

Universidade Estadual Paulista

“Júlio de Mesquita Filho”

Olavo Fiamencini Verruma

*“METAL-ORGANIC FRAMEWORKS CONTRA CRIMES: VAMOS
COMBATER A FALSIFICAÇÃO?”: PROPOSTA DE UM CASO
INVESTIGATIVO PARA ENSINO DE REDES METALORGÂNICAS NO
ENSINO SUPERIOR DE QUÍMICA*

Araraquara

2022

OLAVO FIAMENCINI VERRUMA

**“METAL-ORGANIC FRAMEWORKS CONTRA CRIMES: VAMOS
COMBATER A FALSIFICAÇÃO?”: PROPOSTA DE UM CASO
INVESTIGATIVO PARA ENSINO DE REDES METALORGÂNICAS NO
ENSINO SUPERIOR DE QUÍMICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), como parte das exigências para obtenção do título de Licenciatura em Química.

Orientador: Profa. Dra. Regina Frem

Co-orientador: Prof. Dr. Amadeu Moura Bego

Araraquara, 19 de janeiro de 2022

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Regina Célia Galvão Frem
Instituto de Química/ UNESP Araraquara



Profª Drª Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química/ UNESP Araraquara



Prof. Dr. Wellington Francisco
Mat. 1903249

Prof. Dr. Wellington Francisco
Instituto Latino Americano de Ciências da Vida e da Natureza/ UNILA Foz do Iguaçu

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Olavo Fiamencini Verruma

Nome em citação bibliográfica: VERRUMA, O. V.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO:

Graduação em Licenciatura em Química – Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Araraquara/SP

APRESENTAÇÃO DE TRABALHO E PALESTRAS:

XXX Congresso de Iniciação Científica (CIC). **Obtenção de polímeros de coordenação de lantanídeos dopados para aplicação em dispositivos emissores de luz.** 2018. (Apresentação de Pôster).

Sixth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. **Co-doped lanthanide porous coordination solids as potential candidates for use in light emitting devices.** 2019. (Apresentação de Pôster).

XXXI Congresso de Iniciação Científica (CIC). **Estudo do efeito da dopagem de íons Sm³⁺ na luminescência de polímeros de coordenação baseados em Gd³⁺.** 2019. (Apresentação de Pôster).

II Workshop of Photonics Nacional Institute for Science and Technology. **Rare Earth based coordination polymers.** 2020. (Apresentação de Pôster).

XXXII Congresso de Iniciação Científica (CIC). **Polímeros de coordenação luminescentes como potenciais candidatos para aplicação em Ciências Forenses e Investigação Criminal** 2020. (Apresentação de Pôster e Oral). Trabalho premiado e certificado com menção honrosa.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, avós, familiares e companheiros, que sempre me apoiaram em cada passo e etapa que conquistei em minha vida, pelo incentivo, carinho e amor. Amo vocês, sempre.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minha família por me incentivarem a buscar o amor por minha profissão, pelo carinho, confiança e força, em todos os caminhos e sentidos de minha vida.

A Deus, por me permitir vivenciar essa etapa da vida com muita saúde, sabedoria e persistência para superar os obstáculos, dificuldades e desânimos.

Aos meus professores e orientadores Regina Frem e Amadeu Bego, pela oportunidade incrível e por todos os ensinamentos que me incentivam e me inspiram a ser um excelente químico e a seguir o caminho da ciência com amor, persistência e garra.

À minha eterna professora Kátia Zutin, pelo apoio, ensinamentos e por ser minha grande inspiração.

Ao doutorando Guilherme Arroyos, por todo suporte científico em minha pesquisa de iniciação.

À mestrandia Carolina Martins Primo, por todo suporte, ajuda, conselhos, orientações, paciência, dedicação e pelas ótimas conversas, que foram fundamentais para mim ao longo dessa jornada e para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus colegas do Instituto de Química, por todos os trabalhos realizados, projetos desenvolvidos e ótimas discussões que já realizamos.

Ao Instituto de Química/ UNESP Araraquara e a FAPESP, pela bolsa de iniciação concedida ao projeto inspirador desse trabalho.

Aos meus amigos, Larissa, Carolina, Victória, Guilherme, e Luiz por compartilharem a vida acadêmica comigo e por tornarem esses anos muito mais agradáveis, divertidos e sábios.

Ao meu namorado, Rafael, por estar comigo em toda essa trajetória, por todo amor, carinho e confiança de sempre.

Aos meus amigos de faculdade incríveis que fiz ao longo dessa jornada, por todos os bons e ruins momentos que compartilhamos juntos, conquistando o que sempre sonhamos em nossas vidas. Obrigado.

EPÍGRAFE

“Química, a mais cosmopolita das Ciências e a mais secreta das artes.”

(J. J. Thomson)

RESUMO

O princípio da indissociabilidade entre ensino, pesquisa e extensão é compreendido como uma forma de promover um diálogo transformador entre universidade e as outras esferas da sociedade. Diante disso e frente a necessidade de inovar-se no ensino da graduação, tornando o aluno um agente mais ativo de sua aprendizagem, este trabalho teve o objetivo de elaborar um Caso Investigativo (CI) para o ensino de redes metalorgânicas no ensino de Química da graduação. Como fonte de inspiração principal, utilizou-se um Texto de Divulgação Científica, produzido no âmbito de um grupo de extensão, pautado em uma pesquisa científica sobre aplicação de polímeros de coordenação luminescentes na antifalsificação de cédulas de dinheiro. Dessa forma, a partir de parcerias entre um grupo de pesquisa de Química inorgânica, entre um grupo de pesquisa em ensino de Química e um grupo de extensão, buscou-se promover uma interface entre ensino, pesquisa e extensão. A estratégia didática dos CI compreende o uso de narrativas que possuem características próprias que estimulam os leitores à tomada de decisão e ao confronto de problemas relevantes acerca de questões científicas e sociocientíficas. Para isso, o trabalho foi baseado nos princípios teóricos e metodológicos discutidos na literatura especializada. O CI elaborado possui o formato interrompido, composto por três partes, cada uma contemplando conteúdos químicos estruturantes do Texto de Divulgação Científica e da pesquisa científica, de modo a se completarem no final. Além dos conhecimentos gerais e específicos sobre as redes metalorgânicas passíveis de serem abordados com o CI, pode-se dizer que esse apresenta as características apontadas pela literatura como um “bom Caso”, bem como pode possibilitar o desenvolvimento de habilidades e atitudes essenciais para a formação de futuros químicos, como o trabalho em equipe, a capacidade de tomada de decisão, entre outras.

Palavras-chave: Caso Investigativo; Divulgação Científica; Redes Metalorgânicas; Luminescência; Química Inorgânica; Ensino de Química

ABSTRACT

The principle of inseparability between teaching, research and extension is acknowledged as a way to promote an impactful dialogue between the university and other spheres of society. That said, in light of the need to innovate the teaching in the undergraduate course, making the student have a more active role in their learning experience, this paper aims to elaborate an Investigative Case (IC) on the teaching of metal-organic frameworks when it comes to Chemistry as an undergraduate study. As the main font of inspiration, a Scientific Dissemination Text, produced by an extension group and based on a scientific research on application of luminescent coordinated polymers in anti-counterfeiting of banknotes, was used. That way, as from partnerships between a group of research on inorganic Chemistry, another on the teaching of Chemistry, and an extension group, it was sought out to promote an interface between teaching, research and extension. The didactic strategy of the IC consists in the use of narratives that have singular characteristics which stimulate the readers towards decision making and the facing of relevant problems on scientific and socio-scientific matters. As to achieve that, the paper was based on the theoretical and methodological principles which are discussed in the specialized literature. The elaborated IC has an interrupted format, composed of three parts, each one contemplating structuring chemical contents of the Scientific Dissemination Text and the scientific research, as to complete themselves at the end. Besides the general and specific knowledge about the metal organic frameworks likely to be addressed in the IC, it can be said that this Case has the characteristics of a “good Case” according to the literature; also, it can enable the development of essential abilities and behaviour for the graduation of future chemists, such as teamwork, decision making, and so on.

Keywords: Investigative Case; Scientific Dissemination; Metal-Organic Frameworks; Luminescence; Inorganic Chemistry; Chemistry Teaching

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Princípio da indissociabilidade entre ensino, pesquisa e extensão.	18
Figura 2. Estrutura dos polímeros de coordenação de uma, duas e três dimensões (L=ligante, M=metal).	25
Figura 3. Efeito antena em compostos de coordenação com íons lantanídeos.....	26
Figura 4. Estrutura da IRMOF-8. Os vértices representam SBUs de $[OZn_4(CO_2)_6]$ conectados por ligantes naftaleno-2,6-dicarboxilato.....	27
Figura 5. Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 365$ nm) dos compostos estudados pela pesquisa, com as dopagens de európio (III).	45
Figura 6. Fotografia da série de compostos (EuX%) estudada pela pesquisa em questão, com suas dopagens (Eu1% , Eu2% , Eu3% , Eu4% e Eu100% , respectivamente) excitados por uma lâmpada UV ($\lambda = 375$ nm).....	45
Figura 7. Fotografia da superfície com a dispersão da amostra Eu1% sob branca artificial..	46
Figura 8. Fotografia da superfície com a dispersão da amostra Eu1% sob excitação em luz UV ($\lambda = 375$ nm).	46
Figura 9. Fibras coloridas e fibras luminescentes em notas de Real.	59
Figura 10. Impressões de alto-relevo em uma nota de Real.	60
Figura 11. Fios magnéticos de segurança em notas de Real.	61
Figura 12. Imagens quebra cabeça de segurança em notas de Real.	61
Figura 13. Valores impressos em cédulas com tinta com propriedades ópticas variáveis.	62
Figura 14. Nota de Euro exposta a radiação UV-B.	62
Figura 15. Nota de Euro exposta a radiação UV-B e UV-C, respectivamente.	63
Figura 16. Nota de Euro exposta a radiação infravermelha.	63
Figura 17. Proposta de aplicação da parte 1 do CI.	67
Figura 18. Proposta de aplicação da parte 2 do CI.	68
Figura 19. Proposta de aplicação da parte 3 do CI.	69
Figura 20. Material luminescente sob excitação em radiação UV ($\lambda = 375$ nm).	74
Figura 21. Processos de fluorescência e fosforescência.	75
Figura 22. Ilustração do efeito-antena.	76
Figura 23. Difratoograma de Raio-X da amostra A (MIL-100(Fe)).	78
Figura 24. Difratoograma de Raio-X da amostra B (BTC).	79
Figura 25. Difratoograma de Raio-X da amostra C (MOF-76(Eu)).	79
Figura 26. Difratoograma de Raio-X da amostra D (MOF-76(Y):Eu).	80
Figura 27. Difratoograma de Raio-X da amostra E (Tb-MOF).	80
Figura 28. Espectro vibracional na região do IV da amostra A (MIL-100(Fe)) e do ligante que a compõe.....	82
Figura 29. Espectro vibracional na região do IV da amostra B (BTC).	82
Figura 30. Espectro vibracional na região do IV da amostra C (MOF-76(Eu)) e do ligante que a compõe.....	83
Figura 31. Espectro vibracional na região do IV da amostra D (MOF-76(Y):Eu) e do ligante que a compõe.....	83
Figura 32. Espectro vibracional na região do IV da amostra E (Tb-MOF) e do ligante que a compõe.	84
Figura 33. Curva termogravimétrica da amostra A (MIL-100(Fe)).	85
Figura 34. Curva termogravimétrica da amostra B (BTC).	85
Figura 35. Curva termogravimétrica da amostra C (MOF-76(Eu)).	86

Figura 36. Curva termogravimétrica da amostra D (MOF-76(Y):Eu).	86
Figura 37. Curva termogravimétrica da amostra E (Tb-MOF).	87
Figura 38. Imagem MEV da amostra A (MIL-100(Fe)).	88
Figura 39. Imagem MEV da amostra B (BTC).	88
Figura 40. Imagem MEV da amostra C (MOF-76(Eu)).	89
Figura 41. Imagem MEV da amostra D (MOF-76(Y):Eu).	89
Figura 42. Imagem MEV da amostra E (Tb-MOF).	90
Figura 43. Espectro de emissão da amostra B (BTC).	92
Figura 44. Espectro de emissão da amostra C (MOF-76(Eu)) - $\lambda_{ex} = 294$ nm.	92
Figura 45. Espectro de emissão da amostra D (MOF-76(Y):Eu) - $\lambda_{ex} = 294$ nm.	93
Figura 46. Espectro de emissão da amostra E (Tb-MOF) - $\lambda_{ex} = 319$ nm.	93

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Parte 1 do CI. “ <i>Investigação Criminal e novos materiais porosos: Química Inorgânica em ação!</i> ”	47
Quadro 2. Parte 2 do CI: “ <i>Há uma luz no fim do túnel!</i> ”	49
Quadro 3. Parte 3 do CI. “ <i>MOFs contra crimes: vamos combater a falsificação?</i> ”	50
Quadro 4. Conteúdo programático da disciplina Química Inorgânica – Estrutura e Propriedades.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABP – Aprendizagem Baseada em Problemas

BTC – Ácido 1,3,5 - benzenotricarboxílico

CI – Casos Investigativos

IQCar (UNESP) – Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

GPEQSC - Grupo de Pesquisa em Ensino de Química do IQ de São Carlos

IUPAC – *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*

IV – Infravermelho

FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

Ln^{3+} – Íons lantanídeos trivalentes

LnMOFs – MOFs de íons lantanídeos

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MOF – *Metal-Organic Framework*

PET - Programa de Educação Tutorial

PBL – *Problem-based Learning*

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SARS-CoV-2 – *Severe Acute Respiratory Syndrome CoronaVirus 2*

SBU_s – *Secondary building units*

TDC – Textos de Divulgação Científica

UV-A – Raios ultravioleta A

UV-B – Raios ultravioleta B

UV-C – Raios ultravioleta C

UV-Vis – Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	O Ensino de Química de Coordenação no curso superior de Química.....	22
1.1.1	<i>As redes metalorgânicas luminescentes: conceitos estruturantes da pesquisa inspiradora</i>	24
2	REFERENCIAL TEÓRICO	30
2.1	O uso de Casos Investigativos como estratégia didática	30
2.2	O uso dos CI no contexto de sala de aula de Ensino de Ciências e Química	31
2.3	Casos Investigativos pautados em Textos de Divulgação Científica.....	36
3	OBJETIVOS	39
3.1	Objetivo Geral.....	39
3.2	Objetivos específicos	39
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Fontes de Inspiração	44
5.2	Apresentação do Caso Investigativo e características que justificam a sua classificação como sendo um “bom Caso”	47
5.3	Descrição da disciplina do curso de graduação em química na qual o CI pode ser aplicado	54
5.4	Contextualização do problema abordado.....	57
5.5	Conhecimentos gerais passíveis de serem abordados.....	64
5.6	Conhecimentos específicos de Química passíveis de serem abordados	65
5.7	Etapas de aplicação do CI.....	66
5.8	Habilidades e atitudes passíveis de serem contempladas com a aplicação do CI.....	70
5.9	Resoluções sugeridas para o CI e indicação de melhor solução	72
5.9.1	<i>Resolução da Parte 1</i>	72
5.9.2	<i>Resolução da Parte 2</i>	73
5.9.3	<i>Resolução da Parte 3</i>	77
6	CONCLUSÃO	95
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
	APÊNDICE A	101
	APÊNDICE B	105
	ANEXO 1	113

APRESENTAÇÃO

Tenho 21 anos, sou filho único, nasci na cidade de São Carlos, mas sempre morei em Dourado, ambos no interior do estado de São Paulo. Cresci com meus pais, Eliana e Flávio, minha mãe é pedagoga, deu aula desde os seus dezenove anos de idade e sempre mostrou muito amor e dedicação por sua profissão. Meu pai ingressou no colégio agrícola muito jovem e trabalha em uma grande empresa de sua área.

Lembro de ver minha mãe chegando da escola de jaleco, com cadernos e estojos sempre cheios, o que sempre me fazia questionar: “O que será que acontece na escola? O que será que minha mãe faz lá?”. Eu sempre fazia essas perguntas pra ela, que sempre me contava tudo sobre a escola e sobre ser professora.

Lembro de muitos detalhes do meu primeiro dia de aula, da minha ansiedade e alegria em estar indo para o tão sonhado lugar que minha mãe trabalhava todos os dias. Minha mochila, materiais, uniforme, recordo-me de cada detalhe. Minha mãe quis me levar até o portão da escola, vejo que o estímulo que meus pais me deram em relação a escola me resultou em boas relações nos ambientes escolares e universitário, fez com que eu quisesse aproveitar cada oportunidade que a educação me oferecesse e cada chance de poder aprender mais.

A situação da educação em Dourado não ia muito bem, então meus pais decidiram me matricular no Colégio Kuarup, uma escola particular que fica no município de Ribeirão Bonito, bem próximo a Dourado. Comecei então a segunda série no Colégio Kuarup, uma escola bem diferente das outras que já conhecia, bem pequena e se localiza em uma chácara. A partir daí, eu sempre continuei estudando no Kuarup, minha sala era pequena, fazendo com que todos os alunos fossem sempre bem próximos.

Me recordo que uma das primeiras coisas que aprendemos foi sobre o Sistema Solar, na aula de ciências, isso me deixou mais fascinado pelas aulas. Houve um dia no colégio, que ficamos livres para ir vestidos com a roupa de algo que queríamos ser quando fossemos adultos e eu logo pedi para minha mãe uma roupa de alguém que estudasse planetas, eu nem sabia se existia uma profissão específica para isso. Logo ela apareceu com um jaleco branco e uma luneta de papel, me ensinando que o profissional que exercia esse cargo era chamado de “astrônomo”.

O meu amor por ciências só foi crescendo, os anos foram passando no Colégio Kuarup e eu fui criando mais amigos e conhecendo mais professoras. Eu gostava muito de sentar ao lado dos meus colegas e conversar sobre as matérias da escola, contar histórias relacionadas com ciências e explicar sobre animais, meio ambiente e sobre o sistema solar. Esses fatos

despertaram em mim, uma percepção diferente do mundo e de ciências, um modo de tentar enxergar a dificuldade do meu próximo e levar a clareza através de formas de ensinar distintas.

Lembro-me de cada professor que tive no Ensino Fundamental II, do jeito, das aulas e de coisas muito específicas de cada um que me marcaram muito, características muito distintas e específicas, que sempre me ajudaram a construir minha personalidade, eliminando características que eu avalio como ruins e acrescentando características que eu considero excepcionais em sala de aula.

Uma disciplina que sempre me marcou durante a educação básica foi ciências. Recordo-me da maioria das práticas, a professora sempre passava as normas do laboratório antes de começarmos e sempre passava um roteiro na lousa sobre a prática que faríamos no dia. Avalio isso com extrema importância para minha vida atual, já que desde sempre fui familiarizado organização em laboratório, comportamentos adequados e postura.

Nas aulas sobre o corpo humano, a professora procurava realizar práticas sobre a teoria, ela buscava em frigoríficos da cidade alguns órgãos que eram descartados, para podermos estudá-los no laboratório. Nós estudamos o coração, o cérebro e um olho de um boi, recebemos explicações morfológicas e estruturais de cada órgão. Como sempre gostei de ciências e sempre quis ser um profissional relacionado a área, eu pensei então em cursar biologia. No nono ano, ciências se dividia em duas matérias, Química e Física.

Na primeira semana de aula, entra então a professora que ministraria as novas matérias para minha turma, uma mulher bem animada. A professora Kátia, todos a chamavam carinhosamente de Katinha, entrou na sala e começou a nos indagar sobre o que nós achávamos que era a química. Logo a sala começou a responder inúmeras coisas relacionadas a química, lembro-me então, que a professora não discordava de nenhum aluno.

O intuito foi reunir todos os conceitos apresentados pelos alunos, no que eles têm em comum: a matéria. Katinha conversava comigo sobre ciência, me explicava desde cedo como era o curso de Química e como era o ensino superior, me encorajava a futuramente, ser químico. Ela costumava realizar aulas práticas no laboratório, conciliando com a teoria, o que me fazia pegar mais amor pela disciplina, gostava de sempre estar à frente, ajudando a preparar as vidrarias, os reagentes e a manipular os experimentos.

Ela me dava liberdade de ir até o laboratório minutos antes das práticas começarem para preparar as bancadas, me pedia para acompanhar ela em aulas de reforço que ministrava para outras turmas, me fez criar amor por ensinar química. Participamos de projetos juntos e ao terminar o primeiro ano do ensino médio ela me convidou para conhecer sua antiga instituição

de ensino superior: O Instituto de Química de Araraquara, onde havia feito graduação, mestrado e doutorado em química inorgânica.

Ela me levou para conhecer o instituto, me mostrou cada sala e cada laboratório, juntamente com suas respectivas funções, lembro-me muito bem de estar admirado com cada coisa que ela ensinava. Até que então ela decidiu me mostrar o departamento em que havia feito todos os seus trabalhos acadêmicos, o Departamento de Química Geral e Inorgânica.

Ela me mostrou os laboratórios onde ela trabalhava e decidiu me apresentar uma amiga de graduação, que por sua vez era docente do Instituto, a Professora Regina Frem, a qual me abraçou, perguntou meu nome e me encorajou a cursar química. Conhecer o instituto tão cedo me animou demais, a partir disso eu já criava um foco, uma determinação para quando eu acabasse o ensino médio.

O ensino médio chegou ao fim e ingressei na UNESP. Me matriculei e no dia 06 de março de 2017, eu havia me mudado para Araraquara. Fomos levados para conhecer os projetos de extensão, como Centro de Ciências de Araraquara, PET, e alguns projetos de iniciação científica de cada departamento do Instituto. Me identifiquei com o Centro de Ciências, já que minha escola já havia realizado visitas lá enquanto eu estava no Ensino Fundamental. Fiz minha inscrição e o processo seletivo para o qual fui aprovado. Trabalhei no Centro de Ciências durante um ano, como voluntário.

Em paralelo ao projeto eu já demonstrava interesse em fazer pesquisa o que me fez ir à procura de uma iniciação científica. Eu sempre tive muita afinidade com a Química Inorgânica, então não demorei para pedir ajuda para a Katinha sobre algum possível professor que me orientaria, disse que gostava da parte de materiais luminescentes e ela me recomendou alguns nomes de professores, incluindo o da Regina, a quem ela já havia me apresentado anos antes.

Mande um e-mail para a Professora Regina e marcamos uma reunião para conversarmos. Regina me explicou sobre suas áreas de pesquisa em luminescência e que me aceitou para a iniciação científica. Meu projeto de pesquisa rendeu participação em três Congressos de Iniciação Científica da UNESP, sendo que no último deles fui premiado em 1º lugar na área de Ciências Exatas, da Terra e Engenharias, em um *workshop* específico da área de fotônica e em um congresso internacional, em Barcelona. Tudo isso me fez crescer profissionalmente, principalmente no ramo da pesquisa, que me desperta interesse até hoje.

Durante a graduação passei por diversos momentos, com diferentes amigos, professores, disciplinas e situações. Lembro-me de cada professor que tive aula, das falas marcantes de cada um e como cada disciplina me marcou de uma maneira diferente. As de Química Inorgânica

sempre foram as que mais demonstrei interesse, já que via nestas disciplinas uma maneira interessante de aprofundar e aplicar minha pesquisa.

Ao mesmo tempo, me surpreendi muito com as disciplinas pedagógicas, eu as enxergo de maneira diferente das outras, pelo fato de sempre ser incentivado a lidar com ambiente escolar. Cada uma delas me fez entender como funciona cada parte do processo de ensino-aprendizagem e como eu, como pessoa e como docente, posso me aperfeiçoar e melhorar esse processo quando estiver lecionando.

A partir de 2020 a vida acadêmica mudou muito, deu-se início a pandemia. Isso com certeza fez com que muita coisa mudasse, as disciplinas passaram a ocorrer de maneira remota, criando um clima de adaptação tanto para os alunos quanto para os professores. As dificuldades que já existiam passaram a ficar ainda piores. As atividades de pesquisa no laboratório foram reduzidas e tivéssemos uma diminuição drástica na obtenção de resultados.

Em meio a redução das atividades acadêmicas presenciais, no final de 2020 ingressei em um estágio no Centro de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados (CEMPEQC), onde desenvolvi atividades práticas presenciais em laboratório, realizando análises físico-químicas em combustíveis diferentes postos do país. Isso me fez refletir bastante quanto ao meu futuro profissional, visto que o CEMPEQC tem cunho mais empresarial, bem diferente do que eu já estava acostumado, como com a pesquisa de iniciação científica.

A partir das atividades do estágio, eu pude perceber e decidir que ainda me identifico mais com as áreas acadêmicas, fato que me fez me dedicar mais ainda para a minha monografia, que visa a inovação do ensino de química no próprio Instituto de Química da UNESP a partir da minha pesquisa de iniciação. Decidi utilizar minha pesquisa como fonte de inspiração, para integralizar a pesquisa, ensino e extensão da universidade, fazendo com que a união do tripé seja vista na aplicação objetivada nesse trabalho.

Obtive aprovação para estagiar em um dos laboratórios do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, onde terei oportunidade de continuar minhas pesquisas voltadas para a área de química e tecnologia, além de contribuir conquistando ciência em prol de uma sociedade melhor.

1 INTRODUÇÃO

Discussões sobre o papel e a relevância das universidades públicas vêm ganhando cada vez mais destaque no cenário nacional em decorrência do contexto de pandemia que o mundo se deparou no final de 2019. Com a alta propagação do vírus SARS-CoV-2 (*Severe Acute Respiratory Syndrome CoronaVirus 2*), a sociedade se deparou com uma expressiva infodemia, ou seja, o excesso de informações associadas ao assunto, sejam elas validadas ou não. Uma consequência disso é a grande circulação de informações distorcidas, propostas milagrosas e *fake news* acerca do coronavírus.

Por um lado, as pesquisas científicas produzidas no âmbito das universidades têm ganhado um importante destaque em mídias sociais e veículos de ampla divulgação. Por outro lado, muito se discute ainda sobre a dificuldade de diálogo e interação entre as esferas da universidade com os demais setores da sociedade. Assim, muitos conhecimentos científicos de ponta produzidos dentro das instituições acabam não alcançando o grande público. Outro agravante que se observa é que, na maioria das vezes, nem mesmo os alunos da graduação têm conhecimento sobre as pesquisas realizadas pelos grupos de pesquisas da própria universidade, muito menos a sociedade.

Uma forma essencial de estreitar a relação entre a ciência e a universidade é por meio de ações associadas ao tripé ensino, pesquisa e extensão, como evidencia a Figura 1. O artigo 207 da Constituição Federal estabelece o princípio da indissociabilidade entre essas três dimensões de modo a se alcançar e garantir a qualidade do trabalho acadêmico em universidades que sejam gratuitas, autônomas, democráticas e socialmente relevantes (BRASIL, 1998).



Figura 1. Princípio da indissociabilidade entre ensino, pesquisa e extensão.

Fonte: Elaboração própria.

De acordo com Tauchen (2009, p. 93),

O conceito de indissociabilidade remete a algo que não existe sem a presença do outro, ou seja, o todo deixa de ser todo quando se dissocia. Alteram-se, portanto, os fundamentos do ensino, da pesquisa e da extensão, por isso trata-se de um princípio paradigmático e epistemologicamente complexo.

Gonçalves (2015, p. 1235) discute que ensino, pesquisa e extensão como indissociáveis pode ser entendido como uma resposta a demandas sociais para que a Universidade seja “socialmente responsável, que dialogue mais ativamente com setores da sociedade e que propugne uma formação e produção de conhecimento em diálogo com as necessidades sociais”.

Diante disso, pode-se dizer que há uma responsabilidade das Universidades em proporem ações pautadas pelo princípio da indissociabilidade entre ensino, pesquisa e extensão que visem, de fato, promover um diálogo transformador com a sociedade. Em contrapartida, o que se observa, em geral, é a presença de relações duais entre as dimensões.

Nessa perspectiva, Moitas e Andrade (2009) afirmam que a indissociabilidade entre pesquisa, ensino e extensão na universidade como um todo pode ser considerado um fundamento de orientação da qualidade científica na universidade. Assim, pode-se dizer que excluir qualquer uma das três dimensões em suas ações, pode ser prejudicial e gerar perdas importantes. A relação dual entre ensino e extensão, por exemplo, está voltada para uma formação relacionada com problemas atuais da sociedade, mas como não se baseia na pesquisa, a relação fica empobrecida de produção de conhecimentos científicos e novas atualizações ligadas a resultados e feitos científicos. Da mesma forma, a relação dual entre ensino e pesquisa se volta para feitos e benefícios relacionados com tecnologia, conhecimento científico e novas invenções, mas, ao descartar a extensão, perde a compreensão do caráter social, ético e cultural da sociedade e dos participantes do meio em que ocorre (MOITAS; ANDRADE, 2009). Os autores apontam que quando a relação entre extensão e pesquisa excluem ou desvalorizam o ensino, o caráter básico e central das universidades perde valor, a educação. Afirmam também que, com frequência, o ensino é deixado de lado pela articulação entre pesquisa e extensão no âmbito acadêmico, fato que provoca ainda mais a desvalorização da educação no ensino superior, propagação de aulas expositivas, sem metodologia e didática adequadas.

Dessa forma, fica evidente a necessidade de se pensar em ações integradas e que abarquem o tripé ensino, pesquisa e extensão em conjunto, de maneira que, ao se avançar em uma dimensão, as outras também se beneficiam, inclusive o próprio ensino de graduação, que historicamente tem se mostrado muito tradicional.

No âmbito central da didática tradicional, pode-se dizer que a metodologia do processo de ensino e aprendizagem é calcada a partir da acentuação da transmissão de conhecimentos.

Segundo Rodrigues *et al.* (2011), no modelo tradicional de ensino, o professor tem caráter dominante, o que faz extinguir qualquer tipo de preocupação ou relevância com problemas sociais e características dos alunos. De acordo com os autores, o docente tem papel centralizado de transmitir e comunicar novos conteúdos e conceitos, além de ter total controle sobre meios de avaliação e decisões finais, o que na maioria das vezes faz com que assuma características autoritárias em sala de aula.

O aluno é considerado um simples assimilador de conteúdo, posição pela qual deve-se ouvir, assimilar e reproduzir os conteúdos transmitidos, sendo avaliados com vários exercícios relacionados com repetição de conteúdo e fixação. O ensino superior ainda nos dias de hoje carrega de modo majoritário características do ensino tradicionalista, isso faz com que os alunos tenham aprendizagem limitada, sem participação contínua nas atividades que realmente irão fundamentar e elaborar os novos conhecimentos que serão consolidados (RODRIGUES *et al.*, 2011).

Em uma investigação sobre a retenção e evasão de alunos de um curso de Licenciatura em Química, Daitx *et al.* (2016) concluíram que a maioria dos estudantes de graduação acredita que a didática e os métodos de ensino utilizados pelos docentes do curso são fatores muito relevantes para a evasão do curso. Os autores ainda detectaram que há predominância de aulas expositivas, tradicionais e com grande transmissão de conteúdos e repetição de exercícios. Com estratégias e métodos de ensino e didática ultrapassados, alta transmissão de conteúdos complexos e densos, o índice de reprovação das disciplinas aumenta muito rápido, fato que também contribui para a alta evasão do curso em questão.

Além disso, a seleção dos conteúdos a serem ensinados na graduação tem enfoque predeterminado em livros didáticos avançados, trabalhos científicos já publicados ou em fase de publicação pelos próprios docentes, fazendo com que o processo de ensino em si adquira caráter cada vez mais obsoleto em relação a um ensino efetivo, de qualidade e cada vez mais contínuo (DAITX *et al.*, 2016).

A grande preocupação no ensino superior é com o próprio ensino, no seu sentido mais comum: o professor entra em aula para transmitir aos alunos informações e experiências consolidadas para ele por meio de seus estudos e atividades profissionais, esperando que o aprendiz as retenha, absorva e reproduza por ocasião dos exames e das provas avaliativas (MASETTO, 2003).

Nesse sentido, há algum tempo a literatura vêm discutindo sobre as chamadas estratégias ativas, que visam o protagonismo do aluno em suas experiências de aprendizagem, embasadas

na percepção de que “se o estudante não participar de forma mais ativa em sala de aula ou fora dela, a aprendizagem não terá um significado que a torne efetiva (MATTASOGLIO NETO; SOSTER, 2017, p. 2). No ensino superior, estas estratégias têm sido utilizadas cada vez mais, podendo ser por meio de dramatizações, experiências de laboratório, relatos de vivência, grupos de observação e verbalização, painéis integrados, estudos em pares, estudos de casos, entre outros (MATTASOGLIO NETO; SOSTER, 2017).

Mattasoglio Neto e Soster (2017) discutem que trabalhar com estratégias ativas não é uma tarefa simples, pois exige do professor, além de um profundo conhecimento sobre o conteúdo ministrado, capacidades específicas para lidar com seus alunos em sala de aula, como a de gerenciar diferentes grupos de trabalho, enfrentar possíveis surpresas e imprevistos. Em outras palavras, estratégias capazes de promover o estudante ao centro do processo de aprendizagem, como protagonista.

Nessa perspectiva, como uma forma de buscar inovação no Ensino de Ciências, visando alcançar uma alternativa para a perspectiva tradicional e ao mesmo tempo desenvolver habilidades de trabalho em grupo, argumentação, estimular o pensamento crítico e a tomada de decisão sobre assuntos relevantes, a literatura especializada tem apontado o uso de Casos Investigativos (CI) como estratégia didática¹ muito potencial.

Tendo em vista a necessidade de iniciativas que propõem estratégias inovadoras no ensino de química da graduação e a importância do princípio da indissociabilidade, o presente trabalho buscou promover a interface do ensino com a pesquisa e a extensão. Inspirado em um texto de divulgação científica (TDC) sobre uma pesquisa científica altamente relevante de um grupo de pesquisa do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (IQCar - UNESP), este trabalho apresenta a proposta de um CI como um produto educacional inovador para o ensino de Química Inorgânica da graduação, que será futuramente aplicado em uma sala de aula.

A perspectiva é que, dessa forma, seja possível aprofundar iniciativas como a do grupo de pesquisa citado anteriormente, de modo a popularizar pesquisas realizadas na Universidade pública, mesmo que ela não tenha um destaque na grande mídia ou em revistas especializadas. Além disso, destaca-se que algumas iniciativas reportadas na literatura não necessariamente estão pautadas pelo princípio da indissociabilidade entre ensino, pesquisa e extensão, muitas

¹ Entende-se estratégia didática como um “conjunto de ações intencionadas e planejadas do professor para a consecução dos objetivos de aprendizagem propostos, ou seja, trata-se do elemento do planejamento responsável pela consecução dos objetivos” (ALVES; BEGO, 2020, p. 89).

vezes se restringindo à relação dual ensino-pesquisa, ou ensino-extensão, o que pode ser prejudicial como apontado por Moitas e Andrade (2017). Adicionalmente, pode-se apontar para o retorno que os próprios alunos da graduação poderão ter com esta iniciativa, pois além dos conhecimentos químicos envolvidos na produção científica, também poderão desenvolver outras habilidades que normalmente não são desenvolvidas em sala de aula, como citado anteriormente.

1.1 O Ensino de Química de Coordenação no curso superior de Química

A Química de Coordenação é uma área estudada em disciplinas voltadas para Química Inorgânica e se faz muito presente e necessária para a formação completa de um químico como profissional crítico e bem-informado. Essa área se relaciona com o estudo de compostos chamados bases de Lewis ligados por ligação coordenadas aos chamados ácidos de Lewis, os quais podem ser metais de transição ou lantanídeos, formando, assim, especificamente os Compostos de Coordenação ou Complexos Metálicos (ATKINS; JONES, 2006).

Especialmente no IQCAr - UNESP, tanto no curso de Bacharelado em Química como no de Licenciatura em Química, as disciplinas de Química Inorgânica vêm trazendo o estudo de Química de Coordenação de maneira mais completa e aprofundada, já que é considerada uma área de elevada evolução científica e produção de novas tecnologias inovadoras. Como explicitado anteriormente, pode-se dizer que a maneira que o conteúdo é abordado ainda pode ser aprimorada com determinadas estratégias didáticas que tornem o aluno protagonista do processo de ensino e aprendizado, de modo com que pensem criticamente sobre o assunto.

No Projeto Pedagógico do Curso de Bacharelado em Química do IQCAr, por exemplo, encontram-se diferentes parágrafos reforçando a ideia de que o Químico, formado nesse curso e nessa instituição, deve necessariamente saber tomar decisões críticas para aplicação do conhecimento em Química adquirido. Tal fato deve se concretizar para que o Químico tenha capacidade de avaliar as questões sociais e ambientais, por exemplo, e também ter capacidade de avaliar criticamente questões sociais, ambientais, étnicas, políticas e tecnológicas que envolvam aplicação da Química no dia a dia da sociedade.

Além disso, o profissional deve ter domínio sobre conteúdos fundamentais da Química com experiência que permita reconhecer as principais ideias e conceitos envolvidos nestes conteúdos e articulá-los de maneira a aplicá-los de modo consciente e inovador ao atuar como profissional da área.

Como citado anteriormente, as metodologias tradicionais muitas vezes acabam centrando todo o processo no professor, e os alunos, por sua vez, atuam de forma passiva,

somente recebendo informações de forma acrítica e sem reflexão. Assim, entende-se que a utilização de uma estratégia inovadora, como o uso de CI, para o ensino de Química de Coordenação seria de extrema valia, já que os princípios pedagógicos dessa estratégia contemplam os objetivos mencionados no Projeto Pedagógico do Curso de Bacharelado em Química do IQCAr-UNESP.

Dessa forma, tendo em vista o princípio da indissociabilidade entre ensino, pesquisa e extensão, o CI proposto neste trabalho utilizou como base e fonte de inspiração um TDC sobre uma pesquisa científica que propõe a síntese, caracterização e propriedades de uma classe de materiais inorgânicos, as redes metalorgânicas, ou *Metal-Organic Framework (MOF)* luminescentes, com potenciais aplicações na área de Ciências Forenses e Investigação Criminal. A pesquisa em questão foi premiada em primeiro lugar no XXXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, realizado de maneira remota no ano de 2020.

A *MOF* é um dos assuntos que vem sendo discutido em aulas de Química de Coordenação, visto que esta nova classe de materiais inorgânicos vem trazendo inúmeras inovações e tecnologias para a sociedade. Essa temática, além de ser atual e relevante, também pode despertar muito interesse nos estudantes para o desenvolvimento do conteúdo.

É importante destacar que o presente trabalho faz parte de um grande projeto que envolveu uma rede de colaboração entre um grupo de pesquisa de Química (*Applied MOFs*), um grupo de pesquisa em ensino de Química (Rede de Inovação e Pesquisa no Ensino de Química - RIPEQ) e o grupo de extensão Programa de Educação Tutorial (PET). De forma geral, o projeto maior tinha como objetivo propor uma interface entre ensino, pesquisa e extensão. Para isso, os participantes envolvidos no projeto desenvolveram um TDC sobre uma pesquisa científica altamente relevante produzida por um grupo de pesquisa de Química sobre a aplicação de *MOFs* de íons terras-raras na Química forense e que, normalmente, não teria muita visibilidade e um alcance ao grande público.

Assim, o TDC foi produzido no âmbito de um grupo de extensão da universidade, o PET com o objetivo de divulgar essa pesquisa altamente relevante e tornar esse conhecimento científico mais acessível ao público não especializado da sociedade. Como uma forma de propor uma interface entre ensino, pesquisa e extensão, a proposta desse trabalho foi elaborar um CI, usando como base o TDC produzido, para o ensino de *MOF* na graduação. Futuramente, o CI será aplicado em uma turma do bacharelado em Química do IQCAr.

Na próxima seção, apresenta-se os principais conceitos químicos de Química de Coordenação utilizados para o desenvolvimento da pesquisa científica, suas inovações e

aplicações que embasaram a produção do TDC e, por sua vez, são a base para a resolução do Caso proposto neste trabalho.

1.1.1 As redes metalorgânicas luminescentes: conceitos estruturantes da pesquisa inspiradora

Os compostos de coordenação são formados a partir de ligações de coordenação entre íons metálicos e ligantes, sendo que estes podem ser orgânicos ou inorgânicos. Diversos ligantes orgânicos possuem vários sítios de coordenação, sendo possível ligá-los de diferentes maneiras ao metal. Ligantes polidentados, especificamente, podem formar estruturas que se repetem no retículo cristalino do material, dando origem aos polímeros de coordenação. As cadeias desses polímeros podem crescer em uma, duas ou três dimensões (BATTEN *et al.*, 2012). Segundo a recomendação da *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, polímeros de coordenação 2D e 3D também podem ser chamados de redes de coordenação (BATTEN *et al.*, 2012). Caso as redes de coordenação possuam cavidades na estrutura, pode-se utilizar o termo *MOFs (Metal-Organic Frameworks)* ou Redes Metalorgânicas. Esses materiais possuem aplicações em diversas áreas, tais como adsorção e separação de gases e catálise, assim como potenciais aplicações em sensoriamento, biomedicina, luminescência, ciências forenses, magnetismo, eletrônica e materiais compósitos (BATTEN *et al.*, 2012). A Figura 2 ilustra a disposição dos ligantes e metais nos polímeros de coordenação de diferentes dimensões.

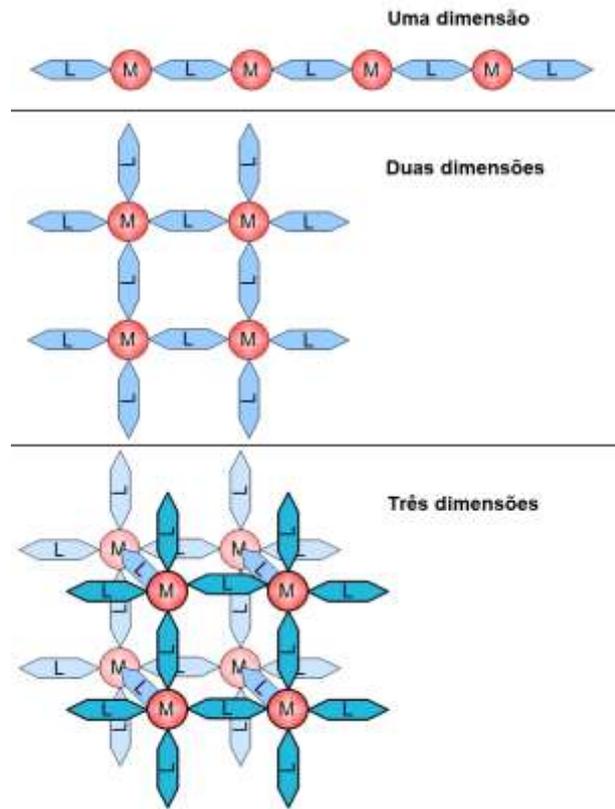


Figura 2. Estrutura dos polímeros de coordenação de uma, duas e três dimensões (L=ligante, M=metal).

Fonte: Adaptada de Silva (2019).

Para apresentarem luminescência, polímeros de coordenação devem ser sintetizados com precursores específicos ou adsorverem espécies que possuam a propriedade de emissão de luz, respeitando as condições para que o fenômeno ocorra. De acordo com a literatura, o fenômeno da luminescência é caracterizado pela emissão de luz que ocorre quando um composto é submetido a algum estímulo como radiação UV, reação química ou luz. Desse modo, tem-se um luminóforo (LIMA; MALTA; ALVES, 2005).

Nos compostos de coordenação, sejam eles poliméricos ou moléculas discretas, a luminescência pode ser proveniente de um ligante cromóforo ou da transferência de energia entre o ligante e o centro metálico, fenômeno conhecido como efeito antena. Os íons lantanídeos (Ln^{3+}), por exemplo, são conhecidos por apresentarem luminescência em compostos de coordenação devido ao efeito antena, conforme indicado na Figura 3.

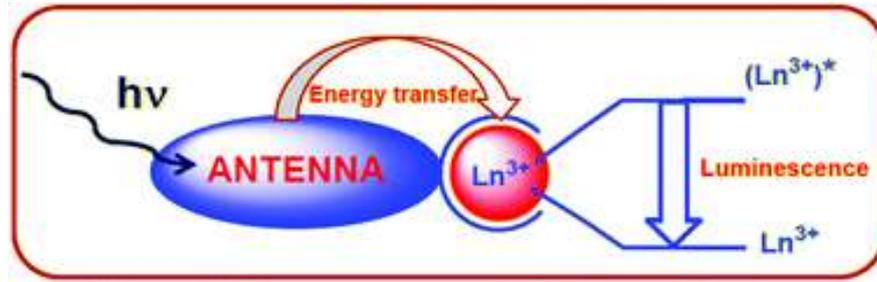


Figura 3. Efeito antena em compostos de coordenação com íons lantanídeos.

Fonte: REDDY; DIVYA; PAVITHRAN, 2013.

Essa luminescência é proveniente de transições $f-f$, intensificadas ao ocorrem em compostos de coordenação contendo ligantes cromóforos. A energia de excitação é absorvida devido a presença de ligações conjugadas e posteriormente transferidas para o íon lantanídeo, ocasionando transições $f-f$ com emissão de radiação. Para íons lantanídeos, as bandas de emissão são, em geral, linhas finas, devido à baixa influência do campo cristalino nos orbitais f (SEITZ; OLIVER; RAYMOND, 2007).

Nesse caso, o fenômeno da luminescência é proveniente de transições $f-f$, intensificadas ao ocorrerem em compostos de coordenação contendo ligantes cromóforos. A energia de excitação é absorvida pelos ligantes orgânicos, devido à presença de ligações conjugadas, e posteriormente transferidas para o íon lantanídeo, que então emite a radiação. Para íons lantanídeos, as bandas de emissão são, em geral, linhas finas, devido à baixa influência do campo cristalino nos orbitais mais internos f (SEITZ; OLIVER; RAYMOND, 2007).

Síntese de Redes Metalorgânicas. Para a síntese de polímeros de coordenação, é necessária a utilização de íons metálicos e ligantes polidentados multitópicos. A utilização deste tipo de ligante faz com que a estrutura possa crescer em diversas direções, formando os polímeros 1D, 2D e 3D (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004). As sínteses dos polímeros de coordenação podem ser realizadas por diferentes rotas sintéticas, tais como: reação convencional em solução, síntese solvotérmica, uso de radiação micro-ondas e síntese mecanoquímica. A rota sintética pode influenciar no tipo de polímero formado assim como na cristalinidade. Os parâmetros experimentais (como a natureza do solvente e pH) também são importantes no mecanismo de formação do composto cristalino (STOCK; BISWAS, 2012).

Como mencionado anteriormente, as *MOFs* são redes metalorgânicas, bi- ou tridimensionais que contêm a presença de poros que permitem, por exemplo, a oclusão de substâncias. Essa nova classe de materiais porosos apresenta elevada área específica, tendo como principal aplicação o armazenamento e separação de gases, por ser um material microporoso (diâmetro de poro até 2 nm). A Figura 4 ilustra a célula unitária de uma MOF

(IRMOF-8), onde a esfera amarela representa um poro, os poliedros azuis simbolizam o metal zinco e os átomos de carbono e oxigênio do ligante orgânico estão representados em preto e vermelho, respectivamente.

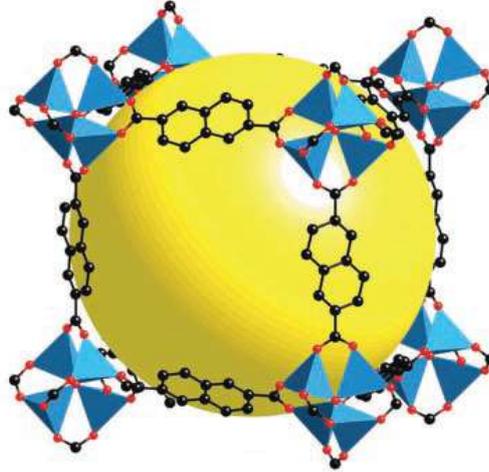


Figura 4. Estrutura da IRMOF-8. Os vértices representam SBUs de $[OZn_4(CO_2)_6]$ conectados por ligantes naftaleno-2,6-dicarboxilato.

Fonte: ROSI *et al.*, 2003.

As primeiras *MOFs* reportadas (YAGHI; LI; LI, 1995) possuíam um único íon de metal de transição como vértice da estrutura, conectado pelos ligantes (arestas). Estas estruturas formavam poros, no entanto, quando substâncias adsorvidas nessas cavidades eram removidas (moléculas de solvente, por exemplo), a estrutura colapsava. Por sua vez, as *MOFs* de segunda geração (LI *et al.*, 1999) formam clusters metálicos (um grupo de íons metálicos conectados) como vértices, chamados de *secondary building units* (SBUs). A utilização de SBUs no lugar de centros metálicos isolados diminui o efeito de polarizabilidade e aumenta a rigidez da estrutura e a robustez do material. *MOFs* de íons lantanídeos (*LnMOFs*), por sua vez, possuem estruturas rígidas sem a utilização de *clusters* metálicos, devido à baixa polarizabilidade dos mesmos (efeito de contração lantanídica). Sendo assim, *LnMOFs* costumam apresentar alta robustez, além da propriedade de luminescência somada às demais propriedades dessa classe de materiais porosos.

Entre as diversas potenciais aplicações dos *LnMOFs* pode-se destacar aquelas envolvendo sensores (KRENO *et al.*, 2012), optoeletrônica (WANG *et al.*, 2009), catálise heterogênea (GUSTAFSSON *et al.*, 2010), armazenamento de gás (ROY; CHAKRABORTY; MAJI, 2014), biomedicina e sistemas de liberação de fármacos (DAVIES *et al.*, 2012). Este tipo de material pode apresentar variação na luminescência (intensidade ou comprimento de onda) após adsorver uma espécie química, funcionando assim como um sensor. Também pode apresentar esta variação frente a mudanças de temperatura, pH e pressão. A propriedade de

luminescência pode ainda ser aproveitada na aplicação em OLEDs, géis luminescentes, materiais magneto-ópticos e imageamento celular (HASEGAWA; NAKANISHI, 2015). Além disso, é possível funcionalizar os blocos de construção desses materiais a fim de criar uma *MOF* com as propriedades desejadas.

Uma das potenciais aplicações para esses materiais e que vem ganhando muito espaço na literatura, é na área de Ciências Forenses. As diferentes aplicações para os polímeros de coordenação na área forense têm alta tendência de crescimento, já que se mostram muito eficientes e com alta capacidade de inovação em investigações criminais relacionadas a disparos de armas de fogo, antifalsificação de documentos e identificação de impressão digital (DA LUZ, L., L., MILANI, R., FELIX, J., F., RIBEIRO, I., R., B., TALHAVINI, M., NETO, B., A., D., CHOJNACKI, J., RODRIGUES, M., O., JÚNIOR, S., A, 2015).

Como explicitado anteriormente, a proposta do presente trabalho foi a elaboração de um CI pautado em um TDC sobre uma pesquisa de Iniciação Científica desenvolvida no Instituto de Química da UNESP Campus Araraquara. A pesquisa em questão propõe a preparação de uma tinta luminescente a ser usada como um marcador antifalsificação. Ela será preparada a partir de uma dispersão utilizando o material emissor baseado em uma MOF, com alta especificidade química e estrutural, resultando assim em marcadores para antifalsificação muito eficientes.

O TDC sobre essa pesquisa, que inspirou a elaboração do CI proposto neste trabalho, foi elaborado por um aluno de graduação, membro do grupo de extensão PET. O texto foi divulgado nas páginas e site do PET, e está disponível para leitura do grande público. Como apontado anteriormente, as *MOFs* podem ter inúmeras aplicações. A escolha da abordagem da química forense é justificada pelo fato de ser uma temática potencial para despertar ainda mais o interesse dos leitores e também dos alunos. Ademais, trata-se de um assunto atual e relevante.

Dessa forma e como dito anteriormente, pautado no princípio da indissociabilidade, o intuito foi propor a interface entre a *pesquisa científica* sobre o uso de *MOFs* luminescentes como marcadores para antifalsificação, produzida no âmbito interno da universidade, a *extensão universitária*, por meio do uso do TDC sobre a pesquisa, produzido no âmbito do PET, e o *ensino da graduação*, por meio da presente proposta do CI inspirado no TDC, que será posteriormente aplicado em uma disciplina da graduação do curso de Bacharelado em Química.

A perspectiva foi de que essa pesquisa altamente relevante produzida no âmbito interno da Universidade, além de poder ser amplamente divulgada para a comunidade externa por meio do TDC, possa trazer benefícios ao ensino de Química da graduação com base nas potencialidades apontadas pela literatura especializada de CI.

Nesse sentido, a próxima seção apresenta a fundamentação teórica que embasou a elaboração do CI sobre *MOFs* para o ensino de Química Inorgânica da graduação.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O uso de Casos Investigativos como estratégia didática

Inicialmente, é importante salientar que os CI são também denominados por alguns autores como Estudos de Caso, provenientes da tradução literal de *Case Studies*, da literatura internacional. No entanto, percebe-se que, em pesquisas e publicações mais recentes, adota-se o termo Casos Investigativos para a denominação dessa estratégia, com o simples objetivo de se evitar possíveis confusões com o desenho/delineamento de pesquisa do tipo “estudo de caso”. Por esse motivo, este termo foi adotado nesta pesquisa.

Os CI possuem amplas potencialidades didáticas, pedagógicas e educacionais, sendo assim, aplicadas em diferentes áreas do conhecimento para a inovação do processo de ensino-aprendizagem. Sá e Queiroz (2010) apontam que os CI têm sido utilizados com grande frequência em salas de aulas e, também, podem ser adaptados para contextos educacionais distintos, os quais englobam diferentes cursos e níveis educacionais.

Os CI utilizam narrativas que contém elementos e características específicos para que estimulem os alunos a tomarem decisões bem fundamentadas, despertando o pensamento crítico para se posicionarem e tomarem decisões frente a questões científicas e sociocientíficas relevantes (SÁ; QUEIROZ, 2010).

A estratégia do uso de CI é uma variante do método *Problem-based Learning* (PBL), ou Aprendizagem Baseada em Problemas (ABP) (SÁ; FRANCISO; QUEIROZ, 2007). A ABP teve origem na Universidade de McMaster, em Ontário, e até os dias atuais se faz presente, principalmente, em cursos da área da saúde. A principal finalidade dessa metodologia é possibilitar aos alunos um contato com problemas reais durante o curso de graduação, antes de chegar aos semestres finais (ANDRADE; CAMPOS, 2005).

As práticas da ABP se difundiram pelos cursos de medicina de diversos países e posteriormente por outros cursos de graduação e pós-graduação. Por meio de acontecimentos e fenômenos do dia a dia, os estudantes devem ser capazes de resolver problemas realistas com base em suas experiências e buscarem informações para resolver o problema proposto (ANDRADE; CAMPOS, 2005).

Uma notória diferença entre a ABP e sua variante, CI, é que, enquanto a primeira busca, principalmente, a aprendizagem de conceitos científicos, a segunda é mais comumente utilizada para o desenvolvimento de habilidades, por exemplo, para tomada de decisão profissional, além do desenvolvimento dos conceitos (SÁ; FRANCISCO; QUEIROZ, 2007).

O uso dos CI durante o processo de ensino se pauta na apresentação de dilemas com caráter investigativo, podendo ser no âmbito de uma disciplina específica ou conteúdo isolado

em aulas pontuais. Os CI são apresentados por meio de uma narrativa curta, a qual faça com que o leitor se sinta instigado pelo cunho investigativo que a história apresenta (SÁ; QUEIROZ, 2010).

De acordo com Sá e Queiroz (2010, p. 12), o uso de CI “oferece aos estudantes oportunidades de direcionar sua própria aprendizagem e investigar aspectos científicos e sociocientíficos, presentes em situações reais ou simuladas, de complexidade variável”. Além disso, as autoras apontam que os CI oferecem aos estudantes grande aproximação com a realidade de seu futuro profissional, estimulando o entendimento de conceitos científicos, promovendo habilidades de autoaprendizagem e de trabalho em equipe, o que oferece a integração entre diferentes conhecimentos a partir de um mesmo texto narrativo.

As histórias em que são baseadas essas narrativas têm como objetivo abordar dilemas com diferentes caminhos para solução. Isso faz com que a estratégia provoque ampliação no pensamento crítico dos estudantes, para a resolução de problemas, e ainda estimule conflitos de ideais, argumentos e pensamentos. Como resultado, isso “força” o leitor a uma tomada de decisão para a resolução final do CI (SÁ; QUEIROZ, 2010; SÁ; FRANCISCO; QUEIROZ, 2007). Ademais, características diversificadas, as quais irão proporcionar ao texto um caráter leve e animado, como diálogos e identidades de personagens (SÁ; QUEIROZ, 2010).

Observa-se também que, para mais dos potenciais didáticos e pedagógicos oriundos de seu uso em salas de aulas, o próprio processo de elaboração de um CI promove contribuições importantes para a formação inicial de professores. Massena, Filho e Sá (2013) discutem sobre uma experiência de produção de CI em uma turma de Licenciatura em Química. Os autores apontam que, durante o processo, os futuros professores voltaram sua atenção à necessidade de se desenvolver novas estratégias de ensino que vão para além do ensino de conceitos químicos e específicos de cada área. Esse fato fez com que desenvolvessem outras habilidades e competências formativas fundamentais, como o trabalho em grupo, a capacidade de expressão oral e escrita, o pensamento crítico, a tomada de decisão e a capacidade de resolver problemas do cotidiano.

É possível encontrar na literatura CI de diferentes áreas do conhecimento, com bastante destaque para as áreas da saúde. Em contrapartida, a utilização dessa estratégia para o Ensino de Ciências tem mostrado diversas potencialidades como estratégia inovadora.

2.2 O uso dos CI no contexto de sala de aula de Ensino de Ciências e Química

As formas como os CI podem ser aplicados dentro da sala de aula podem ser diversificadas de acordo com o objetivo de aprendizagem do professor, o contexto e o nível

escolar. Com relação aos objetivos, Merlim *et al.* (2020) sistematizam três diferentes perspectivas da literatura que podem ser abordadas com os CI, cada uma variando diretamente com a finalidade que se pretendem atingir e a abordagem em que se apoia. Desse modo, classifica-se os CI em:

- **Históricos:** objetivam a interpretação e compreensão de fatos, valores e conteúdos através de uma narrativa voltada à história, períodos históricos e acontecimentos, proporcionando assim questionamentos e levantamento de hipóteses (ALLCHIN, 2010);
- **Sociocientíficos:** despertam nos leitores e alunos envolvidos com a estratégia a iniciativa de tomar de decisões críticas, sociais e responsáveis, por meio de características abordadas através de questionamentos relacionados com o conteúdo abordado e fatores socioculturais (WATSON; SWAIN; MCROBBIE, 2004);
- **Científicos:** relacionam-se diretamente com a área das Ciências, promovendo discussões e reflexões de assuntos de cunho científico e preciso, o que aprimora a participação dos alunos em desenvolvimento de hipóteses, procedimentos metodológicos e investigações científicas, fato que desenvolve pensamento crítico e autônomo calcado em argumentações científicas (DRIVER *et al.*, 2000).

No contexto da aplicação dos CI em sala de aula de Ciências, Herreid (1998), em seu trabalho seminal “*What Makes a Good Case?*”, aponta para alguns formatos de utilização dos CI. São eles: *I) formato expositivo*, em que o CI é narrado pelo professor aos seus alunos de maneira bem elaborada e com objetivos específicos; *II) formato de discussão*, em que o CI é apresentado por meio de um dilema que desperte nos alunos debates e discussões de acordo com suas perspectivas, apresentando hipóteses e sugestões para a resolução; *III) em pequenos grupos*, em que os CI devem ser resolvidos e analisados por diferentes grupos, que deverão trabalhar em colaboração com o auxílio do professor, o qual cumpre o papel de mediador e facilitador das discussões; *IV) tarefa individual*, em que o CI é apresentado como uma tarefa que o aluno deve solucionar, implicando na elaboração de uma explicação histórica dos eventos que o conduziram até a resolução.

Sá e Queiroz (2010) apontam que é possível existir variações desses formatos ou a união deles em uma situação de aplicação. Segundo as autoras, a escolha da forma de uso do CI deve estar diretamente relacionada com contextos sociais, históricos e escolares, nos quais serão

aplicadas as narrativas, além de estarem totalmente de acordo com os objetivos educacionais do professor responsável.

Assim, no âmbito internacional, vale a pena destacar o Centro Nacional de Estudos de CI para Ensino de Ciências, ou, *Nacional Center for Case Study Teaching in Science*². Trata-se de uma plataforma *online* que disponibiliza um vasto acervo de CI revisados por pares, que podem ser utilizados por professores em salas de aula de Ciências de diferentes áreas como química, biologia, astronomia, biotecnologia, entre outros, e para diferentes níveis educacionais: ensino fundamental, ensino médio, graduação e especializações.

Ademais, a biblioteca *online* apresenta uma série de formatos de CI. Cada uma das variações apresenta diferentes enfoques e orientações metodológicas quanto a aplicação do CI e seus objetivos de ensino. São exemplos de outros formatos: *I) Directed Case*, em que o professor guia a discussão com base em perguntas fechadas, direcionando os estudantes a focarem seus pensamentos em um único caminho, gerando discussões construtivas sobre os conceitos científicos e a própria história do CI (CLIF; CURTIN, 2000); *II) Interrupted Case*, em que o problema central do CI é solucionado pelos alunos de maneira progressiva, sendo estudado por partes (CAMIL, 2000; HERREID, 2005); *III) Flipped Case*, ou Caso Invertido, em que os alunos devem aprender os conceitos básicos para resolução do CI em suas próprias casas para depois aplicarem esses conceitos em sala (HERREID; SCHILLER, 2013); *IV) Laboratory Case*, ou Caso de Laboratório, em que projetam uma história com um problema ou desafio que tenha uma resolução experimental (DINAN, 2005); *V) Public Hearing*, ou audiência pública, que deve haver um mediador com a responsabilidade de estabelecer as principais regras da audiência e das discussões, como tempo de fala, ordem de apresentação, etc. (HERREID, 1994); *Trial*, em que a narrativa do CI é abordada com um júri simulado, havendo advogados de defesa, acusação e testemunhas (HERREID, 1994); dentre outros.

Cabe destacar aqui que todos os diferentes formatos de CI podem ser adaptados ao contexto e à realidade escolar, bem como aos objetivos de aprendizagem propostos pelo professor. Com relação à estratégia de uso de CI, Selbach *et al.* (2021) discutem que seu objetivo deve ir além apenas da aprendizagem de um conteúdo científico específico. Por meio da narrativa que simula uma situação problemática a ser resolvida, os estudantes são motivados a se questionarem como e qual o motivo de certos fenômenos científicos ocorrerem. Para isso,

²NACIONAL CENTER FOR CASE STUDY TEACHING IN SCIENCE. Disponível em: <https://sciencecases.lib.buffalo.edu/>. Acesso em: 15 julho 2021.

os alunos devem se comprometer com o CI, de forma a buscar meios e informações pertinentes para construir uma resolução que seja adequada ao dilema apresentado pelo CI.

Yadav *et al.* (2017) realizaram uma pesquisa com estudantes em 23 estados dos Estados Unidos e Canadá sobre a percepção dos benefícios e desafios de usar CI para ensinar Ciências. A pesquisa mostrou que os docentes entendem que o uso de CI resultam em um desenvolvimento de habilidades de pensamento crítico (89,1%), permite a integração de múltiplas áreas de estudos (82,6%), além de permitir o aprofundamento do conhecimento em conteúdos científicos (90,1%) e melhorar a capacidade de entender um problema em múltiplas perspectivas (91,3%). A pesquisa também mostrou que o uso dos CI em sala de aula aumenta a participação dos estudantes (93,8%).

Os autores investigaram, ainda, os principais obstáculos enfrentados por professores ao usarem CI em aulas de Ciências. Alguns dos importantes desafios apontados pelos professores foram a falta de tempo para a preparação do CI e a dificuldade em avaliar os alunos por meio dessa estratégia, uma vez que existem vários fatores envolvidos no desenvolvimento das atividades como preparação individual, trabalho em grupo, produtividade do grupo e produtividade individual. Outro desafio citado pelos professores é que pode haver, em certos momentos, uma certa resistência por parte de alguns estudantes, que apresentam dificuldades em se adaptar à estratégia, especialmente se é algo novo para eles.

No que diz respeito à aprendizagem dos estudantes, por meio da resolução dos CI, eles podem desenvolver importantes habilidades de argumentação, pois há o estímulo ao desenvolvimento de atitudes de respeito e compreensão em situações controversas às suas ideias, propiciando o posicionamento perante ideias distintas (SÁ, FRANCISCO e QUEIROZ, 2007). Nessa perspectiva, a utilização dos CI utilizando debates “favorece um ambiente propício para que os alunos pratiquem e aprendam a argumentar, ou melhor, que se tornem capazes de reconhecer as afirmações sendo estas contraditórias ou não” (SILVA; FRANCISCO, 2020, p. 159).

Lopes *et al.* (2011) apontam para a importância de se aplicar os CI também na educação básica, especialmente no ensino médio ou ensino profissionalizante. Os autores propuseram um CI na Habilitação Técnica em Análises Clínicas da Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio (Fundação Oswaldo Cruz), direcionado para a toxicidade de pesticidas. Os conteúdos específicos abordados eram efeitos toxicológicos de pesticidas organofosforados sobre a saúde humana e dosagem da enzima acetilcolinesterase, ferramenta bioquímica para indicar a exposição humana aos pesticidas organofosforados e carbamatos. Segundo os autores, a aplicação do CI promoveu resultados positivos por parte dos alunos, visto que os índices de

interações das salas de aula eram menores antes do uso do CI, além de ter estimulado os discentes a participarem mais das aulas.

Um CI chamado “*SOS Mogi-Guaçu: mortandade de peixes no pesqueiro Recanto do Sentado*”, envolvendo poluição aquática, agrotóxicos e suas principais implicações na saúde dos seres vivos, eutrofização e despejo de lixo em rios, foi aplicado em uma escola pública de São Carlos. Os autores Silva Oliveira e Queiroz (2011) afirmaram que os alunos se dedicaram em todo o processo de aplicação do CI, apresentaram soluções para os problemas gerados pela temática, promovendo aumento de reflexões e raciocínio críticos sobre aspectos ambientais e sociais. Observaram também bons resultados relacionados com a comunicação escrita, argumentação e persuasão dos alunos.

Em outro trabalho, Freitas-Reis e Faria (2015) aplicaram um CI intitulado “*O caso da EMBUTLAR*” no ensino médio de uma escola pública de Juiz de Fora, abordando o tema de aditivos alimentares, cinética química, termoquímica, funções orgânicas e implicações sociais dos aditivos. Os autores puderam concluir que a aplicação do CI favoreceu o trabalho em grupo, estimulando conhecimentos e experiências pessoais entre os alunos. Observaram também que o uso do CI estimulou o desenvolvimento de habilidades como argumentação, criatividade e comunicação oral.

No contexto do Ensino Superior de Química, nota-se que os CI também têm sido utilizados. Selbach *et al.* (2021) investigaram, em uma pesquisa de revisão sistemática, contribuições dos CI em diversas áreas da Química em cursos de Licenciatura, Bacharelado e até mesmo Engenharia e cursos de formação continuada. Os autores apontam que os CI vêm sendo utilizados em uma vasta gama de áreas da Química, como Química Geral, Química Analítica e Instrumental, Físico-Química, Química Orgânica, Segurança em laboratório e Química Inorgânica fundamental.

Ambos os casos de aplicação dos CI encontrados por Selbach *et al.* (2021) apresentam importantes contribuições para promover habilidades complementares àquelas que são tradicionalmente vinculadas ao ambiente acadêmico, de maneira a formar profissionais com capacidade para utilizar os conhecimentos e habilidades desenvolvidos em futuras situações profissionais (SELBACH *et al.*, 2021).

Como visto, as temáticas que podem ser abordadas pelos CI são muito diversificadas, não se limitando à memorização de conteúdos, repetição de atividades, mas propiciando a aproximação do aluno de situações significativas em relação ao futuro profissional.

Em algumas universidades nas quais os CI têm sido aplicados em cursos de Química, pode-se dizer que os objetivos propostos têm sido contemplados com êxito. Pinheiro, Medeiros

e Oliveira (2010), abordando temas relacionados com biodiesel, em um curso de Química da Universidade Federal do Ceará, concluíram que os alunos participantes tiveram a capacidade de propor diferentes soluções para a resolução dos CI. Além disso, verificaram que grande parte das soluções propostas estão relacionadas com a experimentação, fato que torna a aplicação dos CI em cursos superiores de química ainda mais interessante.

Na Universidade Federal do Tocantins, Francisco (2013) aplica o CI “*Preocupação com a composição da ‘velha cachacinha de final de tarde’*”. O CI em questão expõe o diálogo entre dois amigos sobre a composição química de diferentes cachaças e as diferentes espécies químicas que têm concentrações controladas neste tipo de bebida e que não podem existir em quantidades acima do permitido. O CI foi utilizado para discussão de conteúdos como precipitação, complexação, oxirredução e gravimetria. O autor aponta que obteve bons resultados no processo de aprendizagem, apontando para o desenvolvimento da autonomia dos estudantes em solucionar as atividades iniciais e de resolução do CI, além de envolver questões sociocientíficas e humanísticas para o desenvolvimento da narrativa.

Diante disso, conclui-se que, apesar de ser relativamente recente, a literatura aponta para o uso de CI no ensino de Ciências e Química como bastante potencial. Ainda que existam obstáculos a serem enfrentados, os CI têm se constituído como uma inovadora estratégia didática para o desenvolvimento de conhecimentos científicos e principalmente de habilidades como tomada de decisão, argumentação, trabalho em grupo, entre outras.

Considerando que as inspirações para escrita dos CI podem ser diversas, a próxima seção apresenta as potencialidades de elaboração de CI a partir especificamente de TDC.

2.3 Casos Investigativos pautados em Textos de Divulgação Científica

Como apontado anteriormente, as inspirações para elaborar um CI podem ser diversas. Herreid (1994) discute que existem duas maneiras para realizá-la. Uma das possibilidades é escrever o CI do zero. A vantagem é que serão incluídos na escrita somente os materiais essenciais para a resolução do CI. A outra maneira recomendada pelo autor é a elaboração do CI com base em materiais já pré-existentes, incluindo jornais, revistas, programas de televisão, reportagens, vídeos, romances e até desenhos animados. O autor aponta que existem inúmeras fontes de inspiração que podem ser utilizadas para tratar assuntos científicos e sociocientíficos.

É importante destacar a iniciativa das autoras Salete Queiroz e Luciana Sá (2010), que vêm aplicando os CI como estratégia didática há anos e produziram um *website*³ para a

³GRUPO DE PESQUISA EM ENSINO DE QUÍMICA DO IQSC. **Casos Investigativos**. Disponível em: <http://www.gpeqsc.com.br/casos/casos.php>. Acesso em: 19 junho de 2021.

divulgação dos CI produzidos por elas em conjunto com o Grupo de Pesquisa em Ensino de Química do IQ de São Carlos (GPEQSC). Vale ressaltar que o grupo de pesquisa das autoras parte, principalmente, de pesquisas publicadas na revista “Pesquisa FAPESP” como fonte de inspiração para a elaboração dos CI. Além disso, para complementar, fazem o uso de notícias e pesquisas veiculadas em importantes canais de divulgação, como *Folha de São Paulo*, *Estadão*, entre outros.

Baseados em produções científicas e reportagens de ampla veiculação e alta relevância, os membros do grupo de pesquisa elaboram CI sobre diferentes temáticas, envolvendo dilemas sobre assuntos relevantes e atuais com um grande impacto social. Dessa forma, partindo de fontes de inspiração relevantes e de amplo alcance, são propostas atividades inovadoras para o ensino da graduação. Todos os materiais produzidos bem como sua proposta de aplicação e resolução do CI ficam disponíveis no acervo digital no site do grupo.

A elaboração do CI “Ameaça nos Laranjais”⁴, por exemplo, foi pautada em informações contidas na reportagem “Risco de Enfarto nos Laranjais”, publicada no n. 85 da revista. Os CI são estruturados de modo que apresentassem em seu contexto questões sociais, ambientais, econômicas e/ou éticas, com o intuito de estimular no aluno a capacidade de tomar decisões diante de problemas da vida real e de argumentar a favor destas decisões.

Um dos CI mais recentes disponibilizado no acervo é chamado “Transgênico ou Transgênero?”, a respeito da discussão sobre uso de agrotóxicos e alimentos geneticamente modificados. Inspirados na reportagem “Herbicidas podem estar por trás de mortandade de sapos, diz estudo”, publicado na sessão *Ciência e Saúde* do site Globo.com e em outros textos jornalísticos, os autores do CI propuseram um CI para aplicação em uma turma de Bacharelado em Química, na disciplina “Química Ambiental da água”.

Sá, Kasseboehmer e Queiroz (2013) aplicaram um dos CI elaborados em uma disciplina de um curso de graduação em Química. As autoras apontam que a aplicação favoreceu a ocorrência de debates e permitiu aos estudantes a tomada de decisão por meio do levantamento de hipóteses, justificação de pontos de vista e apresentação de prós e contras sobre determinadas situações. Todas essas habilidades desenvolvidas pelo CI são consideradas de extrema importância ao exercício da cidadania, o que é pouco observado nos ambientes de ensino de Química.

⁴GRUPO DE PESQUISA EM ENSINO DE QUÍMICA DO IQSC. **Coleção Casos Investigativos**. Disponível em: <http://www.gpeqsc.com.br/casos/arquivos/colecao/colcaso01.pdf>. Acesso em: 18 junho de 2021.

Diante disso, fica evidente as potencialidades do uso de CI pautados em materiais de DC, incluindo TDC. De forma geral, a Divulgação Científica (DC) tem como objetivo a produção de materiais e atividades relacionados de forma direta à cultura tecnológica e científica, a fim de torná-la mais acessível à sociedade. Esse tipo de material vem se consolidando cada vez mais em espaço com fins educacionais, formais ou não formais, inclusive em destaques de mídia e comunicação social, através de meios comunicativos (LIMA; GIORDAN, 2017).

No entanto, o que se pode dizer é que não necessariamente iniciativas como as apontadas anteriormente primam pela integração entre ensino, pesquisa e extensão, mas acabam estabelecendo relações duais, por exemplo, entre ensino e pesquisa. Ao não focar explicitamente na dimensão da extensão, pode haver certa limitação da compreensão ético-político-social quando não se pensa na sociedade como destinatário final desse saber científico, como criticado por Moita e Andrade (2017).

Assim, vale salientar a importância de desenvolver projetos e atividades internas à universidade, voltados para divulgação mais abrangente e efetiva de trabalhos científicos produzidos nessas próprias instituições, as quais, muitas vezes, não alcançam grandes veículos de comunicação.

Dessa forma, é possível apontar que a *expertise* desenvolvida ao longo dos anos pelas autoras em termos do uso de materiais de DC de ampla divulgação pode ser utilizada para aprofundar essa iniciativa, de modo a popularizar as produções no âmbito interno das universidades públicas, ainda que não tenham destaque na grande mídia ou em revistas especializadas e de ampla circulação. Principalmente produções científicas de alta relevância, que por sua vez acabam não alcançando nem mesmo sua própria comunidade universitária e muito menos o grande público.

Nesse sentido se fundamenta a proposta deste trabalho em propor um CI pautado em um TDC sobre uma pesquisa científica produzida por um grupo de pesquisa em Química, mais especificamente, sobre as *MOFs* para ser futuramente aplicada em uma disciplina de Química Inorgânica da graduação. Assim, pode-se pensar em uma interface entre ensino, pesquisa e extensão. A próxima seção apresenta os objetivos geral e específicos deste trabalho.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Baseado na relevância e atualidade das discussões anteriormente apresentadas, esta pesquisa tem como objetivo geral a produção de um CI a partir de um TDC pautado em uma pesquisa de Iniciação Científica pertencente ao IQCAR-UNESP, visando buscar uma integração entre ensino, pesquisa e extensão e inovar o ensino de Química de Coordenação, especificamente Polímeros de Coordenação na graduação em Química da instituição.

3.2 Objetivos específicos

Como desdobramento do objetivo geral e de forma a direcionar os processos de desenvolvimento da pesquisa, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Elencar os conhecimentos gerais e conceitos químicos específicos que permeiam o ensino das *MOFs*, presentes no TDC, produzidos no âmbito do PET, que serão passíveis de serem abordados no CI;
- Selecionar a temática geral e o contexto do problema a ser abordado pela narrativa do CI, considerando a potencial aplicação de MOF nas áreas forenses;
- Elencar os personagens que darão origem a situação-problema proposta no CI a partir do TDC;
- Elencar as habilidades e atitudes passíveis de serem abordadas com a futura aplicação do CI em uma turma de Química Inorgânica da instituição.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para alcançar o objetivo proposto de produção de um CI a partir de um TDC para o ensino de Química Inorgânica, mais especificamente polímeros de coordenação luminescentes, o caminho metodológico está baseado no referencial teórico amplamente discutido na literatura especializada. Assim, por se tratar de uma pesquisa de desenvolvimento de um produto educacional, a produção de um CI requer a reflexão crítica e a consecução de seus princípios e características fundamentais para ser considerado um “bom caso”, recomendados por Herreid (1998) em seu trabalho “*What Makes a Good Case?*”.

A presente proposta se trata de um produto educacional para o ensino de polímeros de coordenação luminescentes, conteúdo previsto da disciplina de Química Inorgânica da graduação. A metodologia adotada foram os próprios referenciais de fundamentos e princípios teóricos estabelecidos pela literatura especializada para a elaboração de um CI, pensando em uma futura aplicação em uma turma da graduação em Química da própria Universidade.

Para isso, após uma cuidadosa revisão narrativa da literatura, optou-se por utilizar como fundamentação metodológica as características propostas por Herreid (1998), justamente por estes serem referenciais consolidados e amplamente discutidos por uma vasta gama de trabalhos que propõem o uso de CI como estratégia para sala de aula ou investigam sobre essa temática.

Como dito, o autor em seu trabalho discute a importância das seguintes características em um CI. Nessa perspectiva, um “bom Caso” deve:

- I. Contar uma história com início, meio e fim, ainda que o fim possa não ser explícito na narrativa.
- II. Instigar o interesse pela questão que se propõe discutir;
- III. Ser atual, mostrando a importância e urgência do problema ao leitor;
- IV. Ser curto, evitando as possíveis distrações e perdas de atenção na narrativa;
- V. Instigar a empatia com as personagens centrais que pertencem à narrativa;
- VI. Incluir citações, dando mais vida e drama para a história;
- VII. Ser relevante ao leitor, envolvendo situações que os discentes possam enfrentar no seu cotidiano profissional;
- VIII. Ter utilidade pedagógica para o curso e para os estudantes;
- IX. Provocar conflitos, instigando os estudantes a resolverem a questão proposta;
- X. Forçar uma tomada de uma decisão, envolvendo urgência e seriedade sobre o assunto;
- XI. Ser generalizável, não sendo unicamente uma curiosidade específica.

Segundo Herreid (1998), um “bom Caso” deve contar uma história através de um enredo bem definido, se relacionando com as experiências de seu público-alvo. Como toda história, deve possuir começo, meio e fim, sendo que o final do CI pode ser deixado propositalmente incompleto, forçando o leitor a pensar criticamente para tomada de decisão, apresentando uma solução e resposta para a conclusão do CI. O CI está calcado em uma questão problemática atual, fazendo com que o leitor identifique rapidamente a importância do problema em questão e, como a sociedade como um todo deve se preocupar em solucioná-lo.

Um “bom Caso” deve instigar os leitores a criarem empatia com os personagens, fazendo com que o enredo fique mais envolvente, além de estimular as percepções relacionadas com o comportamento dos personagens na história. O autor defende que isso pode influenciar a tomada de decisão para o CI. Isso se intensifica quando a narrativa possui citações e falas dos personagens, os quais devem possuir características marcantes, acrescentando vida, drama e realismo à história e às situações que ocorrem ao decorrer do CI (HERREID, 1998).

Herreid (1998) aponta ainda que devem ser selecionadas situações que envolvam o leitor, deixando-o preparado para tomadas de decisão críticas e pensamentos reflexivos para a resolução de problemas. Além disso, um “bom Caso” força a tomada de decisões através de dilemas que são apresentados e precisam ser resolvidos envolvendo seriedade e urgência.

Os CI devem ser passíveis de generalizações, ampliando sua aplicabilidade em diferentes situações, locais e áreas do conhecimento. Além disso, deve ser curto, característica que se relaciona com sua facilidade de leitura, para evitar que o leitor desvie a atenção do CI e do problema que deve enfrentar, tomando um posicionamento crítico em relação à história apresentada.

Com relação aos conteúdos, um “bom Caso” deve apresentar utilidade pedagógica, isto é, deve ser passível de ser discutido conhecimentos científicos pertinentes à disciplina e ao contexto escolar. Além disso, para ser considerado um bom caso, a história deve ser real o suficiente para incluir o leitor na história e envolvê-lo no problema, sendo que este deve ser bem fundamentado para que fique explícita a necessidade de resolver o problema através de uma solução crítica e previamente debatida por todos (HERREID, 1998).

Uma importante decisão a ser considerada com relação à natureza do CI que é discutida por Herreid (2005) se refere a ele ser aberto ou fechado. Os CI “abertos” são aqueles em que várias soluções são plausíveis e razoáveis. Neste caso, os alunos devem filtrar os fatos, avaliá-los e, por fim, ponderar as possíveis opções e consequências da escolha tomada. Os CI “fechados”, por sua vez, apresentam respostas que podem ser consideradas como certas ou erradas, valorizando, então, o ensino e aprendizagem de fatos, princípios e definições.

Com relação à elaboração do CI, Herreid (2000) discute alguns passos importantes a serem seguidos. São eles:

- Escolha de um assunto central a ser discutido no CI, que deve estar relacionado dentro do contexto da disciplina que será trabalhado, sendo preferível a escolha de temas atuais, gerando discussões controversas e contínuas. Tais discussões chamarão a atenção dos alunos e leitores do CI e provocarão a vontade de resolver o problema questionado pela história.
- Elaboração de uma lista contendo todos os conceitos, atividades, habilidades e atitudes que serão trabalhadas com a aplicação do CI, sendo que no momento das discussões, tais conceitos e habilidades sejam incluídas nas discussões, o que provoca mais pensamento crítico, tomada de decisões e escolhas.
- Definição das personagens que farão parte da história, as quais deverão apresentar características e aspectos específicos e que de modo automático se conectem com a situação problema central abordada no CI.

Após a elaboração de uma versão adequada do CI, deve-se também refletir acerca das questões que serão pertinentes de se discutirem em sala de aula. Tais questões farão com que os alunos leitores do CI tomem decisões e passem a reconhecer fatores relevantes para a resolução do CI (HERREID, 2000).

Como citado anteriormente, existem hoje na literatura diversas formas de aplicação dos CI, incluindo diferentes variações de formatos. Neste trabalho, optou-se pelo formato *Caso Interrompido*. Esse formato é uma variação da estrutura clássica de um caso convencional, desenvolvido por Herreid em suas experiências como docente. Baseado na divulgação progressiva de dados, informações e contextos da história como um todo. É uma abordagem baseada nos princípios metodológicos do PBL, nos quais os alunos que participarão da aplicação do CI, têm a quantidade de informação disponibilizada em etapas, o que leva um caráter mais investigativo para a aula (HERREID, 2005).

Segundo Herreid (2005), pode-se considerar que o Caso Interrompido proporciona criações de interações fortes entre alunos e professor, visto que mistura observações de um criador de problemas (professor) com as análises de um solucionador de problemas (aluno). O docente deve elaborar um problema e em sequência disponibilizar parte da história com o contexto geral e os conteúdos necessários para alcançar a próxima etapa de resolução (HERREID, 2005).

As recomendações de Herreid (1998) a respeito das características e princípios fundamentais que um CI deve ter para ser considerado um “bom Caso” pensando no Ensino de

Ciências, bem como os princípios metodológicos do CI no formato de Caso Interrompido foram os aportes metodológicos que orientaram a elaboração do CI em questão.

Além disso, como uma forma de buscar a integração entre ensino, pesquisa e extensão, o CI proposto neste trabalho foi elaborado com base em um TDC produzido no âmbito do grupo de extensão PET-IQCAr como fonte de inspiração, além de outros materiais. O TDC em questão foi pautado em uma pesquisa científica produzida no IQCAr.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

É importante salientar que a escolha e organização das seções a seguir foram inspiradas e adaptadas do grupo de pesquisa GPEQSC, que, como citado anteriormente, há anos elaboram e disponibilizam CI para o ensino de Ciências em seu *website*.

5.1 Fontes de Inspiração

Como já mencionado, o presente trabalho está inserido em um grande projeto que envolveu três ciclos de estudo e produção, a saber: o estudo do conhecimento químico envolvido nas *MOFs*, o estudo sobre divulgação científica e depois a produção do CI. Essas etapas ocorreram no âmbito do PET, considerando sua capilaridade e tradicionalidade enquanto grupo de extensão, buscando criar interface entre ensino-pesquisa-extensão.

A pesquisa pertence ao grupo de pesquisa *Applied MOFs* liderado pela Profa. Dra. Regina C. G. Frem, envolvendo a preparação de materiais luminescentes a partir de Redes Metalorgânicas compostas por íons terras-raras. Esse projeto de pesquisa objetiva a obtenção de polímeros de coordenação baseados em íons lantanídeos dopados, tendo como foco a síntese, a caracterização e o estudo das propriedades fotoluminescentes. Além disso, estudar a possibilidade de aplicação destes compostos para combater o crime de falsificação de cédulas de dinheiro (VERRUMA *et al.*, 2020).

Nesse projeto, a *MOF* é sintetizada utilizando íons ítrio(III) como centro metálico, um terra-rara não emissor. Para que a propriedade de emissão de luz do composto seja aplicável em antifalsificação, utilizam-se íons európio(III) como dopantes na rede metalorgânica, sendo esse o responsável pela luminescência do material (VERRUMA *et al.*, 2020).

O uso de *MOFs* baseadas em terras-raras vem crescendo muito do ponto de vista de aplicabilidade, mas em relação ao custo-benefício, ainda pode ser considerada inviável, já que os precursores de íons terras-raras utilizados para a síntese da matriz tem custo muito elevado. Por essa razão, a ideia de utilizar o ítrio(III) como centro metálico e íons európio(III) apenas como dopante surgiu para minimizar o problema do custo benefício, já que sais de ítrio(III) tem custo muito menor que sais de európio(III), por exemplo. No caso, a dopagem (em porcentagem molar) com terras-raras emissores é de grande interesse, pois nesse caso, com apenas poucas quantidades de íons emissores, já tem-se intensa emissão de luz pelos materiais investigados (VERRUMA *et al.*, 2020).

Nos resultados da pesquisa, foi observado que a cada aumento na porcentagem molar de íons európio(III), as bandas de emissão correspondentes a esse íon lantanídeo foram

aumentando de intensidade (ver Figura 5), produzindo materiais com diferentes intensidades de emissão, como pode ser visualizado na Figura 6 (VERRUMA *et al.*, 2020).

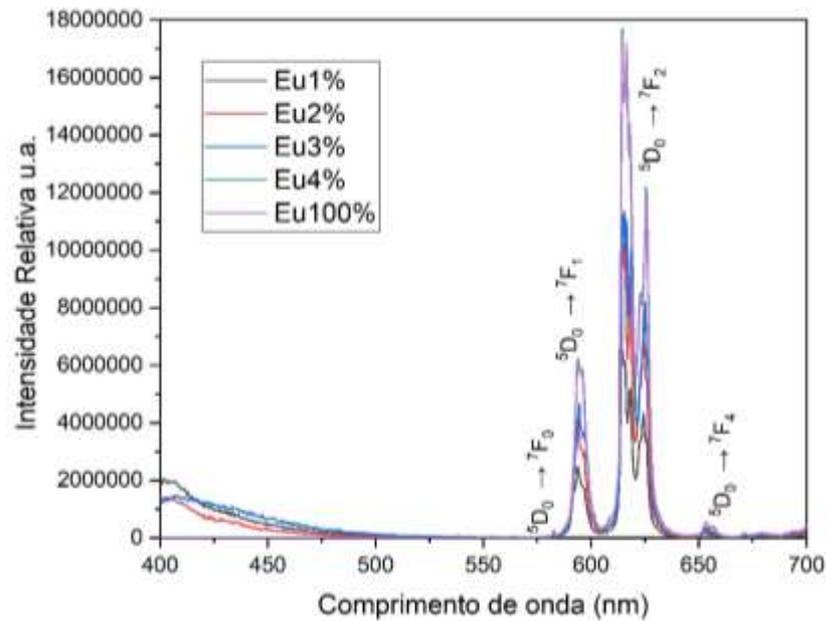


Figura 5. Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 365$ nm) dos compostos estudados pela pesquisa, com as dopagens de európio (III).

Fonte: VERRUMA *et al.*, 2020.

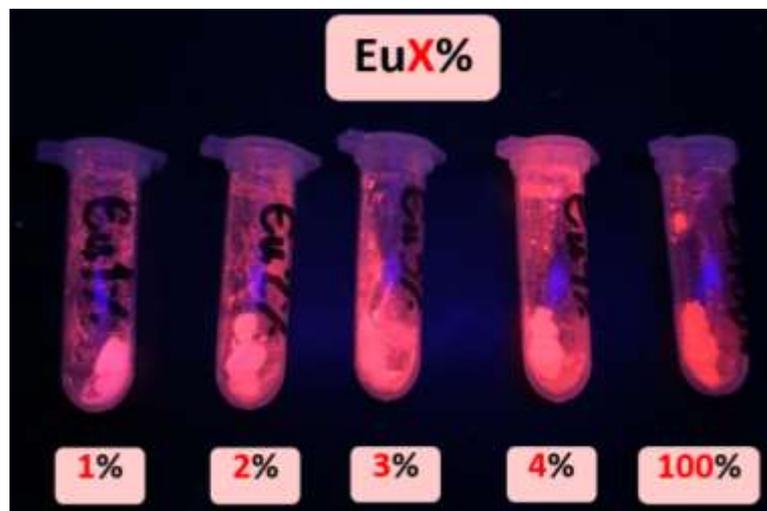


Figura 6. Fotografia da série de compostos (**EuX%**) estudada pela pesquisa em questão, com suas dopagens (**Eu1%**, **Eu2%**, **Eu3%**, **Eu4%** e **Eu100%**, respectivamente) excitados por uma lâmpada UV ($\lambda = 375$ nm).

Fonte: VERRUMA *et al.*, 2020.

Como resultado final da pesquisa inspiradora à elaboração desse CI, tem-se o preparo da tinta luminescente obtida a partir de uma dispersão envolvendo a *MOF* de ítrio contendo 1,00% de íons európio (III), cola PVA (acetato de polivinila) e metanol. Depois do preparo da

dispersão, aplicou-se em papel escrevendo com ela a palavra UNESP, como pode ser observada na Figura 15 que retrata uma fotografia da superfície do papel com a dispersão sob luz branca artificial. Quando essa mesma superfície é irradiada com radiação ultravioleta ($\lambda = 375$ nm), ocorre a emissão vermelha dos íons európio(III) presentes na matriz e a palavra, nesse caso, pode ser facilmente identificada, conforme ilustra a Figura 7 (VERRUMA *et al.*, 2020).



Figura 7. Fotografia da superfície com a dispersão da amostra **Eu1%** sob branca artificial.

Fonte: VERRUMA *et al.*, 2020.



Figura 8. Fotografia da superfície com a dispersão da amostra **Eu1%** sob excitação em luz UV ($\lambda = 375$ nm).

Fonte: VERRUMA *et al.*, 2020.

Cabe destacar que essa pesquisa foi contemplada com o prêmio de primeiro lugar no XXXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, no ano de 2020, na área de Ciências Exatas, da Terra e Engenharias (VERRUMA *et al.*, 2020). Nesse sentido, pode-se dizer que o grande público da sociedade muito dificilmente teria acesso a essa relevante pesquisa científica, produzida no âmbito interno da instituição. O mesmo pode-se supor com relação aos próprios estudantes de graduação. Na prática, o que se observa é que as produções científicas acabam sendo reconhecidas apenas pelo próprio departamento de pesquisa e pelos pesquisadores da área.

Dessa forma, os TDC foram produzidos para veicular esses conhecimentos desenvolvidos no âmbito interno da instituição ao público não-especialista, externo ao IQCAr-UNESP. O CI pautado nos TDC, por sua vez, será futuramente aplicado em uma turma da graduação, trazendo um retorno para os próprios alunos da graduação, por meio de uma estratégia didática inovadora.

Sendo assim, a próxima seção apresenta o CI elaborado.

5.2 Apresentação do Caso Investigativo e características que justificam a sua classificação como sendo um “bom Caso”

Em função da opção pelo formato de Caso Interrompido, a história foi pensada em três partes, de modo com que os estudantes possam solucionar uma parte por vez. A perspectiva é que, a cada etapa, os alunos possam aplicar os conhecimentos desenvolvidos e investigados na etapa anterior. O CI completo elaborado se encontra no Apêndice A. A fim de realizar uma apresentação e análise das partes posteriormente, no Quadro 1, apresenta-se a parte 1 do CI proposto.

Quadro 1. Parte 1 do CI. “*Investigação Criminal e novos materiais porosos: Química Inorgânica em ação!*”.

PARTE 1 – INVESTIGAÇÃO CRIMINAL E NOVOS MATERIAIS

POROSOS: QUÍMICA INORGÂNICA EM AÇÃO!

Eliana sempre foi muito dedicada e sonhadora. Desde pequena, sonhava em ser uma grande cientista de sucesso, mas seu sonho não era levado muito a sério. Sempre ouviu de seus familiares que a ciência era formada por gênios - homens, em geral - e que não havia espaço para mulheres. Eliana, no entanto, não deixou se abalar por esses estereótipos machistas e, ao longo de sua vida, se dedicou com muita garra e afinco em sua carreira científica. Após se formar em Química pelo Instituto de Química da UNESP fundou sua própria empresa “*Laboratório Zutin*”, e realiza consultorias terceirizadas para outras instituições.

Em um belo dia, Eliana recebeu um e-mail sigiloso do Banco Central, convocando-a para uma reunião de consultoria. Ela se preparou e dias depois foi ao encontro da equipe do banco, curiosa para entender o que estava acontecendo.

Chegando ao banco, Eliana foi recepcionada e direcionada para uma grande sala de reuniões, onde era a única mulher. O que estava sentado na maior cadeira, na ponta da mesa, exclamou:

- Bom dia, senhora Eliana! Meu nome é Flávio, precisamos de seus serviços de consultoria para um projeto muito importante.

- Em que posso ajudá-los? respondeu Eliana, intrigada.

Flávio, então, apontou que atualmente o Brasil vem passando por problema de pirataria da moeda nacional, em que diferentes facções estão produzindo cédulas de real falsificadas. Em sua fala, ele ainda acrescenta que ao longo dos anos, o Banco tem utilizado uma série de tecnologias, mas até então nenhuma tem sido completamente eficaz na antifalsificação, por serem facilmente reproduzidas, como por exemplo, a marca d'água.

Então, um dos homens que acompanhava a reunião, explicou:

- Estamos extremamente preocupados com essa situação, mas há uma luz no fim do túnel - continuou o homem - Dias atrás, um dos laboratórios vinculados aos serviços Federais nos apresentou uma nova classe de materiais porosos chamada *Redes Metalorgânicas* ou *Metal-Organic Frameworks (MOFs)*. Alguns estudos têm mostrado que esses materiais apresentam tecnologia e propriedades estruturais e ópticas que podem ser potenciais para a antifalsificação das notas.

Nesse momento, Eliana ficou extremamente preocupada. Apesar de ser formada em Química, havia estudado *MOFs* de forma muito superficial, há muitos anos.

- Gostaríamos do seu serviço para nos ajudar a avaliar se esse novo material pode ser considerado viável para a antifalsificação de nossas cédulas.

No fim da reunião, Eliana foi correndo para o laboratório e imediatamente enviou uma mensagem de ajuda para Celina Frem, sua amiga de faculdade e pesquisadora na área da inorgânica, a quem sempre teve muito carinho e mantém contato até os dias de hoje.



Agora é sua vez! Se coloque no lugar da pesquisadora Celina Frem e explique para Eliana o que são *MOFs*, suas principais propriedades, características intrínsecas e

potenciais aplicações. No que diz respeito à aplicação desses materiais para antifalsificação de cédulas, qual a principal propriedade que esse material deve apresentar?

Fonte: Elaboração própria.

Como é possível observar, a parte 1 do CI objetiva o estudo dos fundamentos das *MOFs*, bem como suas propriedades, principais características e aplicações. No Quadro 2, apresenta-se a parte 2 do CI.

Quadro 2. Parte 2 do CI: “*Há uma luz no fim do túnel!*”.

PARTE 2 – HÁ UMA LUZ NO FIM DO TÚNEL!

Depois da conversa com sua amiga, Celina Frem, Eliana passou noites estudando sobre essa nova classe de materiais porosos, as *MOFs*. Observou em artigos de revisão que, de fato, as *MOFs* constituem uma classe de materiais fascinantes, apresentando uma gama de aplicações frente às suas propriedades peculiares.

Dias depois, recebeu uma ligação de Flávio.

- Alô! Boa tarde, Eliana. E aí? O que você tem a nos dizer a respeito dessa tal de *MOF*?

Eliana explicou, de forma geral, as principais propriedades e características de uma *MOF*, quando foi interrompida por Flávio, que estava visivelmente animado.

- Nos países desenvolvidos, eles utilizam uma tecnologia que envolve o fenômeno da luminescência no combate à falsificação de cédulas. Geniais! - completou Flávio
- mas até hoje eu não entendo como funciona a luminescência. Seria possível produzir uma *MOF* luminescente???

Agora é sua vez! Se coloque no lugar da consultora química Eliana e explique ao diretor do banco no que consiste o fenômeno da luminescência e quais os mecanismos através dos quais uma *MOF* pode emitir luz na região visível.

Fonte: Elaboração própria.

A parte 2 do CI (*Há uma luz no fim do túnel!*) dá continuidade a história da Eliana, personagem principal, e objetiva o estudo do fenômeno da luminescência, suas diferentes etapas, requisitos para que o fenômeno aconteça e situações em que pode ocorrer. Além disso, o aluno deverá realizar um estudo mais aprofundado voltado para as *MOFs* luminescentes e as diferentes possibilidades para que elas possam emitir luz na região visível do espectro eletromagnético.

No Quadro 3, apresenta-se a parte 3 do CI.

Quadro 3. Parte 3 do CI. “*MOFs contra crimes: vamos combater a falsificação?*”

PARTE 3 – MOFs CONTRA CRIMES: VAMOS COMBATER A FALSIFICAÇÃO?

Um mês depois da reunião, Eliana recebe um e-mail de Flávio, diretor do banco.

New Message

To eliana@laboratoriozutin.com

Avaliação de diferentes amostras de MOFs.

From flavio@bancocentral.br Bcc

Eliana, gostaria primeiramente de agradecer imensamente aos seus serviços de consultoria. Recebemos de laboratórios vinculados à Casa da Moeda, 5 amostras de MOFs que poderiam ser utilizadas por nós como marcadores ópticos de cédulas. Gostaríamos, portanto, que você e sua equipe do Laboratório Zutin pudessem sugerir a MOF mais adequada para esse fim, tanto do ponto de vista da segurança em termos de antifalsificação de notas quanto ao melhor custo benefício.

Atenciosamente,
Flávio Saffioti
Banco Central do Brasil



Eliana imediatamente convocou a sua equipe de trabalho para dar início às análises de caracterização dos compostos. Em seu laboratório, Eliana dispõe dos seguintes equipamentos: Condutivímetro, pHmetro, Espectrômetro no Infravermelho, Destilador Automático, Balança Termogravimétrica, Microscópio Eletrônico de Varredura, Densímetro Automático, Difrátômetro de Raios-X e um Fluorímetro.

AMOSTRAS

A. MIL-100(Fe)
 B. Ácido 1,3,5 - benzenotricarboxílico (BTC)
 C. MOF-76(Eu)
 D. MOF-76(Y):Eu
 E. Tb-MOF

Agora é sua vez! Escolha 3 equipamentos que você julgar mais adequados para caracterizar as amostras das MOFs e justifique suas opções. Assim que você escolher, receberá os resultados das análises e com base no que foi estudado até agora e nos critérios exigidos pelo banco, sugira a amostra mais adequada. Não se esqueça de apresentar a estrutura do material escolhido.

Fonte: Elaboração própria.

A parte 3 do CI tem como objetivo fazer com que os alunos tomem a decisão de escolher a MOF mais indicada apresentada pelo banco para aplicação em antifalsificação das cédulas,

dentre as opções fornecidas. Nessa etapa, a perspectiva é de que os estudantes possam avaliar os diferentes equipamentos disponíveis no laboratório da história e estudar as diferentes amostras, seus precursores metálicos, ligantes, propriedades químicas e físicas, interpretar os resultados que serão fornecidos e a partir daí, selecionar a amostra mais eficiente. Além disso, pode-se pensar que os estudantes poderão aplicar os conhecimentos adquiridos nas etapas anteriores (Partes 1 e 2).

Com o CI apresentado é possível discutir suas características que o torna um “bom Caso”. De acordo com Herreid (1998), um Caso, para ser considerado bom, deve narrar uma história, com início, meio e fim, ainda que o final possa não estar explícito na história (característica *I*). Pode-se dizer que o CI apresentado, em todas as suas partes, narra a história de Eliana, uma química que se formou no IQCAR-UNESP e recentemente fundou a sua própria empresa. Buscou-se, durante a elaboração do CI, apresentar alguns aspectos da personalidade e da história da personagem principal, como uma forma de instigar a empatia por ela.

É importante salientar que em todas as partes do CI proposto não há um final explícito para a história, o que instiga o leitor a despertar o interesse em resolver os problemas e questões propostos durante a narrativa. Além de que, ao final de cada parte da história, necessita-se que o aluno leitor solucione o problema proposto para poder dar continuidade às partes posteriores.

Herreid (1998), um “bom Caso” deve instigar o interesse pela questão que se propõe discutir (característica *II*). O CI elaborado visa o estudo das *MOFs*, uma nova classe de materiais porosos que nos últimos anos, vêm ganhando cada vez mais espaço na pesquisa e indústria química. Pode-se dizer que este é um conteúdo que passou a ser incorporado na grade curricular do ensino superior a pouco tempo, e como discutido nas seções anteriores, apresenta potenciais para instigar o interesse dos alunos em investigar as propriedades desses materiais, suas aplicações e características.

Essa característica fica mais clara em trechos como: “[...] Alguns estudos têm mostrado que esses materiais apresentam tecnologia e propriedades estruturais e ópticas que podem ser potenciais para a antifalsificação das notas.” E também em: “- Nos países desenvolvidos, eles utilizam uma tecnologia que envolve o fenômeno da luminescência no combate à falsificação de cédulas. Geniais!”.

Além das *MOFs*, abordam-se temas como a luminescência, *MOFs* luminescentes e caracterizações de polímeros de coordenação. Em todas as partes do CI, buscou-se abordar esses assuntos de maneira contextualizada na área forense. Dessa forma, pode-se pensar que essa é uma temática considerada atual e relevante, principalmente para alunos da graduação em Química.

Nesse sentido, para Herreid (1998), um “bom Caso” deve ser atual (característica *III*), deixando claro ao leitor a importância do problema. Pode-se dizer que o CI proposto é atual, uma vez que se trata da temática de falsificação da moeda nacional. Esse crime ocorre com grande frequência no Brasil e em demais países do mundo, com tecnologias precárias para aplicação à segurança das cédulas. O problema e sua atualidade são bem destacados no trecho: “Flávio, então, apontou que atualmente o Brasil vem passando por problema de pirataria da moeda nacional, em que diferentes facções estão produzindo cédulas de real falsificadas.”.

Outra característica importante é a extensão do CI, que deve ser curto a fim de evitar distrações na leitura (característica *IV*). O CI apresentado foi escrito no formato interrompido, sendo dividido em três partes diferentes. Ambas as partes podem ser consideradas curtas e de fácil vocabulário e leitura, visto que existem diálogos e recursos visuais voltados para as ações dos personagens, como e-mails e conversas por mensagens de texto. Pode-se dizer que essas características também corroboram com o fator empatia com os personagens (característica *V*).

Nesse sentido, Herreid (1998) defende que um “bom Caso” deve instigar a empatia com as personagens centrais da narrativa. Pode-se dizer que o CI apresentado possui diferentes trechos e recursos que fazem com que o leitor sinta empatia com as personagens centrais, como os recursos de imagens de conversas em aplicativos de mensagens, como citado anteriormente, o uso de expressões coloquiais e até trechos que dão características e sentimentos à personagem central. Ademais, o CI apresenta situações as quais os leitores possam vivenciar em seu futuro profissional.

Pode-se destacar também a abordagem de um assunto de extrema importância e valor a ser discutido hoje em dia na sociedade. Um exemplo disso é o trecho que critica o machismo na ciência: “[...] Desde pequena, sonhava em ser uma grande cientista de sucesso, mas seu sonho não era levado muito a sério. Sempre ouviu de seus familiares que a ciência era formada por gênios - homens, em geral - e que não havia espaço para mulheres.”, além da superação da personagem do estereótipo machista: “Eliana, no entanto, não deixou se abalar por esses estereótipos machistas e, ao longo de sua vida, se dedicou com muita garra e afinco em sua carreira científica.”.

Ademais, o CI em questão apresenta diálogos entre os personagens e citações, fator que facilita a leitura e aproxima o leitor dos personagens, dando mais vida e drama para a história (característica *VI*). Os trechos a seguir são extratos demonstrativos dessa característica: “- Bom dia, senhora Eliana! Meu nome é Flávio, precisamos de seus serviços de consultoria para um projeto muito importante.” e “- Alô! Boa tarde, Eliana. E aí? O que você tem a nos dizer a respeito dessa tal de *MOF*?”.

Herreid (1998) defende que um “bom Caso” deve ser relevante aos leitores, ao trazer situações e dilemas que os alunos possam enfrentar ou aplicar seus conhecimentos em sua vida real (característica *VII*). Nesse sentido, é importante salientar que a aplicação do CI proposto ocorrerá futuramente no âmbito de uma disciplina de Química Inorgânica da graduação em Química do IQCAR-UNESP, na qual os alunos aprofundarão seus conhecimentos nos principais tópicos de Química Inorgânica, estruturas de compostos, propriedades e potenciais aplicações.

O CI aborda diferentes temas tratados na disciplina, tais quais, Química de Coordenação, Luminescência, Cristalografia e Polímeros de Coordenação. Esses conceitos são abordados por meio de uma situação que pode acontecer no futuro profissional de Químicos. Portanto, o conteúdo científico passível de ser abordado com o CI e a situação apresentada sugerem que o CI pode ser considerado relevante aos alunos leitores, que poderão, em seu futuro profissional, aplicar os conteúdos adquiridos por meio da investigação. Além das habilidades de tomada de decisão, desenvolvimento da comunicação oral e escrita, entre outras, que são de extrema importância para todas as profissões.

Tal fato também corrobora a característica *VIII*, discutida por Herreid (1998), a qual diz que um “bom Caso” deve ter utilidade pedagógica, tanto para o curso em si como para os estudantes. Pode-se dizer que os conteúdos químicos passíveis de serem abordados com o CI são pertinentes na disciplina em que será aplicado.

A perspectiva é que o estudo de caracterização de *MOFs* a partir de gráficos, imagens e resultados reais de análises possa contribuir para que os estudantes se aproximem de ações e procedimentos reais que um pesquisador da área costuma realizar. Além disso, em alguns momentos, os alunos terão a oportunidade de escolher mais de um caminho correto para solucionar o problema, fato que poderá acabar corroborando para o desenvolvimento da capacidade de tomada de decisão e busca pela solução de um problema.

Uma característica de extrema importância discutida por Herreid (1998) é a de provocar conflito (característica *IX*). Em cada parte do CI em questão, foram pensados alguns conflitos para estimular a resolução por parte dos estudantes. Na Parte 1, por exemplo, buscou-se estimular o leitor a estudar as propriedades intrínsecas e as potenciais aplicações das *MOFs*, com base em estudos aprofundados sobre todos os fundamentos relacionados com essa nova classe de materiais. Há estímulo de um conflito relacionado ao fato de que a personagem da história precisa resolver e buscar informações para conseguir seguir com as investigações e dar continuidade ao caso.

Na Parte 2, coloca-se uma motivação através do trecho: “Nos países desenvolvidos, eles utilizam uma tecnologia que envolve o fenômeno da luminescência no combate à falsificação

de cédulas. Geniais!”. Assim, os alunos deverão resolver a questão proposta, de explicar o fenômeno da luminescência e apontar quais caminhos pode-se seguir para sintetizar uma *MOF* luminescente.

Na Parte 3, os alunos terão que resolver o problema central do CI, o qual os estudantes são estimulados a investigar e escolher, com base em seus estudos, as melhores análises para caracterizar os materiais apresentados. Depois, deverão interpretar os resultados e julgar qual amostra será a mais indicada para essa aplicação. Nesse sentido, pode-se dizer nessa parte do CI proposto, buscou-se “forçar” os estudantes a tomar uma decisão, característica fundamental de um “bom Caso”, discutida por Herreid (1998).

Neste momento, os alunos necessitarão reunir os conhecimentos adquiridos nas outras duas partes da história e aplica-los nos estudos acerca das caracterizações e resultados disponibilizados para o laboratório da história. A partir daí, e seguindo os parâmetros de aplicação exigidos pelo Banco Central, deverão tomar a decisão e qual amostra será a mais indicada para a aplicação desejada.

Por fim, Herreid (1998) aponta que um “bom Caso” deve ser generalizável, não tratando de uma curiosidade e conteúdo específicos (característica *XI*). O CI elaborado, como já exposto, aborda diferentes conteúdos através de uma situação-problema envolvendo o problema da falsificação da moeda nacional. Nesse sentido, pode-se dizer que o CI pode ser adaptado para outros contextos de aplicação, outro foco de análise e até mesmo a investigação de outros materiais para o combate à falsificação. Além disso, com esses conhecimentos investigados, os estudantes poderão ser capazes de resolver outros problemas que futuramente possam vir a se deparar, assim como Eliana, personagem da história.

Na seção a seguir foi apresentado uma breve descrição da disciplina do curso de graduação, cujo CI proposto será futuramente aplicado.

5.3 Descrição da disciplina do curso de graduação em química na qual o CI pode ser aplicado

A disciplina do curso de graduação em Química na qual o CI poderá ser aplicado pertence ao curso de Bacharelado em Química do Instituto de Química de Araraquara (UNESP), denominada “Química Inorgânica: Estrutura e Propriedades – QI16028P2”. É uma disciplina com 12 créditos e é ministrada no terceiro ano letivo do curso de Bacharelado em Química, sendo uma disciplina anual.

De acordo com o Programa de Ensino da disciplina (ANEXO 1), a disciplina envolve tanto os aspectos teóricos quanto experimentais da Química Inorgânica. Além disso, a disciplina

tem objetivos relacionados com os principais tópicos da Química Inorgânica, como propriedades de átomos isolados e ligados, teorias de ligação química, estereoquímica de compostos inorgânicos e química de coordenação. Além disso, obter, caracterizar e avaliar a reatividade de compostos inorgânicos, buscando sempre realizar interconexões com os fundamentos teóricos.

O Quadro 4 a seguir apresenta uma visão geral dos conteúdos ministrados no primeiro e segundo semestre da disciplina.

Quadro 4. Conteúdo programático da disciplina Química Inorgânica – Estrutura e Propriedades.

1º semestre – Parte teórica	
Tópicos	Descrição
Propriedade de átomos isolados	Revisão dos conceitos básicos relacionados com a necessidade da descrição probabilística da matéria, modelos atômicos de Bohr e Bohr-Sommerfeld, Tabela Periódica e propriedades periódicas. Abordagem ondulatória da estrutura eletrônica: descrição do átomo de H pela equação de Schrodinger, significado dos números quânticos, orbitais atômicos, extensão do modelo a átomos polieletrônicos, modelo vetorial do átomo e termos eletrônicos. Propriedades periódicas: raios atômico, covalente e iônico, energia de ionização, afinidade eletrônica, ciclos termodinâmicos; estabilidade de estados de oxidação.
Propriedade de Átomos Ligados Modelos de Ligação Química	<ul style="list-style-type: none"> • LIGAÇÃO COVALENTE: Revisão sobre a ligação química associada à regra do octeto e formação de pares eletrônicos compartilhados, Teoria da Repulsão de pares eletrônicos e geometria molecular, Teoria da Ligação de Valência e conceitos associados (hibridação de orbitais, ressonância, ligações múltiplas, ordem de ligação). Geometria e simetria molecular, grupos pontuais e algumas de suas aplicações. Teoria do Orbital Molecular: moléculas diatômicas e poliatômicas, diagramas de energia de orbitais moleculares, ordem de ligação,

	<p>estabilidade de moléculas, propriedades magnéticas, espectros de moléculas.</p> <ul style="list-style-type: none"> • LIGAÇÃO METÁLICA: Teoria de Bandas; Propriedades de condutores, isolantes e semicondutores. Estrutura de metais como empacotamento de esferas idênticas. • LIGAÇÃO IÔNICA: Compostos iônicos: energia de retículo, ciclo de Born-Haber e cálculo de energia de retículo, estrutura de sólidos como empacotamento de esferas; estruturas e propriedades de compostos iônicos. Defeitos em sólidos: pontuais, estendidos, eletrônicos e compostos não estequiométricos. • FORÇAS INTERMOLECULARES: Forças de dispersão de London: interação dipolo instantâneo-dipolo induzido. Interações de van der Waals : dipolo permanente-dipolo induzido, dipolo HCT/DBTQ permanente-dipolo permanente, dipolo permanente- íon; ligação hidrogênio e importância nas propriedades da água
Sistemas Ácido-Base e Química de Doadores e Receptores Ácidos e bases de Bronsted- Lowry, Lewis e Pearson. Sistema Solvente de Franklin. Sistema Lux-Flood.	Interpretação de propriedades doadoras e receptoras em termos de orbitais de fronteira.
Química de coordenação	Revisão sobre fundamentos da Química de Coordenação, descrição da ligação coordenada pela abordagem de Lewis, Teoria de Ligação de Valência e Campo Cristalino.
2º semestre – Parte Teórica	
Química de Coordenação Teoria do Orbital Molecular e Teoria do Campo Cristalino. Química de Organometálicos	Principais tipos de compostos organometálicos, regra dos 18 elétrons, compostos com ligação metal-metal. Propriedades ópticas e magnéticas de compostos de coordenação. Reatividade de compostos de coordenação. Mecanismos de reações de compostos do bloco d: reação

	de substituição de ligantes em complexos quadrado-planares e em complexos octaédricos; reações redox; reações de ligantes coordenados. Química Supramolecular
--	---

Fonte: Programa de Ensino da disciplina.

Na parte experimental da disciplina, que também ocorre no segundo semestre, são realizadas práticas de obtenção e caracterização de materiais com propriedades elétricas e ópticas; obtenção, caracterização e reatividade de compostos de coordenação – incluindo as *MOFs*; métodos de obtenção de compostos em meio aquoso e em solventes não aquosos sob atmosfera controlada a altas e baixas temperaturas. Além disso, são abordados os principais métodos de caracterização de materiais inorgânicos como as espectroscopias eletrônica no UV-Vis, vibracional na região do infravermelho (IV) e de ressonância magnética nuclear (RMN), condutividade elétrica de matrizes inorgânicas, susceptibilidade magnética, difratometria de raios X (DRX de pó), análise térmica diferencial (TG/DTA) e espectroscopia de luminescência.

Assim, pode-se pensar que os conceitos específicos de Química passíveis de serem abordados com o CI proposto são pertinentes e relevantes no contexto da disciplina. A próxima seção apresenta uma contextualização do problema abordado pelo CI.

5.4 Contextualização do problema abordado

Segundo Corte e Barcelos (2019), considera-se moeda o bem físico e material que atribui valores monetários a qualquer coisa que seja comercializável, criada em costumes primitivos de venda e troca. No passado, era composta por metais nobres como ouro e prata, nas quais cada uma tinha seu respectivo valor de acordo com tamanho, peso e composição. Nos dias de hoje, as moedas metálicas são feitas com metais que não tem nenhum valor, além de ser estendida para a classificação de papel moeda (CORTE; BARCELOS, 2019).

O papel moeda, também conhecido como cédulas de moeda ou cédulas de dinheiro, foram criados para facilitar o transporte e o sistema de vendas no comércio mundial, tendo o mesmo sentido e valor comercial que as moedas metálicas clássicas (CORTE; BARCELOS, 2019). No âmbito do Brasil, cabe ao Conselho Monetário Nacional regularizar e atualizar o valor interno da moeda brasileira, segundo a Lei n. 4595/64, Artigo 3º, inciso II (BRASIL, 1964).

O papel-moeda é constituído por um complexo de fibras de celulose providas de diversos vegetais, principalmente fibras de algodão, visto que precisa de maior resistência que os demais documentos (D'ALMEIDA *et al.*, 2015). Além disso, o papel destinado à fabricação de notas não passa pelo processo de branqueamento químico convencional, mas sim, sofre

adição de fibras coloridas, para serem utilizadas como elemento de segurança. Tais fibras emitem diferentes cores quando expostas a diferentes comprimentos de onda (D'ALMEIDA *et al.*, 2015). Em alguns casos, pode-se acrescentar as marcas d'água como agentes de segurança para a fabricação de notas.

A instituição responsável pela produção de moedas metálicas ou papel moeda é o Banco Central, de forma exclusiva, com direito constatado e previsto na Constituição Federal Brasileira, em seu artigo 164. Segundo a Constituição, qualquer moeda metálica ou cédula de dinheiro produzida fora do âmbito do Banco Central, deverá ser considerada falsa e criminosa perante a lei, sendo obrigatória a sua caçada e retirada de circulação no mercado e na população (ARRUDA, 2020).

Do ponto de vista histórico, ainda no século XIX, já havia se definido como crime a falsificação de moeda e dinheiro em papel. Necessitou-se de leis e regras que definissem as falsificações como crimes que são acompanhados de penalidades e punições, a fim de inibir o ato criminoso da sociedade (ARRUDA, 2020).

Em relação ao crime previsto na constituição atual, tem-se como pena prisão de três a doze anos, além de multa, o que pode ocorrer no curso legal do país de origem ou estrangeiro (CORTE; BARCELOS, 2019). O artigo 289 do Código Penal descreve a condição em que o agente cria ou modifica a moeda metálica ou em papel válido em território nacional ou fora da fronteira, infringindo em primeiro lugar a fé pública e a segurança do mercado como um todo (CORTE; BARCELOS, 2019).

A falsificação da moeda e do dinheiro como um todo desequilibra a confiança que deve existir entre o cidadão e o Estado, e, portanto, o combate para a exterminação desse crime é considerado primordial para manter a unidade e a concordância na sociedade. O direito da autenticidade e da veracidade da moeda deve ser garantido para todos, respeitando a coletividade sem interesses maiores ou que se desviem da legislação (CORTE; BARCELOS, 2019).

O sujeito ou grupo praticante do delito de falsificação pode ser variado, sendo que não existe nenhum perfil ou condição a serem seguidos para a prática de falsificar dinheiro. Se o crime for organizado e qualificado, nos quais a escala de falsificação aumenta muito, os sujeitos praticantes tem objetivos maiores e na maioria das vezes parcerias com órgãos governamentais envolvidos (ARRUDA, 2020).

Ainda segundo Corte e Barcelos (2019), a natureza de falsificar a moeda pode ser realizada de duas maneiras, falsificando ou alterando algum grupo de moedas que já está em circulação. A falsificação necessita que o sujeito fabrique determinada quantidade de dinheiro

falso, e depois, coloque para circulação no mercado. Na segunda conduta, deve-se alterar de alguma maneira a moeda ou dinheiro já em circulação, com alteração de valor, por exemplo. O mais comum nos dias de hoje é a fabricação de dinheiro falsificado (CORTE; BARCELOS, 2019).

Para ser considerado um ato criminoso, a falsificação ainda deve cumprir requisitos de ser apta a enganar, não pode ser uma falsificação grosseira, perceptível para a maioria da população. Deve ser considerado falsificação, o ato de mascarar características do dinheiro que não sejam perceptíveis por pessoas adultas, com consciência de que aquele material é verdadeiro (CORTE; BARCELOS, 2019). Portanto, a primeira ação para a sociedade que arca com a falsificação é não repassar o dinheiro, quando se sabe que ele é falso, sendo considerado crime transpassar a moeda com tal consciência (CORTE; BARCELOS, 2019).

O Banco Central faz recomendações para a população como um todo para o reconhecimento de notas falsas. Tais recomendações podem ser exemplificados por: verificar a Marca-d'água em notas em papel, o Número Escondido, Faixas Holográficas, Alto Relevo, Números que mudam de cor e Registo Coincidente.

Segundo Fonseca (2017), as notas de real de maneira específica, há presença de fibras coloridas bem finas espalhadas pelo papel-moeda, nas cores vermelhas, verdes e azuis. Além disso, existem pequenas fibras luminescentes tratadas com materiais que na presença de luz ultravioleta (UV-A, $\lambda = 400 \text{ nm}$ a 320 nm) absorvem a radiação e a emitem em forma de luz no visível, na coloração roxa, como mostra a Figura 9 (FONSECA, 2017). Essas fibras são compostas basicamente por algodão e tratadas com materiais coloridos ou luminescentes convencionais. A falta de especificidade química e física no material luminescente utilizado pode fazer com que esse fator de segurança seja facilmente reproduzido no ato de falsificação (D'ALMEIDA *et al.*, 2015).



Figura 9. Fibras coloridas e fibras luminescentes em notas de Real.

Fonte: BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Cédulas e moedas.** Disponível em:

<https://www.bcb.gov.br/cedulasemoedas/cedulassuspeitas>. Acesso em: 23 outubro 2021.

Fonseca (2017) afirma que além do uso das fibras como método de segurança, as notas de Real também passam pelo método de Calcografia. Tal método está baseado em impressão de uma tinta específica e pastosa sobre a superfície escolhida, a qual sofre pressão de baixo para cima (ALMEIDA, 2010). Essa impressão deixa um pequeno relevo na parte de trás da superfície e alto relevo na parte superior da impressão, o qual pode ser percebido através da luz ou tato das mãos com a superfície, como mostra a Figura 10 (ALMEIDA, 2010).

Esse elemento de segurança é utilizado com muita frequência, já que é um recurso gráfico bem controlado, oferece bons detalhes de imagens às notas e acrescenta propriedades de profundidade e altura aos desenhos das cédulas (FONSECA, 2017). Porém, este recurso já vem sendo replicado com facilidade, visto que as tintas utilizadas no método não têm composição química e propriedades específicas e bem definidas (ALMEIDA, 2010).



Figura 10. Impressões de alto-relevo em uma nota de Real.

Fonte: BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Cédulas e moedas.** Disponível em:

<https://www.bcb.gov.br/cedulasemoedas/cedulassuspeitas>. Acesso em: 23 outubro 2021.

O fio de segurança e as imagens quebra-cabeça também são recursos de segurança utilizados nas notas de Real, mas que também apresentam falhas e podem ser replicados de maneira não complicada (D'ALMEIDA *et al.*, 2015). O fio de segurança (ver Figura 11) é uma linha com propriedades magnéticas que pode ser observado nas notas colocando-as contra a luz. É o principal meio para leitura em equipamentos de contagem e dispositivos detectores de notas falsas (D'ALMEIDA *et al.*, 2015).



Figura 11. Fios magnéticos de segurança em notas de Real.

Fonte: BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Cédulas e moedas.** Disponível em:

<https://www.bcb.gov.br/cedulasemoedas/cedulassuspeitas>. Acesso em: 23 outubro 2021.

Já as imagens quebra-cabeça são feitas por diferentes partes impressas nos dois lados de uma nota, sendo que, ambas as partes se completam de maneira visual quando colocadas contra a luz (D'ALMEIDA *et al.*, 2015). Quando sobrepostas, as imagens da frente e do verso da nota mostram o valor numérico da nota em questão, como mostra a Figura 12.

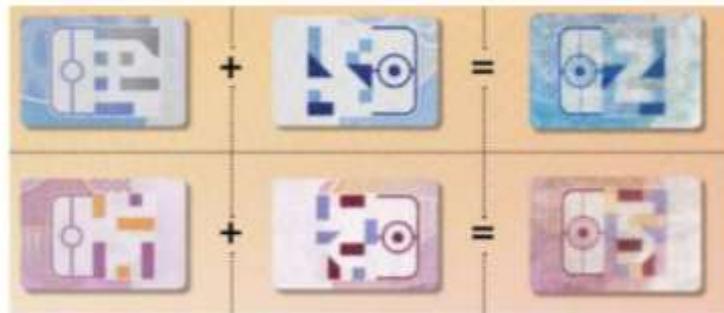


Figura 12. Imagens quebra cabeça de segurança em notas de Real.

Fonte: BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Cédulas e moedas.** Disponível em:

<https://www.bcb.gov.br/cedulasemoedas/cedulassuspeitas>. Acesso em: 23 outubro 2021.

Além dos recursos já apresentados, algumas notas de Real apresentam sua numeração impressa com tintas especiais e com propriedades ópticas distintas (FONSECA, 2017). Sofrendo variações com as diferentes maneiras de incidência de luz, a tinta tem variação da tonalidade de cor, de verde claro para mais escuro ou até mesmo em tons de azul (D'ALMEIDA *et al.*, 2015). Esse efeito pode ser explicado pela interferência, absorção e reflexão da luz visível por diferentes ângulos de incidência de luz ou até mesmo pelo ângulo em que o observador se posiciona para olhar as cédulas (D'ALMEIDA *et al.*, 2015). A Figura 13 ilustra essa variação de cor em cédulas.



Figura 13. Valores impressos em cédulas com tinta com propriedades ópticas variáveis.

Fonte: Camara e Silva; Feuerharmel (2014).

Ainda de acordo com Fonseca (2017), no âmbito internacional, o Euro também é uma moeda de grande importância econômica para todo o mundo e que nos últimos anos, vem utilizando de métodos considerados mais eficientes e aprimorados quando se compara ao Real. Além do uso de todos os métodos já citados, como faixas magnéticas e holográficas, tintas com propriedades ópticas variáveis, marcas d'água e padrões específicos, faz uso de tintas luminescentes baseadas em íons terras-raras, como o íon európio(III) (NOLASCO, 2019).

Essas tintas emitem em diferentes cores, podendo variar com o comprimento de onda que está se incidindo sobre a nota. Parte das notas de Euro que estão em circulação possuem tinta sensível à luz UV-B ($\lambda = 280 - 320 \text{ nm}$) e emitem luz característica para cada valor de cédula, como mostra a Figura 14 (NOLASCO, 2019).



Figura 14. Nota de Euro exposta a radiação UV-B.

Fonte: BANCO CENTRAL EUROPEU. **O euro.** Disponível em:

<https://www.ecb.europa.eu/euro/html/index.pt.html>. Acesso em 23 outubro 2021.

Outra parte das notas de Euro em circulação na Europa emitem luz com comprimento de onda distintos quando excitadas com UV-B ou UV-C ($\lambda = 200 - 280 \text{ nm}$). A Figura 15 ilustra uma nota de Euro excitada com radiação UV-B e UV-C, com diferentes cores de emissão (NOLASCO, 2019).

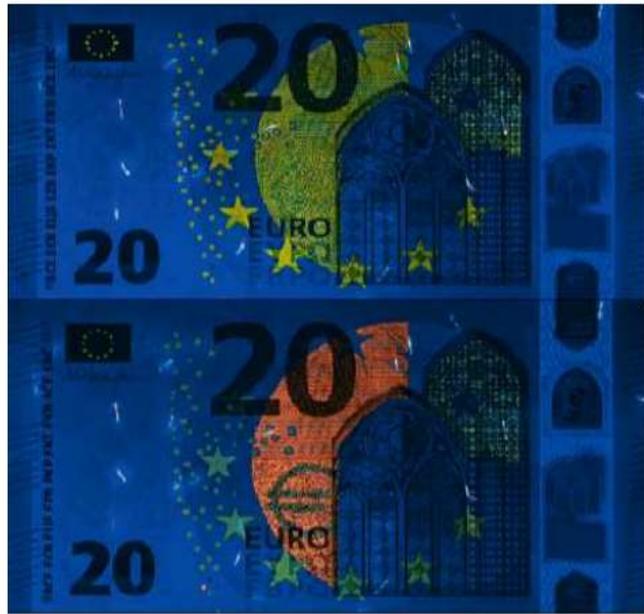


Figura 15. Nota de Euro exposta a radiação UV-B e UV-C, respectivamente.

Fonte: BANCO CENTRAL EUROPEU. **O euro.** Disponível em:

<https://www.ecb.europa.eu/euro/html/index.pt.html>. Acesso em 23 outubro 2021.

Além do investimento em tintas baseadas em íons terras-raras, a Europa também se dedicou para a produção de notas que contém tintas sensíveis a radiação infravermelha (NOLASCO, 2019). Quando as notas de Euro são expostas a esse tipo de radiação, somente alguns elementos e partes constituintes das cédulas aparecem, em tons de cinza, como mostra a Figura 16.



Figura 16. Nota de Euro exposta a radiação infravermelha.

Fonte: BANCO CENTRAL EUROPEU. **O euro.** Disponível em:

<https://www.ecb.europa.eu/euro/html/index.pt.html>. Acesso em 23 outubro 2021.

As ações para prevenção de falsificação da moeda nacional e internacional sempre vêm sendo melhoradas e adaptadas, afim de dificultar cada vez mais o processo de falsificar. Pesquisadores do Instituto de Química de Araraquara desenvolveram um material com alta especificidade química e física, custo barateado e propriedades importantes, as quais apresentam potencialidades para minimizar o crime de falsificação. Essa pesquisa e o TDC sobre ela serviram como fonte de inspiração para a escrita do CI. A próxima seção aborda os conhecimentos gerais a serem contemplados com a aplicação do CI.

5.5 Conhecimentos gerais passíveis de serem abordados

Tendo em vista a contextualização do CI, foi possível elencar os conhecimentos gerais passíveis de serem abordados com a aplicação do CI. Dentre elas, pode-se citar:

- **Crime de falsificação de cédulas.** Esse conhecimento geral possui relação direta com a temática geral proposta. Como apresentado, o CI narra a história de funcionários do Banco Central que buscam de forma urgente maneiras para o combate à falsificação de cédulas, pois esse é um problema que atinge o país como um todo, causando inúmeros problemas aos indivíduos e à economia. Esse crime, como relatado por Corte e Barcelos (2019), se dá a partir da fabricação de determinada quantidade de dinheiro falso, que entrará em circulação no mercado posteriormente. Também pode acontecer, segundo os autores, a falsificação de moedas ou cédulas que já estão em circulação atualmente. É importante ressaltar que esse ato é considerado criminoso e pode acarretar em multas e prisões de 3 a 12 anos. A partir da aplicação do CI, esses conhecimentos podem ser abordados e discutidos com os alunos a partir da perspectiva científica, sociocultural e econômica.

- **Estratégias e tecnologias para o combate de falsificação de cédulas.** Para a resolução do CI, é importante que os estudantes compreendam que atualmente existem uma série de tecnologias que visam o combate à falsificação de cédulas de reais, como a marca d'água, o número escondido, faixas holográficas, alto relevo, números que mudam de cor e registro coincidente, como citado anteriormente. Nesse sentido, um dos problemas apontados na narrativa do CI é justamente que, apesar de todas essas tecnologias e avanços para se evitar o ato criminoso, ainda existem uma série de facções criminosas que conseguem driblar todas essas tecnologias e reproduzir a cédula de maneira muito semelhante.

Nessa perspectiva, a pesquisa científica que originou o TDC que, por sua vez, foi utilizado como base para a elaboração do presente CI, propõe a síntese e a caracterização de uma *MOF* luminescente que possui potencialidades para o combate a antifalsificação. A *MOF* em questão se baseia em um íon terra-rara não emissor como centro metálico e um dopante emissor. Mesmo

com poucas concentrações de dopante na rede polimérica, pode-se observar grande intensidade de emissão, como discutido na seção anterior.

Tem-se como resultados um material luminescente com boa emissão, proveniente de poucos íons emissores em sua composição. Para a aplicação em antifalsificação, torna-se muito viável o uso desse tipo de material, já que além de ser luminescente, apresenta todas as outras características intrínsecas de uma *MOF*, como estabilidade térmica e especificidade física e química.

5.6 Conhecimentos específicos de Química passíveis de serem abordados

Os conhecimentos específicos de Química que foram pensados para serem trabalhados a partir do CI são:

- **Química de Coordenação.** O CI aborda o estudo de conceitos importantes da química de coordenação, visto que as *MOFs* por serem polímeros de coordenação, pertencem a essa classe específica de compostos químicos. E, por essa razão, é necessário que haja conhecimentos sobre ligação metal-ligante, tipos de ligante, teorias ácido-base de Lewis e de Pearson, uso de técnicas para caracterização como a interpretação de espectros no infravermelho de compostos de coordenação etc. O tópico de Química de Coordenação pode ser aplicado nas Partes 1 e 3 do CI, visto que a primeira parte aborda os fundamentos de polímeros de coordenação e a terceira parte a caracterização desses materiais.
- **Redes Metalorgânicas (*MOFs*).** O CI permite trabalhar os conceitos fundamentais da química das *MOFs* enquanto uma classe de polímeros de coordenação que possuem características físicas e químicas muito específicas. A Parte 1 do CI, em especial, foi planejada de forma com que os alunos possam buscar informações e compreender os fundamentos das redes metalorgânicas.
- **Cristalografia.** Esse conhecimento pode ser abordado a partir da aplicação do CI, uma vez que uma das características principais das *MOFs* é sua alta cristalinidade. A Parte 3 do CI abordará a técnica de Difractometria de Raios-X, na qual deverão ser interpretados diferentes difratogramas, sendo quatro deles de polímero de coordenação e um de um ligante orgânico livre.
- **Luminescência.** O conteúdo de luminescência é trabalhado, de maneira central, na Parte 2 do CI. Será abordado o conceito fundamental de materiais emissores de luz, o processo através do qual a emissão pode ocorrer, os diferentes tipos de luminescência e os mecanismos que podem ocorrer para que haja emissão de luz. E mais

especificamente, derivar o conceito para a química das *MOFs* luminescentes, abordando os diferentes mecanismos nos quais essa classe de materiais porosos pode emitir luz na região visível, o que abordará luminescência por efeito-antena em íons terras-raras, através do ligante orgânico ou por espécies hospedeiras luminescentes que podem ser encontradas nos poros de uma *MOF*.

5.7 Etapas de aplicação do CI

Como citado anteriormente, o CI será futuramente aplicado para alunos do terceiro ano do curso de Bacharelado em Química do IQCAR, na disciplina de Química Inorgânica – Estrutura e propriedades, no segundo semestre letivo. A escolha da disciplina foi por três principais motivos. O primeiro, e principal, se dá pelo fato de que esta é a única disciplina da graduação que prevê o ensino de *MOF*.

O segundo motivo se dá pelo fato de que, neste período do curso, os alunos já cursaram algumas disciplinas que os auxiliarão na resolução, por exemplo, química fundamental, química orgânica (leitura e interpretação de IV), cristalografia e a primeira parte da própria disciplina de aplicação, que ocorre no primeiro semestre do terceiro ano. O terceiro e último motivo se relaciona com a parceria entre os grupos participantes do projeto em vista à indissociabilidade no âmbito do IQCAR, sendo um grupo de pesquisa, um de ensino e outro de extensão.

Ademais, a aplicação do CI está prevista no final da disciplina, uma vez que os estudantes já terão conhecimento sobre a introdução e fundamentos à química de coordenação, bem como sobre os modelos de ligação, a termodinâmica e estabilidade de compostos de coordenação, cinética e mecanismos de reação de compostos de coordenação, como mostra o Quadro 4. Além disso, o conteúdo de *MOFs* também está previsto para ser dado no fim da disciplina, já que exige os pré-requisitos já citados para ser entendido.

Dessa forma, entende-se que os estudantes estarão preparados e bem fundamentados para o estudo sobre *MOF*. Ao total, serão necessárias 4 aulas para o desenvolvimento do CI e cada aula tem 4 horas.

Assim, a proposta de aplicação da parte 1 do CI está ilustrada na Figura 17.



Figura 17. Sugestão de possível divisão do tempo e organização social da sala para o desenvolvimento da parte 1 do CI.

Fonte: Elaboração própria.

Para a apresentação do CI, com os alunos posicionados em um grande círculo, o professor poderá iniciar explicando como funcionará a aplicação do CI e esclarecendo possíveis dúvidas acerca do processo que virá a seguir. Em seguida, a Parte 1 pode ser lida em voz alta em conjunto com os estudantes, isto é, poderão ser selecionados previamente alunos específicos para interpretarem os personagens da história, de forma com que se busque ainda mais a participação ativa e a atenção dos alunos. Após a leitura, sugere-se que os grupos de se formem por 3 ou 4 alunos.

Uma vez que os grupos estiverem reunidos, os alunos poderão realizar uma breve discussão sobre a história, bem como deverão identificar o problema proposto, destacando as informações que julgarem importantes. Nesse momento, levantarão quais conhecimentos os alunos julgam necessários para a resolução desse problema. Com o problema e os conhecimentos necessários bem definidos, os grupos podem discutir sobre possíveis propostas de soluções iniciais para a parte 1 do CI, levantando hipóteses iniciais.

Passado esses momentos, a próxima etapa se trata de uma pesquisa bibliográfica. A proposta é que cada membro do grupo individualmente procure por informações pertinentes ao CI em artigos científicos, em uma base de dados, como *Google Scholar*⁵ ou Portal de Periódicos da CAPES⁶. Após reunirem as informações relevantes, cada aluno poderá socializar com os outros membros do grupo todas as informações encontradas nos trabalhos científicos. Dessa forma, pode-se pensar que cada membro do grupo contribuirá com sua pesquisa e assim, poderão agregar diferentes informações de maneira a complementar a resolução da parte 1.

⁵GOOGLE SCHOLAR. **Google Acadêmico**. Disponível em: <https://scholar.google.com.br/>. Acesso em 01 dezembro de 2021.

⁶MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO. **Periódicos CAPES**. Disponível em: <https://www-periodicos-capes.gov.br.ez1.periodicos.capes.gov.br/index.php?>. Acesso em 01 dezembro de 2021.

Após a etapa de levantamento bibliográfico e socialização das informações pertinentes encontradas em artigos científicos, propõe-se que os grupos redijam um texto apresentando os fundamentos e princípios das *MOFs*, formalizando a resolução da parte 1. Em seguida sob a mediação do(a) professor(a), os alunos poderão se organizar em um grande círculo novamente, apresentar e discutir suas resoluções propostas. É importante salientar que a perspectiva dessa grande discussão é que seja um momento para que os grupos possam incorporar informações ou retificar suas propostas a partir da resolução dos outros grupos.

A Figura 18 ilustra a proposta de aplicação da Parte 2 do CI, intitulada “há uma luz no fim do túnel!”.



Figura 18. Sugestão de possível divisão do tempo e organização social da sala para o desenvolvimento da parte 2 do CI.

Fonte: Elaboração própria.

Em um primeiro momento, o professor poderá retomar a situação-problema apresentada e discutida na Parte 1, sintetizando os pontos principais da discussão geral realizada. É importante salientar que, o intuito deste momento é que os estudantes possam lembrar as discussões realizadas, visto que essa primeira resolução foi importante para a resolução da próxima parte. Em seguida, em um grande círculo, propõe-se a leitura da Parte 2 com a participação dos estudantes, que posteriormente se reunirão em seus grupos de formação inicial para a etapa de identificação do problema e levantamento de hipóteses.

Nesse momento, assim como na Parte 1, os integrantes dos grupos poderão discutir a narrativa, identificando os problemas propostos e destacando informações que julgarem relevantes apresentadas no CI. Após levantar quais conhecimentos serão necessários para a resolução desse problema, deverão propor possíveis soluções para a resolução do CI, com base nos conhecimentos adquiridos na Parte 1 e levantando hipóteses a partir de seus conhecimentos prévios sobre luminescência.

Após levantarem ideias iniciais para a resolução, os alunos poderão buscar informações em fontes confiáveis de artigos científicos a respeito do tema abordado, por meio de um levantamento bibliográfico nas bases de dados. Todas as informações encontradas podem ser discutidas entre os membros do grupo. Então, cada grupo deverá redigir um texto apresentando a resolução para a Parte 2 do CI, com base no levantamento bibliográfico realizado e nas informações compartilhadas de maneira interna aos grupos.

Para finalizar a aplicação da Parte 2, em um grande círculo com todos os alunos, as soluções propostas poderão ser apresentadas e discutidas. A perspectiva é que os estudantes possam debater suas hipóteses levantadas a respeito das *MOFs* luminescentes de maneira conjunta a uma discussão mediada pelo(a) professor(a), sendo que nesse momento, os grupos podem incorporar mais informações ou retificar suas propostas.

Dessa maneira, encerra-se a aplicação da Parte 2 e de modo contínuo, aplica-se a Parte 3 do CI, ilustrada na Figura 19.



Figura 19. Sugestão de possível divisão do tempo e organização social da sala para o desenvolvimento da parte 3 do CI.

Fonte: Elaboração própria.

Para dar início à aplicação da parte 3 do CI, sugere-se que a professora relembre as situações-problema apresentadas na parte 1 e sintetizar os pontos principais das discussões gerais realizadas. A parte 3 do CI poderá ser lida em conjunto com os estudantes. Os mesmos grupos das etapas anteriores se reunirão para as novas investigações.

Os grupos reunidos poderão discutir a nova problemática proposta pelo CI, anotando todas as informações que serão necessárias para a resolução. A partir daí, sugere-se que elenquem todos os conhecimentos necessários para a resolução e levantar hipóteses iniciais para solucionar o CI. No momento de investigação dos resultados das análises, poderão solicitar ao professor responsável os resultados das análises com os equipamentos disponíveis que julgarem necessários para a escolha da *MOF* mais indicada. Os membros do grupo deverão interpretar

os dados fornecidos pelos resultados das análises. Assim, poderão investigar as amostras e com essas informações, serem capazes de eliminar algumas hipóteses iniciais.

Na etapa de discussão geral, os alunos se reunirão novamente em um grande círculo, compartilhando suas propostas e os caminhos pelos quais chegaram até a solução. O(a) professor(a) poderá mediar as discussões entre os grupos, apontando os diferentes caminhos para a resolução da última parte do CI, ao explicar como cada caracterização escolhida direciona os resultados finais da narrativa para uma *MOF* luminescente dopada com íons európio(III), sendo essa a mais indicada para a aplicação. Depois disso, encerra-se a aplicação da estratégia.

É importante salientar que ao decorrer das 3 partes do CI, os estudantes serão avaliados com base em suas resoluções propostas. Após a correção e *feedbacks* do(a) professor(a), os alunos poderão incorporar novas informações, entregando uma nova versão corrigida, que também influenciará na avaliação da atividade.

5.8 Habilidades e atitudes passíveis de serem contempladas com a aplicação do CI

Como discutido na seção 2.1 de referencial teórico, os CI são muito potenciais para o desenvolvimento de uma série de competências que vão para além do ensino do conteúdo, em si. Tais competências englobam desde habilidades de autoaprendizagem, trabalho em equipe, pensamento crítico para resolução de problemas, entre outras (SÁ; QUEIROZ, 2010; SÁ; FRANCISCO; QUEIROZ, 2007).

Tendo em vista todas essas características apresentadas anteriormente e pensando na aplicação do CI em questão, é possível elencar uma série de habilidades e atitudes que são passíveis de serem contempladas a partir de sua aplicação. Além do desenvolvimento dos conhecimentos gerais e específicos passíveis de serem abordados com o CI, pode-se citar:

I. Habilidade de trabalho em equipe: como é possível observar por meio das etapas de aplicação, o CI prevê a formação de grupos de investigação que, ao longo do percurso investigativo, deverão trabalhar em equipe para buscar soluções aos problemas propostos. As etapas foram planejadas de modo a estimular a participação de todos os integrantes dos grupos. Dessa forma, ao final, todas as informações encontradas individualmente possam ser socializadas entre os pequenos grupos e posteriormente, com os outros grupos nos momentos de discussões gerais.

II. Capacidade de comunicação oral e escrita: pode-se pensar que essa habilidade possa ser contemplada com a aplicação do CI, pois durante as diferentes etapas, os grupos necessitarão organizar suas ideias e hipóteses, ou até mesmo as informações encontradas na

bibliografia, para socializa-las com seu próprio grupo e até mesmo com a turma inteira nas discussões gerais. A organização e a síntese das informações poderão estimular a capacidade de comunicação oral e escrita dos estudantes que resolverão o CI.

III. Habilidade de tomada de decisão: ao final do CI, especificamente na Parte 3, os alunos são instigados a tomar uma decisão com base nos fundamentos estudados nas etapas anteriores. Dessa forma, entende-se que a partir dos estudos e investigações acerca da temática e as próprias características que o CI apresenta, que podem ser consideradas um “bom Caso”, os alunos possam ser estimulados a desenvolver essa habilidade.

IV. Realização de pesquisas em plataformas científicas: uma das etapas previstas para a aplicação do CI é a busca por informações relevantes, que possam auxiliar na resolução das 3 partes, em fontes confiáveis, por exemplo, artigos científicos. Entende-se que essa atitude é de extrema importância, não só para a resolução do CI, mas também para a própria formação acadêmica e profissional dos estudantes. Independente da carreira que os alunos escolham seguir, seja pesquisadores, professores ou nas indústrias, essa habilidade é muito importante e necessária para atualização científica.

V. Leitura e compreensão de textos científicos: além da busca por informações, a capacidade de leitura e compreensão de textos científicos também podem ser trabalhadas a partir da resolução do CI. Assim, espera-se que os estudantes possam, além de compreender os textos científicos, aplicar o que entenderam no contexto do CI para buscar sua resolução.

VI. Capacidade de apresentar ideias e argumentar a favor delas: entende-se que essa seja uma atitude complementar a de tomada de decisão, uma vez que, além de escolher a *MOF* mais adequada para aplicação na antifalsificação de cédulas, os estudantes deverão se posicionar e defender sua escolha, com base nas investigações realizadas ao longo do processo.

VII. Resolução de problemas: pode-se pensar que essa habilidade pode ser trabalhada a partir da resolução do CI, uma vez que os estudantes deverão passar por uma série de etapas que englobam a identificação e definição do problema, o levantamento de hipóteses e propostas de possíveis caminhos para serem seguidos, a busca por informações relevantes a respeito do tema, a discussão interna entre os membros dos grupos e a posterior discussão externa. Acredita-se que todas essas etapas possam corroborar para o desenvolvimento dessa habilidade.

A próxima seção apresenta as resoluções sugeridas para o CI e a indicação da melhor solução.

5.9 Resoluções sugeridas para o CI e indicação de melhor solução

5.9.1 Resolução da Parte 1

Na Parte 1 do CI, espera-se que os alunos investiguem os principais conceitos e propriedades acerca das *MOFs*, além de se aprofundar em suas principais características, fundamentos e aplicações, além de entenderem as principais formas de se obter esse tipo de material, suas rotas sintéticas e métodos de caracterização.

As *MOFs* (*Metal-Organic Frameworks*) constituem uma classe de compostos metalorgânicos e, segundo a recomendação da *IUPAC*, podem ser definidas como polímeros de coordenação com uma estrutura aberta contendo cavidades potencialmente vazias (BATTEN *et al.*, 2012). Grande parte das *MOFs* já registradas possuem estruturas tridimensionais, porém, *MOFs* bidimensionais também vêm ganhando bastante espaço na literatura (HE *et al.*, 2017) principalmente na área de condutividade elétrica.

As propriedades das *MOFs* dependerão do(s) metal(is) e do(s) ligante(s) que fazem parte de sua estrutura. De modo geral, elas apresentam como principais características alta cristalinidade, área específica elevada e porosidade permanente (WANG *et al.*, 2006). Além disso, também podem apresentar boa estabilidade térmica, baixa densidade e um vasto número de possibilidades para funcionalizá-la, o que depende da aplicação desejada.

Como já mencionado, por terem estrutura porosa, as *MOFs* estão sendo utilizadas para armazenamento de gases como o hidrogênio (ROSI, *et. al.*, 2003). Por outro lado, *MOFs* sintetizadas com íons lantanídeos (*LnMOFs*) possuem propriedades luminescentes, sendo possível a sua utilização em sensores e outros dispositivos. No caso dos sensores, as *MOFs* luminescentes seriam extremamente interessantes, devido às propriedades luminescentes combinadas com as magnéticas. Estas propriedades podem ainda ser aproveitadas para uso em lasers e dispositivos eletrônicos (ROCHA *et. al.*, 2011).

Para sintetizar compostos desta classe de materiais porosos é necessária a utilização de ligantes orgânicos polidentados juntamente com íons metálicos. Os ligantes orgânicos devem ter em sua estrutura, pontos de coordenação em posições específicas, afastados para não ocorrer fechamento da estrutura no momento da síntese, dando origem a um composto de coordenação discreto. A síntese desses materiais ocorre através da automontagem dos componentes que a formam, através de interações entre os precursores, que geram estruturas organizadas e padronizadas (BISWAL; KUSALIK, 2017).

Para aprimorar a síntese e as propriedades das *MOFs*, no início da década de 2000, foi proposta a estratégia da Síntese Reticular, na qual passaram a ser utilizadas unidades de construção secundárias (*secondary building units*, *SBU*s) como novos blocos de construção das

MOFs. SBUs são agregados de íons metálicos ligados a outros átomos que farão parte da automontagem da *MOF*, com objetivo de aumentar a rigidez estrutural do composto. A partir daí, surgem *MOFs* com maior estabilidade, rigidez estrutural e porosidade permanente, com menor possibilidade de rompimento da estrutura quando as moléculas que estão dentro dos poros são liberadas (LI *et al.*, 1999).

Além disso, para a produção das *MOFs* é de suma importância estudar parâmetros de síntese como pH, concentração, temperatura, pressão, solvente e velocidade de aquecimento/resfriamento. Conhecendo os parâmetros corretos, são formados cristais com morfologia e cristalinidade específicas, características importantes para posteriores aplicações (SEOANE *et al.*, 2015). A maioria das *MOFs* é sintetizada por via solvotérmica, onde a mistura reacional é colocada em um reator fechado e submetida a uma rampa de aquecimento e resfriamento controlados. Mais recentemente, outros métodos para a preparação desses materiais têm sido usados como síntese mecanoquímica, síntese solvotérmica assistida por micro-ondas, sonoquímica, eletroquímica, entre outras (STOCK; BISWAS, 2012).

Para a potencial aplicação desses materiais em antifalsificação de cédulas, as *MOFs* vêm mostrando alta tendência de inovação e crescimento. Devido a sua multifuncionalidade e diversidade de aplicação, é notória a eficiência que esses materiais apresentam (DA LUZ, L., L., MILANI, R., FELIX, J., F., RIBEIRO, I., R., B., TALHAVINI, M., NETO, B., A., D., CHOJNACKI, J., RODRIGUES, M., O., JÚNIOR, S., A, 2015).

A principal propriedade que a *MOF* deve apresentar para a aplicação em sistemas de antifalsificação de documentos é a emissão de luz na região do visível, proveniente do processo de luminescência, visto que, é de interesse da aplicação uma resposta visual, rápida e clara do material emissor de luz na cédula. O estudo aprofundado sobre o fenômeno da luminescência está voltado para a parte 2 do CI, discutido na próxima seção.

5.9.2 Resolução da Parte 2

Na Parte 2 do CI espera-se que os alunos abordem os conceitos envolvidos no fenômeno de luminescência e nos materiais emissores de luz, discutindo os diferentes mecanismos de emissão de luz em diferentes tipos de materiais. Como finalização dessa etapa, deverão ser discutidos os diferentes mecanismos nos quais uma *MOF* pode ser luminescente.

O fenômeno da luminescência consiste na emissão espontânea de luz por uma substância, após sofrer um estímulo que promova excitação de elétrons. Para diferenciar do processo de incandescência, considera-se que a luminescência é um fenômeno de emissão de luz fria (SERRA *et al.*, 2015).

A classificação da luminescência varia de acordo com a fonte de energia de excitação, tendo-se como exemplos a fotoluminescência, quimiluminescência, bioluminescência, radioluminescência, triboluminescência e eletroluminescência (SERRA *et al.*, 2015).

A fotoluminescência refere-se ao processo que utiliza fótons como fonte de excitação. De modo geral utilizam-se fótons com energia na faixa compreendida entre o ultravioleta e infravermelho. Uma fotografia de um material fotoluminescente pode ser observada na Figura 20. A radioluminescência está relacionada às radiações ionizantes para excitação, podendo-se citar como exemplos raios-X e radiação gama; a triboluminescência acontece com a aplicação de energia mecânica no sistema, através de fricções ou pulverizações e a eletroluminescência está associada a aplicação de campos elétricos ou corrente elétrica (SERRA *et al.*, 2015).

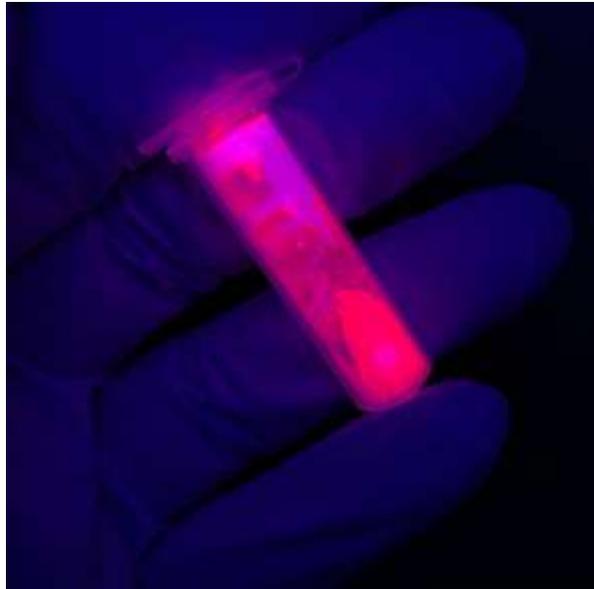


Figura 20. Material luminescente sob excitação em radiação UV ($\lambda = 375$ nm).

Fonte: Elaboração própria.

Após a absorção de fótons por uma substância química luminescente, os elétrons que inicialmente se encontram no estado fundamental, passam para um estado excitado. Esses elétrons, por sua vez, podem perder essa energia por processos radiativos ou não radiativos até retornarem para o estado fundamental. Os níveis de energia podem ser classificados de acordo com a orientação de spin dos elétrons a sofrerem a transição eletrônica, sendo possível ocorrerem dois processos radiativos de emissão: fluorescência e fosforescência (SERRA *et al.*, 2015).

A Figura 21 ilustra ambos os processos e os estados eletrônicos envolvidos.

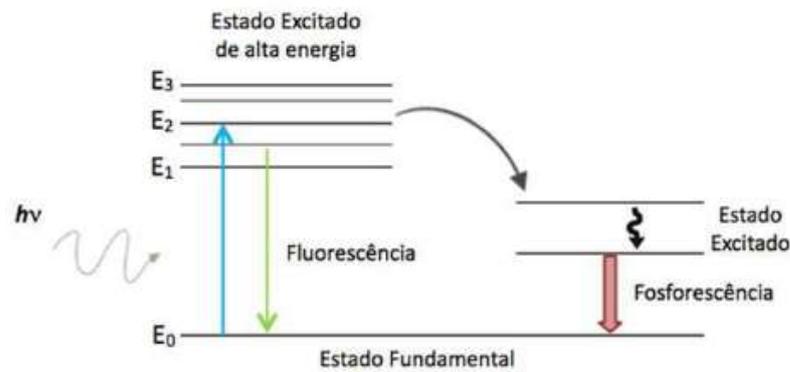


Figura 21. Processos de fluorescência e fosforescência.

Fonte: SERRA *et al.*, 2015.

A fluorescência é um processo que ocorre após a absorção de energia ($h\nu$), onde os elétrons inicialmente em um estado singlete (elétrons emparelhados) fundamental passam para um estado singlete excitado. Em seguida, esses elétrons perdem essa energia retornando ao estado fundamental e emitindo fótons. Como esse fenômeno ocorre entre estados de mesma multiplicidade de spin, pode-se dizer que essa é uma transição permitida por regra de seleção de spin, que determina uma perda de energia muito rápida (ordem de nanossegundos).

Já a fosforescência envolve o cruzamento inter-sistema do estado singlete excitado para um estado tripleto excitado (elétrons desemparelhados). Como o decaimento de energia do estado tripleto excitado para o estado singlete fundamental envolve mudança de spin, pode-se dizer que é uma transição proibida pela regra de seleção de spin e, portanto, envolve tempos mais longos de perda energética (tempos de vida do estado excitado > microssegundos) (SERRA *et al.*, 2015).

O fenômeno de luminescência pode ocorrer em materiais orgânicos ou inorgânicos. Dentre os possíveis materiais luminescentes, pode-se dar destaque aos compostos contendo íons terras-raras. Esses materiais vêm despertando interesse para aplicações em dispositivos emissores de luz, visto que possuem propriedades espectroscópicas e magnéticas únicas (SERRA *et al.*, 2015).

Diversos íons terras-raras podem apresentar luminescência, com emissões do ultravioleta ao infravermelho próximo. A luminescência dessas espécies está relacionada com as transições eletrônicas $4f-4f$. Essas transições são proibidas por regras de seleção e, portanto, os íons lantanídeos trivalentes apresentam baixa absorvidade molar (SERRA *et al.*, 2015). No entanto, com o uso de sensibilizadores, é possível intensificar a emissão a partir de transferências de energia (ver a seguir).

Os íons lantanídeos são pouco polarizáveis, chamados de ácidos duros de Pearson, devido à proteção dos orbitais f de valência por orbitais s ou p mais externos (SEITZ; OLIVER; RAYMOND, 2007). *MOFs* baseadas em íons lantanídeos tem, em geral, alta estabilidade e rigidez estrutural. Além disso, podem apresentar propriedades luminescentes somadas às características das *MOFs*, como porosidade permanente e alta cristalinidade, podendo ser aplicada em sensores e dispositivos emissores de luz (HU; DEIBERT; LI, 2014; XU *et al.*, 2016).

Uma das maneiras na qual uma *MOF* pode emitir luz na região do visível envolve o uso de ligantes sensibilizadores em combinação com íons lantanídeos trivalentes. O processo denominado *efeito antena* começa, então, com a excitação do ligante, em seguida a transferência de energia para o centro metálico (lantanídeo) e por fim, a emissão de luz (LIMA; MALTA; ALVES, 2005). A ilustração do efeito antena está apresentada na Figura 22.

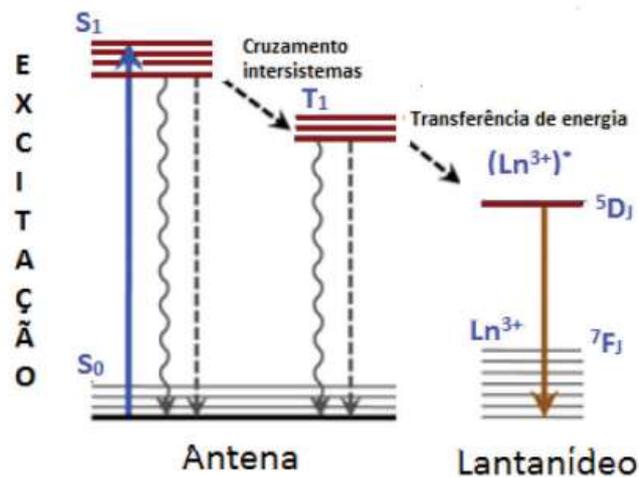


Figura 22. Ilustração do efeito-antena.

Fonte: GALAÇO *et al.*, 2018.

Ainda pode-se citar outras duas abordagens para a obtenção de luz visível a partir de uma *MOF*. Um destes mecanismos é a emissão centrada no ligante, onde a luminescência é obtida a partir da fluorescência ou fosforescência proveniente do componente orgânico, independente do centro metálico. O espaçamento entre os blocos de construção na rede metalorgânica, de modo geral, minimiza perdas de energia não-radiativas, o que pode intensificar a emissão quando comparada com a do ligante livre (ZHOU; YAN, 2015).

Outro mecanismo se refere a funcionalização da *MOF* com espécies emissoras. Este método consiste na incorporação de um hospedeiro luminescente no interior ou nas paredes dos poros, podendo ser espécies contendo íons lantanídeos ou luminóforos orgânicos (ZHOU; YAN, 2015).

5.9.3 Resolução da Parte 3

Na parte 3 do CI, são apresentadas cinco amostras diferentes: **A)** MIL-100(Fe); **B)** Ácido 1,3,5 - benzenotricarboxílico (BTC); **C)** MOF-76:Eu; **D)** MOF-76(Y):Eu; **E)** Tb-MOF. É importante salientar que todos os gráficos e análises apresentados e discutidos a seguir estão disponíveis no Apêndice B.

Todas as amostras foram apresentadas como *MOFs* ao Laboratório *Zutin*, sendo que, deve-se escolher três análises diferentes, de acordo com a disponibilidade dos equipamentos do laboratório para caracterizar as amostras. Ao escolher as caracterizações, serão disponibilizados os resultados de cada análise, para que ao final, seja sugerida qual amostra é a mais indicada para aplicação em antifecção de cédulas do Banco Central.

Foram disponibilizados vários equipamentos no laboratório, sendo que, apenas parte deles é adequada para caracterização de *MOFs*. São eles: Espectrômetro no Infravermelho, Balança Termogravimétrica, Microscópio Eletrônico de Varredura, Difrátômetro de Raios-X e Fluorímetro. Dentre os equipamentos viáveis, deve-se escolher três para avaliar a *MOF* mais adequada. Dessa forma, recomenda-se a escolha do Difrátômetro de Raios-X para estudo da cristalinidade dos materiais, do Espectrômetro no Infravermelho para a comprovação da coordenação do ligante orgânico ao metal, da Microscopia MEV para conhecer sobre a forma e tamanho dos cristais e do Fluorímetro, para a verificação da luminescência do material.

A técnica de Difractometria de Raios-X é a mais recomendada para determinação e estudo de fases cristalinas presentes em diferentes tipos de materiais sólidos (ALBERS *et al.*, 2002). O método se baseia no ordenamento atômico em planos cristalinos separados por distâncias com mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X incididos. Quando há incidência de raios-X em um material cristalino, há interação com os átomos presentes, o que provoca difração, de acordo com a Lei de Bragg (ALBERS *et al.*, 2002). A Lei de Bragg confere a relação matemática entre o ângulo de difração entre os raios incididos e difratados, e a distância entre os planos que a originam, os quais são específicos para as diferentes fases cristalinas (ALBERS *et al.*, 2002). O resultado da difratometria de raios-X é compilado em um diagrama que mostra picos cristalográficos bem definidos para materiais cristalinos, sendo que, cada pico corresponde a um ângulo de difração, ou ruídos, para materiais amorfos (ALBERS *et al.*, 2002).

A simplicidade e a rapidez em obter um resultado através da técnica de difração de Raios-X são consideradas boas vantagens para uso em materiais como as *MOFs*, as quais tem como principal característica a cristalinidade. Dentre as cinco amostras apresentadas pelo

Banco, quatro delas são *MOFs* com alta cristalinidade e uma delas apenas o ligante orgânico livre, o qual também possui cristalinidade.

A análise de Difratomia de Raios-X objetiva o estudo da cristalografia dos materiais, avaliando os diferentes difratogramas que serão apresentados e baseados nos estudos já realizados nas partes anteriores do CI, descartar alguma possível amostra. Os difratogramas apresentados mostrarão picos cristalográficos bem definidos, característicos de materiais cristalinos, como as *MOFs* e de ligantes orgânicos livres. Deverá ser feita uma comparação entre o DRX de cada material fornecido com o simulado na base de dados cristalográficos, onde será feita a correspondência com o DRX característico de cada fase específica.

As Figuras 23, 24, 25, 26 e 27 apresentam os resultados disponíveis referentes à Difratomia de Raios-X de todas as amostras fornecidas.

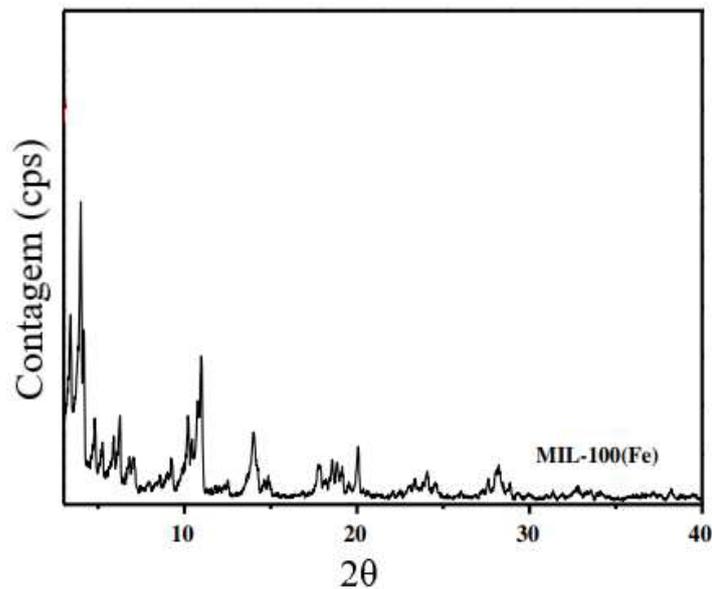


Figura 23. Difratograma de Raio-X da amostra A (MIL-100(Fe)).

Fonte: Adaptada de LV *et al.*, 2015.

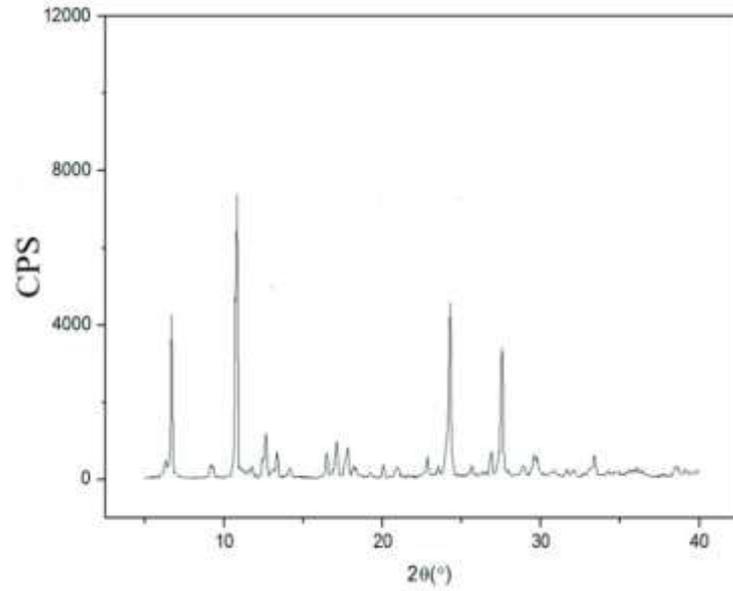


Figura 24. Difratoograma de Raio-X da amostra **B** (BTC).

Fonte: Adaptada de WEI *et al.*, 2018.

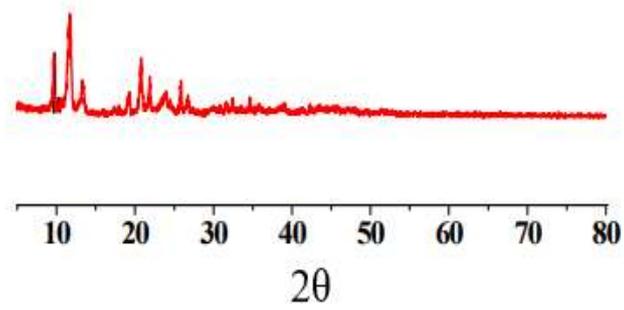


Figura 25. Difratoograma de Raio-X da amostra **C** (MOF-76(Eu)).

Fonte: Adaptada de XU *et al.*, 2016.

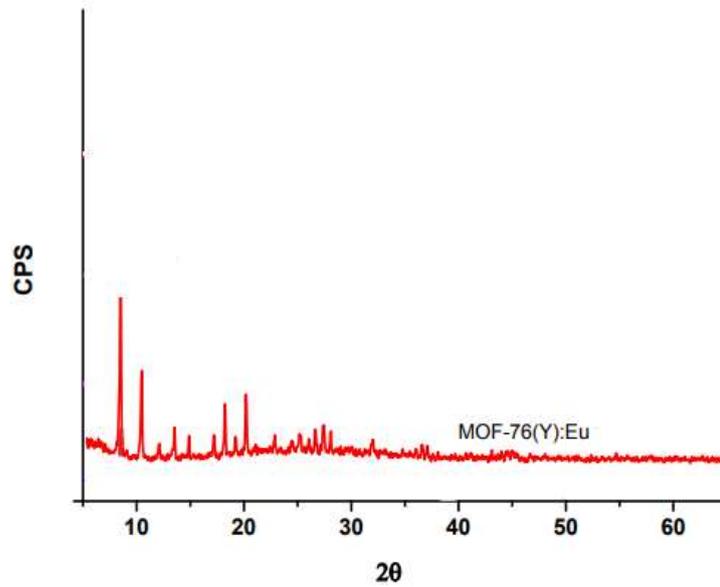


Figura 26. Difratoograma de Raio-X da amostra **D** (MOF-76(Y):Eu).

Fonte: Adaptada de DUAN; YAN, 2014.

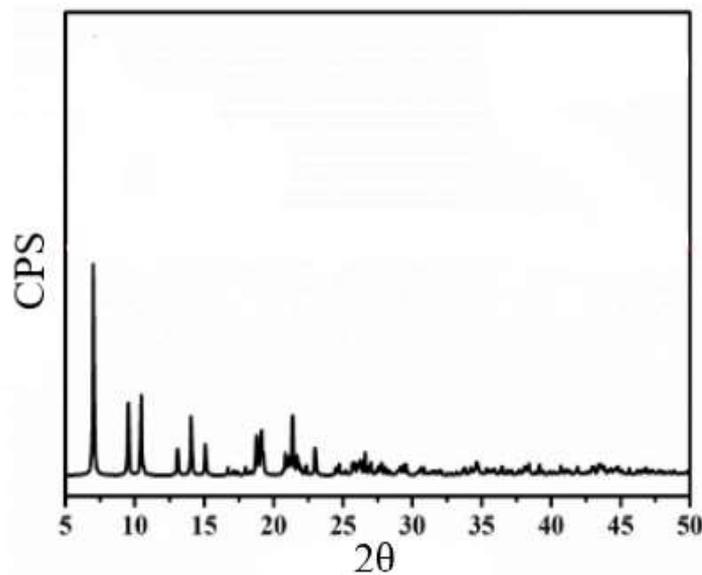


Figura 27. Difratoograma de Raio-X da amostra **E** (Tb-MOF).

Fonte: Adaptada de ZHAO *et al.*, 2019.

A próxima técnica que pode ser utilizada para a caracterização das amostras é a Espectroscopia Vibracional de absorção no Infravermelho. A espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR) tem uma grande faixa de aplicação, de moléculas simples até sistemas complexos, como polímeros e células (FORATO *et al.*, 2010). É um método de caracterização encontrado na maioria dos laboratórios de pesquisa e é utilizado para amostras sólidas (amorfas ou cristalinas), solventes orgânicos, filmes finos, soluções aquosas e amostras biológicas (FORATO *et al.*, 2010).

O fundamento dessa técnica se baseia à interação da radiação infravermelha com a matéria, fato que ocorre com acoplamento do campo elétrico oscilante de vibrações moleculares e da radiação incidente (FORATO *et al.*, 2010). Em relação ao espectro eletromagnético, a faixa do infravermelho se encontra entre o visível e micro-ondas e a faixa de maior interesse e aplicabilidade se encontra na região de 4000 a 400 cm^{-1} (CANTOR; SCHIMMEL, 1980).

Uma molécula ou espécie química apresenta absorção no IV se suas vibrações moleculares resultam em uma alteração do momento dipolar. Classifica-se as vibrações moleculares em estiramentos e deformações angulares (CANTOR; SCHIMMEL, 1980).

Denomina-se estiramentos as variações da distância internuclear dos átomos envolvidos, ou seja, aumento e diminuição da distância, de maneira alternada. Já as deformações angulares são definidas por mudanças nos ângulos de ligação com átomos ligados entre si, ou até mesmo, movimento de um arranjo de átomos em relação à molécula como um todo (FORATO *et al.*, 2010).

De acordo com os graus de liberdade de vibração de uma molécula, determina-se o número de modos vibracionais. As transições vibracionais podem ser observadas em um espectro de IV e são chamadas de transições fundamentais (FORATO *et al.*, 2010). Cada pico observado no espectro é quantizado e se relaciona com uma frequência de vibração, as quais são conhecidas para cada tipo de ligação, molécula ou grupo funcional.

Desse modo, a utilização da Espectroscopia Vibracional de absorção no IV para caracterizar as amostras é de grande interesse e importância, visto que mostrará se os ligantes orgânicos respectivos de cada amostra realmente estarão coordenados ao metal, ou apontará algum outro material que pode ter se formado durante a síntese.

Ao analisar os espectros vibracionais fornecidos, os alunos terão que fazer uma comparação com os espectros dos ligantes livres e observar se houve de fato a sua coordenação ao centro metálico, se é possível inferir a respeito do modo da coordenação do ligante, observar possíveis deslocamentos das bandas associadas aos principais modos vibracionais, verificar a presença da banda de estiramento metal-ligante, etc.

As Figuras 28, 29, 30, 31 e 32 apresentam os resultados disponíveis referentes à Espectroscopia Vibracional de absorção no IV de todas as amostras fornecidas.

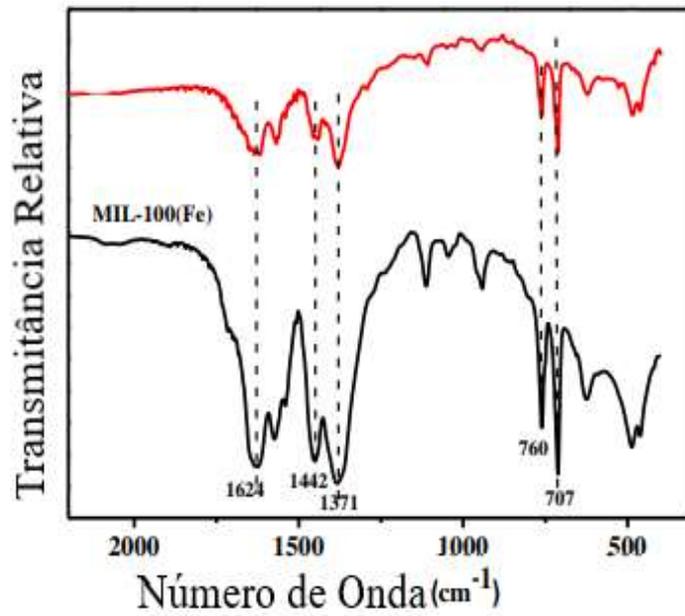


Figura 28. Espectro vibracional na região do IV da amostra **A** (MIL-100(Fe)) e do ligante que a compõe.

Fonte: Adaptada de LV *et al.*, 2015.

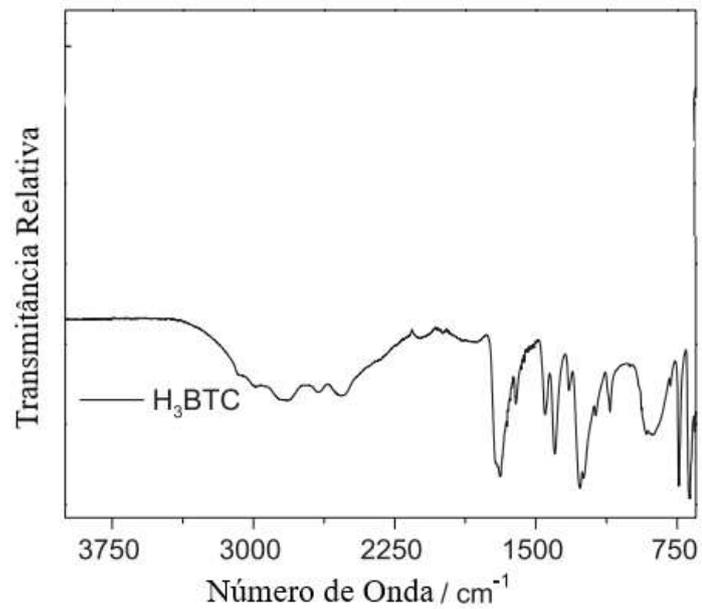


Figura 29. Espectro vibracional na região do IV da amostra **B** (BTC).

Fonte: Adaptada de DUAN; YAN, 2014.

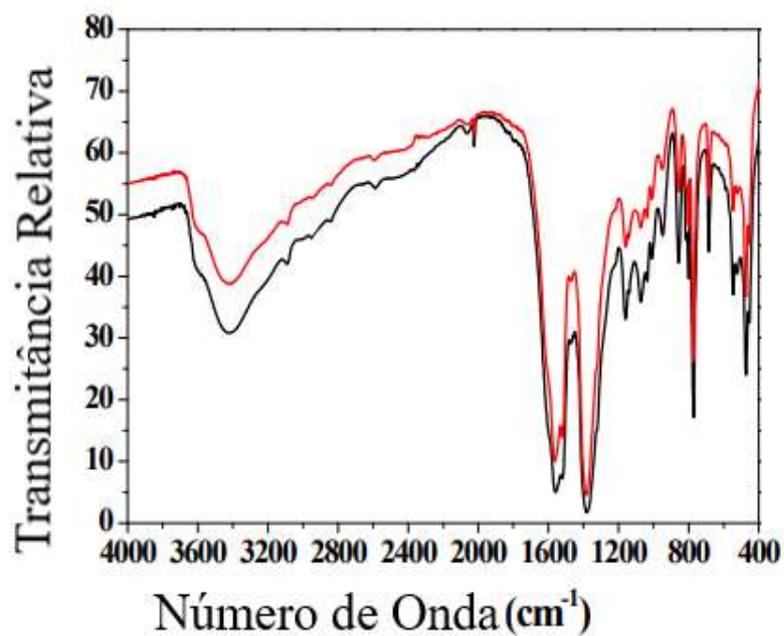


Figura 30. Espectro vibracional na região do IV da amostra C (MOF-76(Eu)) e do ligante que a compõe.

Fonte: Adaptada de XU *et al.*, 2016.

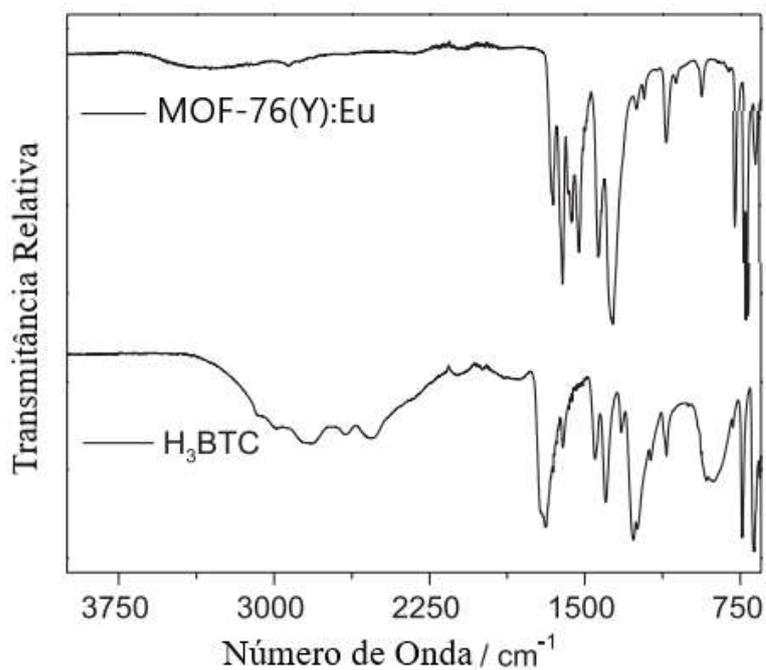


Figura 31. Espectro vibracional na região do IV da amostra D (MOF-76(Y):Eu) e do ligante que a compõe.

Fonte: Adaptada de DUAN; YAN, 2014.

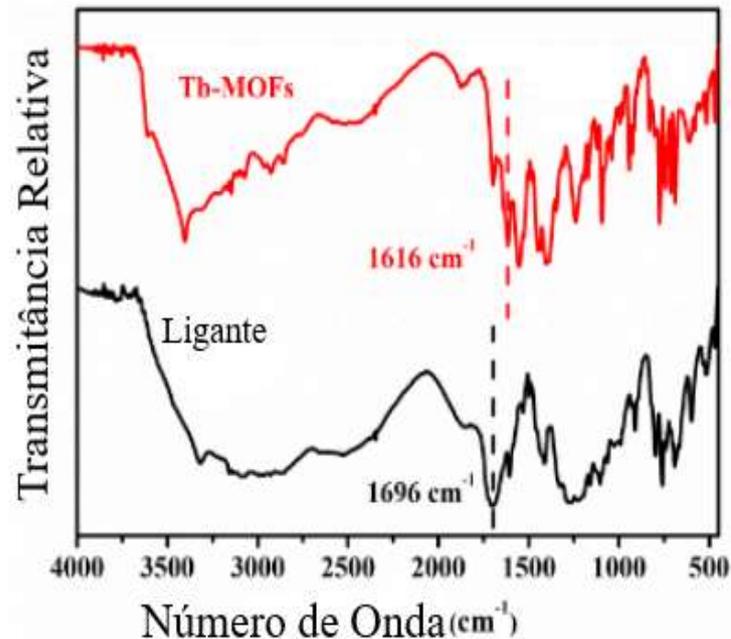


Figura 32. Espectro vibracional na região do IV da amostra E (Tb-MOF) e do ligante que a compõe.

Fonte: Adaptada de ZHAO *et al.*, 2019.

A próxima técnica disponível no Laboratório *Zutin* para a caracterização das *MOFs* é a análise termogravimétrica, através da balança termogravimétrica. O procedimento termoanalítico se baseia na variação, perda ou ganho, de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Além disso, através do equipamento disponível, pode-se realizar Termogravimetria Derivada, ou seja, o resultado da análise se relaciona com a derivada da variação da massa da amostra em relação ao tempo e a função da temperatura ou tempo (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

O fundamento da termobalança se baseia na pesagem contínua das amostras, ao mesmo tempo que essa é aquecida ou resfriada, permitindo ao analista avaliar as variações de massa (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). O resultado da análise termogravimétrica aponta respostas de grande importância do ponto de vista de propriedades ou aplicações do material analisado. É importante ter ciência de mudanças térmicas de determinados compostos ou até mesmo dos limites de temperatura em que podem ser submetidos, sem que ocorra mudança de suas propriedades.

No caso das *MOFs*, as quais possuem como propriedade geral uma considerável estabilidade térmica (~350-550 °C), a obtenção das curvas termogravimétricas permite não só conhecer a temperatura de decomposição do material, como também propor o mecanismo de decomposição térmica e também verificar se o processo de ativação (quando for o caso) foi bem realizado. Além disso, se o equipamento for acoplado com um espectrômetro de massas,

é possível ainda investigar a natureza química dos produtos voláteis e resíduos gerados pela queima da amostra.

As Figuras 33, 34, 35, 36 e 37 apresentam as curvas termogravimétricas de todas as amostras fornecidas.

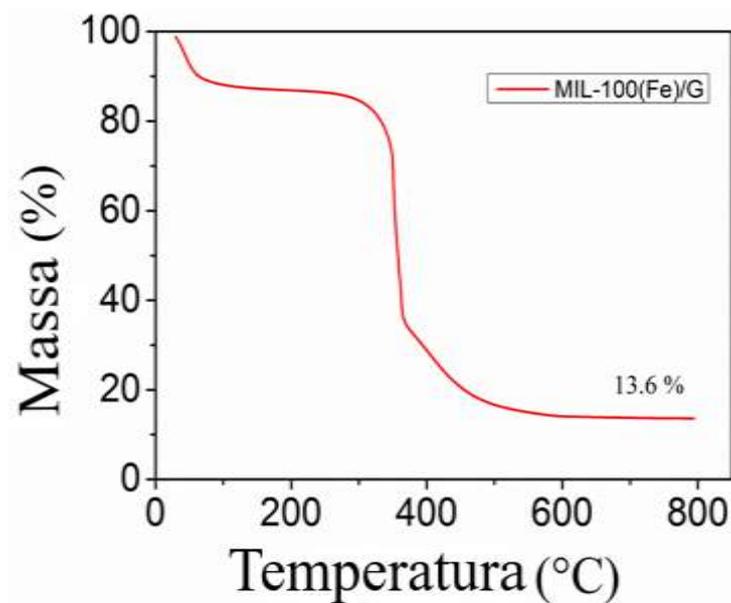


Figura 33. Curva termogravimétrica da amostra **A** (MIL-100(Fe)).

Fonte: Adaptada de LV *et al.*, 2015.

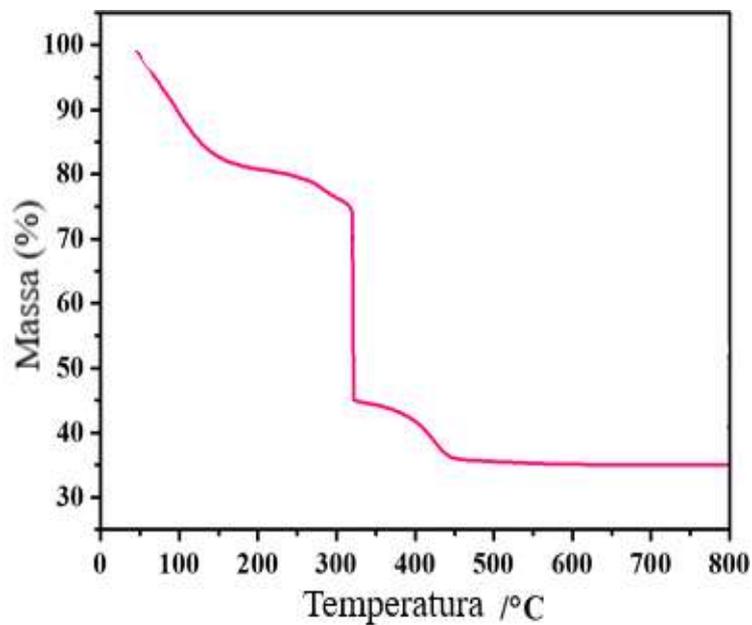


Figura 34. Curva termogravimétrica da amostra **B** (BTC).

Fonte: Adaptada de ZHANG *et al.*, 2017.

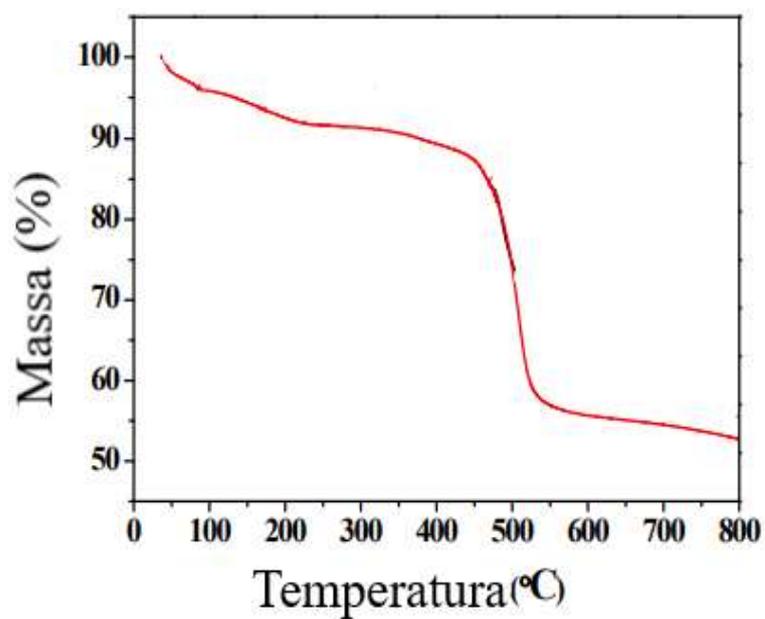


Figura 35. Curva termogravimétrica da amostra C (MOF-76(Eu)).

Fonte: Adaptada de XU *et al.*, 2016.

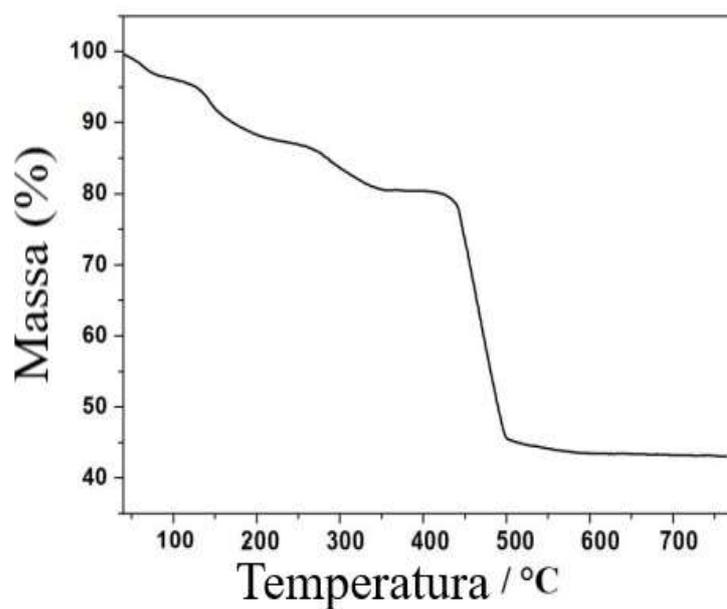


Figura 36. Curva termogravimétrica da amostra D (MOF-76(Y):Eu).

Fonte: Adaptada de DUAN; YAN, 2014.

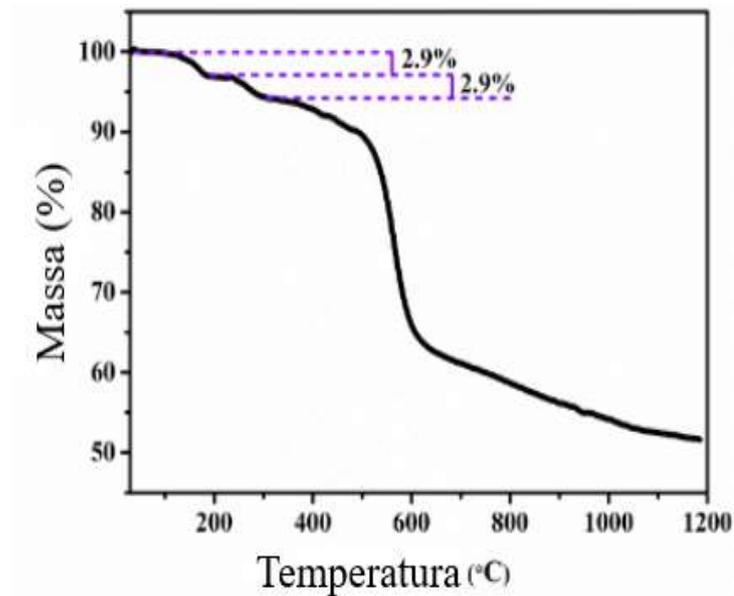


Figura 37. Curva termogravimétrica da amostra E (Tb-MOF).

Fonte: Adaptada de ZHAO *et al.*, 2019.

A próxima técnica que pode ser aplicada para a caracterização das amostras é a Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Nesse tipo de microscópio, um feixe de elétrons (primários) varre a porção da amostra preparada para análise, sendo que, o feixe se move por todo o material, atravessando-o (GALLETI, 2003). Ao ser bombardeada com os elétrons, a amostra também emite elétrons (chamados secundários) e a imagem passa a ser construída a partir da varredura pelo feixe (GALLETI, 2003). Conforme os elétrons primários varrem a amostra, o equipamento forma as imagens de acordo com a emissão de elétrons secundários e variações da superfície. Portanto, a emissão de elétrons secundários fornece a imagem topográfica da superfície da amostra e imagens de alta resolução (GALLETI, 2003). A escala de tamanho das imagens obtidas pode chegar à nanométrica, devido a sua grande profundidade de foco e alcance (GALLETI, 2003).

Para a análise das amostras apresentadas, a Microscopia Eletrônica de Varredura pode ser utilizada para observação da morfologia dos cristais, tamanho e características de superfície. Ao receber, então, as imagens MEV, os alunos deverão descrever características importantes dos cristais, como tamanho e forma, verificar homogeneidade da amostra e se há poros ou rugosidade de superfície.

As Figuras 38, 39, 40, 41 e 42 apresentam fotografias disponíveis referentes ao MEV de todas as amostras fornecidas.

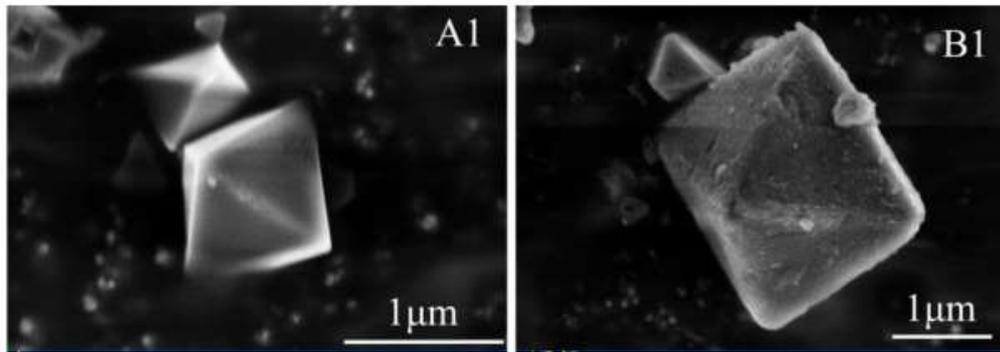


Figura 38. Imagem MEV da amostra A (MIL-100(Fe)).

Fonte: LV *et al.*, 2015.

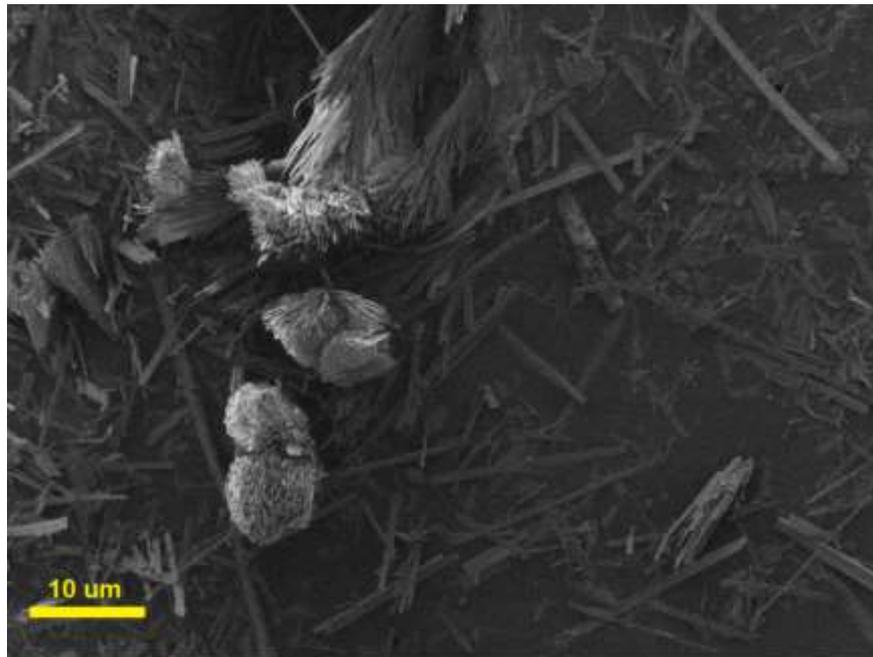


Figura 39. Imagem MEV da amostra B (BTC).

Fonte: ZHANG *et al.*, 2017.

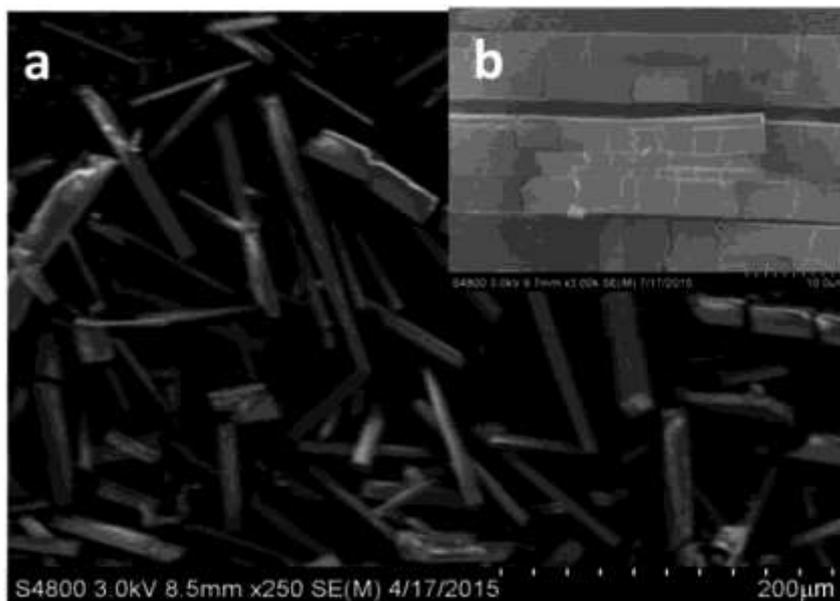


Figura 40. Imagem MEV da amostra C (MOF-76(Eu)).

Fonte: XU *et al.*, 2016.

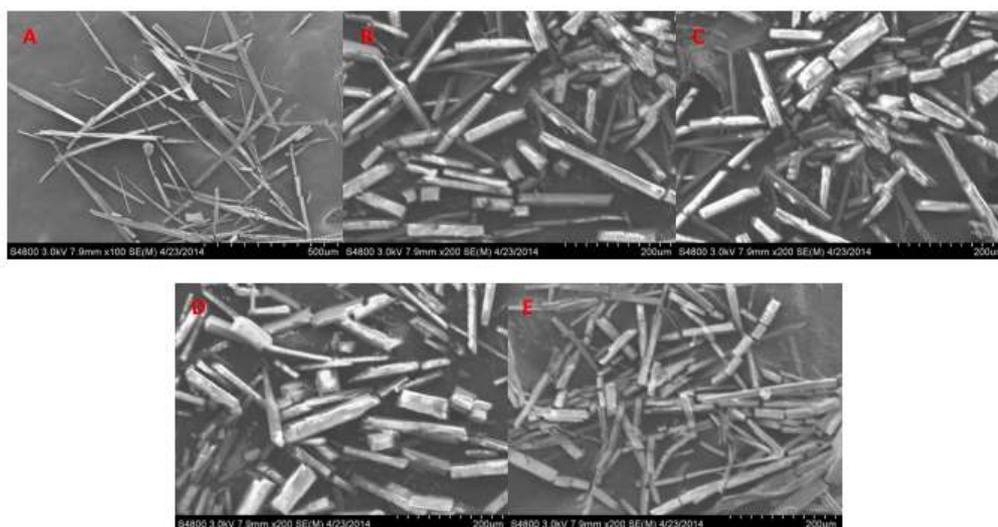


Figura 41. Imagem MEV da amostra D (MOF-76(Y):Eu).

Fonte: Adaptada de DUAN; YAN, 2014.

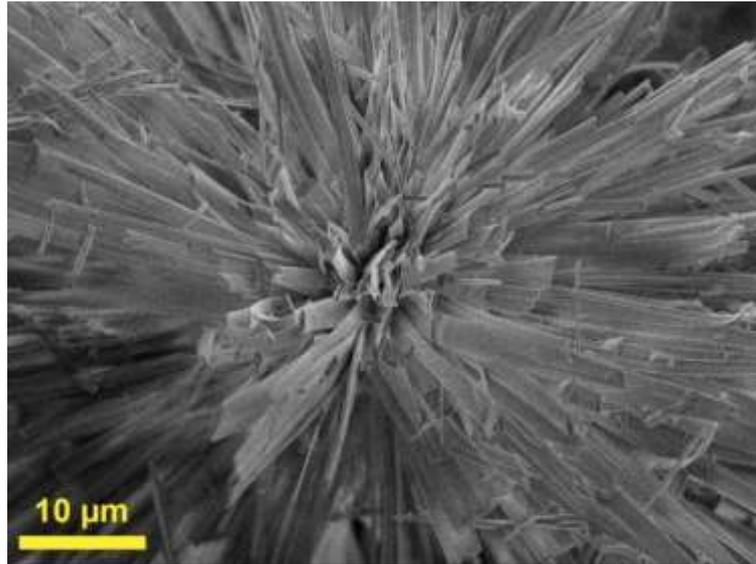


Figura 42. Imagem MEV da amostra E (Tb-MOF).

Fonte: ZHAO *et al.*, 2019.

O último equipamento disponível no laboratório do CI para análises das amostras é o Fluorímetro para o estudo da espectroscopia de luminescência. O fundamento da espectroscopia se baseia em mecanismo fotofísico no qual uma molécula ou conjunto de espécies químicas sofre excitação eletrônica ao ser incidida radiação eletromagnética (fótons) (MORAES; BRUNELLI, 2007). Ao irradiar a espécie com fótons, seus elétrons absorverão energia e serão excitados de seu estado eletrônico fundamental para um estado eletrônico excitado, seja ele singlete ou tripleto. Os elétrons do estado eletrônico excitado, perdem energia e retornam ao estado fundamental através de decaimentos radiativos e não radiativos, fazendo com que a amostra a ser analisada emita fótons, luz (MORAES; BRUNELLI, 2007).

De modo geral, os espectrômetros de luminescência utilizam uma fonte de excitação específica, a qual permita uma faixa espectral de análise, sendo que cada material terá o máximo de excitação em comprimentos de onda específicos. A luz emitida pela amostra é detectada por um fotomultiplicador e de maneira simultânea, o equipamento gera um espectro de emissão. Os espectros de emissão possuem picos característicos a cada tipo de material e cada pico corresponde a uma transição eletrônica, emitindo fótons com energias distintas (MORAES; BRUNELLI, 2007).

Ao analisar os espectros de emissão das amostras apresentadas no CI, observa-se que apenas três das amostras são luminescentes, sendo essa a principal propriedade para aplicação dos materiais como sistemas de antifalsificação de cédulas. Duas das três amostras são *MOFs* contendo íons lantanídeos emissores como centro metálico, são eles térbio e európio. Ambas as

amostras são emissoras de luz, mas em cores diferentes, visto que cada lantanídeo emite em comprimentos de onda diferentes na região do visível.

A terceira amostra luminescente também é constituída de íons terras-raras, porém, o centro metálico é o ítrio(III), que não apresenta emissão na região do visível. A emissão de luz dessa amostra é proveniente dos íons európio(III), os quais estão como dopantes na amostra. Portanto, a espectroscopia de luminescência indicará três amostras luminescentes, ambas com boa intensidade de emissão e sendo uma delas dopada com 1,00% de európio(III).

No conjunto de todas as análises disponibilizadas e recomendadas para caracterizações de *MOFs*, pode-se escolher diferentes possibilidades no conjunto exigido pelo CI. Através da Difractometria de Raios-X, poderá ser eliminada a amostra referente ao ligante livre das amostras apresentadas, visto que ao realizarem a comparação entre o DRX de cada amostra com a base de dados cristalográficos e corresponderem com o DRX característico de cada fase, observarão que a amostra B não é uma *MOF*.

Os espectros vibracionais no infravermelho das amostras mostrarão que quatro delas têm os metais coordenados aos ligantes orgânicos. Essa conclusão poderá ser realizada comparando os deslocamentos das principais bandas associadas aos diferentes tipos de modos vibracionais (estiramento e deformação, principalmente) entre os espectros do ligante livre e da amostra de *MOF*.

As curvas de termogravimetria mostrarão que as amostras terão boa estabilidade térmica, característica clássica das *MOFs*. As imagens MEV mostrarão apenas cristais com diferentes formas e tamanhos, não sendo possível eliminar nenhuma das amostras através das imagens.

A espectroscopia de luminescência é a análise que deve ser escolhida, visto que mostrará qual amostra tem maior indicação para aplicar em antifalsificação de cédulas. Uma das *MOFs* apresentadas não é luminescente, a amostra MIL-100(Fe), amostra **A**, que será eliminada por não apresentar a necessária propriedade de emissão de luz.

Três das amostras de *MOFs* são luminescentes, sendo uma delas composta por térbio(III) como centro metálico e emissor e, as outras duas, compostas por európio(III) como metal responsável pela emissão, mas uma delas tem ítrio(III) como centro metálico e Eu^{3+} como dopante. Em relação a intensidade de emissão, pode-se dizer que as três amostras possuem potencial para aplicação em antifalsificação das cédulas, porém, ao analisar as condições impostas pelo Banco no CI, coloca-se que a melhor amostra será aquela com melhores propriedades voltadas à segurança das notas e ao melhor custo benefício.

O custo benefício para a síntese de *LnMOFs* é elevado, já que os precursores das sínteses têm custo elevado. Portanto, ao avaliar a amostra com propriedades aplicáveis para a segurança das cédulas e que tem o melhor custo benefício, conclui-se que a melhor amostra é a MOF-76 dopada (99,0%Y e 1,00%Eu), visto que o ítrio(III) é um terra-rara precursor de valor menor que o európio(III) e mesmo contendo apenas 1,00% de ativador (Eu^{3+}), apresenta boa intensidade de emissão e todas as características intrínsecas de uma *MOF*.

As Figuras 43, 44, 45 e 46 apresentam os resultados disponíveis referentes à Espectroscopia de Luminescência das amostras **B**, **C**, **D** e **E**.

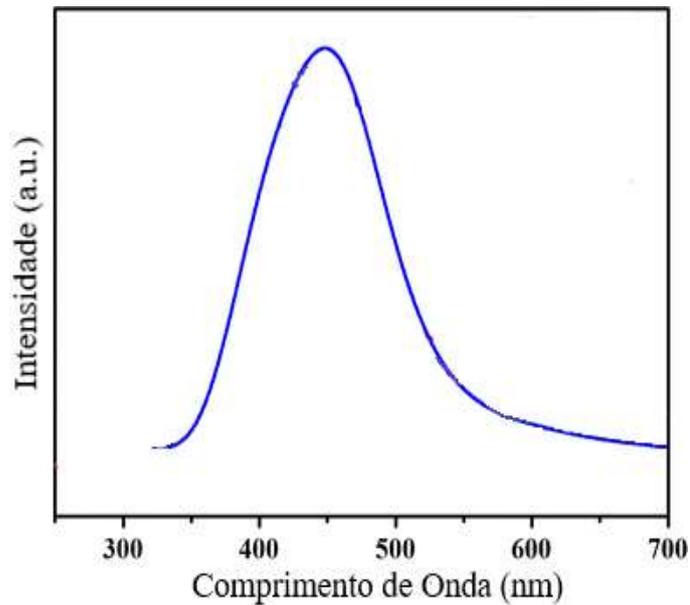


Figura 43. Espectro de emissão da amostra **B** (BTC).

Fonte: Adaptada de ZHANG *et al.*, 2017.

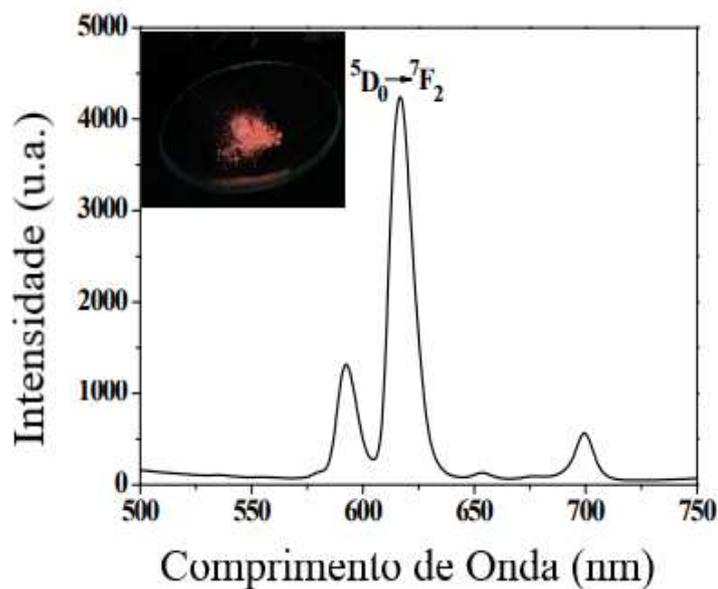


Figura 44. Espectro de emissão da amostra **C** (MOF-76(Eu)) - $\lambda_{\text{ex}} = 294 \text{ nm}$.

Fonte: Adaptada de XU *et al.*, 2016.

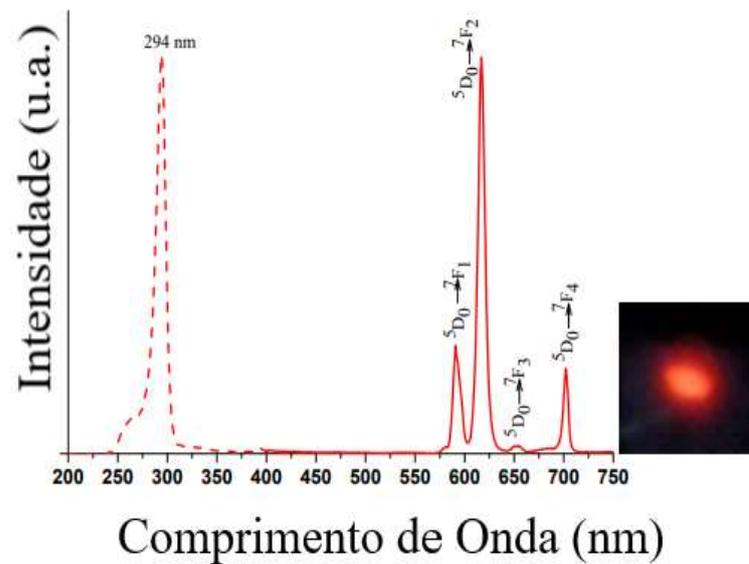


Figura 45. Espectro de emissão da amostra **D** (MOF-76(Y):Eu) - $\lambda_{ex} = 294$ nm.

Fonte: Adaptada de DUAN; YAN, 2014.

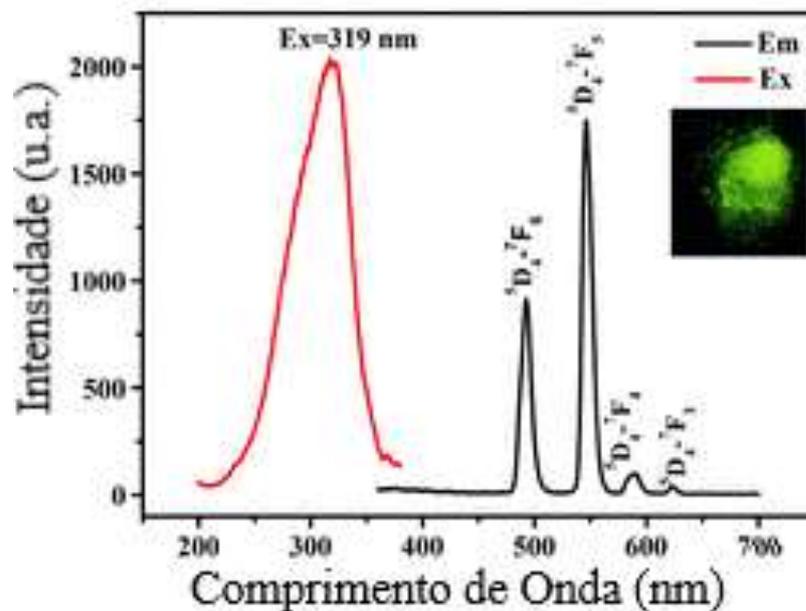


Figura 46. Espectro de emissão da amostra **E** (Tb-MOF) - $\lambda_{ex} = 319$ nm.

Fonte: Adaptada de ZHAO *et al.*, 2019.

Vale ressaltar que ao observar a Figura 43, conclui-se que o próprio ligante livre tem propriedades de emissão, o que pode fazer os alunos pensarem que esse poderia ser utilizado para a aplicação. Porém, o ligante livre não possui as características intrínsecas de uma MOF e não possuem especificidade estrutural, podendo ser utilizado para a produção de notas falsas como um marcador falso.

Em síntese, a resolução mais recomendada para a parte 3 do CI está baseada na escolha de caracterizações que apresentem resultados relacionados com as características intrínsecas de *MOFs*. É interessante ressaltar que a escolha de análises que eliminem alguma amostra por não serem *MOF* ou adequadas para a aplicação desejada é mais recomendada, como DRX, Espectroscopia de Luminescência e IV, por exemplo. A interpretação dos resultados deve ser detalhada e ao tomar a decisão, deve-se reunir os conhecimentos estudados nas partes anteriores e considerar as exigências feitas pelo personagem da narrativa.

6 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que foi possível a elaboração do CI sobre *MOF* a partir de um TDC sobre uma pesquisa científica produzida no âmbito interno do IQCAR-UNESP. O CI apresentou as características essenciais que um “bom Caso” precisa ter, de acordo com a literatura especializada. Além dos conhecimentos químicos específicos a respeito das MOFs e os conhecimentos gerais passíveis de serem abordados, destacou-se também que o CI proposto apresenta aspectos que podem contribuir para o desenvolvimento de habilidades e competências muito importantes para a formação profissional de Químicos. Pode-se destacar o trabalho em equipe, comunicação oral e escrita, tomada de decisão, leitura e compreensão de textos científicos, argumentar a favor de suas ideias e opiniões e resolver problemas de forma crítica.

Assim, pode-se dizer que o diferencial do CI proposto está voltado para sua fonte de inspiração principal, um TDC elaborado no âmbito de um grupo de extensão do IQCAR-UNESP. A perspectiva foi promover uma interface entre pesquisa (produção científica sobre MOFs luminescentes), extensão (TDC produzido no âmbito do PET) e ensino (CI para inovação no ensino de Química da graduação).

Como perspectivas futuras, o CI elaborado será aplicado em uma disciplina da graduação, a qual também serviu como base para a escrita do CI, principalmente em relação aos conteúdos que serão contemplados com a aplicação, como Química de Coordenação, Cristalografia, Materiais Luminescentes e *MOFs*, além de um panorama geral voltado para a falsificação de cédulas no âmbito nacional e internacional.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37.
- ALLCHIN, D. From Rhetoric to Resources: New Historical Problem-Based Case Studies for Nature of Science Education. 1ª Conferencia Latino Americana do International History, Philosophy, and Science Teaching Group. **Atas da Conferencia Latino Americana do International History, Philosophy, and Science Teaching Group**, 2010.
- ALMEIDA, J. C. Calcografia. **Revista Tecnologia Gráfica**, São Paulo, Novembro. 2010. Revista editada pela Associação Brasileira de Tecnologia Gráfica - Faculdade Senai de Tecnologia Gráfica.
- ALVES, M.; BEGO, A. M. A Celeuma em Torno da Temática do Planejamento Didático-Pedagógico: Definição e Caracterização de seus Elementos Constituintes. **Revista Brasileira De Pesquisa Em Educação Em Ciências**, v. 20. p. 71 - 96, 2020.
- ANDRADE, M. A. B. S.; CAMPOS, L. M. L. Análise da aplicação da aprendizagem baseada em problemas no ensino de biologia. Associação Brasileira de Pesquisa em Educação em ciências. **Atas do V ENPEC** – n. 5. 2005.
- ARRUDA, R. P. Cultura visual e falsificação de dinheiro: a trajetória do fotógrafo Victor Telles – 1861-1906. *Revista História* (São Paulo), n. 179, a09318, 2020.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna o meio ambiente**. 3 ed. Guanabara Koogan, 2006.
- BATTEN, S. R. *et al.* Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001, 2012.
- BEGO, A. M. Mea Culpa. *Jornal da Ciência (JC)*, artigo 28, mai. 2020. Disponível em: <http://jcnoticias.jornaldaciencia.org.br/28-mea-culpa/?fbclid=IwAR3qhjn07bhrQwL4e3GxoktSW01i5sS0HPva54a6dUkORrMlih7FmQKV3cg>. Acesso em 10 mai. 2021.
- BISWAL, D.; KUSALIK, P. G. Probing Molecular Mechanisms of Self-Assembly in Metal–Organic Frameworks. **ACS Nano**, v. 11, n. 1, p. 258–268, 2017.
- BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF: Centro Gráfico, 1988.
- BRASIL. Lei n. 4595 de 31 de dezembro de 1964. Lei da Reforma Bancária. **Diário oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, dez 1964. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/14595.htm. Acesso em: 22 outubro 2021.
- CAMILL, P. Using Journal Articles in an Environmental Biology Course: Wetland Ecosystems: Valuable Natural Habitat or Real Estate Goldmine? **Journal of College Science Teaching**. 30 (1): 38-43, 2000.
- CANTOR, C. R.; SCHIMMEL, P. R. **Biophysical Chemistry: Part I**. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1980.
- CLIFF, W. H.; CURTIN, L. N. The Directed Case Method. **Journal of College Science Teaching**. 30 (1): 64-66, 2000.
- CORTE, M. H.; BARCELOS, B. H. O. A Moeda falsa e seus desdobramentos. **Capa**, v. 15, n. 15, 2019.
- D’ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T.; GRANJA, S. M. Documentoscopia. **IPT** - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: IC - Instituto de Criminalística. São Paulo, 2015.
- DAVIES, A. *et al.* pH-controlled delivery of luminescent europium coated nanoparticles into platelets. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, n. 6, p. 1862–7, 2012.

- DAITX, A. C.; LOGUERCIO, R. Q.; STRACK, R. Evasão e retenção escolar no curso de licenciatura em química do instituto de química da UFRGS. **Investigações em Ensino de Ciências**. v. 21 (2), p. 153-178, 2016.
- DA LUZ, L., L., MILANI, R., FELIX, J., F., RIBEIRO, I., R., B., TALHAVINI, M., NETO, B., A., D., CHOJNACKI, J., RODRIGUES, M., O., JÚNIOR, S., A. Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**. n. 48, v. 7, p. 27115–27123, 2015.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. **Serviço de Biblioteca e Informação do IQSC/USP**, p. 40, 2012.
- DINAN, F. Laboratory-Based Case Studies. **Journal of College Science Teaching**. v. 35 (2): p. 27-29, 2005.
- DRIVER, R.; NEWTON, P.; OSBORNE, J. Establishing the norms of scientific argumentation in classrooms. **Science Education**, 84 (3): 287, 2000.
- DUAN, T. W.; YAN, B. Hybrids based on lanthanide ions activated yttrium metal–organic frameworks: functional assembly, polymer film preparation and luminescence tuning. **Journal of Mateial Chemistry C**, v. 2, p. 5098-5104, 2014.
- FRANCISCO, W.; FRANCISCO JUNIOR, W. E. Ensino de métodos anticorrosivos: experimentação com uso de problemas abertos. **Educación Química**, v. E2, out., 2013.
- FRANCISCO, W. Na “Pele” de Sherlock Holmes: em busca de um Ensino de Química mais Investigativo e Desafiador. **Revista Eletrônica Ludus Scientiae**, Foz do Iguaçu, v. 01, n. 01, p. 26-46, jan./jul. 2017
- FREITAS-REIS, I.; FARIA, F. L. Abordando o tema alimentos embutidos por meio de uma estratégia de ensino baseada na resolução de casos: os aditivos alimentares em foco. **Química Nova na Escola**, v. 37, n. 1, p. 63-70, 2015.
- FONSECA, S. S. Elementos de segurança no Papel-Moeda no Real e Euro – tecnologia em prol da segurança. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Pós Graduação – IPOG, 2017.
- FORATO, L. A.; FILHO, R. B.; OSIRO, D.; BICUDO, T. C.; COLNAGO, L. A. A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. São Carlos: **Embrapa Instrumentação**, 2010.
- GALAÇO, A. R. B. S., LIMA, J. F., SERRA, O. A. Os Lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. **Química Nova**, n. 6, v. 41, p. 678-690, 2018.
- GALLETI, S. R. Introdução a Microscopia Eletrônica. **Biológico**, v. 65, n.1/2, p.33-35, 2003.
- GUSTAFSSON, M. *et al.* A family of highly stable lanthanide metal–organic frameworks: Structural evolution and catalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3316–3322, 2010.
- HASEGAWA, Y.; NAKANISHI, T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 1, p. 338–353, 2015.
- HE, Y. *et al.* Two-dimensional metal–organic frameworks with high thermoelectric efficiency through metal ion selection. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 19461–19467, 2017.
- HEI, F. *et al.* Comparison Study on the Adsorption Capacity of Rhodamine B, Congo Red, and Orange II on Fe-MOFs. **Nanomaterials**, v. 8, p. 2-11, 2018.
- HERREID, C. F. Case Studies in Science - A Novel Method of Science Education. **Journal of College Science Teaching**, v. 23, n.4, p.221-229, 1994.
- HERREID, C. F. What makes a good case? **Journal of College Science Teaching**, v. 27, n.3, p.163-169, 1998.
- HERREID, C. F. Can cases studies be used to teach critical thinking. **Journal of College Science Teaching**, Arlington, v. 33, n. 1, p. 12-14, 2004.

- HERREID, C. F. Clicker Cases. **Journal of College Science Teaching**. v. 36 (2), p. 43-47, 2006.
- HERREID, C. F. Intimate Debate Case Technique. **Journal of College Science Teaching**. v. 36 (4): p. 10-13, 2007.
- HERREID, C. F.; SCHILLER, N. A. Case Studies and the Flipped Classroom. **Journal of College Science Teaching**. v. 42 (5), p. 62-67, 2013.
- HU, Z.; DEIBERT, B. J.; LI, J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5815–5840, 2014.
- INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA. **Projeto pedagógico do curso de bacharelado em química e em química tecnológica**. Disponível em: <https://www.iq.unesp.br/Home/graduacao/projeto-pedagogico-bq-bqt.pdf>. Acesso em: 29 maio 2021.
- KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. I. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 18, p. 2334–2375, 2004.
- KRENO, L. E. *et al.* Metal - Organic Framework Materials as Chemical Sensors. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 1105–1125, 2012.
- LI, H. *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. November, p. 276–279, 1999.
- LIMA, G. S. GIORDAN, M. Características do discurso de Divulgação Científica: implicações da dialogia em uma interação assíncrona. **Investigações em Ensino de Ciências**, v. 22, n. 2, p. 83 - 95, 2017.
- LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Spectroscopic study of the Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} complexes with ligands derived from dicarboxylic acids. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005.
- LOPES, R. M.; SILVA FILHO, M. V.; MARSDEN, M.; ALVES, N. G. Aprendizagem baseada em problemas: uma experiência no ensino de química toxicológica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1275-1280, 2011.
- LV, H. *et al.* Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 400, n. 1, p-81-89, 2015.
- MASSENA, E. P.; FILHO, N. J. G.; SÁ, L. P. Produção de casos para o ensino de química: uma experiência na formação inicial de professores. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1066-1072, 2013
- MASETTO, M. T. Competência Pedagógica do Professor Universitário. São Paulo: **Summus Editorial**, 2003.
- MERLIM, R. DOS S.; DA SILVA, F. R.; MERLIM SARAIVA, V. D. S.; VICENTE DOS SANTOS CRUZ, R. M.; CALDAS, R. L.; MACHADO, C. B. H.; GARCIA, V. N. Estudo de caso no ensino de gases ideais: aplicação de minicurso para professores da rede municipal. **Revista de Ensino de Ciências e Matemática**, v. 11, n. 4, p. 149-168, 22 jul. 2020.
- MOITA, F. M. G. S. C.; ANDRADE, F. C. B. Ensino-Pesquisa-Extensão: um exercício de indissociabilidade na pós-graduação. **Revista Brasileira de Educação**. v. 14, n. 41, p. 269 - 393. 2009.
- MORAES, M. B.; BRUNELLI, D. D. Aplicação da Espectroscopia de Luminescência ao Estudo do Processo de Cura de Resina Fenólica. **Anais do 130º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA**, 2007.
- NETO, O. M.; SOSTER, T. S. **Inovação Acadêmica e Aprendizagem Ativa**. Penso Editora, 2017.
- NOLASCO, M. (2019) Európio nas notas de Euro?, **Revista Ciência Elementar.**, v. 7, n. 1, 2019

- NUNES, R. C.; QUEIRÓS, W. P. Um panorama das pesquisas sobre divulgação científica em periódicos na área de ensino. **Revista de Ensino de Ciências e Matemática (REnCiMa)**. v. 11, n. 4, p. 333 - 347, 2020.
- PINHEIRO, A. N.; MEDEIROS, E. L.; OLIVEIRA, A. C. Estudo de casos na formação de professores de química. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1996-2002, 2010.
- QUEIROZ, S. L.; SÁ, L. P.; FRANCISCO, C. A. Estudos de Caso em Química. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 731-739, 2007.
- RODRIGUES, L. P.; MOURA, L. S.; TESTA, E. O tradicional e o moderno quanto à didática do ensino superior. **Revista Científica do ITPAC**, Araguaína, v. 4, n. 3, 2011.
- ROCHA, J. *et al.* Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 926–940, 2011.
- ROSI, N. L. *et al.* Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. **Science**, Washington, v. 300, n. 5622, p. 1127-1129, 2003.
- ROY, S.; CHAKRABORTY, A.; MAJI, T. K. Lanthanide-organic frameworks for gas storage and as magneto-luminescent materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 273–274, p. 139–164, 2014.
- SÁ, L. P.; FRANCISCO, C. A.; QUEIROZ, S. L. Estudos de caso em química. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 731-739, 2007.
- SÁ, L. P.; QUEIROZ, S. L. **Estudo de Casos no Ensino de Química**. 2. ed. Campinas: Átomo, 2010.
- SEITZ, M.; OLIVER, A. G.; RAYMOND, K. N. The lanthanide contraction revisited. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 36, p. 11153–11160, 2007.
- SELBACH, A. L.; DANIEL, D. P. RIBEIRO, D. C. A.; PASSOS, C. G. O método de Estudos de Caso na promoção da argumentação no Ensino Superior de Química: uma revisão bibliográfica. **Química Nova na Escola**, v. 43, n. 1, p. 38-50, 2021.
- SEOANE, B. *et al.* Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 147–187, 2015.
- SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; FILHO, P. C. S. A Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 1, p. 242-264, 2015.
- SILVA, O. B.; OLIVEIRA, J. R. S.; QUEIROZ, S. L. SOS Mogi-Guaçu: contribuições de um estudo de caso para a educação química no nível médio. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 3, p. 185-192, 2011.
- SILVA, L. G; FRANCISCO, W. Análise de interações discursivas e ações verbais entre estudantes do nível superior de Química: um diálogo sobre a argumentação e a aprendizagem. **Química Nova na Escola**, v. 42, n 2, p. 157-165, 2020.
- STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.
- TAUCHEN, G.; FÁVERO, A. O princípio da indissociabilidade universitária: dificuldades e possibilidades de articulação. **Linhas Críticas**, v. 17, n. 33, p. 403-419, 2011.
- VERRUMA, O. F. *et al.* Polímeros de coordenação luminescentes como potenciais candidatos para aplicação em Ciências Forenses e Investigação Criminal. *In*: Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 32, 2020, **Anais**, São Paulo, 2020. Disponível em: <<https://www.even3.com.br/anais/xxxiicicunesp/287969-polimeros-de-coordenacao-luminescentes-como-potenciais-candidatos-para-aplicacao-em-ciencias-forenses-e-investiga>>.
- WANG, M. S. *et al.* A direct white-light-emitting metal-organic framework with tunable yellow-to-white photoluminescence by variation of excitation light. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 38, p. 13572–13573, 2009.
- WANG, X. SEN *et al.* A mesoporous metal-organic framework with permanent porosity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 51, p. 16474–16475, 2006.

- WATSON, J. R.; SWAIN, J. R. L.; MCROBBIE, C. Students' discussion in practical scientific inquiries. **International Journal of Science Education**, 26, 1, 2004.
- XU, H. *et al.* Lanthanide-based metal–organic frameworks as luminescent probes. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 45, p. 18003–18017, 2016.
- U, K. *et al.* Selective fluorescence detection of anilines and Fe³⁺ ions by two lanthanide metal–organic frameworks, **RSC Adv.**, v. 6, p. 91741-91747, 2016.
- YADAV, A.; LUNDEBERG, M.; DESCHRYVER, M.; DIRKIN, K.; SCHILLER, N. A.; MAIER, K.; HERREID, C. F. Teaching science with case studies: a national survey of faculty perceptions of the benefits and challenges of using cases. **Journal of College Science Teaching**, v. 37, n. 1, p. 34-38, 2007.
- YAGHI, O. M.; LI, G.; LI, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. **Nature**, v. 378, n. 6558, p. 703–706, 1995.
- ZHANG, A. Q.; LIU, L. L. Synthesis, crystal structures, and luminescent properties of three cluster-based heterometallic and monometallic compounds. **Transition Metal Chemistry** v. 42, 2017.
- ZHAO, S. *et al.* Highly Selective and Sensitive Detection of PO₄³⁻ Ions in Aqueous Solution by a Luminescent Terbium Metal–Organic Framework. **ACS Omega**, v. 4, n. 15, p. 16378–16384, 2019.
- ZHOU, Y.; YAN, B. Lanthanides post-functionalized nanocrystalline metal–organic frameworks for tunable white-light emission and orthogonal multi-readout thermometry. **Nanoscale**, v. 7, p. 4063–4069, 2015.

APÊNDICE A – CASO INVESTIGATIVO COMPLETO

PARTE 1 – INVESTIGAÇÃO CRIMINAL E NOVOS MATERIAIS

POROSOS: QUÍMICA INORGÂNICA EM AÇÃO!

Eliana sempre foi muito dedicada e sonhadora. Desde pequena, sonhava em ser uma grande cientista de sucesso, mas seu sonho não era levado muito a sério. Sempre ouviu de seus familiares que a ciência era formada por gênios - homens, em geral - e que não havia espaço para mulheres. Eliana, no entanto, não deixou se abalar por esses estereótipos machistas e, ao longo de sua vida, se dedicou com muita garra e afinco em sua carreira científica. Após se formar em Química pelo Instituto de Química da UNESP fundou sua própria empresa “*Laboratório Zutin*”, e realiza consultorias terceirizadas para outras instituições.

Em um belo dia, Eliana recebeu um e-mail sigiloso do Banco Central, convocando-a para uma reunião de consultoria. Ela se preparou e dias depois foi ao encontro da equipe do banco, curiosa para entender o que estava acontecendo.

Chegando ao banco, Eliana foi recepcionada e direcionada para uma grande sala de reuniões, onde era a única mulher. O que estava sentado na maior cadeira, na ponta da mesa, exclamou:

- Bom dia, senhora Eliana! Meu nome é Flávio, precisamos de seus serviços de consultoria para um projeto muito importante.

- Em que posso ajudá-los? respondeu Eliana, intrigada.

Flávio, então, apontou que atualmente o Brasil vem passando por problema de pirataria da moeda nacional, em que diferentes facções estão produzindo cédulas de real falsificadas. Em sua fala, ele ainda acrescenta que ao longo dos anos, o Banco tem utilizado uma série de tecnologias, mas até então nenhuma tem sido completamente eficaz na antifalsificação, por serem facilmente reproduzidas, como por exemplo, a marca d'água.

Então, um dos homens que acompanhava a reunião, explicou:

- Estamos extremamente preocupados com essa situação, mas há uma luz no fim do túnel - continuou o homem - Dias atrás, um dos laboratórios vinculados aos serviços Federais nos apresentou uma nova classe de materiais porosos chamada *Redes Metalorgânicas* ou *Metal-Organic Frameworks (MOFs)*. Alguns estudos têm mostrado que esses materiais apresentam tecnologia e propriedades estruturais e ópticas que podem ser potenciais para a antifalsificação das notas.

Nesse momento, Eliana ficou extremamente preocupada. Apesar de ser formada em Química, havia estudado *MOFs* de forma muito superficial, há muitos anos.

- Gostaríamos do seu serviço para nos ajudar a avaliar se esse novo material pode ser considerado viável para a antifalsificação de nossas cédulas.

No fim da reunião, Eliana foi correndo para o laboratório e imediatamente enviou uma mensagem de ajuda para Celina Frem, sua amiga de faculdade e pesquisadora na área da inorgânica, a quem sempre teve muito carinho e mantém contato até os dias de hoje.



Agora é sua vez! Se coloque no lugar da pesquisadora Celina Frem e explique para Eliana o que são *MOFs*, suas principais propriedades, características intrínsecas e potenciais aplicações. No que diz respeito à aplicação desses materiais para antifalsificação de cédulas, qual a principal propriedade que esse material deve apresentar?

PARTE 2 – HÁ UMA LUZ NO FIM DO TÚNEL!

Depois da conversa com sua amiga, Celina Frem, Eliana passou noites estudando sobre essa nova classe de materiais porosos, as *MOFs*. Observou em artigos de revisão que, de fato, as *MOFs* constituem uma classe de materiais fascinantes, apresentando uma gama de aplicações frente às suas propriedades peculiares.

Dias depois, recebeu uma ligação de Flávio.

- Alô! Boa tarde, Eliana. E aí? O que você tem a nos dizer a respeito dessa tal de *MOF*?

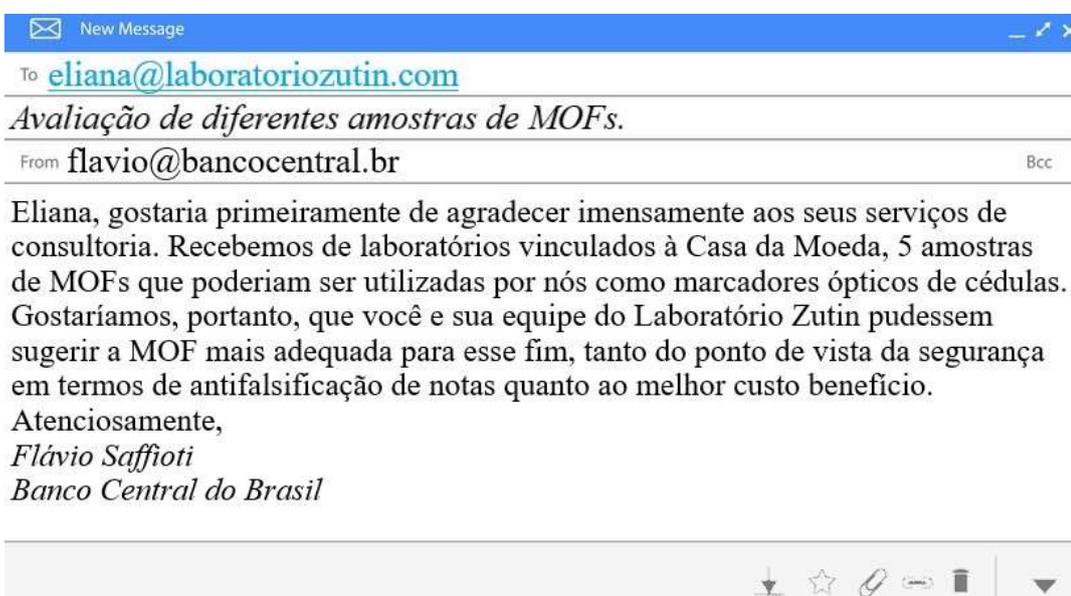
Eliana explicou, de forma geral, as principais propriedades e características de uma *MOF*, quando foi interrompida por Flávio, que estava visivelmente animado.

- Nos países desenvolvidos, eles utilizam uma tecnologia que envolve o fenômeno da luminescência no combate à falsificação de cédulas. Geniais! - completou Flávio
 - mas até hoje eu não entendo como funciona a luminescência. Seria possível produzir uma *MOF* luminescente???

Agora é sua vez! Se coloque no lugar da consultora química Eliana e explique ao diretor do banco no que consiste o fenômeno da luminescência e quais os mecanismos através dos quais uma *MOF* pode emitir luz na região visível.

PARTE 3 – *MOFs* CONTRA CRIMES: VAMOS COMBATER A FALSIFICAÇÃO?

Um mês depois da reunião, Eliana recebe um e-mail de Flávio, diretor do banco.



Eliana imediatamente convocou a sua equipe de trabalho para dar início às análises de caracterização dos compostos. Em seu laboratório, Eliana dispõe dos seguintes equipamentos: Condutivímetro, pHmetro, Espectrômetro no Infravermelho, Destilador Automático, Balança Termogravimétrica, Microscópio Eletrônico de Varredura, Densímetro Automático, Difrátômetro de Raios-X e um Fluorímetro.

AMOSTRAS

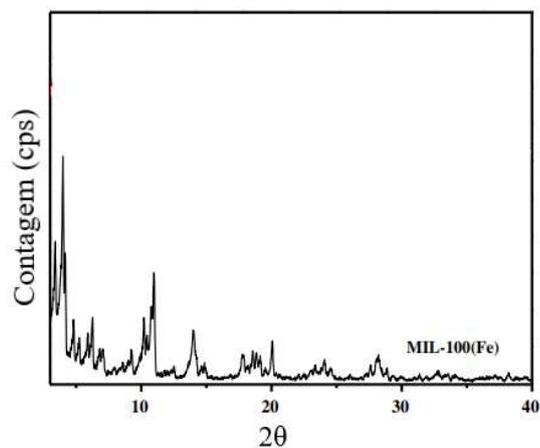
- A. MIL-100(Fe)
- B. Ácido 1,3,5 - benzenotricarboxílico (BTC)
- C. MOF-76(Eu)
- D. MOF-76(Y):Eu
- E. Tb-MOF

Agora é sua vez! Escolha 3 equipamentos que você julgar mais adequados para caracterizar as amostras das *MOFs* e justifique suas opções. Assim que você escolher, receberá os resultados das análises e com base no que foi estudado até agora e nos critérios exigidos pelo banco, sugira a amostra mais adequada. Não se esqueça de apresentar a estrutura do material escolhido.

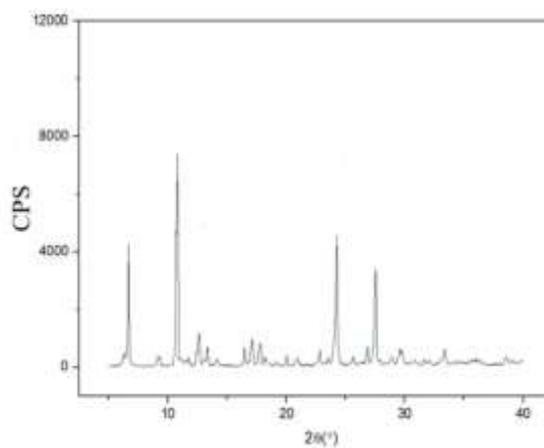
**APÊNDICE B – MATERIAIS PARA APLICAÇÃO DO CASO INVESTIGATIVO
(RESULTADO DAS ANÁLISES DAS DIFERENTES TÉCNICAS PARA CADA
AMOSTRA)**

Amostra A

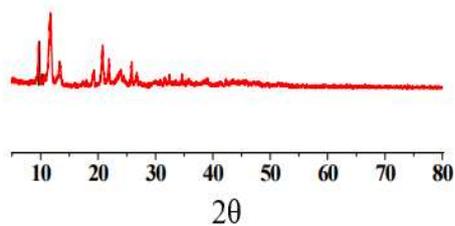
DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X



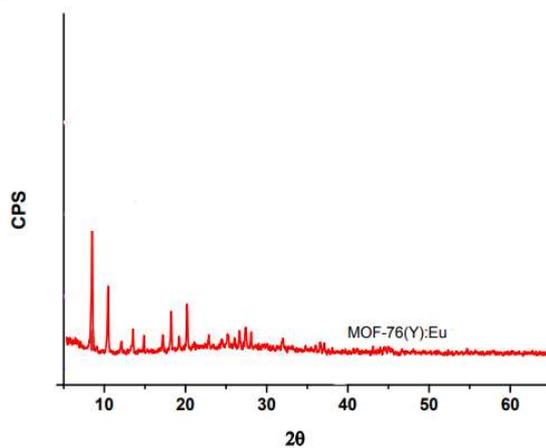
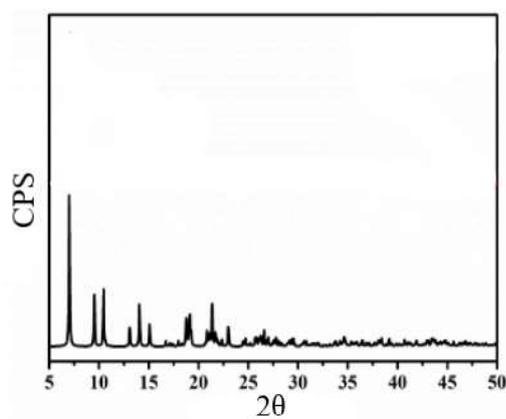
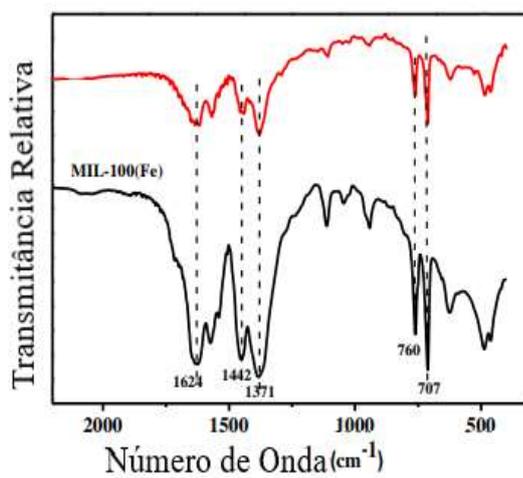
Amostra B

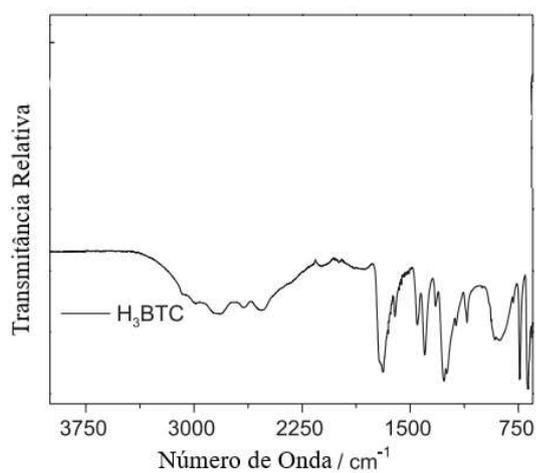
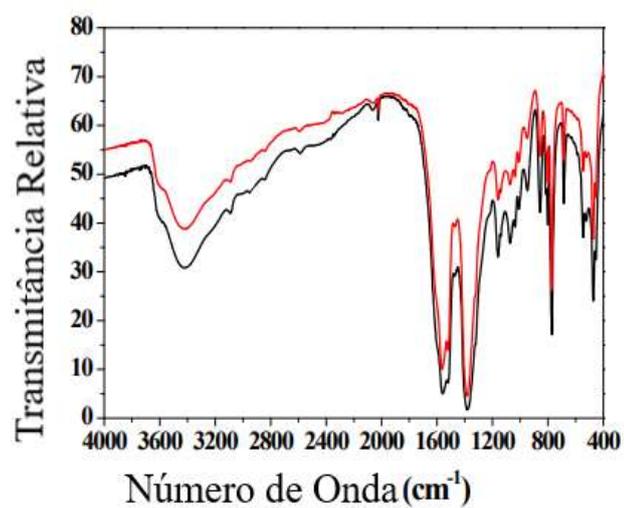
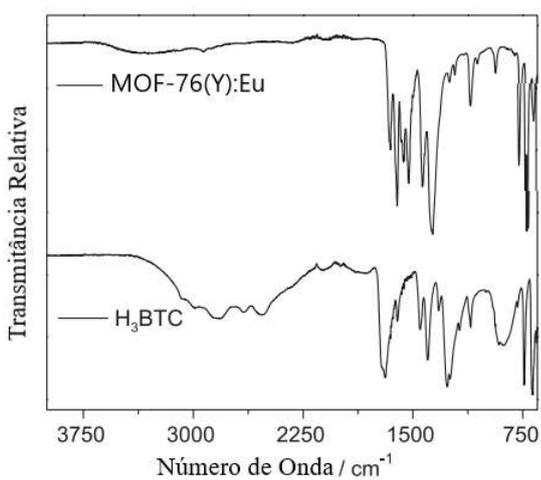


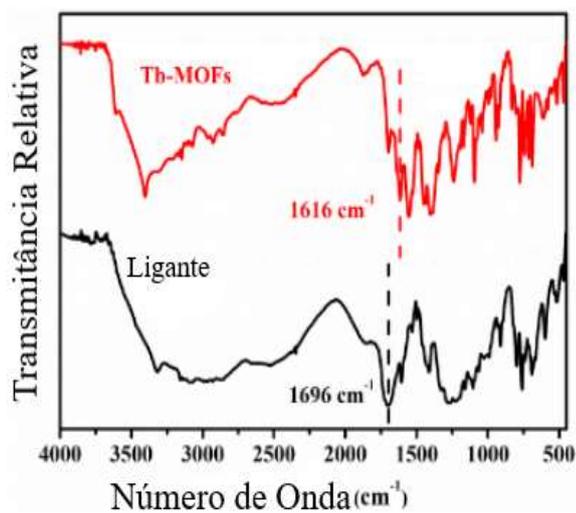
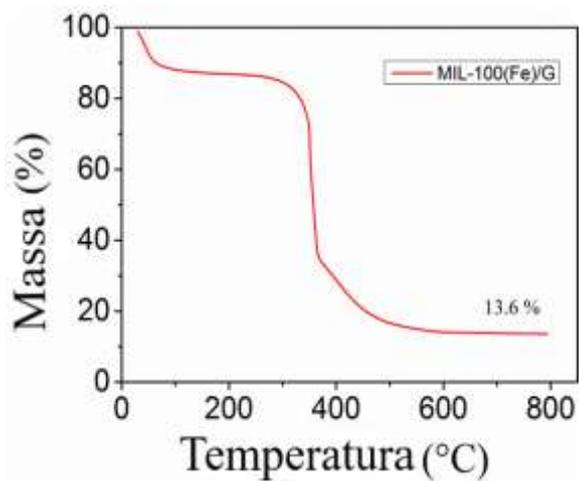
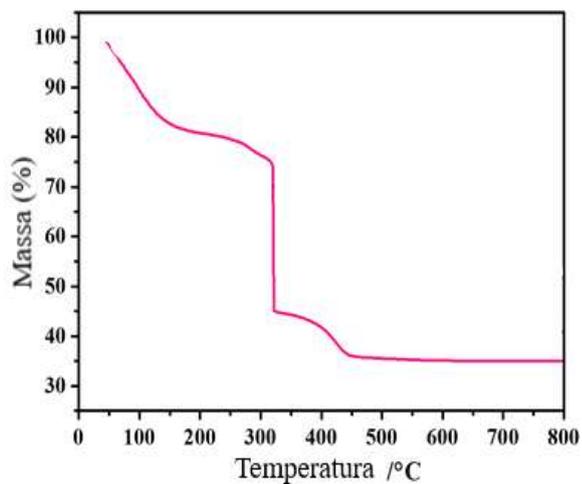
Amostra C

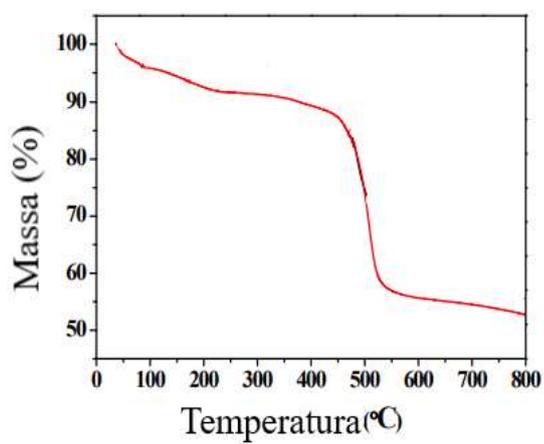


Amostra D

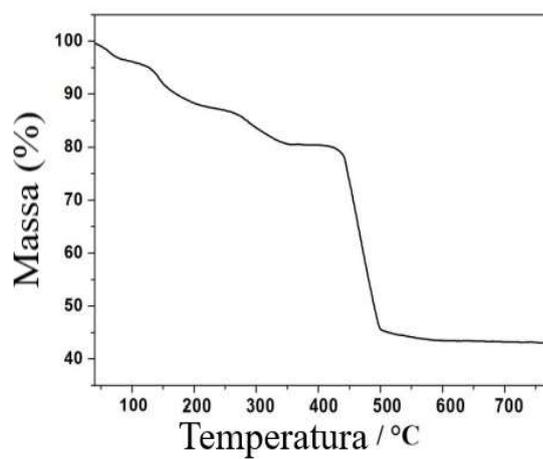
**Amostra E****ESPECTROSCÓPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO**
Amostra A**Amostra B**

**Amostra C****Amostra D****Amostra E**

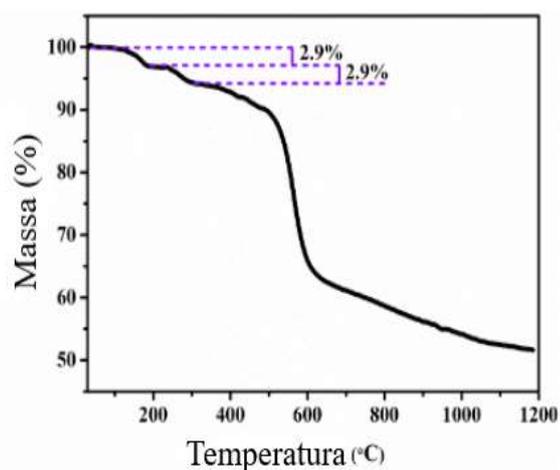
**TERMOGRAVIMETRIA****Amostra A****Amostra B****Amostra C**



Amostra D

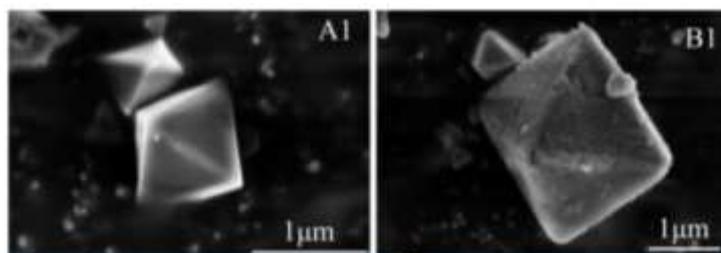


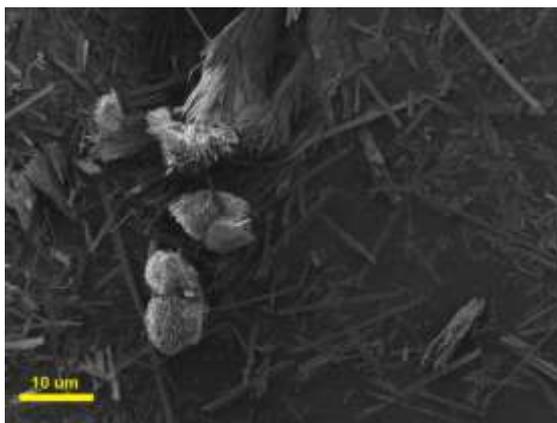
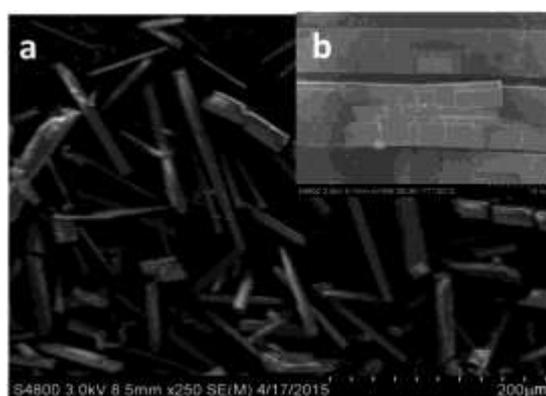
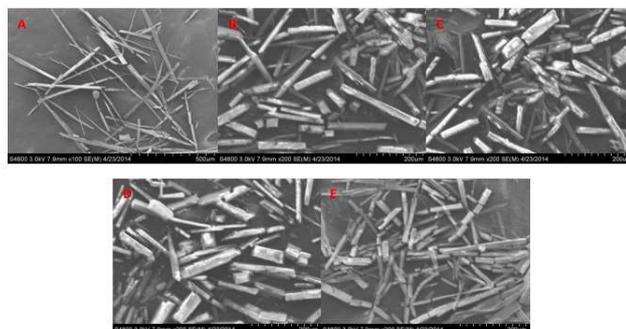
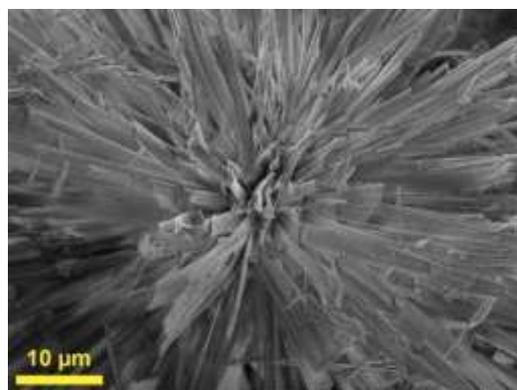
Amostra E

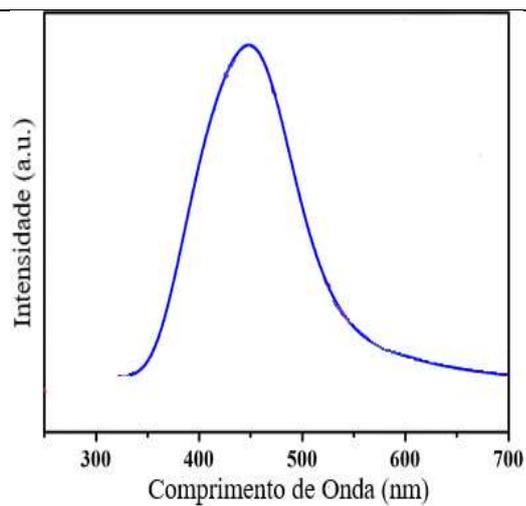


MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

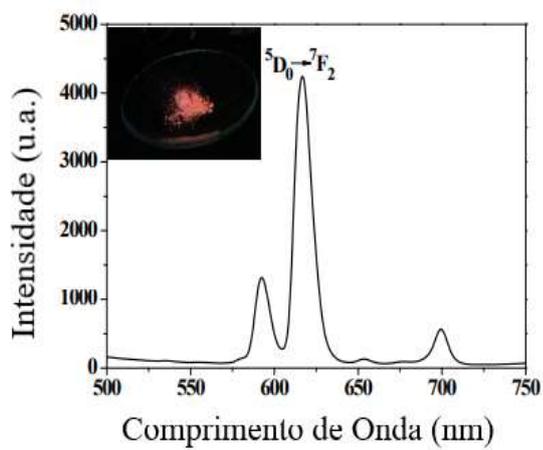
Amostra A



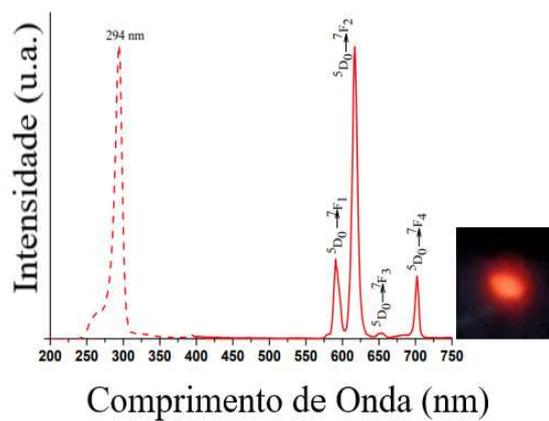
Amostra B**Amostra C****Amostra D****Amostra E****ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA****Amostra B**



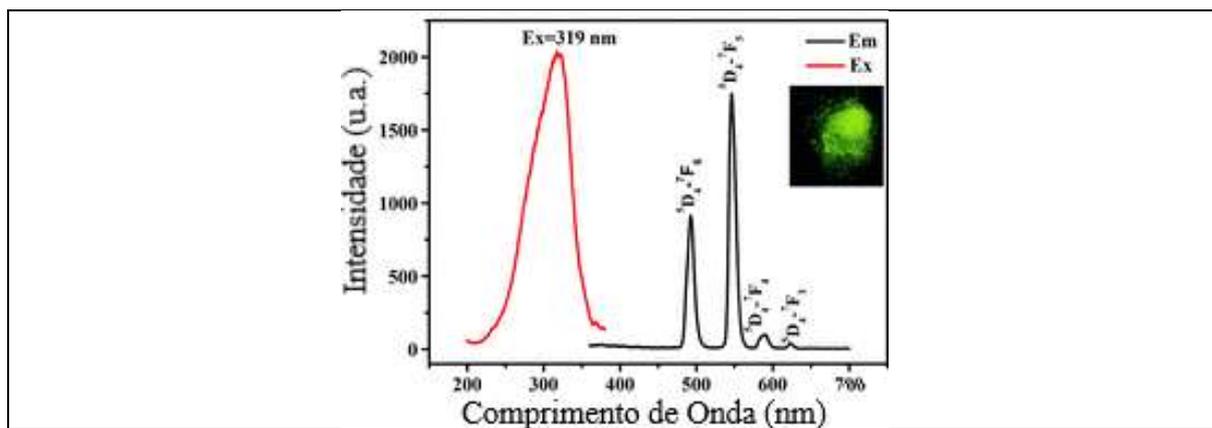
Amostra C



Amostra D



Amostra E



**ANEXO 1 – PROGRAMA DE ENSINO DA DISCIPLINA QUÍMICA INORGÂNICA
ESTRUTURA E PROPRIEDADES**

UNIDADE UNIVERSITÁRIA: Instituto de Química					
CURSO: Bacharelado em Química e Bacharelado em Química Tecnológica					
DEPARTAMENTO RESPONSÁVEL: Química Geral e Inorgânica					
IDENTIFICAÇÃO:					
CÓDIGO	NOME DA DISCIPLINA OU ESTÁGIO			SERIAÇÃO IDEAL	
QI16028	Química Inorgânica: Estruturas e Propriedades			3 Ano	
TIPO	PRÉ-REQUISITOS			CO-REQUISITOS	
Obrigatória	Química Inorgânica Descritiva			Não há	
CRÉDITOS	CARGA HORÁRIA TOTAL	DISTRIBUIÇÃO DA CARGA HORÁRIA			
		TEÓRICA	PRÁTICA	TEO/PRAT	OUTRAS
12	180	90	90		
NÚMERO MÁXIMO DE ALUNOS POR TURMA					
AULAS TEÓRICAS		AULAS PRÁTICAS		A. TEOR/PRÁTICAS	
50		25			
				OUTRAS	

OBJETIVOS (Ao término da disciplina o aluno deverá ser capaz de:)
Ter uma visão nítida dos principais tópicos da Química Inorgânica, entre eles: propriedades de átomos isolados e ligados, estereoquímica de compostos inorgânicos, teorias de ligação química e de química de coordenação. Também obter, caracterizar e testar a reatividade de compostos inorgânicos, buscando-se um inter-relacionamento estreito com os fundamentos teóricos.

CONTEÚDO PROGRAMÁTICO (Título e discriminação das unidades)
--

PARTE TEÓRICA**A) Conteúdo Teórico do Primeiro Semestre Letivo**

1. Propriedade de Átomos Isolados. Revisão dos conceitos básicos relacionados com a necessidade da descrição probabilística da matéria, modelos atômicos de Bohr e Bohr-Sommerfeld, Tabela Periódica e propriedades periódicas. Abordagem ondulatória da estrutura eletrônica: descrição do átomo de H pela equação de Schrodinger, significado dos números quânticos, orbitais atômicos, extensão do modelo a átomos polieletrônicos, modelo vetorial do átomo e termos eletrônicos. Propriedades periódicas: raios atômico, covalente e iônico, energia de ionização, afinidade eletrônica, ciclos termodinâmicos; estabilidade de estados de oxidação.

2. Propriedade de Átomos Ligados Modelos de Ligação Química

LIGAÇÃO COVALENTE. Revisão sobre a ligação química associada à regra do octeto e formação de pares eletrônicos compartilhados, Teoria da Repulsão de pares eletrônicos e geometria molecular, Teoria da Ligação de Valência e conceitos associados (hibridação de orbitais, ressonância, ligações múltiplas, ordem de ligação). Geometria e simetria molecular, grupos pontuais e algumas de suas aplicações. Teoria do Orbital Molecular: moléculas diatômicas e poliatômicas, diagramas de energia de orbitais moleculares, ordem de ligação, estabilidade de moléculas, propriedades magnéticas, espectros de moléculas.

LIGAÇÃO METÁLICA. Teoria de Bandas; Propriedades de condutores, isolantes e semicondutores. Estrutura de metais como empacotamento de esferas idênticas.

LIGAÇÃO IÔNICA. Compostos iônicos: energia de retículo, ciclo de Born-Haber e cálculo de energia de retículo, estrutura de sólidos como empacotamento de esferas; estruturas e propriedades de compostos iônicos. Defeitos em sólidos: pontuais, estendidos, eletrônicos e compostos não estequiométricos.

FORÇAS INTERMOLECULARES. Forças de dispersão de London: interação dipolo instantâneo- dipolo induzido. Interações de van der Waals : dipolo permanente-dipolo induzido, dipolo permanente-dipolo permanente, dipolo permanente- íon; ligação hidrogênio e importância nas propriedades da água.

3. Sistemas Ácido-Base e Química de Doadores e Receptores Ácidos e bases de Bronsted- Lowry, Lewis e Pearson. Sistema Solvente de Franklin. Sistema Lux-Flood. Interpretação de propriedades doadoras e receptoras em termos de orbitais de fronteira.

4. Química de Coordenação: Revisão sobre fundamentos da Química de Coordenação, descrição da ligação coordenada pela abordagem de Lewis, Teoria de Ligação de Valência e Campo Cristalino.

B) Conteúdo Teórico do Segundo Semestre Letivo

5. Química de Coordenação Teoria do Orbital Molecular e Teoria do Campo Cristalino. Química de Organometálicos: principais tipos de compostos organometálicos, regra dos 18 elétrons, compostos com ligação metal-metal. Propriedades ópticas e magnéticas de compostos de coordenação. Reatividade de compostos de coordenação. Mecanismos de reações de compostos do bloco d: reação de substituição de ligantes em complexos quadrado-planares e em complexos octaédricos; reações redox; reações de ligantes coordenados. Química Supramolecular.

PARTE EXPERIMENTAL

- Obtenção e caracterização de materiais com propriedades elétricas e ópticas;
- Obtenção, caracterização e reatividade de compostos de coordenação.

Técnicas Utilizadas

- Métodos de obtenção de compostos em meio aquoso e em solventes não aquosos; sob atmosfera controlada; à altas e à baixas temperaturas.
- Espectroscopias eletrônica (UV-Vis), vibracional de absorção no infravermelho (IV) e deressonância magnética nuclear (RMN).
- Condutividade elétrica.
- Susceptibilidade magnética.
- Difractometria de raios X.
- Análise térmica diferencial.

METODOLOGIA DE ENSINO

Período: Semestre letivo
 Aulas teóricas - expositivas
 - Resolução dos exercícios propostos
 - Discussão das experiências e elaboração dos roteiros
 - Realização do trabalho experimental
 - Seminários referentes às práticas executadas

Período: processo de recuperação

Ocorrerá ao longo dos semestres letivos por meio de um processo contínuo composto por plantões de esclarecimentos de dúvidas e atividades complementares.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA BÁSICA

Parte Teórica

1. BARROS, H. L. C. Química inorgânica: uma introdução. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1992. 509 p.
2. BASOLO, F.; JOHNSON, R.C. Coordination chemistry, 2a. ed. England: Science Reviews, 1986. 143 p.
3. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; GAUS, P. L. Basic inorganic chemistry. 2a. ed. New York: John Wiley, 1987. 708 p.
4. DOUGLAS, B. E.; MCDANIEL, D. H.; ALEXANDER, J. J. Concepts, and models of inorganic chemistry. 3a. ed. New York: John Wiley, 1994. 928 p.
5. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity. 4a. ed. New York: Harper Collins, 1993. 964 p.
6. JOLLY, W. L. Modern inorganic chemistry, 2a. ed. New York: McGraw-Hill, 1991. 655 p.
7. LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. Tradução da 5a. ed. inglesa. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 527 p.
8. LEE, J. D. Concise inorganic chemistry. 4a ed. London: Chapman & Hall, 1991. 1032 p.
9. MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. Química: um curso universitário. Tradução da 4a ed. Americana. São Paulo: Edgard Blucher, 1995. 582 p.
10. MIESSLER, G. L.; TARR, D. A. Inorganic chemistry. New Jersey: Prentice-Hall International Edition, 1991. 625 p.
11. MULLER, U. Inorganic structural chemistry. New York: John Wiley, 1993. 264 p.
12. PORTERFIELD, W. W. Inorganic chemistry: a unified approach. 2a. ed., San Diego: Academic Press, 1993. 921 p.
13. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Inorganic chemistry. 3a ed. Oxford: Oxford University Press, 1999. 763 p. (+ 1 CD-ROM).
14. WELLS, A. F. Structural inorganic chemistry, 3a ed. Oxford: Clarendon, 1962. 1055 p.

Parte experimental

1. ADAMS, D. M.; RAYNOR, J. B. Química Inorgânica Practica Avanzada. Barcelona: Editorial Reverté, 1966, 188 p.
2. ANGELICI, R. J. Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry. 2a. ed. Philadelphia; Saunders Company, 1986, 237 p.
3. GIESBRECHT, E, et al. Experiências de Química: técnicas e conceitos básicos. PEQ – Projetos de Ensino de Química. São Paulo: Editora Moderna Ltda, 1979, 241 p.
4. JOLLY, W. L. Synthetic Inorganic Chemistry. New Jersey; Prentice-Hall Inc, 1960, p.
5. JOLLY, W. L. The synthesis and characterization of Inorganic Compounds. Canadá: Prentice-Hall Inc., 1970, 590 p.
6. PASS, G.; SUTCLIFFE, H. Practical Inorganic Chemistry. 2a. ed. London: Chapman Hall, 1974, 239 p.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

1. Artigos de periódicos especializado como : JACS, Inorganic Chemistry, Chemical Reviews, Química Nova, etc.
2. Artigos de periódicos de divulgação como: Journal of Chemical Education, Scientific American, Química Nova na Escola, etc.

CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DA APRENDIZAGEM

Avaliação da disciplina anual QIEP

A Média Final na disciplina (MF) será calculada pela seguinte fórmula:

$$MF = 0,6 T + 0,4 E,$$

onde :

- T é a média final da parte teórica anual da disciplina e,
- E é a média da parte experimental da disciplina, ministrada no segundo semestre.

A média final da parte teórica, T é dada pela fórmula:

$$T = \frac{4.T1 + 2.T2}{6}$$

onde :

- T₁ é a média da avaliação parcial da parte teórica do primeiro semestre e,
- T₂ é a média da avaliação parcial correspondente aos conteúdos teóricos do segundo semestre.

A média do 1º semestre letivo da disciplina, T1, compreenderá três avaliações parciais (AT₁, AT₂ e AT₃), envolvendo obrigatoriamente três provas escritas, de conteúdos cumulativos (PT₁, PT₂ e PT₃) e, opcionalmente, à critério do docente responsável, avaliações continuadas (AC1, AC2 e AC3). As AC poderão envolver, dentro outras, atividades como resolução de listas de exercícios, seminários e discussões em classe. Quando realizadas as avaliações continuadas (AC_i, i = 1,2 e 3), as médias das avaliações parciais (AT_i, i=1,2,3) serão calculadas pela formula:

$$AT_i = \frac{8.PT_i + 2.AC_i}{10}$$

Quando não for realizada as AC_i referentes à uma avaliação parcial particular, AT_i = PT_i .

O valor de T1 será calculado pela formula:

$$T1 = \frac{1.AT1 + 2.AT2 + 2.AT3}{5}$$

A média das duas avaliações parciais sobre os conteúdos do segundo semestre letivo, T2, compreenderá duas avaliações parciais (AT4 e AT5), envolvendo obrigatoriamente duas provas escritas de conteúdos cumulativos (PT4, e PT5) e, opcionalmente, à critério do docente responsável, avaliações continuadas (AC4 e AC5). As AC poderão envolver, dentro outras, atividades como resolução de listas de exercício, seminários e discussões em classe. Quando realizadas as avaliações continuadas (AC_i, i = 4 e 5), as médias das avaliações parciais (AT_i, i=4,5) serão calculadas pela formula:

$$AT_i = \frac{8.PT_i + 2.AC_i}{10}$$

Quando não for realizada as AC_i referentes à uma avaliação parcial particular, AT_i = PT_i .

O valor de T2 sendo calculado pela formula:

$$T1 = \frac{1.AT4 + 2.AT5}{3}$$

Avaliação da parte experimental da disciplina, E, ministrada no segundo semestre letivo

$E = \text{m\u00e9dia da parte experimental} = 0,7 PL + 0,3 A$ com $PL = (2PE1 + 3PE2)/5$

Sendo PE1 e PE2 duas provas escritas sobre o cont\u00e9udo experimental e A = m\u00e9dia que pode envolver relat\u00f3rios, semin\u00e1rios e etc.

Ser\u00e1 considerado aprovado o aluno que obtiver $MF > 5$.

O aluno que obtiver $MF < 5$, poder\u00e1 se submeter \u00e0 recupera\u00e7\u00e3o, de acordo com a legisla\u00e7\u00e3o em vigor sobre o assunto.

Processo de Recupera\u00e7\u00e3o:

O processo de recupera\u00e7\u00e3o ocorrer\u00e1 ao longo dos semestres letivos por meio de um processo cont\u00ednuo composto por plant\u00f5es de esclarecimentos de d\u00fabidas e atividades complementares.

Ao aluno com MF inferior a 5 e frequ\u00eancia acima de 70%, ser\u00e1 oferecido um exame final (EF) envolvendo os cont\u00e9udos de todo o semestre letivo, com nota m\u00e1xima igual a 10,0. A MF, ap\u00f3s o exame final, ser\u00e1 dada pela m\u00e9dia aritm\u00e9tica simples entre a MF do per\u00edodo regular e a do EF. Ser\u00e1 considerado aprovado na recupera\u00e7\u00e3o o estudante com nota igual ou superior a 5,0.

EMENTA (T\u00f3picos que caracterizam as unidades dos programas de ensino)

- Propriedades de \u00c1tomos Isolados e Ligados. Teorias de Liga\u00e7\u00e3o e Estereoqu\u00edmica. Fundamentos de Qu\u00edmica de Coordena\u00e7\u00e3o. Sistemas \u00e1cido-base.
- Obten\u00e7\u00e3o, caracteriza\u00e7\u00e3o e reatividade de: compostos de coordena\u00e7\u00e3o e organomet\u00e1licos, materiais com propriedades magn\u00e9ticas e \u00f3pticas.

APROVA\u00c7\u00c3O		
DEPARTAMENTO	CONSELHO DE CURSO	CONGREGA\u00c7\u00c3O
04/10/2006	04/10/2006	16/10/2006
Alterado cont\u00e9udo program\u00e1tico e crit\u00e9rios de avalia\u00e7\u00e3o ad-referendum em 08/11/2011	17/11/2011	Delega\u00e7\u00e3o de compet\u00eancia ao Conselho de Curso de Gradua\u00e7\u00e3o, conforme Portaria n\u00b0 022/2006 D-IQ/CAr., de 05/06/2006.
16/05/2013	16/05/2013	
29/10/2013	13/11/2013	
22/10/2015	11/11/2015	
03/03/2016	03/03/2016	
23/11/2016		