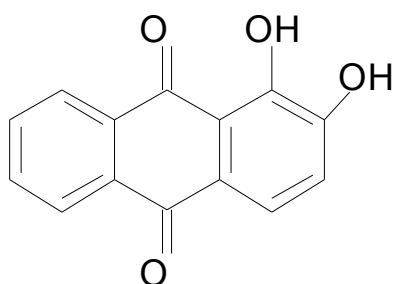
Propriedades: Corante insolúvel em água. Frequentemente encontra-se adulterado com outros materiais, que aumentam a quantidade de cinzas. Segundo Cennini, a mistura de índigo e branco de S.Giovanni era utilizada na pintura a fresco como imitação do azul ultramarino. Em geral, é estável à luz e ao ar, no entanto, por ação de luz intensa, pode perder cor. É muito utilizado em tinturaria.

Preparação: O índigo natural é preparado a partir de plantas recolhidas com flores que são colocadas a fermentar em tinas com água.

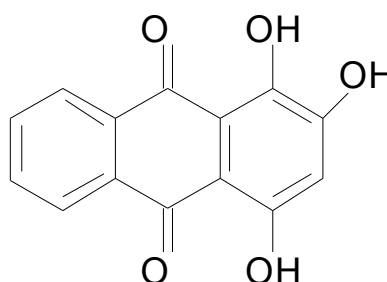
* Garança

Composição química:

Alizarina



Purpurina



Origem: NATURAL – Raiz de planta (*Rubia tinctorum*)

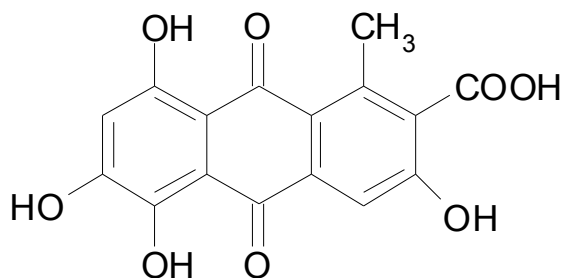
ARTIFICIAL – A garança foi sintetizada em 1870, porém a forma artificial não contém purpurina.

Propriedades: Estável à luz.

* Quermes

Composição química:

Ácido quermésico



Origem: Insetos (*Coccus ilicis*) que vivem em carvalhos no sul da Europa.

Outros nomes: Carmin e Laca carminada

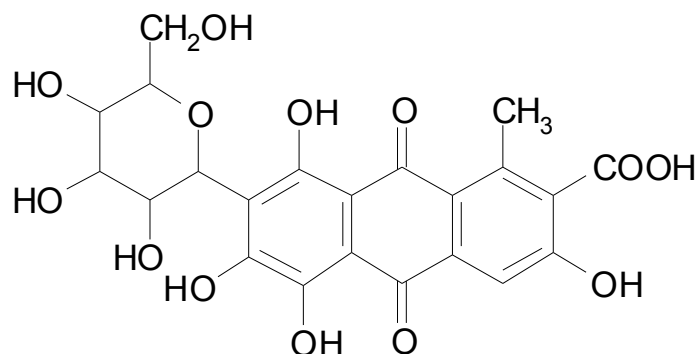
Propriedades: Sensível à luz

Observações: Corante muito precioso. Era utilizado para o pagamento de tributos aos romanos. Referido em alguns livros do Antigo Testamento.

* Cochinilha

Composição química:

Ácido carmínico



Origem: Insetos (*Coccus cacti*) que vivem em cactos da América do Sul.

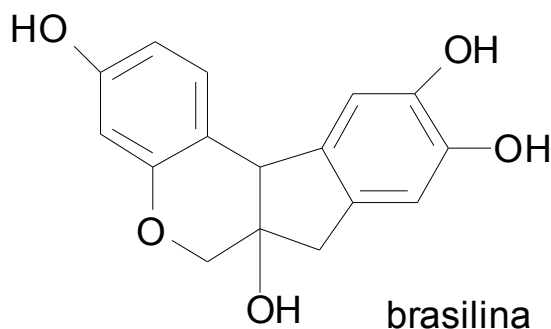
Outros nomes: Cochonilha ou coconilha

Período de utilização: Utilizado desde o século XVI na Europa

Propriedades: Sensível à luz; torna-se castanho, sobretudo em aquarela; em óleo, é normalmente estável.

* Brasilina

Composição química:

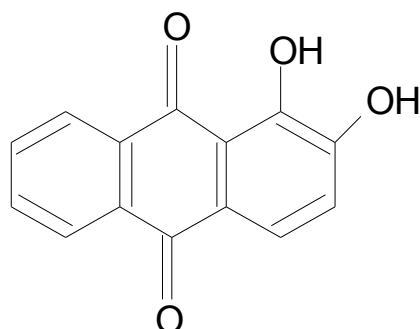


brasilina

Origem: Cerne do pau-brasil

* Alizarina

Composição química:



Origem: NATURAL – Raiz da garança

ARTIFICIAL – Em 1868, C.Graebe e K.Liebermann conseguiram sintetizar pela primeira

vez um corante natural, a alizarina (di-hidroxiantraquinona).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desde a antiguidade as cores exerciam e ainda hoje exercem papel fundamental na sociedade. É graças às cores, por exemplo, que decidimos se compramos ou não determinada fruta, pois a mudança de coloração nos indica se a fruta está boa ou estragada. Ainda, quanta dificuldade encontramos para escolher a cor em que pretendemos pintar o nosso local de trabalho ou então a nossa casa levando-se em consideração o grande número de combinações e opções. Mais, quando pretendemos adquirir um carro, só o compraremos se ele for da cor que gostaríamos. As diferentes cores proporcionam rivalidades no esporte, poder de atuação em substratos específicos, ou seja, em dias de sol intenso e muito calor, é preferível o uso de roupas claras, que absorvem menos calor, etc.

Esses são alguns exemplos dentre outros milhares que demonstram o quanto a cor tem importância nas nossas vidas e fruto dela, pode-se dizer, diversos outros fatores sócio-econômicos estão a ela atrelados. Face a isso, a indústria das cores, hoje uma das mais desenvolvidas tecnologicamente, não pára com as pesquisas, pois, seguramente, uma nova cor formulada hoje pode se transformar em um grande lucro amanhã!

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

GARFIELD, Simon. **How one man invented a color that changed the world.** 1st American ed. New York, W.W.Norton e Company, 2000, 224p.

ALLINGER, Norman L. **Química Orgânica.** Rio de Janeiro, LTC, 2ª.ed, 1976. 961p.

REIS, Martha. **Química Orgânica: ciências, tecnologia e sociedade.** São Paulo, FTD, 2001. 624p.

FERREIRA, Eber Lopes. **Corantes Naturais da Flora Brasileira – Guia Prático de Tingimento com Plantas,** Curitiba, Optagraf, 1998.

SOLOMONS, T.W.Graham; FRYHLE, Craig B. **Organic Chemistry.** New York, Von Hoffmann Press, 7thedition, 2000. 1258p.

BRUICE, Paula Yurkanis. **Organic Chemistry.** New Jersey, Prentice Hall, 3rdedition, 2001. 1247p.

*** Licenciado em Química e Químico Industrial pela PUCRS
(goldani@tchequimica.com)**

ESTUDO ESPECTROQUÍMICO DO ÍON PERMANGANATO MnO_4^- EM SOLUÇÃO AQUOSA E METANÓLICA

Francisco José Santos Lima¹, Débora de Carvalho Lira¹, Ademir Oliveira da Silva¹,
Afranio Gabriel da Silva¹ e Cláudio César de Medeiros Braga²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte - C.C.E.T.

Departamento de Química, CP 1662 CEP 59072-970

²Centro Federal de Educação Tecnológica/RN

Abstract

Recently some compounds have been used as electronic devices of high technology. As an example, $K_2Cr_2O_7$ has been used in the formation of holographic images and $KMnO_4$ in the production of long-life recharged batteries. In this work we studied the spectrochemical properties of the MnO_4^- ion in solution, we characterized the nature of its transitions, correlated it with the diagram of molecular orbitals for the species in a tetrahedral symmetry, evaluated the oscillator strength and the electronic polarizabilities, through the registration of its electronic spectra in aqueous and methanolic solution.

Keywords: *potassium permanganate, spectrochemical properties, electronic polarizabilities.*

Resumo

Recentemente alguns compostos têm sido empregados como dispositivos eletrônicos de alta tecnologia. A exemplo o $K_2Cr_2O_7$ tem sido usado na formação de imagens holográficas e o $KMnO_4$ na produção de baterias recarregáveis de longa duração. Neste trabalho estudamos as propriedades espectroquímicas do íon MnO_4^- em solução, caracterizamos a natureza de suas transições, correlacionamos com o diagrama de orbitais moleculares para a espécie em uma simetria tetraédrica, avaliamos a força do oscilador e as polarizabilidades eletrônicas, através do registro de seus espectros eletrônicos em solução aquosa e metanólica.

Palavras-chaves: *permanganato de potássio, propriedades espectroquímicas, polarizabilidades eletrônicas.*

Introdução

Alguns compostos simples como o dicromato de potássio têm sido alencados como novos materiais devido à descoberta de recentes aplicações na formação de imagens holográficas de alta resolução através do uso de fontes lasers [BELARMINO 1998]. O íon permanganato por sua vez tem encontrado recentemente aplicação na produção de baterias recarregáveis de alta eficiência no campo de novos materiais, provavelmente devido a facilidade de transferência de elétrons apresentada por esta espécie [JEONG 2000]. Muitos sistemas químicos, que apresentam transições de transferência de carga, têm sido empregados em setores da indústria química e eletro-eletrônica, por apresentarem probabilidades de transição que possibilitam taxa de transferência de elétrons capazes de promover modificações químicas de natureza redox ou processos fotoquímicos secundários por fotoemissão de radiação causada por desativação de seus estados excitados ou na transformação química de outras substâncias, por promoverem a estas, estados eletronicamente ativados só alcançados favoravelmente por este mecanismo.

Alguns aspectos da química do manganês

O estado de oxidação do manganês mais estável é +2, encontrado em muitos compostos no estado sólido, em solução e em complexos. No estado fundamental possui configuração [Ar] 3d⁵4s² e no íon permanganato alcança o estado de oxidação máximo, Mn⁷⁺, assemelhando-se a configuração do gás nobre argônio [LEE 2000; HESLOP 1976, SHRIVER 1994, LIRA 2004]. A estabilidade do íon permanganato em solução numa extensiva faixa de pH o torna um dos agentes oxidantes muito úteis [HESLOP 1976]. Soluções de MnO₄⁻ são instáveis em meio ácido, decompondo-se lentamente com o tempo, sendo catalisadas pela luz solar, e por isso ser necessário conservá-las em frascos escuros. Apresenta uma coloração púrpura intensa procedente de transições de transferência de carga ligante-metal (LMTC) de alta absorvidade [LEE 2000; HESLOP 1976, SHRIVER 1994, LIRA 2004]. O caráter iônico da ligação Mn-O situa-se entre 59,1 e 59,4 % nas escalas de Pauling e Allred-Rochow respectivamente, o que mostra uma transferência parcial de elétrons do metal para o maior domínio das orbitais do oxigênio. A espécie apresenta ligações polares e estrutura tetraédrica, configurando uma tendência apolar, porém polarizada no sentido de um dos átomos de oxigênio que possui maior densidade de carga.

Parte Experimental

O espectro eletrônico do composto KMnO₄ em solução aquosa e metanólica foram obtidos através de um espectrofotômetro HITACHI UV-Visível duplo-feixe, com precisão de comprimento de onda ± 0,1 nm e de absorvância ± 0,002 usando célula de quartzo com 1 cm de caminho óptico à temperatura de 25 °C. As Figuras 01 e 02 ilustram o espectro nas duas soluções [LIRA 2004].

O baricentro da transição e a força do oscilador foram obtidos pelo método da integração de Simpson sendo usado o programa SIMP2-FOS [LIMA 1996] para este propósito. As polarizabilidades eletrônicas estática e dinâmicas foram calculadas utilizando-se o programa POLAZ-F2 [LIMA 2004]. As Tabelas 01 e 02 e a Figura 03 mostram os resultados obtidos.

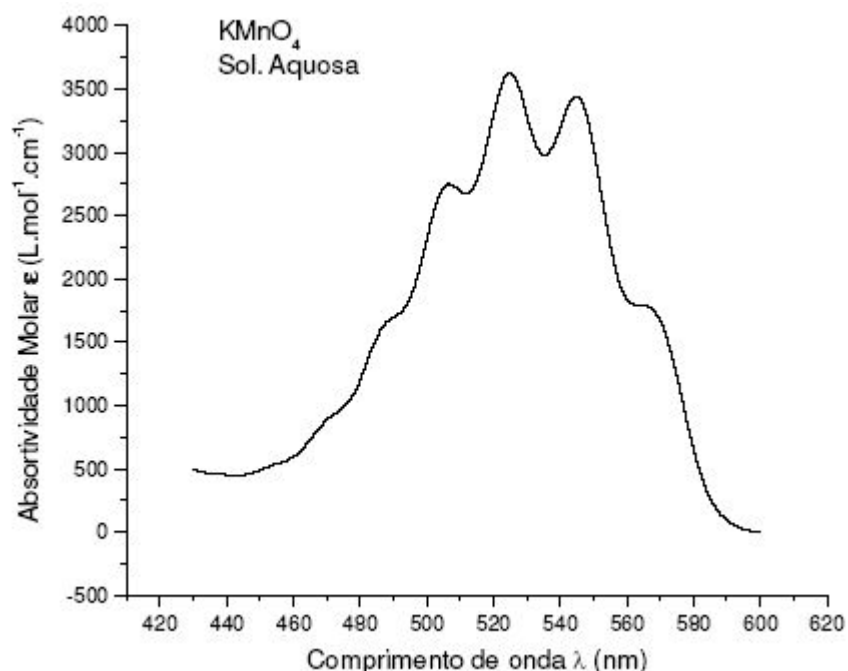


Figura 01 – Espectro eletrônico de absorção para o KMnO₄ em solução aquosa 2x10⁻⁴ mol L⁻¹.

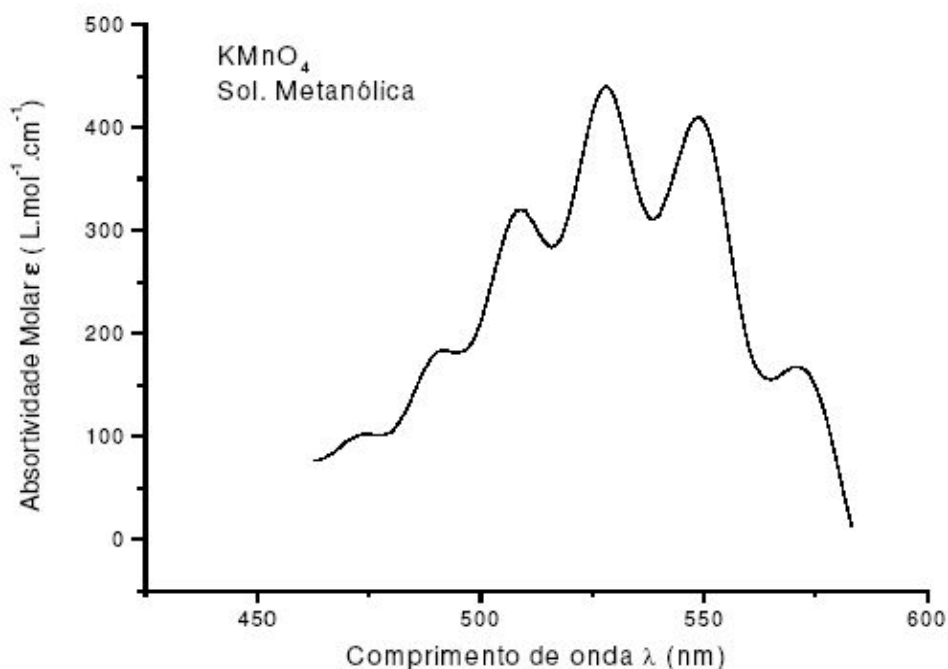


Figura 02 - Espectro eletrônico de absorção para o KMnO4 em solução metanólica $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 01 – Comprimento de onda e frequência (cm^{-1}) associadas às transições com $\epsilon_{\text{máx}}$ observadas experimentalmente.

Sol. aquosa						
(nm)	567,0	545,1	524,8	506,2	488,4*	471,6*
(cm^{-1})	17637	18345	19055	19755	20475*	21204*
Sol. metanólica						
(nm)	570,5	548,9	528,0	508,7	491,2	474,2*
(cm^{-1})	17528	18218	18939	19658	20358	21088*

* - ombro

Tabela 02 - Frequência da transição, força do oscilador e polarizabilidades eletrônicas do KMnO₄ em solução aquosa $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e metanólica $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Solvente	ν $\times 10^{14} \text{ s}^{-1}$	P_{ok} $\times 10^{-2} \text{ adim}$	α_{est} $\times 10^{-25}$	$\alpha_{\text{máx}}$ $\times 10^{-17}$	α_{min} $\times 10^{-17}$	α' $\times 10^{-17}$
Água	5,770	4,112	7,933	1,742	-1,742	3,484
Metanol	5,702	0,3895	0,7695	0,1710	-0,1710	0,3420
$\alpha - \text{stc}^2 \text{ g}^2 \text{ s}^{-1} \text{ ou } \text{cm}^3$ (cm^{-1})	17528	18218	18939	19658	20358	21088*

* - ombro

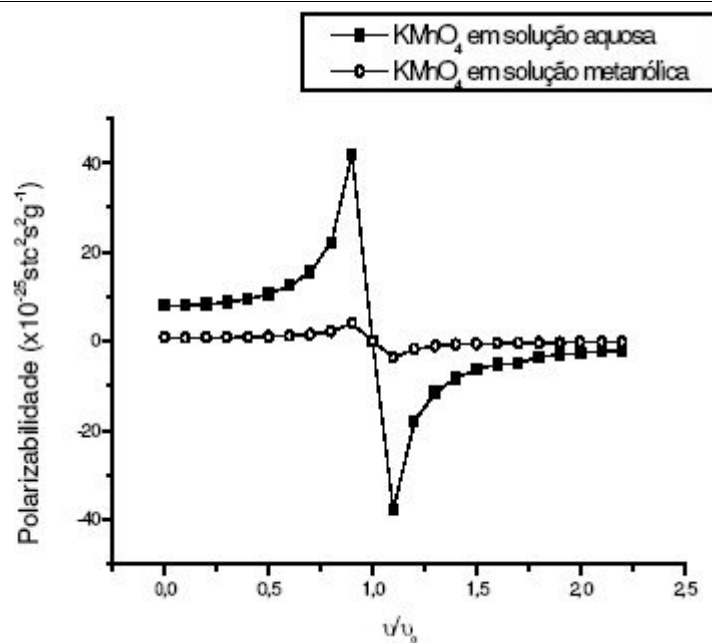


Figura 03 - Polarizabilidades eletrônicas para o KMnO₄ em solução aquosa e metanólica

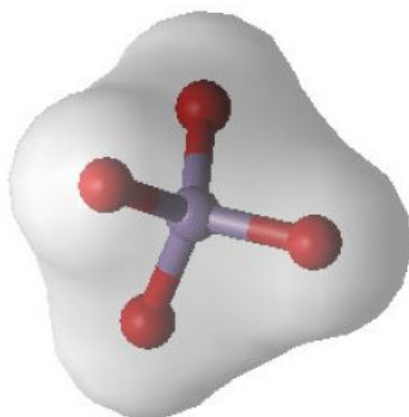


Figura 04 – Modelagem para a espécie tetraédrica MnO_4^{2-} .

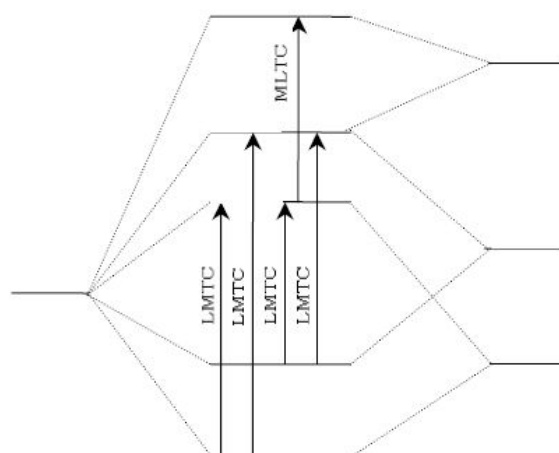


Figura 05 – Diagrama qualitativo de orbitais moleculares para o íon permanganato, mostrando quatro das principais transições.

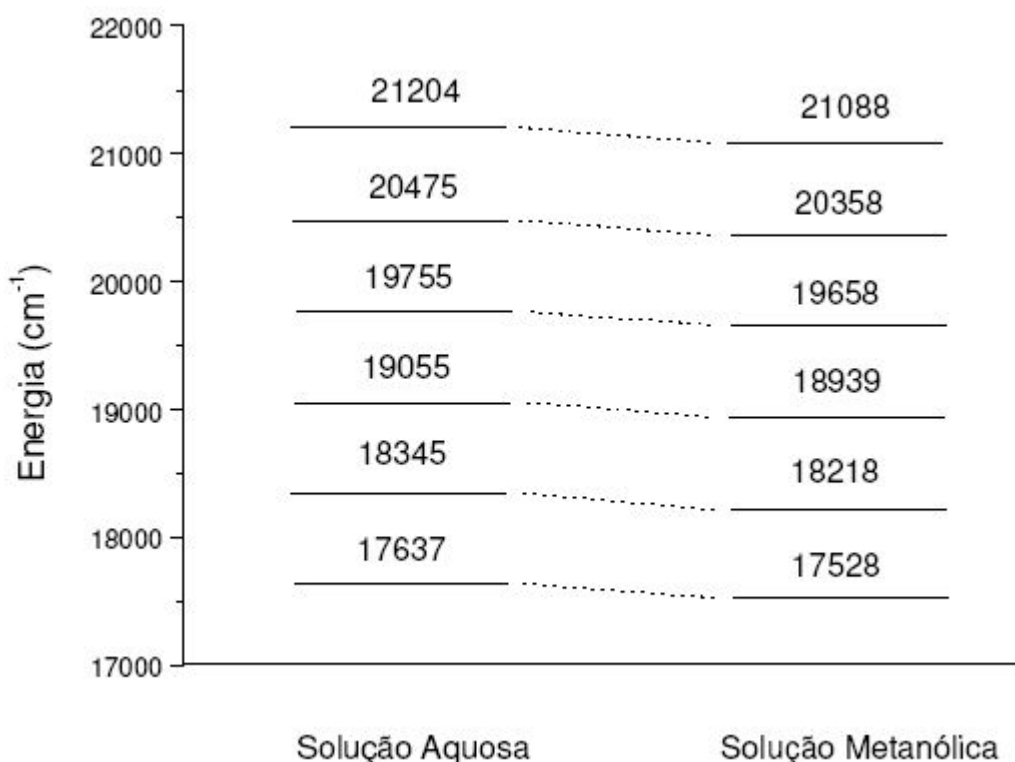
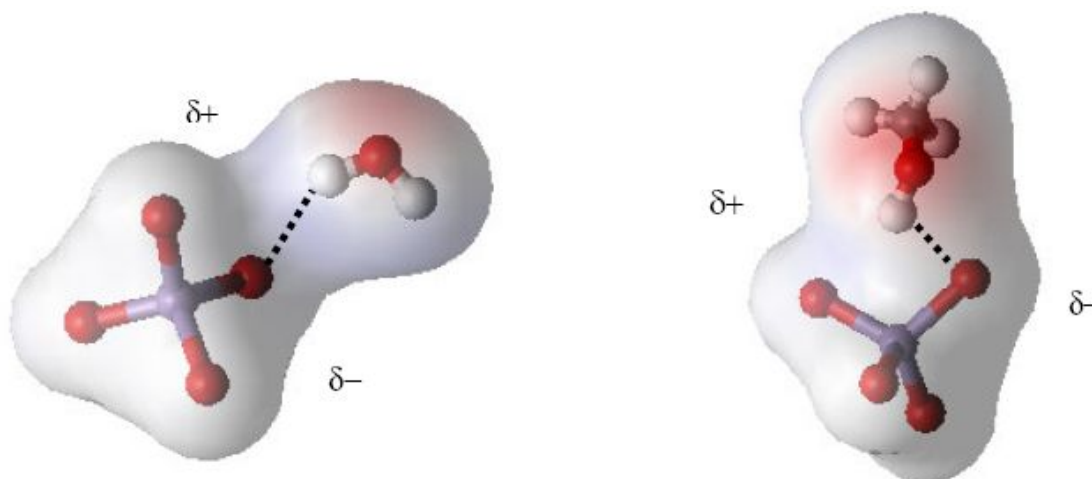


Figura 06 – Diagrama de energia para o íon MnO_4^- em solução aquosa e metanólica, mostrando os níveis correspondentes aos valores de $\epsilon_{\text{máx}}$.

Discussão dos Resultados

Percebe-se claramente que as magnitudes das absorvidades molares são da ordem das transições LMTC, promovendo polarizabilidades eletrônicas consideráveis [LIMA 1996]. O sistema MnO_4^- em solução aquosa apresentou intensidades superiores ao mesmo sistema em solução metanólica. O número de transições observadas é superior a previsão teórica do diagrama de orbitais moleculares para a simetria T_d que apresenta no máximo quatro transições. É fato que existem acoplamentos vibrônicos entre as transições do próprio íon MnO_4^- como também interações entre os orbitais moleculares dos solventes, o que favorece o aparecimento de transições de menor intensidade que podem se sobrepor aumentando suas intensidades relativas e podendo aparecer na forma de ombro. Outro fato que permite o aparecimento de um número maior de transições é a possível descendência de simetria de T_d para C_{3v} , originada pela interação de uma molécula do solvente pela extremidade eletro-deficiente, com uma extremidade do MnO_4^- através do oxigênio de densidade eletrônica maior, formando pontes de hidrogênio, quebrando a degenerescência do conjunto de orbitais “e” e “ t_2 ”, aumentando o número de transições eletrônicas de transferência de carga, que no nosso sistema apareceram num total de seis transições, duas delas classificadas como ombros para a solução aquosa e apenas um ombro para a solução metanólica mostradas nas Figuras 01, 02 e 06 e especificadas na Tabela 01. A Figura 07 ilustra o mecanismo de interação dos solventes com a espécie permanganato na quebra da degenerescência dos orbitais “e” e “ t_2 ”.



Interação de moléculas de H₂O com o MnO₄⁻

Interação de moléculas de H₃COH com o MnO₄⁻

Figura 07 – Mecanismo de interação do solvente com o íon permanganato em solução quebrando a degenerescência dos orbitais “e” e “t₂” da simetria T_g.

A frequência do baricentro para o permanganato em solução aquosa se encontra deslocada para o ultravioleta (efeito hipsocrômico) e em metanol ocorre um deslocamento para a região do infravermelho (efeito batocrômico) [DRAGO 1965] mostrando que as interações intermoleculares são de menor energia devido a menor interatividade das nuvens eletrônicas dos orbitais de fronteira. Este efeito não é só observado na energia do baricentro para os dois sistemas, como também para todas as transições mostradas na Figura 06 relativas as frequências de $\epsilon_{m\acute{a}x}$.

As intensidades obtidas para a solução aquosa foram cerca de dez vezes maiores que a solução metanólica. Foi observada uma descoloração na solução metanólica de permanganato (púrpura para marrom escuro), na qual atribuímos a uma reação redox envolvendo um mecanismo oxidativo do metanol, formando provavelmente MnO₂ (no estado sólido tem coloração preta e em solução apresenta tons marrons-escuros) e o respectivo ácido carboxílico, minimizando assim os efeitos de fotoindução eletrônica pela ação catalisadora da radiação. Estudos cinéticos poderão posteriormente confirmar esta hipótese. Acreditamos que o espectro em solução aquosa é o que mais se aproxima do espectro no estado sólido.

Agradecimentos

Somos gratos ao CNPq pelo apoio financeiro a este trabalho e a Prof^a. Dr^a. Zelma Rocha da Silva pelas valiosas sugestões.

Bibliografia

- 01 – BELARMINO, L. D. – Caracterização e Estudos Condutimétricos e Espectroquímicos dos Compostos K₂Cr₂O₇ e [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl - Monografia apresentada ao Departamento de Química da UFRN sob orientação do Prof. Dr. Francisco José Santos Lima, 1998.
- 02 – DRAGO, R. S. – Physical Methods In Inorganic Chemistry – Reinhold Publishing Cooperation, 1965.
- 03 – HESLOP, R. B. e JONES, K – Química Inorgânica – 3^a. Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1976.
- 04 – JEONG Y. U. and MANTHIRAM, A. – Synthesis of Na_xMnO_{2+δ} by a Reduction of Aqueous Sodium Permanganate with Sodium Iodide - J. Sol. Stat Chem. 156, 331-338, 2001.
- 05 – LEE, J. D. – Química Inorgânica Não Tão Concisa – , 5^a. Ed Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo,

Brasil, 2000.

- 06 – LIMA, F. J. S., SILVA, A. G., SILVA, A. O., BRITO, H. F., LIMA, A. J. P., BRAGA, C. C. M and CARDOSO, M. C. C - A Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais- An. Assoc. Bras. Quim., 45(1) , 31 - 35, 1996.
- 07 - LIMA, F. J. S., PEDROSA, A. M. G., PIMENTEL, P. M., BATISTA, M. K. S., MELO, D. M. A. - Propriedades Espectroscópicas e Parâmetros Ópticos-eletrônicos dos Complexos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{DTPO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Nd e Er) - Química Nova. , V. 27, Nº. 3, 01-04, 2004.
- 08 - LIRA, D. C. – Estudo Espectroquímico do Íon Permanganato (MnO_4^-) Em Solução Aquosa e Metanólica - Monografia apresentada ao Departamento de Química da UFRN sob orientação do Prof. Dr. Francisco José Santos Lima, 2004.
- 09 - SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., LANGFORD, C. H. - Inorganic Chemistry 2^a. Ed., Oxford University Press, 1994.

limafjs@yahoo.com, cliradd@yahoo.com.br, ademiros@ufrnet.br, agasil@yahoo.com, claudio@cefetrn.br



INDEX 2004

Edição 1 (Janeiro):

- Entrevista / Interveiw

Professor **Dr. Lavinel G. Ionescu**

Entrevista sobre astroquímica e astronomia.

Faculdade de Química (PUCRS/ULBRA)

Página 6

- Entrevista / Interveiw

Professor **Dr. Sebastião J. Formosinho**

Entrevista sobre Terapia Foto-dinâmica (Photodynamic therapy – PDT), uma nova esperança na luta contra o câncer.

University of Coimbra, Chemistry Department

Página 9

- Entrevista / Interveiw

Professor **Gustavo Piaia** Entrevista sobre Educação e vestibular.

Núcleo Educacional / Pré Vestibular

Universitário

Página 14

- Artigo / Article

Professor **Dr. Frank Wilczek**

Artigo sobre Cromodinâmica Quântica.

Feshbach Professor of Physics (MIT – Massachusetts Institute of Technology)

Página 17

Edição 2 (Agosto):

- Entrevista / Interveiw

Jerson Kelman

Diretor-presidente da Agência Nacional de Águas (ANA). Conheça um pouco mais sobre um dos homens que ajudam a projetar o futuro da nação brasileira.

Página 6

- Entrevista / Interveiw

Pierre Lehmann – Físico Suiço

O professor Lehmann é um grande exemplo aos membros da T.Q., e, para nós, é uma grande satisfação apresentar este professor para você.

Página 10

- Artigo / Article

Professor **Dr. Frank Wilczek** Feshbach Professor of Physics (MIT – Massachusetts

- Coluna **Eduardo Goldani**: Catalisador automotivo: um grande aliado na diminuição de gases poluentes.

Página 29

- Artigo / Article

Gabriel Rübensam, Adriana Barbosa, Cibele Batista, Daniela Veiga, Rodrigo Brambilla, **Cleydi V. Andretta**, Tiziano Dalla Rosa, “Preparo de Geléia de Maçã: Variáveis e a Qualidade do Produto Final”

Página 31.

- Artigo / Article

Gabriel Rübensam “Revisão em Geoquímica e Ecotoxicologia dos Metais Chumbo, Cobre, Cromo e Zinco”.

Página 36.

- Institute of Technology). Tradução do artigo “*A Origem da Massa*”, do professor Wilczek que, sem dúvida, é um dos cientistas mais notórios no mundo da Física contemporânea.

Página 12

- Artigo / Article

A SHORT HISTORY OF MALAYSIA, PART 1 By **Dr Ng Swee Ching**

Página 23

- Artigo / Article

THE EDUCATION SYSTEM IN MALAYSIA, PART II By **Dr Ng Swee Ching**

Página 34

- Artigo / Article

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS

TÉRMICOS, VIBRACIONAIS E
CONDUTIMÉTRICOS DOS CLORETOS DE
PRASEODÍMIO E NEODÍMIO COM A 1,10 –
FENANTROLINA, **Débora de Carvalho Lira,**
Francisco José Santos Lima e Ademir
Oliveira da Silva. Departamento de Química –
CCET/UFRN - Natal – RN – Brasil.

Página **24**

● Artigo / Article

SABÕES E DETERGENTES, **Eduardo Goldani**
Página **29**

● Artigo / Article

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE
SISTEMAS CATALÍTICOS NÃO-
METALOCÊNICOS NA POLIMERIZAÇÃO
DE ETILENO, **Nara R. S. Basso,** Cíntia Sauer,
Fabiana Fim, Alexander Stello, e-mail:
nrbass@pucrs.br. PUCRS: Faculdade de
Química.

Página **36**

● Artigo / Article

COMPUTER IMAGE ANALYSIS OF
MALARIAL PLASMODIUM VIVAX IN
HUMAN RED BLOOD CELLS

André von Mühlen, MS - California
Polytechnic State University, San Luis Obispo,
Contact:

andrevm@msn.com

Página **42**

● Artigo / Article

Catalytic converter: a great allied at polluting
gases, **Eduardo Goldani**

Página **52**

INSTRUÇÕES PARA PUBLICAÇÃO

INSTRUCTIONS FOR PUBLICATIONS

1. O PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA publica artigos inéditos em todos os campos da química e áreas afins; artigos de revisão bibliográfica de assuntos específicos, comunicações científicas e resenhas de livros.

1. PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA publishes original work in all areas of chemistry; review papers on specific subjects, short communications and book reviews.

2. Artigos originais incluem um resumo com preferência à língua inglesa, sob título de “Abstract”, para expor, de modo claro e compreensível, o conteúdo do trabalho sem generalidades e detalhes de metodologia.

2. Original papers should include an abstract with preference written in English, under the title “Abstract”, explaining clearly the contents of the article. This abstract should not contain general and experimental details.

3. Os trabalhos devem ser submetidos para o endereço eletrônico tchequimica@tchequimica.com ou tchequimica@tchequimica.tk, em formato Sun Microsystems Inc. OpenOffice.org® (preferencial) ou MS-Word for Windows®. O cabeçalho é constituído pelo título do trabalho, nome(s) do(s) autor(es) e respectivas instituições. As tabelas e figuras devem ser inseridas no corpo do texto, em espaços adequados e perfeitamente visíveis. A nomenclatura deve obedecer as normas da IUPAC.

3. Manuscript should be submitted to tchequimica@tchequimica.com or tchequimica@tchequimica.tk in Sun Microsystems Inc. OpenOffice.org® (preference) or MS-Word for Windows®. Manuscript headings must include title, author name(s) and institution(s) where the work was done. Tables and figures must be sent in the text body appropriate and visible. Nomenclature should conform to IUPAC rules.

4. Citações bibliográficas no texto devem ser feitas por nome e ano entre colchetes. A lista de referências bibliográficas, ao fim do trabalho, deve ser organizada por ordem alfabética sequencialmente numerada, seguindo ao seguinte modelo:

1. CAVALCANTE, A. A. M., Rübensam, G., Picada, J. N., da Silva, E. G., Moreira, J. C. F., Henriques, J. A. P., ***Mutagenicity, antioxidant potential and antimutagenic activity against hydrogen peroxide of cashew (Anacardium occidentale) apple juice and Cajúna***, Environmental and Molecular Mutagenesis 41:5 (2003) 360-369;

4. Bibliographic citations in the text must be done by author name and year between brackets. The bibliographic lists, at the end of the text, must be organized by alphabetical order and sequential numeration, obeying the following model:

1. CAVALCANTE, A. A. M., Rübensam, G., Picada, J. N., da Silva, E. G., Moreira, J. C. F., Henriques, J. A. P., ***Mutagenicity, antioxidant potential and antimutagenic activity against hydrogen peroxide of cashew (Anacardium occidentale) apple juice and Cajúna***, Environmental and Molecular Mutagenesis 41:5 (2003) 360-369;

5. O Conselho Editorial poderá fazer alterações no texto do trabalho, para adequá-lo a estas instruções.

5. The Editorial Board may perform modifications in the text to make adequate to these rules.