

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICO-QUÍMICA E INORGÂNICA

LUÍS FELIPE BRICKS BIM

**DIFENILFOSFINATO DE EURÓPIO(III) COMO MATERIAL LUMINESCENTE
NANOESTRUTURADO DE BAIXA DIMENSIONALIDADE ANCORADO EM
PLATAFORMAS DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

ARARAQUARA/SP
2023

LUÍS FELIPE BRICKS BIM

**DIFENILFOSFINATO DE EURÓPIO(III) COMO MATERIAL LUMINESCENTE
NANOESTRUTURADO DE BAIXA DIMENSIONALIDADE ANCORADO EM
PLATAFORMAS DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

Tese apresentada ao Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Araraquara, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
—UNESP/IQ-Araraquara

Coorientador: Prof. Dr. Denis Ricardo M. de Godoi
—UNESP/IQ-Araraquara

Coorientador externo: Dr. Luiz Alberto Colnago
—EMBRAPA/Instrumentação-São Carlos

ARARAQUARA/SP
2023

B611d	Bim, Luís Felipe Bricks Difenilfosfinato de európio(III) como material luminescente nanoestruturado de baixa dimensionalidade ancorado em plataformas de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido / Luís Felipe Bricks Bim – Araraquara: [s.n.], 2023 188 p.: il. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara Orientador: Marco Aurélio Cebim Coorientador: Denis Ricardo Martins de Godoi Coorientador: Luiz Alberto Colnago 1. Grafeno. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Polímeros de coordenação. 4. Terras raras. 5 Luminescência. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Difenilfosfinato de európio(III) como material luminescente nanoestruturado de baixa dimensionalidade ancorado em plataformas de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido"

AUTOR: LUÍS FELIPE BRICKS BIM

ORIENTADOR: MARCO AURELIO CEBIM

COORDENADOR: LUIZ ALBERTO COLNAGO

COORDENADOR: DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Química, pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **MARCO AURELIO CEBIM**
Data: 26/09/2023 14:54:01 -0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. MARCO AURELIO CEBIM (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof.^a Dr.^a REGINA CÉLIA GALVÃO FREM (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. JOÃO HENRIQUE SASKA ROMERO (Participação Virtual)
Departamento de Química / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP - Matão

Prof. Dr. MAIKE DE OLIVEIRA KRAUSER (Participação Virtual)
Departamento de Química Ambiental / Universidade Federal do Tocantins - UFT - Gurupi

Prof. Dr. HIGOR HENRIQUE DE SOUZA OLIVEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Química / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP - Matão

Araraquara, 20 de setembro de 2023

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O desenvolvimento de compósitos grafênico-luminescentes fomenta a confecção de potenciais sensores químicos inovadores – eficientes, duráveis e tecnologicamente avançados – capazes de fornecer propriedades através de sinais elétricos e/ou ópticos, beneficiando variados setores da sociedade moderna, como as ciências da vida, energia e meio ambiente.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The development of graphene-luminescent composites fosters the creation of potential innovative chemical sensors – efficient, durable, and technologically advanced – capable of providing properties through electrical and/or optical signals, benefiting various sectors of modern society, such as life sciences, energy, and the environment.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

FUNDING

This study was financed in part by the *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* – Brazil (CAPES) – Finance Code 001.

DADOS CURRICULARES

I. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Luís Felipe Bricks Bim

Nome em citações bibliográficas: BIM, L. F. B.; BRICKS BIM, L. F.; BIM, L. F.

Filiação: Sandra Valéria Bricks Bim (mãe) e Odair Bim (pai)

II. ENDEREÇO PROFISSIONAL

Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química (IQ), Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica (DAFQI) – Rua Professor Francisco Degni, 55, Jardim Quitandinha, Araraquara, São Paulo 14800-060, Brasil

III. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2016 – 2018 **Mestrado em Química**

- Grande área: Ciências Exatas e da Terra
- Subárea: Química Inorgânica
- Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara
- Título da dissertação: Estrutura e propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras raras
- Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
- Coorientadora: Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi

2012 – 2016 **Bacharelado em Química**

- Grande área: Ciências Exatas e da Terra
- Subárea: Química Inorgânica
- Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara
- Título da monografia: Estrutura e algumas propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras raras
- Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
- Coorientadora: Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi

IV. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2020 – 2021 **Especialização em Docência no Ensino Superior**

- Instituição: Universidade de Marília (UNIMAR)
- Carga-horária: 764 h

2020-2021 **Especialização em Educação a Distância 4.0**

- Instituição: Faculdade Educacional da Lapa (FAEL)
- Carga-horária: 640 h
- Título do trabalho de conclusão de curso: Impactos provenientes da pandemia de Covid-19 em cursos de natureza prática: a não-experimentação e as consequentes perdas no processo de ensino-aprendizagem
- Orientadora: Profa. Dra. Juliana Simões Bolfe

2017 – 2018 **Licenciatura em Química**

- Programa Especial de Formação Pedagógica de Docentes em Química
- Instituição: Universidade de Franca (UNIFRAN)
- Carga-horária: 1152 h-aula / 960 h-relógio

V. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL E DIDÁTICA

(2018 – 2023)

Estágio Docência

- Disciplina: Química Nuclear
- Curso: Bacharelado em Química e em Química Tecnológica, Licenciatura em Química
- Período: 2º semestre/2018
- Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara
- Supervisor: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Estágio Supervisionado à Docência

- Disciplina: Laboratório de Química Geral
 - Curso: Bacharelado em Química
 - Período: 1º semestre/2023
 - Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara
 - Supervisor: Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem
-
- Disciplina: Química Fundamental (Laboratório)
 - Curso: Bacharelado em Química
 - Período: 1º semestre/2022
 - Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara
 - Supervisor: Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem
-
- Disciplina: Química Geral (Teoria)
 - Curso: Engenharia Química
 - Período: 2º semestre/2020
 - Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara
 - Supervisor: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos e Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
-
- Disciplina: Laboratório de Química Geral
 - Curso: Engenharia Química
 - Período: 1º semestre/2019
 - Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara
 - Supervisor: Prof. Dr. Marcelo Nalin
-
- Disciplina: Laboratório de Química Geral
 - Curso: Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia
 - Período: 1º semestre/2019
 - Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara
 - Supervisor: Prof. Dr. Marcelo Nalin

Programa de Aperfeiçoamento e Apoio à Docência no Ensino Superior – PAADES A

- Disciplina: Química Fundamental (Laboratório)
- Curso: Bacharelado em Química
- Período: 1º semestre/2021
- Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara
- Supervisor: Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem

VI. PRINCIPAIS PRODUÇÕES BIBLIOGRÁFICAS NO PERÍODO (2018 – 2023)

Letter

- **BIM, L. F. B.**; CEBIM, M. A. Europium(III) diphenylphosphinate as a potential low-dimensional nanostructured coordination polymer scintillator. **Materials Letters: X**, v. 19, n. 100216, p. 1-4, 2023. DOI: 10.1016/j.mlblux.2023.100216. [ver, **ANEXO A**]

Artigo completo publicado em periódico indexado

- **BIM, L. F. B.**; ADAMES, L. V.; BIM-JÚNIOR, O.; CEBIM, M. A. Aprendizagem (não-)significativa em tempos de pandemia sob a ótica da justiça social: A dicotomia entre ensinar e ensinar apenas por ensinar. **Nuances: Estudos sobre Educação**, Presidente Prudente, v. 34, n. 00, p. e023002, 2023. DOI: 10.32930/nuances.v34i00.9531. [ver, **ANEXO B**]
- GALAVOTTI, J. S. O.; **BIM, L. F. B.**; CEBIM, M. A. Modelos e eletronegatividade: uma proposta de sequência didática para o Ensino de Química. **Química Nova**, v. XX, n. XX, p. 1-8, 2023. NO PRELO. DOI: 10.21577/0100-4042.20230103. [ver, **ANEXO C**]
- **BIM, L. F. B.**, STUCCHI, E. B. S., CEBIM, M. A. A new overview on rare earth diphenylphosphinates: Europium characteristic luminescence of low dimensional nanostructured materials. **Journal of Luminescence**, v. 203, p. 105-112, 2018. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.06.040.

VII. PARTICIPAÇÃO EM EVENTO CIENTÍFICO NO PERÍODO (2018 – 2023)

28-29/10/2021 [avaliador] 1ª fase do XXXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp

- Promotor: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara

17/09/2021 [palestrante] IV Semana da Química do IFSP Campus Catanduva

- Título da palestra: A excitante química da luminescência
- Promotor: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Catanduva

20-22/10/2020, 24-25/11/2020 [avaliador] XXXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp

- Promotor: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara

23/10/2020 [palestrante] Live – Materiais Luminescentes e Nanomateriais no dia-a-dia: será?

- Promotor: ETEC “Dr. Adail N. da Silva” – Taquaritinga

15-18/06/2020 III Semana da Química do IFSP Campus Matão

- Promotor: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Matão

03-05/12/2019 Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária – Siagro 2019

- Promotor: Embrapa – Instrumentação São Carlos

17-18/09/2019 [avaliador] 1ª fase do XXXI Congresso de Iniciação Científica da Unesp

- Promotor: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química de Araraquara

20/04/2018 [palestrante] Cargas elétricas e modelo atômico de Thomson

- Promotor: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Matão

VIII. OUTROS

(2018 – 2023)

21-24/10/2020 XIII Taller y Simposio Latinoamericano de Digestión Anaerobia – DAAL XIII

- Pôster: Adsorption and storage of methane produced from anaerobic digestion of crude glycerol in HKUST-1.
- Autores: ADAMES, L. V.; **BIM, L. F. B.**; PIRES, L. O.; FREM, R. C. G.; MAINTINGUER, S. I.

30/05/2019 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

- Pôster: 1D- and 2D- luminescent coordination polymers: ligand effect on rare earth phosphinates' structures
- Autores: de CASTRO, P. R.; TEOTÔNIO, G. L. E.; **BIM, L. F. B.**; CEBIM, M. A.

29-30/11/2021 2ª fase do XXXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp

- Apresentação oral: Síntese e caracterização do sal complexo misto dos ligantes tenoitrifluoroacetato e difenilfosfinato com o íon európio(III) e o cátion cetilpiridínio
- Autores: SCARABELLO, D.; CEBIM, M. A.; MORALLES, V. A.; **BIM, L. F. B.**

28-29/10/2021 1ª fase do XXXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp

- Pôster: Síntese e caracterização do sal complexo misto dos ligantes tenoitrifluoroacetato e difenilfosfinato com o íon európio(III) e o cátion cetilpiridínio
- Autores: SCARABELLO, D.; CEBIM, M. A.; MORALLES, V. A.; **BIM, L. F. B.**

Treinamentos

14/01/2021 Fotometria Nanocolor VIS II - desenvolvendo metodologias e operação do espectrofotômetro NANOCOLOR® VIS II

- Promotor: Carvalhaes via IPBEN – Rio Claro/SP

10/08/2020 UNESP QUÍMICA – FORMAÇÃO INOVAGRAD

- Promotor: Nuvem Mestra, *premier partner Google for Education*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que são responsáveis por quem sou e pelo que sou: minha família.

À minha mãe, Valéria, e ao meu pai, Odair, por serem os alicerces da minha vida. Obrigado por sempre estarem ao meu lado, me incentivando e proporcionando condições para o meu pleno crescimento.

Ao meu irmão, Jú, cuja presença e apoio foram constantes em cada passo desta jornada. Você é um exemplo que sigo com imenso carinho, uma referência concreta para minha vida.

Aos meus avós, Eurico (in memoriam) e Myrtes, que construíram um legado de amor e carinho que continua a iluminar meu caminho. Vocês são inspiração eterna na minha vida.

Aos meus tios, Lau, Mitze e Mariza (in memoriam), por compartilharem comigo momentos preciosos e lições de vida, participando de cada fase da minha jornada, comemorando as conquistas e amparando nas dificuldades.

À minha estimada prima, Ana Flávia, por ser uma verdadeira irmã e confidente leal, enriquecendo sobremaneira minha vida com sua presença.

Esta história não seria a mesma sem vocês. Agradeço por moldarem minha trajetória com amor, apoio e inspiração. Vocês são e sempre serão o meu maior tesouro!

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me concedido a força, a coragem e a capacidade necessárias para superar os obstáculos encontrados ao longo do caminho.

Ao meu orientador e amigo, Professor Marco Aurélio, expresso minha mais profunda gratidão. Sua orientação perspicaz, apoio constante e amizade sincera não apenas enriqueceram de forma inestimável minha jornada acadêmica, como também se constituíram pilares fundamentais que tornaram o caminho mais suave e recompensador.

Aos meus coorientadores, Prof. Denis e Prof. Colnago, bem como à Profa. Marian, à Profa. Beth e ao Prof. Anderson, pela generosidade em compartilharem seu conhecimento e expertise, enriquecendo significativamente esta trajetória de pesquisa. Suas palavras de incentivo e confiança me impulsionaram a alcançar cada conquista ao longo deste percurso.

Aos meus queridos amigos do Grupo de Materiais Luminescentes – Alessandro, João, Joana, Rhayane e Rodolpho – por terem tornado cada dia de trabalho mais leve e produtivo; a amizade e convivência com vocês enriqueceram imensamente meus dias em Araraquara.

Ao Luan, por ter me presenteado diariamente com sua companhia e ajudado na construção desta história, sempre me encorajando nos desafios, motivando nos momentos de desânimo e apoiando nos períodos de insegurança.

Aos meus amigos "daqui" – Adrielle, Débora, Flávia, Jovan, Paloma, Renata, Taís, Vanessa e Zeny – e aos meus amigos "de lá" – Carine, Paulo e Guilherme – por estarem sempre ao meu lado nos momentos desafiadores, tornando nossa amizade algo verdadeiramente valioso.

E às pessoas com quem convivi ao longo dessa caminhada, o meu muito obrigado! Seu apoio e amizade foram fundamentais para o meu crescimento pessoal e acadêmico.

AGRADECIMENTOS INSTITUCIONAIS

À Universidade Estadual Paulista (UNESP).

Ao Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara, simbolizando aqui todos os professores, técnicos e funcionários.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), unidade Instrumentação São Carlos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM, IQ-UNESP/Araraquara).

Ao Laboratório de Microscopia Avançada (LMA, IQ-UNESP/Araraquara).

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (IQ-UNESP/Araraquara).

Muito obrigado por terem colaborado direta ou indiretamente para o desenvolvimento desta tese.

*“Não haverá borboletas se a vida não
passar por longas e silenciosas
metamorfoses”.*

— Rubem Alves

RESUMO

A busca por materiais nanotecnológicos avançados baseados em grafeno (*graphene*, Gp) tornou-se imperativa nas áreas de pesquisa e desenvolvimento (P&D) ao redor do mundo, assimilando imenso potencial para mitigar – ou até mesmo superar – atuais desafios relacionados a desempenho, funcionalidade e durabilidade de materiais funcionais nas áreas de ciências da vida, energia e meio ambiente. O óxido de grafeno (*graphene oxide*, GO), derivado mais comum do Gp, tem sido amplamente explorado como material funcional devido às suas vantagens sobre o seu análogo bidimensional, que incluem excelente solubilidade, conveniência de processabilidade e ampla tunabilidade química decorrente da alta densidade de grupos oxigenados em sua estrutura. Uma das reações mais significativas envolvendo o GO é a sua própria redução, que lhe atribui condutividade elétrica ao reestabelecer a sua rede conjugada π . Assim, o óxido de grafeno reduzido (rGO, *reduced graphene oxide*) se apresenta como um composto de comportamento dual, ostentando características intrínsecas tanto do GO quanto do grafeno puro (*pristine graphene*, PGp). Efeitos sinérgicos positivos também podem ser extraídos do acoplamento material grafênico-componente(s), resultando em compósitos uni ou multicomponentes, que podem ser empregados, por exemplo, em sensoriamento, bem como em aplicações catalíticas, fotônicas ou eletroquímicas. Neste sentido, propriedades fotoluminescentes singulares de materiais arquitetados com base em íons Eu(III) aparentam ser atraentes para magnificar as indiscutíveis potencialidades daqueles baseados em Gp. Uma possível associação sinérgica do GO – e, também, seu análogo reduzido, rGO – com um composto luminescente baseado em Eu(III) pode ser estabelecida pela construção de compósitos entre tais integrantes icônicos da família do Gp com o polímero de coordenação nanoestruturado de baixa dimensionalidade denominado difenilfosfinato de európio(III). Buscou-se, portanto, através deste trabalho, ancorar o polímero de coordenação nanoestruturado unidimensional luminescente baseado em cátions trivalentes de európio e o ligante organofosforado difenilfosfinato – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – em plataformas de GO e rGO, procurando explorar propriedades estruturais, ópticas e eletroquímicas dos compósitos $\text{GO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e $\text{rGO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Caracterização XEOL do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido através de metodologias de precipitação por via úmida revelaram sua considerável estabilidade estrutural e eletrônica contra a exposição contínua e prolongada a raios X. Ademais, o comportamento policristalino, comumente relatado na literatura para os integrantes da família dos difenilfosfinatos de terras raras é, na verdade, uma resposta do *bulk*. Com efeito, a concepção desses fosfinatos associados a uma estrutura organizada formada por nanofibras monocristalinas não-porosas foi, pela primeira vez, evidenciada. A obtenção do GO foi procedida pela esfoliação química oxidativa do Gr, e a conversão $\text{GO} \rightarrow \text{rGO}$ via redução termicamente mediada sob atmosfera redutora de mistura verde ($\text{H}_2(3\%)/\text{N}_2$) possibilitou a recuperação da rede conjugada da estrutura grafítica, apontando para o sucesso do processo grafenização do GO. Para os compósitos $\text{GO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e $\text{rGO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, os espectros FT-IR sugeriram a existência de entidades absorvedoras que diminuem a transparência das amostras à radiação, condizentes com a presença de GO e rGO nas amostras recobertas com PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Tal observação é corroborada pelos espectros Raman, ao se verificar típicas bandas D e G, comumente relatadas na literatura para os compostos GO e rGO. As curvas TGA/DSC para ambos os compósitos apresentaram eventos exotérmicos associados à degradação de grupos oxigenados e à pirólise oxidativa do esqueleto carbônico do

GO/rGO, seguida da decomposição térmica do polímero de coordenação. No $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$, a perda de massa relacionada à remoção de grupos funcionais oxigenados de apenas 1,85% demonstrou sucesso na redução *in situ* $\text{GO(GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n \rightarrow \text{rGO(rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$. Ratificando, a capacidade do compósito $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ na extração de íons de ouro de uma solução de ácido tetracloroáurico(III) via redução à ouro metálico indicou que, de fato, a referida conversão *in situ* logrou êxito na grafenização da estrutura final. Por fim, o acoplamento material grafênico(GO)-componente($\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$) não modificou o comportamento eletroquímico refratário exibido pelos seus constituintes individuais, indicando que os materiais permaneceram quimicamente estáveis nas condições experimentais exploradas.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Grafeno. Polímeros de coordenação. Terras raras. Luminescência.

ABSTRACT

The quest for advanced nanotechnological materials based on *graphene* (Gp) has become imperative in research and development (R&D) activities worldwide, affording great potential to mitigate – or even surpass – current challenges related to the performance, functionality, and durability of functional materials in the fields of life sciences, energy, and the environment. *Graphene oxide* (GO), the most common derivative of Gp, has been extensively explored as a functional material due to its advantages over its two-dimensional analog, including excellent solubility, expedient processability, and broad chemical tunability stemming from the high density of oxygenated groups in its structure. One of the most significant reactions involving GO is its reduction, which imparts electrical conductivity by reestablishing its conjugated π network. Thus, *reduced graphene oxide* (rGO) poses as a dual-behavior compound, exhibiting intrinsic characteristics of both GO and *pristine graphene* (PGp). Positive synergistic effects can also be derived from the graphene-based materials/component coupling, resulting in single- or multicomponent composites that can be applied, for example, in sensing as well as catalytic, photonic, or electrochemical applications. In this context, the unique photoluminescent properties of materials based on Eu(III) ions appear attractive for amplifying the undeniable potential of those based on Gp. A possible synergistic association of GO – and also its reduced analogue, rGO – with a luminescent compound based on Eu(III) can be established by constructing composites between these iconic members of the Gp family and the low-dimensional nanostructured coordination polymer known as europium(III) diphenylphosphinate. Therefore, this work aimed to anchor the one-dimensional luminescent nanostructured coordination polymer based on trivalent europium cations and the organophosphorus ligand diphenylphosphinate – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – on GO and rGO platforms, aiming to explore the structural, optical, and electrochemical properties of the $\text{GO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ and $\text{rGO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ composites. XEOL characterization of $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtained through wet route precipitation methodologies revealed its considerable structural and electronic stability under continuous and prolonged exposure to X-rays. Furthermore, the polycrystalline behavior commonly reported in the literature for members of the rare earth diphenylphosphinate family is, in fact, a *bulk* response. Indeed, the concept of these phosphinates associated with an organized structure formed by non-porous monocrystalline nanofibers was, for the first time, demonstrated. GO was obtained by oxidative chemical exfoliation of *graphite* (Gr), and the $\text{GO} \rightarrow \text{rGO}$ conversion via thermally mediated reduction under a green mixture-reducing atmosphere ($\text{H}_2(3\%)/\text{N}_2$) enabled the recovery of the conjugated network of the graphitic structure, pointing to the success of the GO graphenization process. For the $\text{GO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ and $\text{rGO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ composites, FT-IR spectra suggested the presence of absorbing entities that reduce sample transparency to radiation, consistent with the presence of GO and rGO in samples coated with $\text{PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. This observation is supported by Raman spectra, which show typical D and G bands commonly reported in the literature for GO and rGO compounds. TGA/DSC curves for both composites showed exothermic events associated with the degradation of oxygenated groups and the oxidative pyrolysis of the carbon skeleton of GO/rGO, followed by the thermal decomposition of the coordination polymer. For the $\text{rGO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ composite, the mass loss related to the removal of oxygenated functional groups was only 1.85%, confirming the success of the *in-situ* reduction of $\text{GO}(\text{GO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n) \rightarrow \text{rGO}(\text{rGO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n)$. The ability of

the rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n composite to extract gold ions from a solution of tetrachloroauric(III) acid via reduction to metallic gold indicated that the *in-situ* conversion indeed succeeded in graphenizing the final structure. Finally, the coupling of graphene material (GO) with the component (PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n) did not alter the refractory electrochemical behavior exhibited by their individual constituents, indicating that the materials remained chemically stable under the explored experimental conditions.

Keywords: Nanocomposites. Graphene. Coordination polymers. Rare earths. Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Grafeno como <i>building block</i> bidimensional para materiais carbonáceos de outras dimensionalidades.....	26
Figura 2: Alguns atributos e aplicações do Gp e de compostos baseados em Gp.	27
Figura 3: Obtenção do PGrO via oxidação química do Gr <i>bulk</i>	30
Figura 4: Mecanismo de oxidação do Gp que compõem o Gr <i>bulk</i> na obtenção do GO.	31
Figura 5: Migração dos grupos funcionais oxigenados ao longo do plano do Gp. ...	32
Figura 6: Obtenção do GO via esfoliação do PGrO.	34
Figura 7: Modelo <i>Lerf-Klinowski</i> para representação estrutural do GO.....	35
Figura 8: Efeito do H ₃ PO ₄ como segundo ácido na prevenção da superoxidação da estrutura gráfica na conversão Gr→H ₂ SO ₄ -GIC→PGrO→GO.....	36
Figura 9: Associação material grafênico(GO/rGO)-componente([Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n), resultando nos compósitos GO@[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n e rGO@[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	38
Figura 10: Algumas das mais notáveis características do [Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	39
Figura 11: Esquema da preparação do difenilfosfinato de európio(III) via PVU.	44
Figura 12: Esquema da preparação do difenilfosfinato de európio(III) via U-PVU. ..	45
Figura 13: Esquema da preparação do difenilfosfinato de európio(III) via M-PVU...	47
Figura 14: Mudanças na coloração do meio reacional durante a síntese de GO via esfoliação química oxidativa do Gr <i>bulk</i> em meio ácido concentrado (H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ (9:1 v/v)) empregando-se KMnO ₄ como agente oxidante.....	50
Figura 15: (a) fotomicrografia SEM-FEG do PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n , (b) espectro XEOL, (c) razão de intensidades integradas $R_{(0-2/0-1)} = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$, e (d-f) taxa de decaimento radiativo individual $A_{(0-J)}: A_{rad}^{5D_0 \rightarrow ^7F_2}, A_{rad}^{5D_0 \rightarrow ^7F_3}, A_{rad}^{5D_0 \rightarrow ^7F_4}$, para PVU, U/PVU, M/PVU e S/PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n @ temperatura ambiente.....	60
Figura 16: (a) Quantidades elétricas efetivas (DCA, DVC, potência) do tubo de raios X ao longo do tempo de operação, (b) espectros de dano XEOL para PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n @ temperatura ambiente após 20 s e 720 min de exposição contínua, e (c) espectros de emissão XEOL para uma amostra PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n virgem e exposta (720 min).....	62
Figura 17: <i>imagens SEM-FEG @ 10.000x</i> do composto [Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n obtido via (a) PVU, (b) U/PVU, (c) S/PVU, (d) M/PVU 1:100 Eu ³⁺ :Agente modulador, (e) M/PVU 1:500 Eu ³⁺ :AM, (f) M/PVU 1:1.000 Eu ³⁺ :AM, e (g,h) <i>imagens TEM</i> (baixa magnificação) do composto PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	64

Figura 18: (a) *imagem HRTEM* do composto PVU-[Eu(dpp)₃]_n, (b) padrão de difração de elétrons de um nanofio isolado do PVU-[Eu(dpp)₃]_n *bulk* (c) padrão de difração de elétrons do PVU-[Eu(dpp)₃]_n *bulk*, (d) padrão de difração de raios X de pó do PVU-[Eu(dpp)₃]_n *bulk*, e (e) microanálise EDS via TEM do PVU-[Eu(dpp)₃]_n.66

Figura 19: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (FT-IR) dos compostos (a) PVU-[Eu(dpp)₃]_n, (b) GO, (c) rGO, e dos compósitos (d) GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n e (e) rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n.69

Figura 20: Espectros vibracionais de espalhamento Raman do composto (a) PVU-[Eu(dpp)₃]_n, e dos compósitos (b) GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n e (c) rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n.70

Figura 21: Curvas TGA/DSC dos compostos (a) PVU-[Eu(dpp)₃]_n, (b) GO, (c) rGO, e dos compósitos (d) GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n e (e) rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n.74

Figura 22: Padrões de difração de raios X apresentados pelos compostos (a) Gr (*flakes*, comercial), (b) PVU-[Eu(dpp)₃]_n, (c) GO, (d) rGO, e pelos compósitos (e) GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n e (f) rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n, e destaque comparativo da região de $4 \leq 2\theta \leq 28$ para (g) GO e rGO, e (h) PVU-[Eu(dpp)₃]_n, GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n.77

Figura 23: Comparação entre os padrões de difração de raios X apresentados pelos compostos PVU-[Eu(dpp)₃]_n (*linha azul*), MV/PVU-[Eu(dpp)₃]_n (*linha preta*), e pelos compósitos GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n (*linha verde*) e rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n (*linha vermelha*); no interior, destaque para a região de $4 \leq 2\theta \leq 28$80

Figura 24: *Imagens SEM-FEG* para (a_{1,2,3,4}) PVU-[Eu(dpp)₃]_n, (b_{1,2,3,4}) GO, (c_{1,2,3,4}) GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n, (d_{1,2,3,4}) rGO, e (e_{1,2,3,4}) rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n.81

Figura 25: Comparação visual entre a coloração (a) da solução de ácido tetracloroáurico(III) (*solução branco*), com a dos sobrenadantes dos frascos de (b) PVU-[Eu(dpp)₃]_n, (c) GO, (d) GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n, e (e) rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n pós-reposo de 24 h.85

Figura 26: Espectros UV-Vis dos sobrenadantes dos frascos de PVU-[Eu(dpp)₃]_n, GO, GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n, e rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n pós-reposo de 24 h.86

Figura 27: Padrões de difração de raios X apresentados pelos compósitos rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n e Au/rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n.87

Figura 28: CV em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) coletadas @ 50 mV s⁻¹ vs. RHE para (a) platina policristalina, (b) eletrodo base de carbono vítreo, e para o composto PVU-[Eu(dpp)₃]_n em camada de 1 μL e 6 μL sobre o eletrodo base, respectivamente, sob (c,e) abertura positiva e (d,f) abertura negativa da janela de potencial.90

Figura 29: CV em meio básico (KOH 0,1 mol L⁻¹) coletadas @ 50 mV s⁻¹ para a platina policristalina (a) vs. RHE, (b) vs. Hg/HgO, (b') vs. pseudo-RHE, ajustado em +925 mV, e para o eletrodo base de carbono vítreo (c) vs. Hg/HgO, e (c') vs. pseudo-RHE, ajustado em +925 mV.92

Figura 30: CV em meio básico (KOH 0,1 mol L⁻¹) coletadas @ 50 mV s⁻¹ para o composto PVU-[Eu(dpp)₃]_n sob abertura positiva da janela de potencial

(a) vs. Hg/HgO, (a') vs. pseudo-RHE, ajustado em +925 mV, e sob abertura negativa da janela de potencial (b) vs. Hg/HgO, (b') vs. pseudo-RHE, ajustado em +925 mV, e em visão de janela ampla (c) vs. Hg/HgO, (c') vs. pseudo-RHE, ajustado em +925 mV.93

Figura 31: CV em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) coletadas @ 50 mV s^{-1} vs. RHE para (a) platina policristalina, e para o composto GO (b) em visão de janela ampla, e sob abertura (c) positiva e (d) negativa da janela de potencial.94

Figura 32: CV em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) coletadas @ 50 mV s^{-1} vs. RHE para (a) platina policristalina, e para o composto $\text{GO}@\text{[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ (b) em visão de janela ampla, e sob abertura (c) positiva e (d) negativa da janela de potencial.95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teor elementar ([%C],[%H],[%O*]), composição química e $R_{C/O}$ para os compostos Gr, GO, rGO e PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, e para os compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.73

Tabela 2: Comparação entre as composições químicas obtidas via EA e TGA/DSC+EA para os compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.76

Tabela 3: Dados cristalográficos de algumas das principais difrações (intensidades relativas e distâncias interplanares) dos compostos **(a)** PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, **(b)** PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n por Bim, Stucchi e Cebim (2018), **(c)** GO, **(d)** rGO, e dos compósitos **(e)** GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e **(f)** rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(0-1)	[transição] ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
(0-2)	[transição] ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
(0-J)	[transição] ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$
A_{0J}	taxas radiativas de emissão espontânea
R_{C/O}	razão elementar carbono/oxigênio
R_{c/d}	razão comprimento/diâmetro
[TR(<i>dpp</i>)₃]_n	difenilfosfinato de terra rara
AM	agente modulador (<i>neste trabalho</i> , ácido metanoico)
CV	voltametria cíclica, <i>cyclic voltammetry</i>
DCA	amperagem em corrente contínua, <i>direct current amperage</i>
DCV	tensão em corrente contínua, <i>direct current voltage</i>
<i>dpp</i>⁻	difenilfosfinato
DSC	análise térmica diferencial, <i>differential scanning calorimetry</i> , DSC
FEG	canhão de emissão de campo, <i>field emission gun</i>
<i>fGr</i>	flocos (<i>flakes</i>) de grafite
FLG	grafeno de poucas camadas, <i>few-layer graphene</i>
FLGO	óxido de grafeno de poucas camadas, <i>few-layer graphene oxide</i>
FT-IR	espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GO	óxido de grafeno, <i>graphene oxide</i>
Gp	grafeno, <i>graphene</i>
Gr	grafite, <i>graphite</i>
GrO	óxido de grafite, <i>graphite oxide</i>
H₂SO₄-GIC	composto de intercalação ácido sulfúrico-grafite, <i>graphite intercalation compound</i>

Hdpp	ácido difenilfosfínico, <i>diphenylphosphinic acid</i>
HRTEM	microscopia eletrônica de transmissão de alta-resolução, <i>high-resolution transmission electron microscopy</i>
m/m	massa/massa
M/PVU	[síntese de] precipitação por via úmida assistida por modulador
MLG	grafeno multicamadas, <i>multi-layer graphene</i>
MOFs	estruturas metal-orgânicas, <i>metal-organic frameworks</i>
NCSs	cintiladores nanocristalinos, <i>nanocrystalline scintillators</i>
norm.	normalizada
NR	nanobastões, <i>nanorods</i>
NW	nanofios, <i>nanowires</i>
PGp	grafeno puro, <i>pristine graphene</i>
PGrO	óxido de grafite puro, <i>pristine graphite oxide</i>
PLS	espectroscopia de fotoluminescência, <i>photoluminescence spectroscopy</i>
PVU	[síntese de] precipitação por via úmida
Raman	espectroscopia vibracional de espalhamento RAMAN
rGO	óxido de grafeno reduzido, <i>reduced graphene oxide</i>
RHE	eletrodo reversível de hidrogênio, <i>reversible hydrogen electrode</i>
ROS	espécies reativas de oxigênio, <i>reactive oxygen species</i>
rpm	rotações por minuto
S/PVU	[síntese de] precipitação por via úmida com tratamento solvotérmico
SEM	microscopia eletrônica de varredura, <i>scanning electron microscope</i>
TEM	microscopia eletrônica de transmissão, <i>transmission electron microscopy</i>
TGA	análise termogravimétrica, <i>thermogravimetric analysis</i>
TR³⁺	[íon] terra rara trivalente

trGO	óxido de grafeno totalmente reduzido, <i>totally reduced graphene oxide</i>
U/PVU	[síntese de] precipitação por via úmida assistida por ultrassom
unid. arb.	unidade(s) arbitrária(s)
v/v	volume/volume
XEOL	espectroscopia de luminescência com excitação por raios X, <i>X-ray excited optical luminescence</i>
X-PDT	terapia fotodinâmica induzida por raios X, <i>X-ray-induced photodynamic therapy</i>

SUMÁRIO

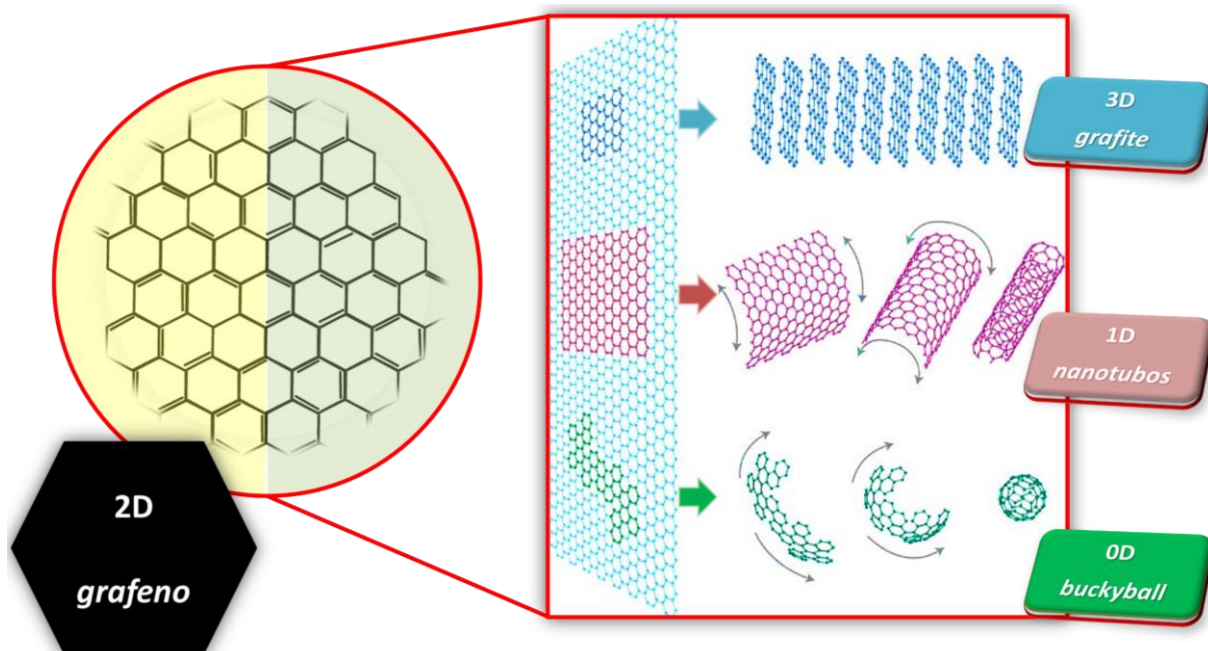
1 INTRODUÇÃO	26
2 PROPOSIÇÃO	41
2.1 OBJETIVOS GERAIS	41
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3 MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1 PRINCIPAIS REAGENTES, SOLVENTES & GASES, GRAUS DE PUREZA E MARCAS	42
3.2 EXPERIMENTAL	42
3.2.1 Obtenção do difenilfosfinato de európio(III) – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – através da síntese de precipitação por via úmida (PVU) e suas derivações (U/PVU, M/PVU e S/PVU)	42
3.2.1.1 Síntese de precipitação por via úmida (PVU)	43
3.2.1.2 Síntese de precipitação por via úmida assistida por ultrassom (U/PVU)	45
3.2.1.3 Síntese de precipitação por via úmida assistida por modulador (M/PVU)	46
3.2.1.4 Síntese de precipitação por via úmida com tratamento solvotérmico (S/PVU)	47
3.2.2 Obtenção do difenilfosfinato de európio(III) tratado termicamente em atmosfera dinâmica de $\text{H}_2(3\%)/\text{N}_2$ (mistura verde, MV) – MV/PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	48
3.2.3 Obtenção do óxido de grafeno – GO	49
3.2.4 Obtenção do óxido de grafeno reduzido – rGO	50
3.2.5 Obtenção do óxido de grafeno recoberto com difenilfosfinato de európio(III) – composto GO@PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	51
3.2.6 Obtenção do óxido de grafeno reduzido recoberto com difenilfosfinato de európio(III) – composto rGO@PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	51
3.2.7 Preparação do eletrodo de camada ultrafina	51
3.3 CARACTERIZAÇÕES	52
3.3.1 Análise Elementar (EA)	52
3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA/DSC)	52
3.3.3 Difração de raios X (XRD)	52
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG)	53
3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	53
3.3.6 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	53

3.3.7 Espectroscopia vibracional de espalhamento RAMAN (Raman).....	54
3.3.8 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (Espectroscopia UV-Vis)....	54
3.3.9 Voltametria cíclica (CV)	54
3.3.10 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)	55
3.3.10.1 Cálculos.....	55
3.3.11 Avaliação da eficiência do processo de conversão <i>in situ</i> GO (GO@PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n)→ rGO (rGO@PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n)	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO DIFENILFOSFINATO DE EURÓPIO(III) – [Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n – OBTIDO ATRAVÉS DA SÍNTESE DE PRECIPITAÇÃO POR VIA ÚMIDA (PVU) E SUAS DERIVAÇÕES (U/PVU, M/PVU E S/PVU) POR ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO POR RAIOS X (XEOL)	58
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO DIFENILFOSFINATO DE EURÓPIO(III) – [Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n – OBTIDO ATRAVÉS DA SÍNTESE DE PRECIPITAÇÃO POR VIA ÚMIDA (PVU) POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	62
4.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DOS COMPOSTOS GO, rGO, PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n , MV/PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n , E DOS COMPÓSITOS GO@PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n E rGO@PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	66
4.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia vibracional de espalhamento RAMAN (Raman)	67
4.3.2 Análise elementar (EA) e Análise termogravimétrica (TGA/DSC)	71
4.3.3 Difração de raios X (XRD)	76
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG).....	80
4.3.5 Avaliação da eficiência do processo de conversão <i>in situ</i> GO (GO@PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n)→ rGO (rGO@PVU-[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n)	84
4.3.6 Voltametria cíclica (CV)	87
5 CONCLUSÃO	96
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	100
REFERÊNCIAS.....	101
ANEXO A	107
ANEXO B	112
ANEXO C	180

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais nanotecnológicos avançados baseados em grafeno¹ (*graphene*, Gp) – *building block* bidimensional (2D) para materiais carbonáceos de todas as outras dimensionalidades² (**Figura 1**) – tornou-se uma realidade nas áreas de pesquisa e desenvolvimento (P&D) ao redor do mundo e tem despertado o interesse não somente da comunidade científica como de diversos setores de tecnologia devido às atraentes potencialidades para aplicações inovadoras de alto valor agregado^{3,4}.

Figura 1: Grafeno como *building block* bidimensional para materiais carbonáceos de outras dimensionalidades.

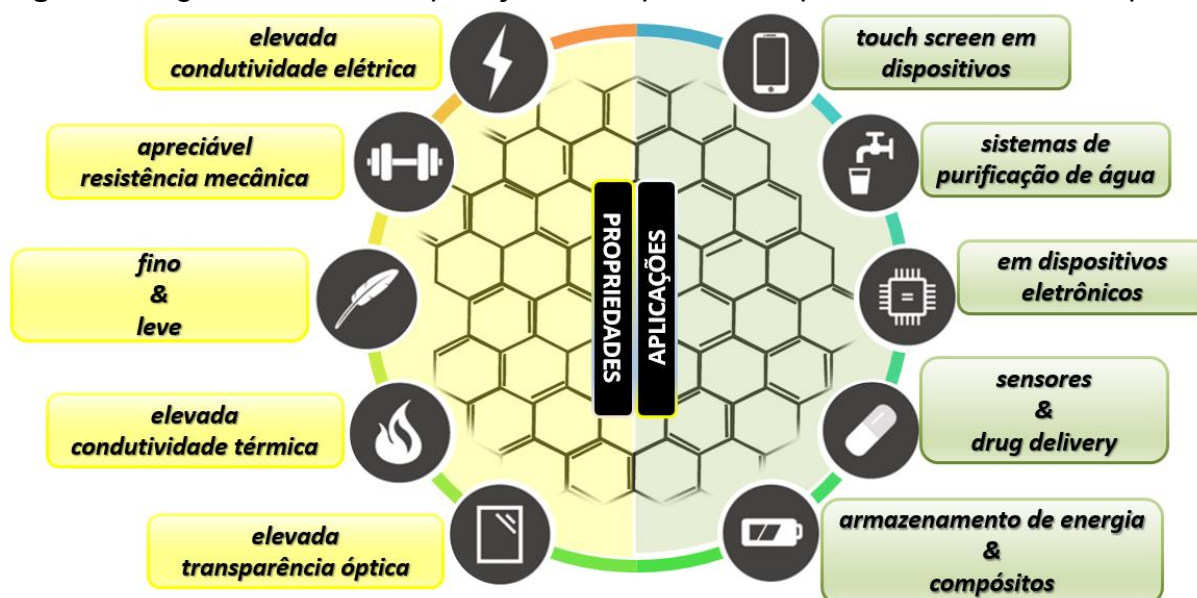


Fonte: adaptado de Geim e Novoselov (2007)². Mãe de todas as formas gráficas, o Gp é um *building block* 2D para materiais carbonáceos de todas as outras dimensionalidades, podendo ser embrulhado em *buckyballs* 0D, enrolado em nanotubos 1D ou empilhado em grafite 3D.

De fato, o emprego de Gp em dispositivos optoeletrônicos, sensores, armazenamento de energia & baterias e biomateriais, por exemplo, é plenamente justificável frente às suas excelentes propriedades^{1,2,5-8} (**Figura 2**) – superiores aos materiais tradicionais – em termos da elevada área superficial específica ($\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, *teórica*), considerável condutividade térmica ($\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), apreciável resistência mecânica em função do módulo de Young ($\sim 1,0 \text{ TPa}$), capacidade extraordinária de transporte de elétrons em função da elevada mobilidade

intrínseca ($\sim 2.10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 200 vezes maior que o silício), notável transparência óptica em função da transmitância ($\sim 97,7\%$) e boa biocompatibilidade.

Figura 2: Alguns atributos e aplicações do Gp e de compostos baseados em Gp.



Fonte: obra do autor (2023).

Estruturalmente, trata-se de uma folha monocamada plana de átomos de carbono em hibridização C_{sp^2} dispostos em um empacotamento hexagonal em forma de favo de mel (anéis condensados de seis membros), com sua rede composta por duas sub-redes equivalentes de átomos de carbono conectados por ligações $\sigma_{(sp^2[C]-sp^2[C])}$ no plano e por ligações $\pi_{(2p_z[C]-2p_z[C])}$ fora do plano^{1,2,5,8-10}.

Para evitar concepções equivocadas, Bianco et al. (2013)¹¹ propõem uma racional uniformização da nomenclatura dos materiais bidimensionais baseados em carbono, sugerindo o emprego do termo (i) grafeno (*graphene*) para caracterizar a supracitada folha monocamada plana de átomos de carbono que esteja livremente suspensa ou aderida a um dado substrato, não sendo, portanto, parte integrante de um material carbonáceo, (ii) camada de grafeno (*graphene layer*) para caracterizar a supracitada folha monocamada plana de átomos de carbono pertencente à estrutura de um material carbonáceo, seja de ordem gráfitica (3D) ou turbostrática (i.e., com ausência de relação espacial entre as posições dos átomos de carbono em uma camada de grafeno com àqueles nas camadas adjacentes), (iii) grafeno bi/tricamada (*bilayer graphene*, *trilayer graphene*) para folhas bidimensionais (filmes independentes ou “flocos”/*flakes*) consistindo em 2 ou 3 camadas de grafeno bem

definidas (i.e., contáveis e empilhadas) de dimensão lateral estendida; **(iv)** grafeno multicamadas (*multi-layer graphene*, MLG) para folhas bidimensionais (*flakes* independentes ou revestimento ligado ao substrato) consistindo em um pequeno número (entre 2 e cerca de 10) de camadas de grafeno bem definidas (i.e., contáveis e empilhadas) de dimensão lateral estendida, e **(v)** grafeno de poucas camadas (*few-layer graphene*, FLG) para uma subclasse de MLG composta por 2 a 5 camadas de grafeno.

Com efeito, grafite (*grafite*, Gr) *bulk* nada mais é que um acumulado de folhas de Gp empilhadas e estabilizadas por interações de van der Waals produzidas pelo orbital π deslocalizado fruto da sobreposição (*overlapping*) dos orbitais $2p_z[C] - 2p_z[C]$; tal deslocalização resulta em elétrons π fracamente ligados de alta mobilidade, que passam a desempenhar um papel dominante nas propriedades eletrônicas do Gp¹². Nessa perspectiva, Gp pode ser considerado como sendo uma monocamada de Gr e Gr, em estudo recente de Sasaki e Hitachi (2020)¹³, sendo formado pelo empilhamento de, pelo menos, 1500 monocamadas (i.e., folhas) de Gp.

Um importante precursor e o derivado mais comum do Gp, o óxido de grafeno (*graphene oxide*, GO) tem sido visto como um material funcional singularmente especial por apresentar propriedades físicas e químicas intrínsecas notáveis das quais o próprio Gp não consegue contemplar, podendo ser obtido através da esfoliação química oxidativa do Gr *bulk* em meio ácido concentrado empregando-se fortes agentes oxidantes^{14–17}.

Mecanicamente, Gr é quimicamente oxidado a óxido de grafite (*graphite oxide*, GrO) que em meio aquoso é, espontaneamente, esfoliado à GO. O processo pode ser resumido em três etapas distintas^{18–21}:

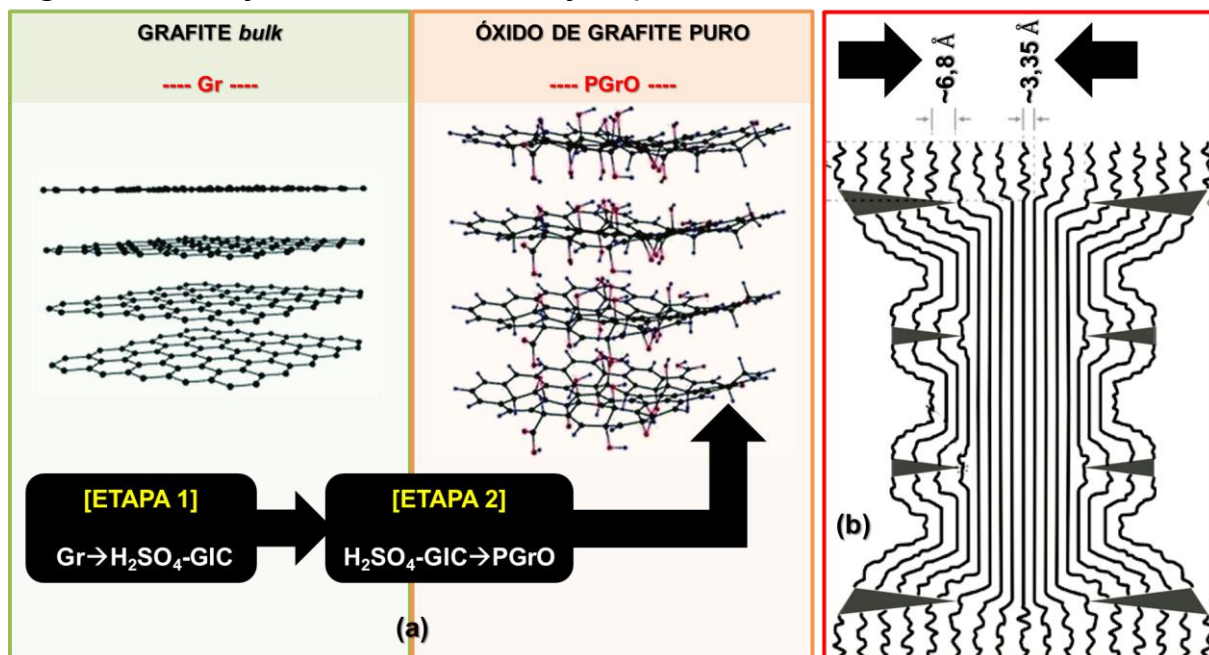
- (i) **[ETAPA 1, Gr→H₂SO₄-GIC]** conversão do Gr ao composto de intercalação ácido sulfúrico-grafite, H₂SO₄-GIC (*graphite intercalation compound*): Partindo-se do pressuposto que o espaçamento interlamelar¹² entre as folhas Gp que compõem a estrutura do Gr *bulk* é de 3,35 Å, somado ao fato das suas bordas serem abertas, é possível associar um mecanismo de rápida intercalação ácida capaz de explicar a formação do composto H₂SO₄-GIC pela penetração de ácido sulfúrico nas galerias intercamadas do Gr. A iniciação da intercalação é instantânea quando da exposição do Gr ao meio ácido, pela qual cada folha de Gp se alterna com uma camada de intercalante. De fato, as

galerias intercamadas – formadas pelo espaçamento entre duas folhas de Gp – passam a estar randomicamente preenchidas com moléculas de H_2SO_4 e íons HSO_4^- . Tais espécies, apesar não causarem distorções substanciais na estrutura do Gr, tornam-na mais reativa à oxidação por provocar o aumento da distância interplanar entre as camadas empilhadas de Gp, possibilitando livre acesso do agente oxidante às galerias intercamadas.

- (ii) **[ETAPA 2, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC} \rightarrow \text{PGrO}$]** conversão do $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$ ao óxido de grafite puro, PGrO (*pristine graphite oxide*) (Figura 3(a)): esta etapa, determinante para todo o processo de formação do GO, é governada por difusão lenta, em propagação bordas $\rightarrow$ centro, envolvendo a substituição das espécies ácidas intercaladas nas galerias intercamadas do $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$ pelo agente oxidante, ou a sua inserção entre elas (Figura 3(b)). Inicia-se nas regiões ativas da estrutura, partindo-se das bordas abertas e regiões imperfeitas (i.e., provenientes de defeitos intrínsecos da estrutura do Gr inerentes à sua origem natural)²², depois seguindo para o plano basal, sob condições de forte oxidação. É plausível considerar que a taxa de difusão do agente oxidante pelas galerias intercamadas da estrutura do $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$ seja menor do que a taxa da própria reação de oxidação química pois, caso contrário, a fase GO se formaria gradualmente em todo o corpo da estrutura. Pontua-se, no entanto, que outros mecanismos de oxidação química participem da conversão $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC} \rightarrow \text{PGrO}$, ou mesmo fatores adicionais ainda desconhecidos que atuam mediando ou controlando tal processo, uma vez que se, de fato, for regida por um processo puramente difusional, não é possível explicar a existência de domínios grafíticos não-oxidados no PGrO (e, conseqüentemente, no GO); apesar de lenta, a difusão do agente oxidante pelas galerias intercamadas da estrutura é contínua e, portanto, ainda não se está elucidado como os domínios grafíticos sobrevivem ao ataque oxidativo. Imprecisões à parte, sabe-se que o PGrO – fruto da oxidação química do $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$ – apresenta estrutura altamente ordenada ao longo do eixo cristalográfico-c, com distância interplanar aumentada atribuída à fixação de grupos oxigenados nos domínios oxidados, além da presença de moléculas de H_2SO_4 , íons

HSO_4^- e até mesmo, de moléculas de água. É válido ressaltar que a estrutura deste segundo intermediário – PGrO – é relativamente estável se não for exposta a grandes volumes de água, capaz de iniciar o processo de esfoliação do PGrO em monocamadas livres de GO [ETAPA 3, PGrO→GO].

Figura 3: Obtenção do PGrO via oxidação química do Gr *bulk*.

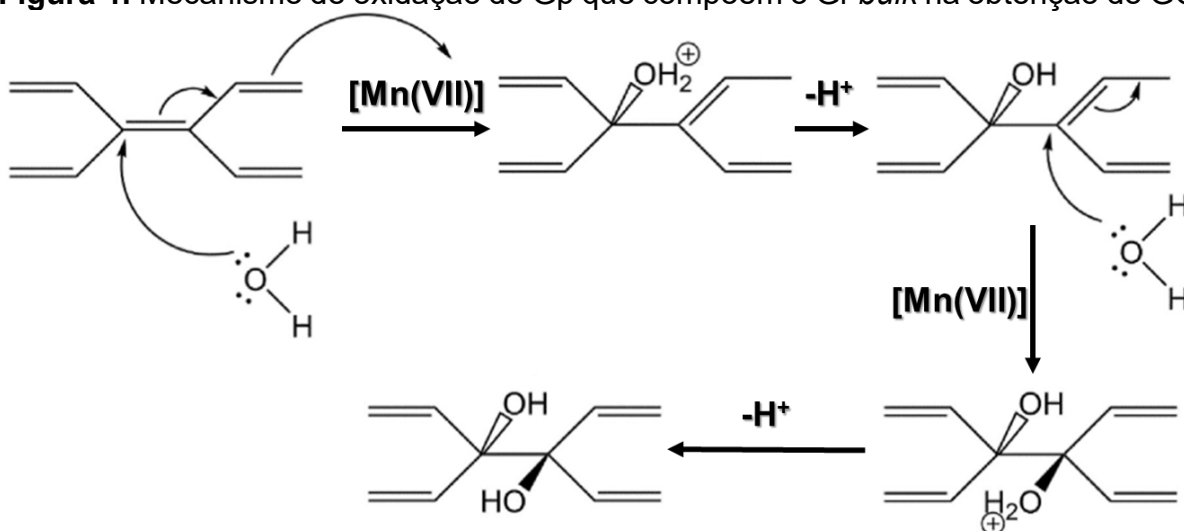


Legenda: (a) a formação do óxido de grafite puro, PGrO (*pristine graphite oxide*) via oxidação química do Gr *bulk* envolve a conversão do Gr *bulk* ao composto de intercalação ácido sulfúrico-grafite, H₂SO₄-GIC (*graphite intercalation compound*), seguida da conversão do H₂SO₄-GIC ao PGrO, e (b) formação e propagação de fissuras transversais, e penetração da solução oxidante durante o processo de oxidação química do Gr *bulk*. **Fonte:** (a) adaptado de Bai, Li e Shi (2011)²⁷, e (b) adaptado de Brisebois e Siaj (2020)¹⁸.

Em relação ao agente oxidante, permanganato de potássio (KMnO_4) é frequentemente empregado; embora KMnO_4 seja conhecidamente um forte oxidante, acredita-se que a espécie ativa em meio de H_2SO_4 concentrado seja o cátion permanganil (MnO_3^+). Muitos trabalhos atribuem a ação oxidante ao heptóxido de manganês (Mn_2O_7) formado pela reação entre KMnO_4 e H_2SO_4 ; entretanto, à luz das condições de síntese adotadas, é mais plausível considerar que a espécie Mn(VII) exista na forma do cátion MnO_3^+ planar, possivelmente associado aos íons HSO_4^- e SO_4^{2-} , como MnO_3HSO_4 e $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$, respectivamente. Tal proposição ganha sustentação ao considerar que Mn_2O_7 tem caráter explosivo, detonando-se em contato de substâncias orgânicas ou

quando do aquecimento acima de 55 °C^{23,24}. Em todo caso, Mn(VII) – presumivelmente, proveniente do cátion MnO_3^+ – é reduzido à Mn(IV) e, em contrapartida, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$ é oxidado à PGrO. A espécie Mn(IV), ainda em presença de ácido sulfúrico, continua reagindo para precipitar sais solúveis de sulfato de manganês. Em uma primeira aproximação, considera-se que a forma reduzida do agente oxidante também permaneça nas galerias intercamadas da estrutura, sendo removido apenas quando da esfoliação do PGrO após a exposição à grandes volumes de água durante a **[ETAPA 3, PGrO→GO]**. Sugere-se que o primeiro grupo funcional formado durante a oxidação seja o epóxido, que é convertido em sulfato orgânico ao reagir com ácido sulfúrico e em álcool terciário ao reagir com a água. Já em uma segunda aproximação²⁵ (**Figura 4**), considera-se que as moléculas de água passam a se difundir pelas galerias intercamadas do $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$, em propagação bordas→centro, e atacam os átomos de carbono em hibridização C_{sp^2} que encontram-se com carga positiva induzida pela ação das espécies Mn(VII), que atuam retirando elétrons das camadas do GIC, sendo reduzidas à Mn(IV).

Figura 4: Mecanismo de oxidação do Gp que compõem o Gr *bulk* na obtenção do GO.

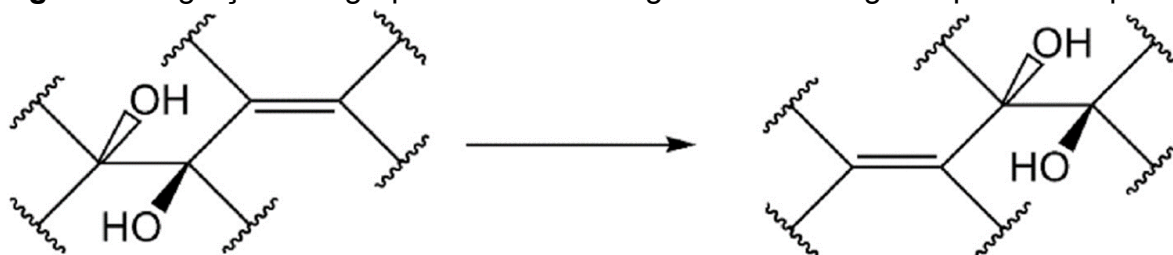


Fonte: adaptado de Dimiev, Shukhina e Khannanov (2020)²⁵.

Trata-se de uma reação concertada, pela qual há, simultaneamente, a retirada de elétrons do sistema carbono-grafênico pelas espécies de Mn(VII) seguida do ataque nucleofílico das moléculas de água aos

átomos de carbono positivamente carregados. Assim, apenas água, GIC e prótons participam, efetivamente, da reação de oxidação química; as espécies de Mn(VII) não penetram nas galerias intercamadas da estrutura, atuando apenas de forma momentânea a carregá-las positivamente. Uma vez que tais espécies permanecem no seio do meio ácido, o próprio sistema carbono-grafênico é capaz de agir como mediador na transferência de elétrons $\text{GIC} \rightarrow \text{Mn(VII)}$ valendo-se do seu orbital π deslocalizado. Somado à contribuição difusional bordas $\rightarrow$ centro das moléculas de água pelas galerias intercamadas do GIC, outro processo de transferência de massa – migração das ligações C-O móveis ao longo do plano do sistema carbono-grafênico (**Figura 5**) – assiste a oxidação química do $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC} \rightarrow \text{PGrO}$ conforme dá-se o consumo do agente oxidante pela reação em si.

Figura 5: Migração dos grupos funcionais oxigenados ao longo do plano do Gp.



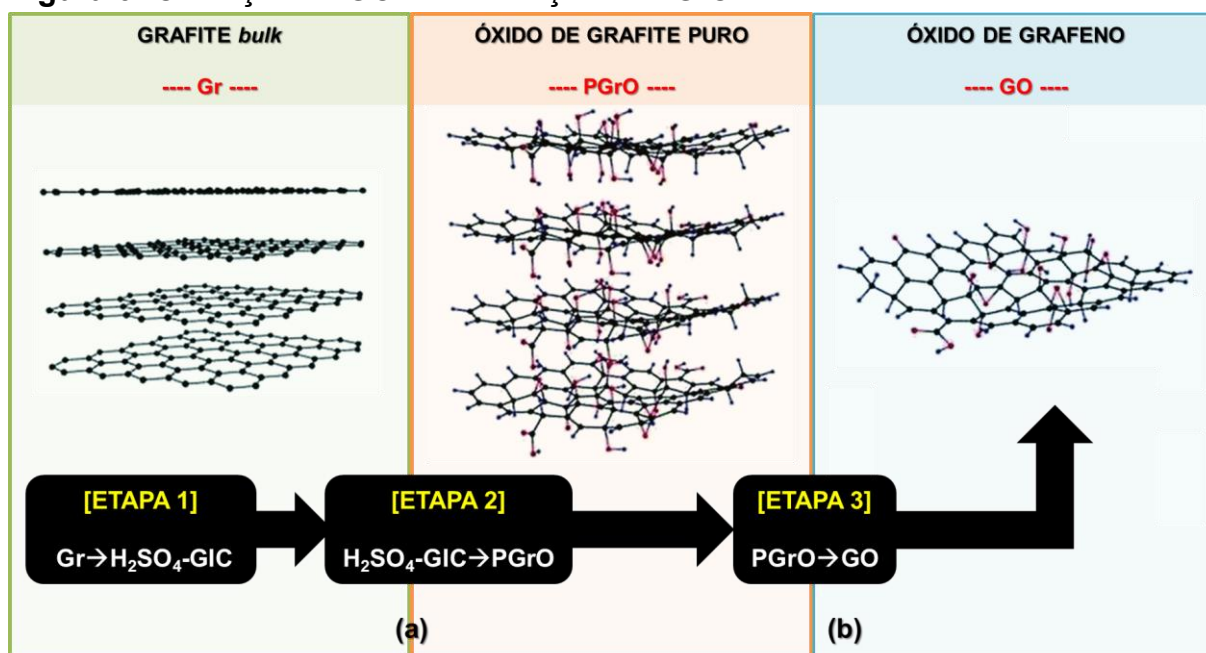
Fonte: Dimiev, Shukhina e Khannanov (2020)²⁵.

Isto significa que nos estágios iniciais, a oxidação ocorre apenas pela difusão física das moléculas de água, resultando no surgimento de uma fina faixa de fase GO ao redor do perímetro do GIC. Com o progresso da reação, a difusão física das moléculas de água pelas porções mais centrais das galerias intercamadas do GIC fica cada vez mais lenta e, assim, a contribuição da migração de ligações C-O pela estrutura prevalece, resultando em inclusões da fase GO internamente até atingir a região central do GIC não oxidado. Tal migração, vista sob a óptica de um mecanismo transicional tautomérico, é proporcionada pelo rearranjo da densidade eletrônica devido ao caráter altamente conjugado das ligações no sistema carbono-grafênico oxidado. Por esta abordagem, apenas álcoois terciários podem ser formados como primeiro produto de oxidação via reação com moléculas de água; em uma segunda etapa,

estes podem ser rearranjados em epóxidos. Ao final desta **[ETAPA 2, H₂SO₄-GIC→PGrO]** obtém-se PGrO, uma forma altamente oxidada do Gr que retém a estrutura lamelar (multicamadas contáveis e empilhadas) de seu precursor, embora com maior espaçamento interlamelar (Gr(pó), 3,35 Å→PGrO(pó), 6,8 Å; em média)⁹ devido à presença de grupos funcionais oxigenados que passam a ocupar o plano basal (e.g., hidroxilas e epóxidos) e as bordas (e.g., carboxilas) da estrutura^{11,26}.

- (iii) **[ETAPA 3, PGrO→GO]** esfoliação do PGrO a óxido de grafeno, GO (*graphene oxide*) (Figura 6): neste ponto, o plano basal e as bordas do PGrO encontram-se abundantemente decorados por grupos funcionais oxigenados, que não apenas expandem a distância interlamelar, mas também tornam hidrofílicas as suas monocamadas estruturantes²⁸; assim, a água desempenha papel crucial para a esfoliação do PGrO em monocamadas livres de GO. A força motriz do processo baseia-se na perda do elevado ordenamento estrutural do PGrO ao longo do eixo cristalográfico-*c*; essa desestabilização é ocasionada pela hidrólise ácida dos grupos ésteres e sulfato covalente que atuam reticulando as camadas empilhadas paralelas de GO. A água, deve, portanto, ser capaz de vencer a atração eletrostática que age entre as camadas do composto intercalado. De fato, a própria interação eletrostática do GO com moléculas de água, além do estabelecimento de ligações de hidrogênio, acabam impulsionando a esfoliação do PGrO à uma suspensão coloidal composta por monocamadas de GO livres em água. Por fim, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é empregado como agente finalizador de reação, agindo sobre as espécies remanescentes do oxidante de forma a reduzi-las à sulfato de manganês, solúvel e incolor^{14,17–19}. Ao final desta **[ETAPA 3, PGrO→GO]** obtém-se GO, estruturalmente diferente, mas quimicamente semelhante ao seu precursor (i.e., PGrO); ele retém os grupos funcionais oxigenados do PGrO advindos do processo oxidativo Gr→H₂SO₄-GIC→PGrO, mas encontra-se ou totalmente esfoliado como monocamadas de GO livres em água (PGrO→GO), ou parcialmente esfoliado, originando GO de poucas camadas (*few-layer graphene oxide*, FLGO), i.e., PGrO→FLGO^{11,26,28}.

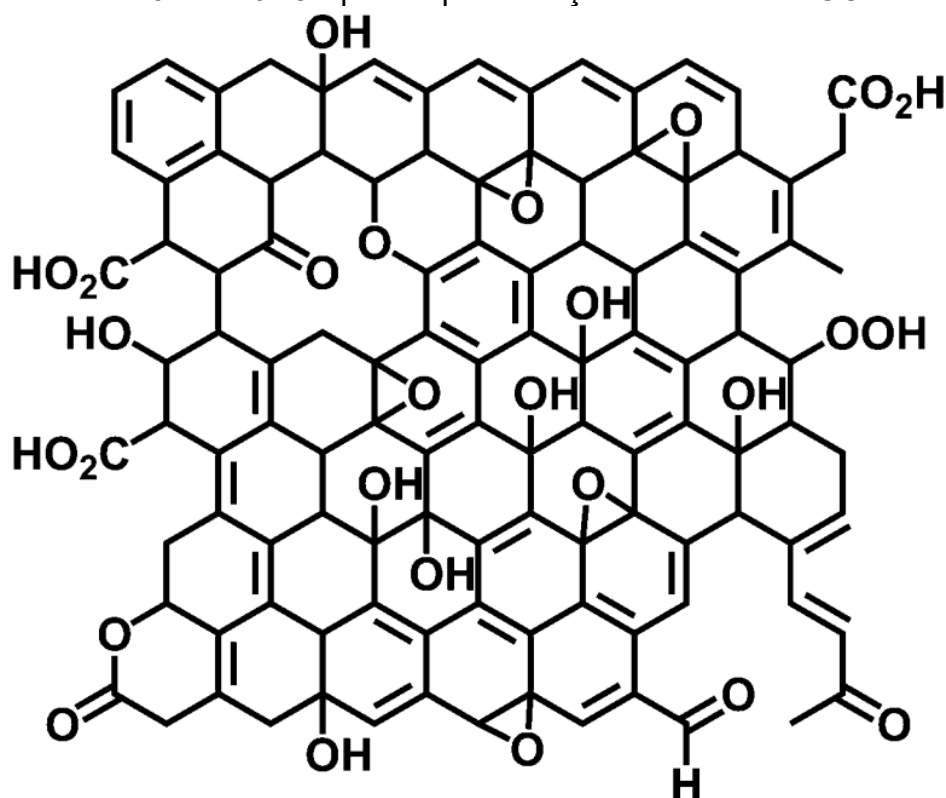
Figura 6: Obtenção do GO via esfoliação do PGrO.



Legenda: (a) conversão $\text{Gr} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC} \rightarrow \text{PGrO}$, e (b) esfoliação do PGrO a óxido de grafeno, GO (*graphene oxide*). **Fonte:** adaptado de Bai, Li e Shi (2011)²⁷.

A estrutura do GO (**Figura 7**) é formada por um esqueleto bidimensional (i.e., rede) baseado em anéis hexagonais compostos, majoritariamente, por átomos de carbono em hibridização C_{sp^2} – relacionados aos domínios gráfiticos não oxidados da estrutura – e, em menor quantidade, por átomos de carbono em hibridização C_{sp^3} covalentemente ligados a grupos funcionais oxigenados (e.g., hidroxilas, carboxilas e epóxidos). Tais grupos funcionais oxigenados passaram a ocupar o plano basal (e.g., hidroxilas e epóxidos) e as bordas (e.g., carboxilas) do esqueleto carbônico durante a esfoliação química oxidativa dos *flakes* de Gr, originando regiões oxidadas que interrompem a rede conjugada estendida sp^2 da folha de Gp, originalmente organizada em um empacotamento hexagonal em forma de favo de mel (anéis condensados de seis membros). Trata-se de um composto não estequiométrico de fórmula geral $C_xH_yO_z$; em média^{18,28,29}, a quantidade de hidrogênio é estimada em $y = 0,8$ e a razão atômica carbono-oxigênio (C/O ; x/z , com $z = 1$) pode variar, geralmente, de 1,5 a 2,5, embora alguns autores relatem valores maiores ou menores.

Figura 7: Modelo *Lerf-Klinowski* para representação estrutural do GO.

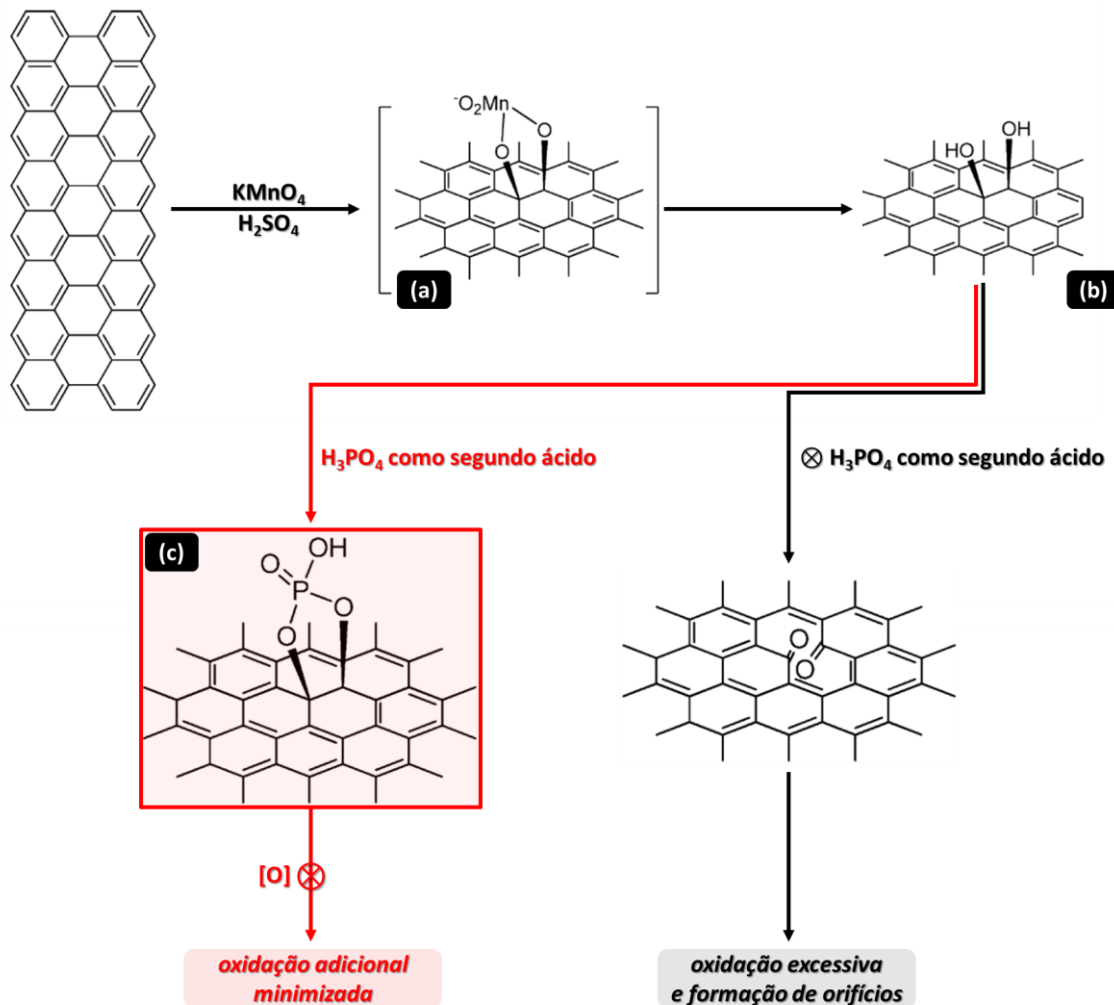


Fonte: Dreyer, Todd e Bielawski (2014)³⁰. O modelo *Lerf-Klinowski*, um dos mais amplamente aceitos para a representação estrutural do GO, é definido por dois domínios distintos – randomicamente distribuídos: (i) áreas compostas por átomos de carbono em hibridização C_{sp^2} , relacionados aos domínios grafíticos não oxidados da estrutura, i.e., que sobreviveram ao intenso processo oxidativo, e (ii) áreas compostas por átomos de carbono em hibridização C_{sp^3} covalentemente ligados a grupos funcionais oxigenados; em geral, grupos hidroxila e epóxidos decoram o plano basal da estrutura, segregados em ilhas entre as regiões grafíticas, enquanto que carboxilas/carboxilatos situam-se nas bordas da folha.

A fim de se melhorar a qualidade do processo de esfoliação química oxidativa do Gr *bulk*, algumas abordagens optam por associar um segundo ácido, mais fraco e em menor proporção, ao sistema. Uma associação recorrente é o emprego de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4). O papel desempenhado pelo H_2SO_4 no processo já se encontra brevemente detalhado acima.

Em relação ao H_3PO_4 , este melhora a seletividade da descompactação oxidativa das *N*-folhas de Gp que compõem o Gr (doravante denominado por Gp-grafítico), resultando em um GO estruturalmente mais regular com domínios de carbono em hibridização C_{sp^2} mais intactos nos planos basais do produto final^{18,26}; sua ação baseia-se na formação de grupos fosfato cíclicos de cinco membros entre o H_3PO_4 e dois dióis vicinais formados no plano basal do Gp-grafítico durante a oxidação¹⁵ (**Figura 8**).

Figura 8: Efeito do H_3PO_4 como segundo ácido na prevenção da superoxidação da estrutura gráfica na conversão $\text{Gr} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC} \rightarrow \text{PGrO} \rightarrow \text{GO}$.



Fonte: adaptado de Higginbotham et al. (2010)³¹. O éster de manganato em (a) também pode ser protonado. O passo-chave é a formação do intermediário cíclico (c), resultando na proteção dos dióis vicinais (b) formados durante o processo oxidativo.

É através de tal proteção *in situ* dos dióis vicinais, evitando a oxidação excessiva da rede de carbono em hibridização C_{sp^2} (i.e., superoxidação), que é possível diminuir a formação de orifícios nas folhas de Gp-grafítico. Estes orifícios que, apesar de também serem inerentemente formados durante a esfoliação química oxidativa do Gr, são caracterizados como distorções da rede na estrutura atômica pós-oxidação do Gr³¹, decorrentes de distorções de rede na estrutura atômica original das folhas de Gp³².

Diferentemente do Gp, que não é solúvel e tampouco pode ser disperso em água ou qualquer solvente orgânico, o processo de esfoliação química oxidativa enriquece a estrutura do GO com grupos funcionais oxigenados – seja no seu plano basal, com hidroxilas e epóxidos, seja em sua borda, com carboxilas – conferindo-lhe

plena hidrofiliçidade³³. É justamente sua excelente solubilidade e, por conseguinte, a conveniência na sua processabilidade em água ou solventes orgânicos que reside a principal vantagem do GO sobre o seu contraparte¹⁹; ademais, a alta densidade de grupos oxigenados em sua superfície torna-o um material extremamente versátil, permitindo uma vasta gama de modificações químicas ou novas funcionalizações^{9,22,30}.

Contudo, estes mesmos grupos funcionais oxigenados que conferem ao GO versatilidade química, acabam tornando-o um material isolante – assim como seu precursor PGrO – pela disruptura da rede conjugada estendida sp^2 das folhas de Gp que compunham a estrutura do Gr *bulk*, originalmente organizada em um empacotamento hexagonal em forma de favo de mel²².

Uma vez que a condutividade elétrica pode ser recuperada ao se reestabelecer a rede π , uma das reações mais significativas que envolvem o GO é a sua própria redução²². O óxido de grafeno reduzido (rGO, *reduced graphene oxide*) é um composto de comportamento dual, ostentando características intrínsecas tanto do GO quanto do grafeno puro (*pristine graphene*, PGp).

Na verdade, o rGO obtido através da redução (e.g., [eletro]química ou térmica)^{4,26,28,34} do GO ainda mantém em sua estrutura alguns grupos funcionais oxigenados, resultando em boa dispersão em diversos solventes. Controlando-se o grau de redução (i.e., quantidade de grupos funcionais) é possível modular propriedades como a solubilidade e o desempenho elétrico do rGO.

Tal controle permite a obtenção de rGOs que muito se assemelham ao PGp. Considerando-se um radical processo de redução, pelo qual são removidas todas as funcionalidades oxigenadas da folha de GO (i.e., redução completa), é possível produzir um GO totalmente reduzido (*totally reduced GO*, trGO)³ com propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, bem como a morfologia de superfície, que mimetizam as do PGp²². Entretanto, defeitos advindos da etapa inicial – esfoliação química oxidativa do Gr – e aqueles formados durante o processo de redução, impedem que a rede do PGp (empacotamento hexagonal, puramente composto por carbono em hibridização C_{sp^2}) seja plenamente reestabelecida, causando variação nas propriedades finais do material^{19,21}.

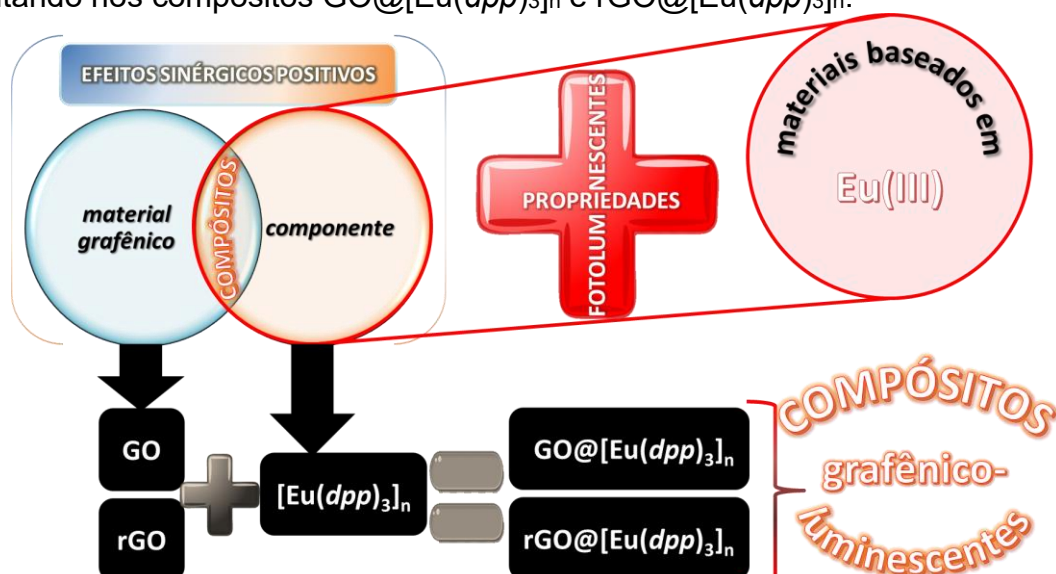
Infere-se, portanto, que devido à versatilidade, alta flexibilidade e propriedades moduláveis, a família dos materiais baseados em Gp reside na fronteira da pesquisa científica e das aplicações de alto impacto, oferecendo imenso potencial para mitigar – ou até mesmo superar – os gigantes desafios relacionados ao desempenho, funcionalidade e durabilidade dos principais materiais funcionais nas áreas de ciências da vida, energia e meio ambiente^{3,4,9,35}.

Explorar tais características singulares associadas a compostos com propriedades distintas das supracitadas possibilita, em muitos casos, efeitos sinérgicos positivos advindos do acoplamento material grafênico-componente(s), resultando em compósitos uni ou multicomponentes que podem ser empregados, por exemplo, em sensoriamento, bem como em aplicações catalíticas, fotônicas ou eletroquímicas.

Nesse sentido, propriedades fotoluminescentes singulares de materiais arquitetados com base em íons európio(III)³⁶ aparentam ser atraentes para magnificar as indiscutíveis potencialidades daqueles baseados em Gp.

Uma possível associação sinérgica entre GO e, também, rGO – seu análogo reduzido – com um composto luminescente baseado em Eu(III) pode ser estabelecida pela construção de compósitos entre tais integrantes icônicos da família do Gp com o polímero de coordenação nanoestruturado de baixa dimensionalidade denominado difenilfosfinato de európio(III) – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ ^{37–46,47–53} (**Figura 9**).

Figura 9: Associação material grafênico(GO/rGO)-componente($[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$), resultando nos compósitos $\text{GO}@[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e $\text{rGO}@[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$.

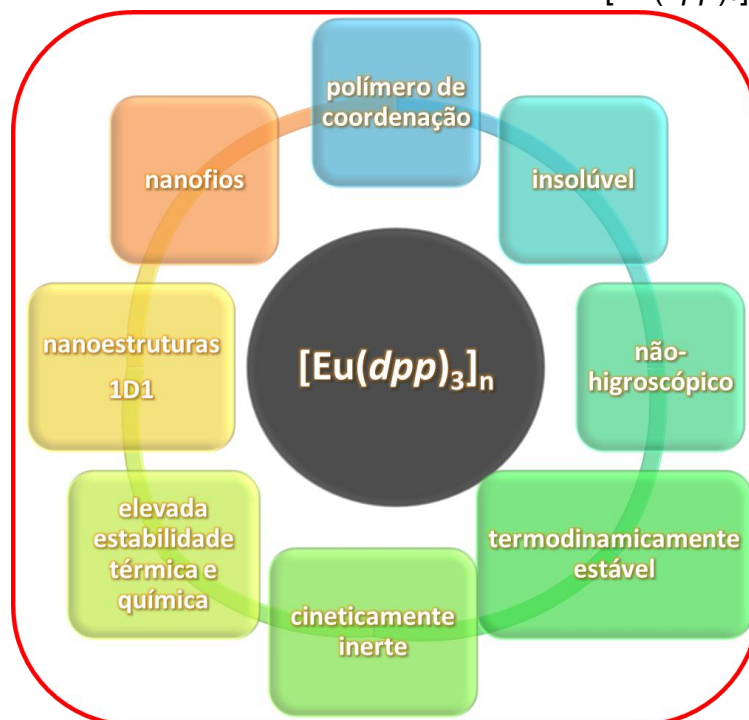


Fonte: obra do autor (2023).

$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ pode ser sintetizado pela reação direta entre solução contendo cátions trivalentes de európio – Eu(III) – com solução do ligante – ácido difenilfosfínico, Hdpp – por via úmida ou por métodos hidro/solvotérmicos, acarretando a precipitação de um polímero de coordenação insolúvel, não-higroscópico, termodinamicamente estável e cineticamente inerte, que apresenta estabilidade térmica e química similar à de fosfatos inorgânicos.

De fato, integra a família isoestrutural dos difenilfosfinatos de terras raras – $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ –, materiais nanoestruturados que se estendem em 1 dimensão (1D), com entidades de repetição de dimensionalidade 1, i.e., nanoestruturas 1D1, compreendendo partículas em formato de nanobastões e/ou nanofios (**Figura 10**).

Figura 10: Algumas das mais notáveis características do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$.



Fonte: obra do autor (2023).

Recentemente, Bim, Stucchi e Cebim (2018)⁵¹ e Bim (2018)⁵², mostraram que o controle dos parâmetros empregados na preparação dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ desempenha papel crucial ao promover a formação de materiais notavelmente mais cristalinos e organizados que os anteriormente relatados na literatura, com morfologia e tamanho bem definidos frente à metodologia de síntese adotada.

Ademais, um aspecto de ainda maior relevância é que esse controle minucioso culmina em polímeros de coordenação detentores de propriedades ópticas intrigantes

e bem delineadas, abrindo caminho para futuras aplicações tecnológicas desses fosfinatos em diferentes áreas como detecção de radiação ionizante e sensoriamento.

Contudo, algumas lacunas relativas às características estruturais e ópticas dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos tendo-se como premissa precipitações por via úmida^{51,52} (síntese de precipitação por via úmida, PVU; assistida por ultrassom, U/PVU; assistida por modulador, M/PVU; com tratamento solvotérmico, S/PVU) ainda encontram-se sem a devida averiguação. Persistem incertezas:

- (i) acerca da possível presença de porosidade intrínseca nos nanofios que constituem a estrutura *bulk* desses fosfinatos;
- (ii) se o comportamento policristalino das amostras é uma resposta do *bulk* ou se, de fato, cada nanofio apresenta domínios cristalinos e não cristalinos ao longo de sua nanoestrutura;
- (iii) em relação ao comportamento dos materiais luminescentes frente à excitação com raios X e, por conseguinte, a tolerância estrutural ao dano causado pela exposição contínua e prolongada à tal radiação ionizante.

Portanto, em um primeiro momento deste trabalho que precede o cerne de sua investigação, foram exploradas propriedades microestruturais e ópticas dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ enquanto polímeros de coordenação luminescentes de baixa dimensionalidade. Esta investigação preliminar a respeito dos PVU, U/PVU, M/PVU, S/PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ objetivou uma melhor compreensão das propriedades intrínsecas a esses materiais luminescentes.

E assim, tendo em mente tais características estruturais, morfológicas e espectroscópicas singulares e, conseqüentemente, as oportunidades de aplicações tecnológicas desses fosfinatos, buscou-se – como foco principal deste trabalho – ancorar o polímero de coordenação nanoestruturado unidimensional luminescente baseado em cátions trivalentes de európio e o ligante organofosforado difenilfosfinato – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – em plataformas de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), procurando explorar propriedades estruturais, ópticas e eletroquímicas dos compósitos GO@PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e rGO@PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ de forma a fomentar a confecção de um potencial sensor químico capaz de fornecer propriedades de interesse através de sinais elétricos e/ou ópticos.

2 PROPOSIÇÃO

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Ancorar o polímero de coordenação nanoestruturado unidimensional luminescente baseado em cátions trivalentes de európio e o ligante organofosforado difenilfosfinato – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – em plataformas de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), buscando explorar propriedades estruturais, ópticas e eletroquímicas dos compósitos $\text{GO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e $\text{rGO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Avaliar o comportamento óptico do polímero de coordenação $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido através de sínteses de precipitação por via úmida (PVU, síntese de precipitação por via úmida propriamente dita; U/PVU, síntese de precipitação por via úmida assistida por ultrassom; M/PVU, síntese de precipitação por via úmida assistida por modulador; S/PVU, síntese de precipitação por via úmida com tratamento solvotérmico) frente a exposição à radiação ionizante através de medidas de luminescência com excitação por raios X (XEOL);
- (ii) Avaliar propriedades microestruturais do polímero de coordenação $\text{PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), tanto da matriz (*bulk*) como de um nanofio isolado que compõe sua estrutura.
- (iii) Avaliar o comportamento eletroquímico dos compostos GO e $\text{PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, e do compósito $\text{GO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ através de medidas de voltametria cíclica em meio ácido e/ou básico;
- (iv) Avaliar a eficiência do processo de conversão *in situ* $\text{GO}(\text{GO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n) \rightarrow \text{rGO}(\text{rGO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n)$ via redução termicamente mediada sob atmosfera redutora de mistura verde ($\text{H}_2(3\%)\text{N}_2$).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 PRINCIPAIS REAGENTES, SOLVENTES & GASES, GRAUS DE PUREZA E MARCAS

A solução de cloreto de európio(III) – EuCl_3 – foi obtida via ataque de ácido clorídrico (Sigma-Aldrich, 37%) em quantidade estequiométrica ao seu óxido correspondente – Eu_2O_3 (Aldrich, 99,99%) e sua concentração molar foi determinada por titrimetria de complexação em meio tamponado (ácido acético/acetato, pH = 5,2) empregando-se alaranjado de xilenol como indicador e solução padrão de EDTA 0,010 mol L⁻¹ como titulante; ácido difenilfosfínico (Oakwood Chemical, ≥ 99%), ácido metanoico (Aldrich, ≥ 95%), ácido sulfúrico (Merck KGaA, 95-97%), ácido fosfórico (Sigma-Aldrich, 85%), ácido tetracloroáurico(III) triidratado (Sigma-Aldrich, ≥ 99,9%), etanol (Sigma-Aldrich, ≥ 99,5%), isopropanol (Sigma-Aldrich, ≥ 99,5%), água ultrapura (18,2 MΩ cm, Milli-Q, Millipore), peróxido de hidrogênio (Synth, 50%-200 volumes), Nafion® (Aldrich, solução alcoólica à 5% em massa), “flocos” (*flakes*) de grafite (Sigma-Aldrich, +100 mesh (≥ 75%)), permanganato de potássio (Sigma-Aldrich, ≥ 99,0%), hidróxido de potássio (Sigma-Aldrich, 99,99%), gás nitrogênio comprimido (White Martins, 99,998%), mistura verde H_2 (3%)/ N_2 (White Martins), gás argônio comprimido (Air Liquide, 99,999% [N50]).

3.2 EXPERIMENTAL

3.2.1 Obtenção do difenilfosfinato de európio(III) – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – através da síntese de precipitação por via úmida (PVU) e suas derivações (U/PVU, M/PVU e S/PVU)

A obtenção do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ foi procedida de acordo com o proposto por Bim, Stucchi e Cebim (2018)⁵¹ e Bim (2018)⁵² através de 4 diferentes abordagens desenvolvidas tendo-se como premissa precipitações por via úmida (síntese de precipitação por via úmida, PVU; assistida por ultrassom, U/PVU; assistida por modulador, M/PVU; com tratamento solvotérmico, S/PVU).

Tais abordagens derivam de Stucchi *et al.* (1998)³⁹ sob influência do trabalho de Dunstan e Vicentini (1975)³⁷. Baseiam-se na mistura entre soluções contendo cátions trivalentes de terras raras (TR^{3+}) com solução do ligante (ácido difenilfosfínico,

Hdpp), acarretando a precipitação de polímeros de coordenação insolúveis, não-higroscópicos, termodinamicamente estáveis e cineticamente inertes, nomeados como difenilfosfinatos de terras raras – $[TR(dpp)_3]_n$. Controle dos parâmetros de síntese – temperatura e atmosfera do meio reacional, agitação, tempo de reação e solvente – integram o rol de modificações compreendidas nas abordagens PVU, U/PVU, M/PVU e S/PVU, atuando como pilares modificadores dos trabalhos-base supracitados.

O controle dos parâmetros empregados na preparação dos $[TR(dpp)_3]_n$ desempenha papel crucial ao promover a formação de materiais isoestruturais notavelmente mais cristalinos e organizados que os anteriormente relatados na literatura^{39,40,43,49}, com morfologia e tamanho bem definidos frente à metodologia de síntese adotada (i.e., PVU, U/PVU, M/PVU e S/PVU). Assim, implicando no crescimento ordenado de materiais nanoestruturados que se estendem em 1 dimensão (1D), com entidades de repetição de dimensionalidade 1, i.e., nanoestruturas 1D1 conforme notação kD/mn para nanoestruturas⁵⁴.

Ademais, um aspecto de ainda maior relevância é que esse controle minucioso culmina em polímeros de coordenação detentores de propriedades ópticas intrigantes e bem delineadas, abrindo caminho para futuras aplicações tecnológicas desses fosfinatos em diferentes áreas como detecção de radiação ionizante e sensoriamento.

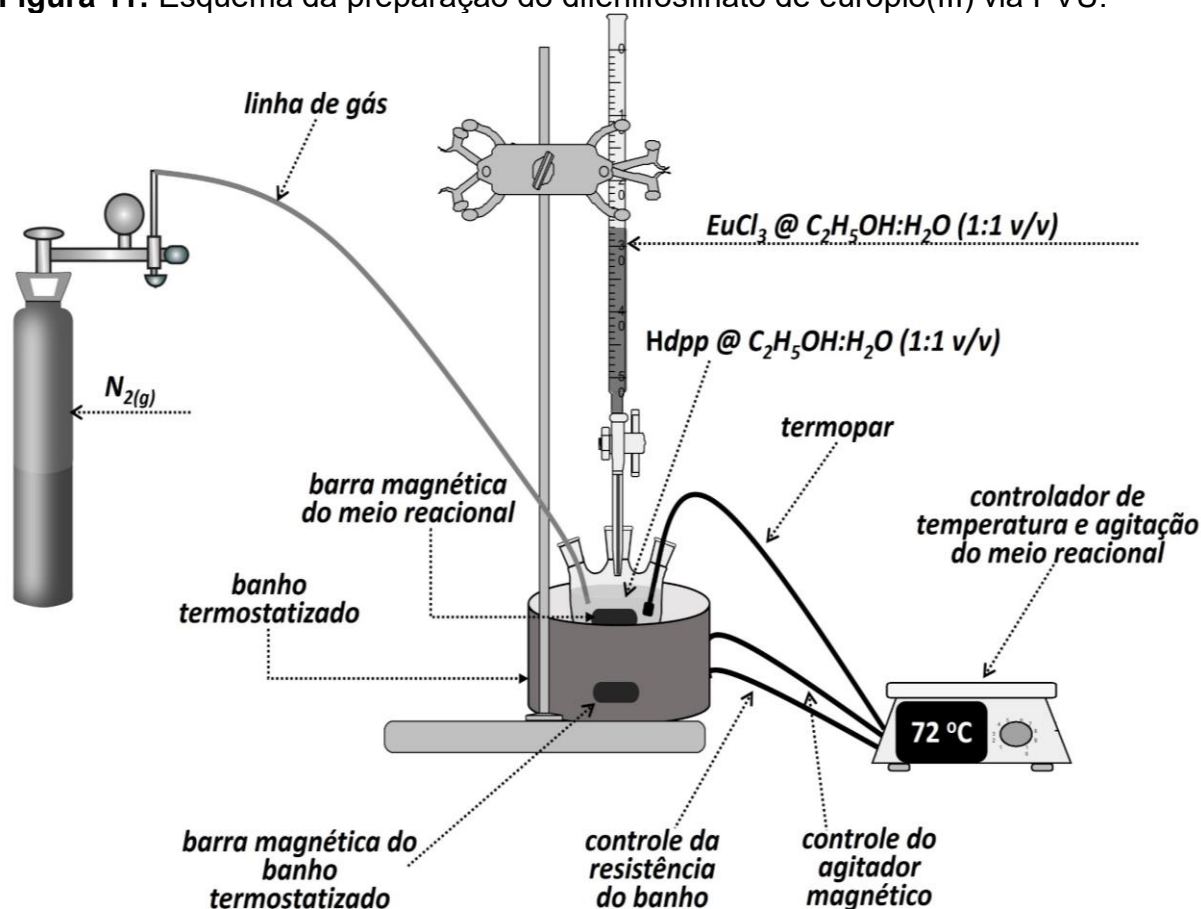
3.2.1.1 Síntese de precipitação por via úmida (PVU)

A preparação PVU consistiu na mistura de solução padronizada de cloreto de európio(III) ($EuCl_3$ @ etanol:água (1:1 v/v)) com solução do ligante (ácido difenilfosfínico, Hdpp @ etanol:água (1:1 v/v)) na proporção molar 1:3 metal(Eu^{3+}):ligante(dpp^-) (**Figura 11**).

O ligante sólido (Hdpp; 0,3000 g, 1,3750 mmol) foi adicionado a um balão de fundo redondo de três bocas contendo 40,00 mL de uma mistura etanol:água (1:1 v/v), sendo disposto em banho de água com controle microprocessado de temperatura. A temperatura do meio reacional foi mantida em $72 \pm 3^\circ C$ (próxima à da ebulição do solvente), aferida por termopar (*sensor NTC – latão niquelado – Ø6,35 mm / L=22 mm*) acoplado a um controlador digital de temperatura (AGEON, *modelo G101 Color*). A solução do ligante Hdpp foi submetida a agitação constante e o balão de fundo redondo saturado com $N_{2(g)}$ continuamente borbulhado na solução @ 5,0 mL

min^{-1} através de linha de gás conectada a uma das bocas laterais do balão. Em seguida, gotejou-se, lentamente, a solução de EuCl_3 (4,55 mL, 0,4583 mmol) sobre a solução do ligante por meio de uma bureta disposta na boca central do balão, acarretando a precipitação do $\text{PVU}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. A mistura resultante (precipitado e sobrenadante) permaneceu no banho de água quente sob agitação durante 60 min; em seguida, o balão foi retirado do sistema e mantido apenas sob agitação por mais 30 min. Ao final deste processo, interrompeu-se o fluxo de $\text{N}_{2(g)}$ e transferiu-se o conteúdo do balão (precipitado e sobrenadante) para um tubo de centrifuga (tipo Falcon), que foi posto em repouso por 24 h. Após este período, fez-se a centrifugação da mistura a 10.000 rpm por 10 min (Eppendorf Centrifuge, modelo 5804R). O sobrenadante foi, então, descartado e o precipitado (mantido no tubo de centrifuga), disposto em dessecador contendo sílica gel por 7 dias; após de seco, o sólido de $\text{U/PVU}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ foi cominuído e armazenado em frasco tipo Eppendorf®.

Figura 11: Esquema da preparação do difenilfosfinato de európio(III) via PVU.

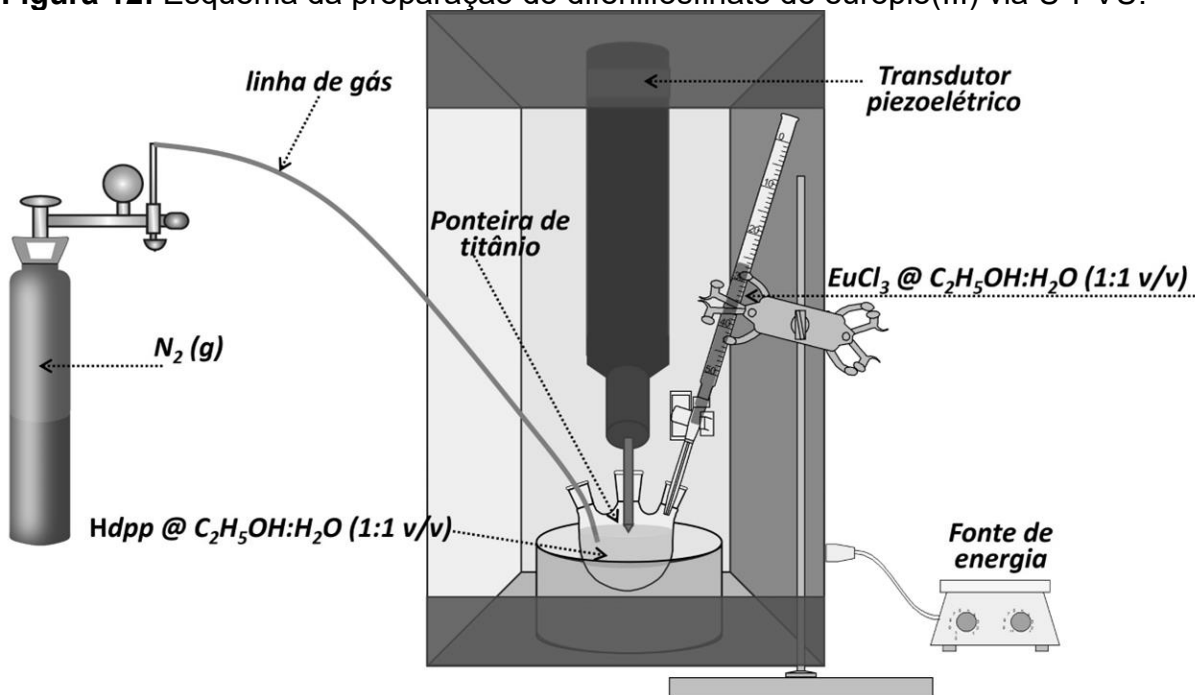


Fonte: adaptado de Bim (2018)⁵².

3.2.1.2 Síntese de precipitação por via úmida assistida por ultrassom (U/PVU)

A síntese do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ assistida por ultrassom foi procedida em um agitador ultrassônico de ponteira (UNIQUE, modelo R2D091109) e consistiu na mistura de solução padronizada de cloreto de európio(III) (EuCl_3 @ etanol:água (1:1 v/v)) com solução do ligante (Hdpp @ etanol:água (1:1 v/v)) na proporção molar 1:3 metal(Eu^{3+}):ligante(dpp^-) submetida à sonicação de alta intensidade (**Figura 12**).

Figura 12: Esquema da preparação do difenilfosinato de európio(III) via U-PVU.



Fonte: adaptado de Bim (2018)⁵².

Conforme discutido por Bim, Stucchi e Cebim (2018)⁵¹ e Bim (2018)⁵², o emprego de cavitação acústica na obtenção do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ tem o intuito de promover um ambiente favorável à ocorrência da nucleação homogênea acompanhada do aumento significativo na velocidade de recristalização frente aos métodos convencionais de obtenção de materiais nanoestruturados^{55–58}.

O ligante sólido (Hdpp ; 0,3000 g, 1,3750 mmol) foi disposto em um balão de fundo redondo de três bocas contendo 40,00 mL de solvente (etanol:água (1:1 v/v)). Este balão foi mantido imerso em um banho com água em temperatura ambiente ($\sim 30^\circ\text{C}$) e saturado com $\text{N}_2(\text{g})$ continuamente borbulhado na solução @ $5,0\text{ mL min}^{-1}$ através da linha de gás conectada a uma das bocas laterais do balão. Pela boca central, uma ponteira de titânio foi introduzida diretamente no sistema reacional. Em

seguida, pulsos de 20 kHz foram aplicados por 2 min, levando à completa solubilização do Hdpp. Mantendo-se constante a sequência de pulsos, a solução de EuCl_3 (4,55 mL, 0,4583 mmol) foi lentamente gotejada sobre a solução do ligante por meio de uma bureta, acarretando na precipitação do U/PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Após a adição da solução de EuCl_3 , a mistura (precipitado e sobrenadante) permaneceu sob cavitação por 8 min. Ao final deste processo, transferiu-se o conteúdo do balão (precipitado e sobrenadante) para um tubo de centrifuga (tipo Falcon), que foi posto em repouso por 24 h. Após este período, fez-se a centrifugação da mistura a 10.000 rpm por 10 min (Eppendorf Centrifuge, modelo 5804R). O sobrenadante foi, então, descartado e o precipitado (mantido no tubo de centrifuga), disposto em dessecador contendo sílica gel por 7 dias; após de seco, o sólido de U/PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ foi cominuído e armazenado em frasco tipo Eppendorf®.

3.2.1.3 Síntese de precipitação por via úmida assistida por modulador (M/PVU)

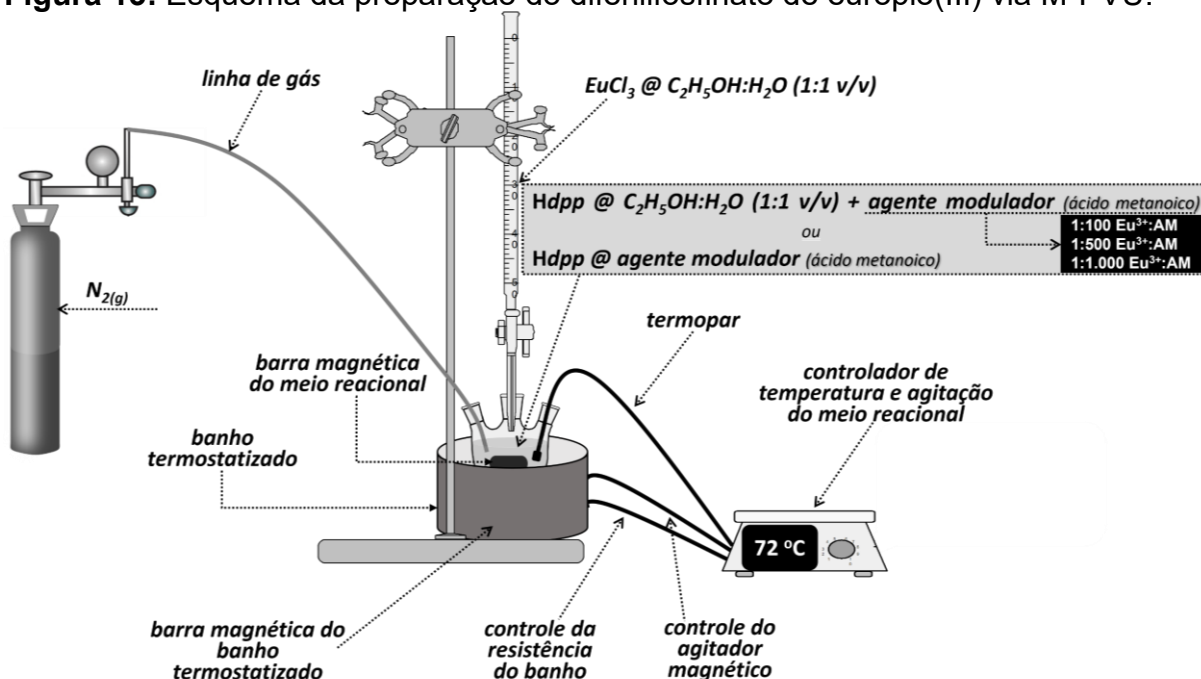
Para a síntese do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ assistida por modulador empregou-se um ácido orgânico monocarboxílico – ácido metanoico – como agente de modulação.

Conforme discutido por Bim, Stucchi e Cebim (2018)⁵¹ e Bim (2018)⁵², o modulador de coordenação (i.e., ácido metanoico) atua competitivamente com o ligante orgânico (i.e., ácido difenilfosfínico) pela coordenação com os íons Eu^{3+} presentes no seio da solução, regulando o processo de nucleação e, consequentemente, acarretando a diminuição da taxa de crescimento dos cristais, o que tende a evitar a precipitação de produtos não-cristalinos^{59,60}; com o seu uso, é possível suscitar um controle mais apurado tanto do tamanho quanto da morfologia dos cristais, favorecendo a formação de nanopartículas⁶¹. A modulação, de fato, representa uma estratégia eficaz para aprimorar a cristalinidade do produto final e garantir maior reprodutibilidade da síntese⁶².

A preparação consistiu na mistura de solução padronizada de cloreto de európio(III) (EuCl_3 @ etanol:água (1:1 v/v)) com solução do ligante (ácido difenilfosfínico, Hdpp @ etanol:água (1:1 v/v)) na proporção molar 1:3 metal(Eu^{3+}):ligante(dpp^-) em presença de diferentes quantidades de ácido metanoico: 1:100 metal(Eu^{3+}):Agente Modulador(AM), 1:500 Eu^{3+} :AM e 1:1.000 Eu^{3+} :AM (**Figura 13**).

Todas as etapas da preparação seguem às da metodologia PVU (ver, subseção 3.2.1.1), diferindo-se apenas na questão da adição do modulador de coordenação – ácido metanoico – ao balão de três bocas após a completa solubilização do ligante Hdpp. Complementarmente, a síntese M/PVU também foi procedida substituindo-se em 100% o solvente etanol:água (1:1 v/v) em que o ligante Hdpp é solubilizado pelo modulador ácido metanoico.

Figura 13: Esquema da preparação do difenilfosfinato de európio(III) via M-PVU.



Fonte: adaptado de Bim (2018)⁵².

3.2.1.4 Síntese de precipitação por via úmida com tratamento solvotérmico (S/PVU)

A preparação S/PVU consistiu na mistura de solução padronizada de cloreto de európio(III) ($EuCl_3 @ \text{etanol:água } (1:1 v/v)$) com solução do ligante ($Hdpp @ \text{etanol:água } (1:1 v/v)$) na proporção molar 1:3 metal(Eu^{3+}):ligante(dpp^-) seguida de tratamento solvotérmico pós-sintético.

Conforme discutido por Bim, Stucchi e Cebim (2018)⁵¹ e Bim (2018)⁵², o tratamento solvotérmico pós-sintético atua facilitando a interação – solubilização e recristalização – entre os componentes reacionais sob pressão autógena gerada pelo aquecimento do solvente à temperaturas superiores ao seu ponto de ebulição em um reator fechado. É uma estratégia útil para se atingir estados termodinamicamente estáveis e metaestáveis que não poderiam ser alcançados a partir de rotas sintéticas

convencionais⁶³, proporcionando melhorias nas propriedades do produto de síntese (e.g., aumento na cristalinidade e melhoria na qualidade morfológica)⁶⁴.

Todas as etapas da preparação seguem às da metodologia PVU (*ver*, subseção **3.2.1.1**), diferindo-se apenas ao final do processo de síntese. Após a precipitação do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, tendo-se a mistura resultante (precipitado e sobrenadante) permanecido sob agitação constante durante 60 min no banho de água quente e adicionais 30 min à temperatura ambiente, o conteúdo do balão (precipitado e sobrenadante) foi transferido para um copo de teflon, mantendo-se 30% de seu volume útil desocupado. Gás nitrogênio, borbulhado na mistura @ 5,0 mL min⁻¹ por 10 min, foi utilizado para saturar o meio. Imediatamente, o copo de teflon foi introduzido em um reator de aço inox, dispostos em uma estufa microprocessada com circulação forçada de ar (M.S. Mistura Equipamentos para Laboratório, *modelo MSM 510/27/CR/RP, série 1105.0218*) e submetidos a uma programação controlada de temperatura: taxa de aquecimento, 3,2 °C h⁻¹; patamar, 180 °C/48 h; taxa de resfriamento até temperatura ambiente, 1,6 °C h⁻¹. Concluído o tratamento solvotérmico, o conteúdo do reator (precipitado e sobrenadante) foi transferido para um tubo de centrifuga (tipo Falcon), permanecendo em repouso por 24 h. Após este período, fez-se a centrifugação da mistura a 10.000 rpm por 10 min (Eppendorf Centrifuge, *modelo 5804R*). O sobrenadante foi, então, descartado e o precipitado (mantido no tubo de centrifuga), disposto em dessecador contendo sílica gel por 7 dias; após de seco, o sólido de U/PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foi cominuído e armazenado em frasco tipo Eppendorf®.

3.2.2 Obtenção do difenilfosfinato de európio(III) tratado termicamente em atmosfera dinâmica de H₂(3%)/N₂ (mistura verde, MV) – MV/PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n

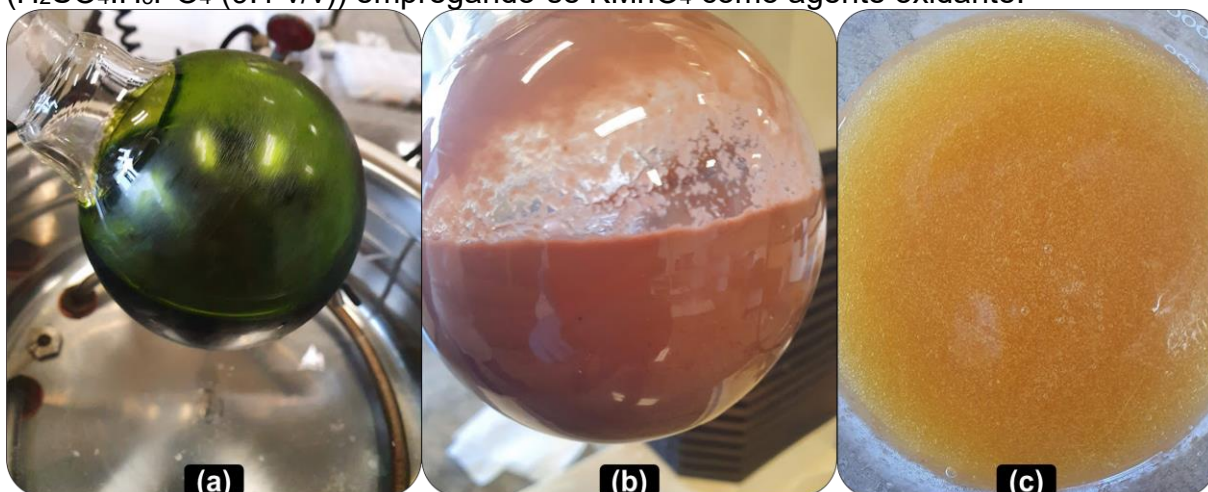
A obtenção do MV/PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foi procedida através do tratamento térmico em forno vertical (EDG, *modelo 1700 Sinter*) do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n previamente sintetizado (*ver*, subseção **3.2.1.1**), submetido a uma programação controlada de temperatura (taxa de aquecimento, 10 °C min⁻¹; patamar, 350 °C/2 h; taxa de resfriamento até temperatura ambiente, 10 °C min⁻¹) sob atmosfera redutora de H₂(3%)/N₂ (mistura verde, MV) @ 5,0 L min⁻¹.

3.2.3 Obtenção do óxido de grafeno – GO

A obtenção do GO tomou como base o método de Marcano et al. (2018, 2010)^{15,16} modificado por Ranjan et al. (2018)¹⁷. “Flocos” (*flakes*) de grafite (*fGr*, 1,00 g) e permanganato de potássio (KMnO_4 , 6,00 g) foram dispostos em tubos contendo esferas de zircônio e submetidos ao choque mecânico entre si em moinho de bolas até a obtenção de um pó finamente disperso. O conteúdo dos tubos foi, então, transferido a um almofariz e cominuídos juntos até a obtenção de uma mistura sólida homogeneamente dispersa de *fGr-KMnO*₄, a qual foi disposta em balão de fundo redondo. Em seguida, 133,30 mL de uma solução ácida concentrada de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4$ (9:1 v/v) preparada em banho de gelo e mantida à 0 °C foi lentamente vertida, sob agitação magnética, no balão contendo a mistura de *fGr-KMnO*₄, levando à obtenção de uma suspensão de coloração verde-escuro (**Figura 14(a)**). O balão contendo tal suspensão foi acoplado a um rotaevaporador (BÜCHI, *modelo R-124*) com sistema de refluxo por condensação (tipo serpentina) conectado a um banho termostatizado com circulação e refrigeração (TECNAL, *modelo TE-184*) mantida à 10 °C; o balão e seu conteúdo, submetidos à rotação constante de 120 rpm, foram aquecidos em banho de água com controle microprocessado de temperatura numa taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹; a temperatura do meio reacional foi mantida por 24 h em 65 ± 3 °C, sendo aferida por termopar (*sensor NTC – latão niquelado – Ø6,35 mm / L=22 mm*) acoplado a um controlador digital de temperatura (AGEON, *modelo G101 Color*). Durante esse período, a suspensão verde-escuro foi gradualmente convertida numa suspensão de coloração marrom (levemente arroxeadada devido ao excesso de permanganato de potássio) (**Figura 14(b)**), que após ser resfriada à temperatura ambiente foi transferida para um béquer contendo gelo preparado com 400,00 mL de água ultrapura, mantendo-se agitação manual com bagueta até a completa fusão do gelo. Em seguida, ao se adicionar 7,00 mL de peróxido de hidrogênio 50% (200 volumes) à essa suspensão, pôde-se observar o aparecimento da coloração amarelo-ouro, caracterizando a obtenção do óxido de grafeno, GO (**Figura 14(c)**). Após 5 min, 200,00 mL de água ultrapura foram adicionados ao sistema que, posteriormente, foi posto em repouso por 30 min. Ao final deste processo, transferiu-se a suspensão coloidal amarelo-ouro de GO do béquer para tubos de centrífuga (tipo Falcon) e fez-se a centrifugação da mistura a 10.000 rpm por 30 min (*Eppendorf Centrifuge, modelo 5804R*). O precipitado foi separado do sobrenadante e lavado,

respectivamente, com água ultrapura, ácido clorídrico 30% (v/v), etanol e, novamente, com água ultrapura, sendo cada lavagem procedida com os solventes gelados (mantidos em banho de gelo) e sempre seguida de centrifugação a 10.000 rpm por 30 min. Por fim, o precipitado de GO foi ressuspensionado em 30,00 mL de água ultrapura e levado a um ultrafreezer (-80 °C), onde permaneceu congelado até ser liofilizado. Após ser liofilizado, o sólido de GO foi cominuído e armazenado em frasco tipo Eppendorf®.

Figura 14: Mudanças na coloração do meio reacional durante a síntese de GO via esfoliação química oxidativa do Gr *bulk* em meio ácido concentrado (H₂SO₄:H₃PO₄ (9:1 v/v)) empregando-se KMnO₄ como agente oxidante.



Legenda: (a) fGr-KMnO₄ @ H₂SO₄:H₃PO₄ (9:1 v/v), a coloração da mistura (verde-escuro) é condizente com a presença do cátion permanganil (MnO₃⁺) em meio de ácido sulfúrico concentrado, (b) após 24 h @ 65 ± 3 °C, e (c) após adição de 400 mL de gelo de água ultrapura + 7,00 mL de H₂O₂ 50%, com a formação de uma suspensão coloidal amarelo-ouro, coloração condizente com a presença de monocamadas livres de GO em água, concluindo o processo de esfoliação química oxidativa do Gr *bulk* em meio ácido concentrado empregando-se KMnO₄ como agente oxidante (Gr→H₂SO₄-GIC→PGrO→GO). **Fonte:** obra do autor (2023).

3.2.4 Obtenção do óxido de grafeno reduzido – rGO

A obtenção do rGO foi procedida através do tratamento térmico em forno vertical (EDG, *modelo 1700 Sinter*) do GO previamente sintetizado (ver, subseção 3.2.3), submetido a uma programação controlada de temperatura (taxa de aquecimento, 5 °C min⁻¹; patamar, 350 °C/2 h; taxa de resfriamento até temperatura ambiente, 5 °C min⁻¹) sob atmosfera redutora de H₂(3%)/N₂ (mistura verde) @ 5,0 L min⁻¹.

3.2.5 Obtenção do óxido de grafeno recoberto com difenilfosfinato de európio(III) – compósito GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n

GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foi obtido sintetizando-se PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n em presença de GO na proporção Hdpp:GO (10:3 m/m). Para tal, Hdpp (0,3000 g) e GO (0,0900 g) foram adicionados aos 40,00 mL de solvente (etanol:água (1:1 v/v)); a solução resultante foi vertida em um balão de fundo redondo de três bocas, mantido em banho de água com controle microprocessado de temperatura. Fora tais modificações, todas as demais etapas seguem às da metodologia PVU (ver, **3.2.1.1**).

3.2.6 Obtenção do óxido de grafeno reduzido recoberto com difenilfosfinato de európio(III) – compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n

rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foi preparado via redução *in situ* **GO**(GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n)→**rGO**(rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n), através do tratamento térmico em forno vertical (EDG, *modelo 1700 Sinter*) do GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n previamente sintetizado (ver, subseção **3.2.5**), submetido a uma programação controlada de temperatura (taxa de aquecimento, 5 °C min⁻¹; patamar, 350 °C/2 h; taxa de resfriamento até temperatura ambiente, 5 °C min⁻¹) sob atmosfera redutora de H₂(3%)/N₂ (mistura verde) @ 5,0 L min⁻¹.

3.2.7 Preparação do eletrodo de camada ultrafina

PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, GO, e GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foram depositados na forma de camada ultrafina sobre um eletrodo de carbono vítreo (Ø5 mm) previamente polido. Para tal, adicionou-se quantidade apropriada do composto de interesse a uma mistura de isopropanol (1000 µL) e Náfon[®] (solução alcóolica à 5% em massa; 15 µL); a suspensão resultante foi mantida em banho de ultrassom por 20 min e, em seguida, gotejada sobre o carbono vítreo em adições de 2 µL até o total de 6 µL, aguardando-se a secagem do eletrodo à temperatura ambiente entre cada uma das respectivas adições.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Análise Elementar (EA)

Os teores de carbono e hidrogênio ([%C],[%H]) nos compostos Gr, GO, rGO e PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, e nos compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foram determinados por análise elementar (*elemental analysis*, EA) através de um Analisador Elementar Perkin Elmer (*modelo EA 2400 Series II*).

3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA/DSC)

O comportamento térmico das amostras de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, GO e rGO, e dos compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foi investigado em analisador térmico da TA Instruments (*modelo SQ600*) que opera medidas simultâneas de análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*, TGA) e análise térmica diferencial (*differential scanning calorimetry*, DSC). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, empregando-se taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético (N₂/O₂) com vazão de 100 mL min⁻¹.

3.3.3 Difração de raios X (XRD)

Análises baseadas em difração de raios X (*X-ray diffraction*, XRD) para os compostos Gr, PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, MV/PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, GO e rGO, e para os compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foram realizadas em um difratômetro HIGAKU (*modelo Smartlab SE*) utilizando radiação Cu-Kα₁ (1,54186 Å), dotado de detector de tiras de silício (*modelo D/teX Ultra 250*) e operado a uma potência de 800 W @ 20 mA x 40 kV (quantidades elétricas nominais). Os padrões de difração de raios X foram obtidos com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 1° min⁻¹, no intervalo 2θ de 4° a 65°.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG)

A análise morfológica dos compostos GO, rGO e PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, e dos compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foi procedida utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (*scanning electron microscope*, SEM) JEOL (*modelo JSM 6701F*) equipado com canhão de emissão de campo (*field emission gun*, FEG) operado a 2,00 kV.

As imagens foram obtidas com amostras **(i)** sólidas diretamente fixadas em *stubs* utilizando fita carbono, **(ii)** suspensas em isopropanol, depositadas em substrato de silício, **(iii)** suspensas em uma mistura isopropanol:água (1:1 v/v), depositadas em substrato de silício – todas previamente recobertas com ouro pelo processo de deposição de íons metálicos (*sputtering*) através de metalizadora e **(iv)** suspensas em uma mistura isopropanol:água (1:1 v/v), depositadas em substrato de silício, sem prévio recobrimento.

3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*, TEM) de baixa magnificação para o composto PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foram conduzidas em um microscópio PHILIPS (*modelo CM200*), enquanto as análises de alta resolução (*high-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM), incluindo a microanálise química semiquantitativa por níveis de energia dispersiva de raios X (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) e a obtenção de padrões de difração de elétrons, foram realizadas em um microscópio FEI TECNAI (*modelo G2 S-TWIN*). As amostras, previamente suspensas em isopropanol, foram depositadas em grade (*grid*) de cobre.

3.3.6 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para os compostos PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, GO e rGO, e para os compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foram registrados entre a região de 4000 – 400 cm⁻¹, com resolução de 1,0 cm⁻¹, pelo espectrofotômetro de infravermelho com transformada de

Fourier da BRUKER (*modelo VERTEX 70*), equipado com detector piroelétrico tipo DLaTGS, utilizando-se acessório de reflectância total atenuada (*attenuated total reflectance*, ATR).

3.3.7 Espectroscopia vibracional de espalhamento RAMAN (Raman)

Os espectros vibracionais de espalhamento RAMAN para o composto PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, e para os compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foram registrados na região de 150 a 4000 cm⁻¹, empregando-se objetiva de 50x e tempo de aquisição de 10 s pelo espectrômetro micro-RAMAN RENISHAW (*modelo in-Via*), munido de microscópio óptico LEICA (*série DMLM*), plataforma móvel (XYZ) e detector CCD PELTIER, operando com laser de Argônio em 514,5 nm.

3.3.8 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (Espectroscopia UV-Vis)

Os espectros UV-Vis dos sobrenadantes dos frascos de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, GO, GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n pós-reposo de 24 h em contato com a solução de ácido tetracloroáurico(III) foram coletados entre a região de 275 – 800 cm⁻¹, com resolução de 1,0 cm⁻¹, em um espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis da Thermo Scientific (*modelo Evolution Array*).

3.3.9 Voltametria cíclica (CV)

O comportamento eletroquímico geral do GO, do polímero de coordenação PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e do compósito GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foi avaliado por voltametria cíclica (*cyclic voltammetry*, CV) empregando-se uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos composta por eletrodo de trabalho (carbono vítreo), eletrodo auxiliar (fio de platina platinizada) e eletrodo de referência (eletrodo reversível de hidrogênio/*reversible hydrogen electrode* – RHE, para meio ácido; eletrodo de Hg/HgO, para meio básico) conectados a um bipotenciostato analógico PINE (*modelo AFRDS*). As medidas foram procedidas em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) e/ou básico (KOH 0,1 mol L⁻¹) e registradas a 50 mV s⁻¹ (velocidade de varredura) numa janela de potencial de 50 a 1400 mV vs. RHE.

3.3.10 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

O sistema para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X (*X-ray excited optical luminescence*, XEOL) foi concebido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML/IQ-UNESP/Araraquara) sob fomento da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo FAPESP nº. 2007/55332-7). Maiores detalhes sobre a construção do sistema XEOL podem ser encontrados em Cebim et. al (2011)⁶⁵.

As amostras de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, U/PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, M/PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, e S/PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n foram expostas ao feixe de raios X (*bremsstrahlung continuum* e raios X característicos) gerado por um difratômetro de raios X RIGAKU (*modelo 4032*) dotado de ânodo estático de Molibdênio como alvo e operado a uma potência de 800 W @ 20 mA x 40 kV (quantidades elétricas nominais); quantidades elétricas efetivas (amperagem em corrente contínua / *direct current amperage*, DCA; tensão em corrente contínua / *direct current voltage*, DCV; potência, P) foram continuamente monitoradas ao longo do tempo de operação. A luminescência das amostras foi coletada em modo *front-face* (ângulo de detecção em relação à excitação igual a 22,5°) por meio de um feixe de fibra óptica *multicore* unidirecional (RoMack Inc., *modelo SR-OPT-8050, one way fiber bundle*, 100 µm core, HOH-UV/Vis, 6,0 m) acoplado a um espectrofotômetro com grade de difração de 600 linhas mm⁻¹ (Andor Technology, *modelo SHAMROCK 163*) e detector tipo câmera CCD de 1024 × 127 pixels (Andor Technology, *modelo iDus DV401A-BV*).

3.3.10.1 Cálculos

As taxas radiativas de emissão espontânea A_{0J} foram determinadas a partir das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ foi tomada como referência e o valor de A_{01} é estimado como sendo 50 s⁻¹. Dessa forma, as taxas A_{0J} foram calculadas a partir das razões (R) de intensidade (I_{0J}) entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2,3,4$) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (I_{01}) aplicando-se a expressão $A_{0J} = A_{01} \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right)$, onde ν_{0J} é o baricentro de energia da transição⁶⁶.

3.3.11 Avaliação da eficiência do processo de conversão *in situ* **GO(GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n)→rGO(rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n)**

A capacidade de extração de íons ouro ([AuCl₄]⁻) pelo compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n via redução à ouro metálico (Au⁰) foi avaliada empregando-se 1500 µL de solução aquosa de ácido tetracloroáurico(III) (H[AuCl₄]•3H₂O @ 5,08 10⁻³ mol L⁻¹ ≡ 2,00 g L⁻¹) e 10 µL de isopropanol, na presença de 2,5000 mg de compósito. A suspensão, mantida em frasco tipo Eppendorf®, foi homogeneizada em agitador tipo vórtex por 10 min e, em seguida, posta sob repouso por 24 h; após esse período, o sobrenadante foi separado da fase sólida. Adotou-se o mesmo procedimento para amostras do polímero de coordenação PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, do GO e do compósito precursor GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como anteriormente mencionado, em um primeiro momento deste trabalho que precede o cerne de sua investigação, foram exploradas propriedades microestruturais e ópticas dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ enquanto polímeros de coordenação luminescentes de baixa dimensionalidade.

Avaliou-se o comportamento geral de tais polímeros de coordenação via espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (*X-ray excited optical luminescence*, XEOL) pela análise, em matrizes nominalmente puras de PVU,U/PVU,M/PVU,S/PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, do ambiente químico (i.e., microsimetria) em que o íon Eu(III) está inserido, e se a incidência de radiação ionizante é capaz de promover modificações substanciais no seu poliedro de coordenação.

Nesse sentido, medidas de dano por radiação (*radiation damage*) foram realizadas para PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ como teste de estabilidade estrutural e eletrônica a fim de se verificar os efeitos da exposição contínua e prolongada do sólido ao feixe de raios X.

Ademais, foram coletadas imagens por microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*, TEM) do PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, buscando-se obter informações estruturais tanto da matriz como de um nanofio isolado.

Esta investigação preliminar a respeito dos PVU,U/PVU,M/PVU,S/PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ propiciou uma melhor compreensão das propriedades intrínsecas a esses materiais luminescentes, possibilitando – como foco principal deste trabalho – associar o conjunto de características estruturais, morfológicas e espectroscópicas singulares desses fosfinatos luminescentes – especificamente, PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – com as indiscutíveis potencialidades dos materiais da família do grafeno (*graphene*, Gp) – especificamente, óxido de grafeno (*graphene oxide*, GO) e óxido de grafeno reduzido (*reduced graphene oxide*, rGO).

Tal associação permitiu a confecção dos compósitos GO@PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e rGO@PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ de forma a fomentar a futura exploração de efeitos sinérgicos advindos do acoplamento material grafênico(GO/rGO)-componente($[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$), como no desenvolvimento de potenciais sensores químicos grafênico-luminescentes inovadores – eficientes, duráveis e tecnologicamente avançados – capazes de fornecer propriedades através de sinais elétricos e/ou ópticos, beneficiando variados setores da sociedade moderna, como as ciências da vida, energia e meio ambiente.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO DIFENILFOSFINATO DE EURÓPIO(III) – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – OBTIDO ATRAVÉS DA SÍNTESE DE PRECIPITAÇÃO POR VIA ÚMIDA (PVU) E SUAS DERIVAÇÕES (U/PVU, M/PVU E S/PVU) POR ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO POR RAIOS X (XEOL)

Adaptado de: BIM, L. F. B.; CEBIM, M. A. Europium(III) diphenylphosphinate as a potential low-dimensional nanostructured coordination polymer scintillator. **Materials Letters: X**, v. 19, n. 100216, p. 1-4, 2023. DOI: 10.1016/j.mlblux.2023.100216.^{53,*}

**Versão integral disponível para consulta no Anexo A.*

Os cintiladores integram uma classe única de materiais ópticos de conversão descendente de energia capazes de absorver radiação de alta energia (i.e., ionizante) e convertê-la eficientemente em radiação ultravioleta (UV), visível (Vis) ou infravermelha próxima (IV)^{67,68}.

Nesse contexto, pode-se citar uma classe de nanomateriais emergentes conhecidos como cintiladores nanocristalinos (*nanocrystalline scintillators*, NCSs), incluindo, entre outros, pontos quânticos, *nanoclusters*, estruturas metal-orgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs) e nanofósforos. Os NCSs diferem-se dos outros em dimensionalidade, o que se traduz em mudanças significativas na densidade de defeitos e na disponibilidade dos estados de energia efetivos para os elétrons⁶⁹.

Ao longo das últimas décadas, muitos estudos abordaram o uso de cintiladores para aplicações clássicas, como detecção de radiação ionizante e inspeção de segurança não destrutiva⁷⁰. No entanto, o interesse atual está centrado no desenvolvimento de nanocintiladores que servem a um duplo propósito: como cintiladores propriamente ditos e como fotossensibilizadores (i.e., geradores de espécies reativas de oxigênio – *reactive oxygen species*, ROS –, em especial o oxigênio singleto, $^1\text{O}_2$) para aplicações em terapia fotodinâmica induzida por raios X (*X-ray-induced photodynamic therapy*, X-PDT)^{68,69,71,72}.

Como potenciais candidatos para tais aplicações, os difenilfosfinatos de terras raras – $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ – são polímeros de coordenação nanoestruturados de baixa dimensionalidade que apresentam considerável estabilidade térmica e química, assemelhando-se ao comportamento de fosfatos inorgânicos⁵¹.

Ao combinar essas características intrigantes dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ com a alta eficiência de conversão e resolução de energia de emissores baseados em íons

metálicos⁷³, bem como os abundantes níveis de energia em forma de escada⁶⁸ (*ladder-like*) dos íons TR^{3+} , pode-se ajudar a obter cintiladores nanoestruturados-1D baseados em terras raras com controle de forma e tamanho de partícula em função da metodologia de síntese adotada.

Assim, espera-se que a eficiência da cintilação seja aprimorada graças ao alto número atômico do ativador TR e ao rápido decaimento devido à matriz polimérica organizada em uma nanoestrutura de nanobastões unidimensionais (*nanorods*, NR; $R_{\text{comprimento(c)}/\text{diâmetro(d)}} < 10$) ou nanofios (*nanowires*, NW; $R_{c/d} > 10$).

Como mencionado anteriormente, os $[TR(dpp)_3]_n$ são materiais nanoestruturados de baixa dimensionalidade baseados em terras raras com potencial aplicação como dispositivos NCSs. Tais nanomateriais possuem considerável estabilidade térmica e química, comparável à de fosfatos inorgânicos, obtidos – em função de metodologias PVU – com morfologia, tamanho e propriedades ópticas bem definidas.

Especificamente, $[Eu(dpp)_3]_n$ é um polímero de coordenação luminescente nanoestruturado 1D1 obtido na forma de pó como um sólido branco finamente dividido (após cominuição) que consiste de partículas altamente insolúveis em forma de nanofio.

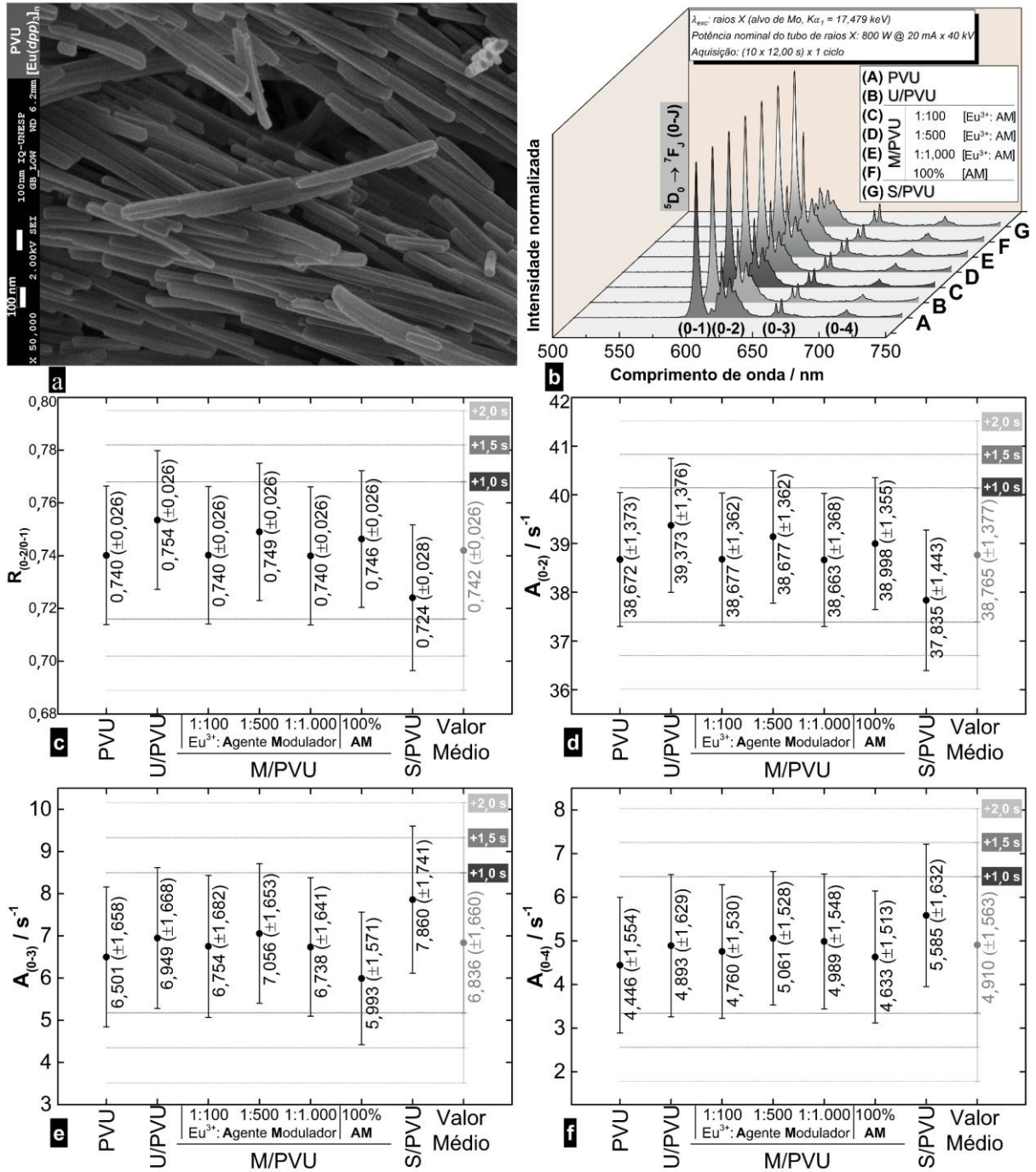
O comportamento morfológico do PVU- $[Eu(dpp)_3]_n$ (**Figura 15(a)**) deve ser considerado como representativo de toda a série Eu^{3+} sintetizada através de metodologias PVU (i.e., PVU, U/PVU, M/PVU e S/PVU). O formato das partículas mantém-se inalterado, diferindo apenas nas dimensões (comprimento e diâmetro) que sempre apresentam $R_{c/d} > 10$. Portanto, podem ser classificados como nanofios independentemente da metodologia PVU adotada.

Os espectros XEOL para o $[Eu(dpp)_3]_n$ sintetizado pelas metodologias PVU estão apresentados na **Figura 15(b)**. O comportamento geral das amostras é visivelmente semelhante, independentemente da metodologia de síntese; de fato, os sólidos exibem o mesmo perfil espectral sob excitação de raios X (alvo de Mo, $K_{\alpha_1} = 17,479$ keV; 800 W @ 20 mA x 40 kV, valores nominais), seguindo a mesma tendência da espectroscopia de fotoluminescência (UV-Vis PLS)⁵¹.

É possível verificar relaxações do primeiro estado excitado do Eu^{3+} (nível emissor), 5D_0 , para quatro níveis 7F_J , $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J=1,2,3,4}$; como mera simplificação, essas transições foram atribuídas como (0-J) no espectro. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não foi

observada e as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ encontram-se fora da faixa espectral monitorada.

Figura 15: (a) fotomicrografia SEM-FEG do PVU-[Eu(dpp)₃]_n, (b) espectro XEOL, (c) razão de intensidades integradas $R_{(0-2/0-1)} = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$, e (d-f) taxa de decaimento radiativo individual $A_{(0-j)}$: $A_{rad}^{5D_0 \rightarrow ^7F_2}$, $A_{rad}^{5D_0 \rightarrow ^7F_3}$, $A_{rad}^{5D_0 \rightarrow ^7F_4}$, para PVU, U/PVU, M/PVU e S/PVU-[Eu(dpp)₃]_n @ temperatura ambiente.



Fonte: adaptado de Bim e Cebim (2023)⁵³.

Estudos anteriores de UV-Vis PLS já apontaram para a existência de pelo menos dois sítios de simetria na estrutura dos $[TR(dpp)_3]_n$, tanto em matrizes dopadas⁴⁵ com Eu^{3+} quanto em uma matriz pura⁵¹ de $[Eu(dpp)_3]_n$ sintetizada por metodologias PVU.

No entanto, o processo de emissão XEOL para o $[Eu(dpp)_3]_n$ é sempre governado por íons Eu^{3+} de sítios de mais alta simetria, resultando na razão de intensidades integradas $R_{(0-2/0-1)} = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1) = 0,742 (\pm 0,026)$ como valor médio (VM) (**Figura 15(c)**); os resultados individuais $R_{(0-2/0-1)}$ para cada amostra são semelhantes entre si, com desvios-padrão não superiores a $\pm 2,0$ s de VM. A contribuição dos sítios menos simétricos para a emissão do íon Eu^{3+} sob excitação de raios X nunca se tornou preponderante em quaisquer metodologias PVU.

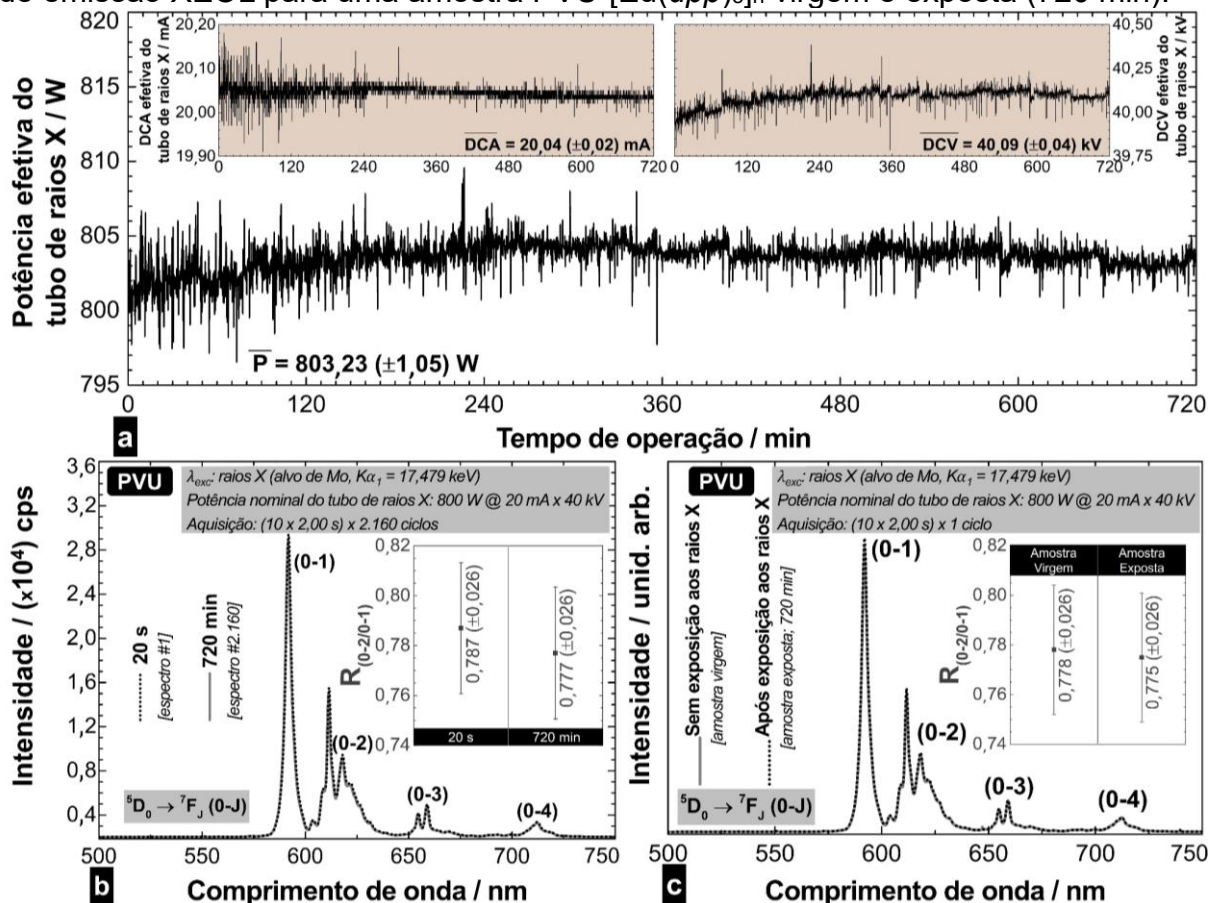
As taxas individuais de decaimento radiativo do estado excitado 5D_0 para os estados $^7F_{J=2,3,4}$ sob excitação de raios X estão apresentadas na **Figura 15(d-f)**; a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é governada por mecanismos de dipolo magnético, o que a torna independente do campo ligante (sítio-independente) e resulta em intensidade de emissão constante. No geral, a contribuição mais significativa para $A_{rad}^{(total)}$ vem de $A_{rad}^{^5D_0 \rightarrow ^7F_2}$ com um VM de 38,765 ($\pm 1,377$) s^{-1} .

Medidas de dano por radiação (*radiation damage*) foram realizadas para PVU- $[Eu(dpp)_3]_n$ como teste de estabilidade estrutural e eletrônica a fim de se verificar os efeitos da exposição contínua e prolongada do sólido ao feixe de raios X. As grandezas elétricas efetivas do tubo de raios X foram monitoradas continuamente durante o tempo de operação de 720 min (≈ 12 h), correspondendo efetivamente a 803,23 ($\pm 1,05$) W @ 20,04 ($\pm 0,02$) mA x 40,09 ($\pm 0,04$) kV (**Figura 16(a)**); tais valores de parâmetros, com desvios-padrão menores que 0,15%, atestam a estabilidade do sistema XEOL.

Os espectros XEOL de dano para PVU- $[Eu(dpp)_3]_n$ à temperatura ambiente mostram emissão intensa ($> 2,8 \cdot 10^4$ cps) sob excitação de raios-X (**Figura 16(b)**), uma propriedade essencial para sua aplicação como NCS. Após 720 min de exposição contínua ao feixe de raios X, não houve alteração apreciável no ambiente químico (*simetria local*) em que o íon Eu^{3+} está inserido, pois a razão $R_{(0-2/0-1)}$ permaneceu praticamente constante @ 20 s [espectro #1] e 720 min [espectro #2.160], com uma ligeira diminuição de 1,3% em valores absolutos.

O perfil espectral e a intensidade de emissão permaneceram conservados ao longo do tempo de exposição, sugerindo que o $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ é um nanomaterial tolerante ao dano por radiação (*radiation damage*). Como prova de conceito, o mesmo comportamento de estabilidade foi observado ao comparar uma amostra virgem (i.e., sem exposição aos raios X) e uma exposta (720 min) de PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, resultando em $R_{(0-2/0-1)} = 0,778 (\pm 0,026)$ e $0,775 (\pm 0,026)$, respectivamente (**Figura 16(c)**).

Figura 16: (a) Quantidades elétricas efetivas (DCA, DVC, potência) do tubo de raios X ao longo do tempo de operação, (b) espectros de dano XEOL para PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ @ temperatura ambiente após 20 s e 720 min de exposição contínua, e (c) espectros de emissão XEOL para uma amostra PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ virgem e exposta (720 min).



Fonte: adaptado de Bim e Cebim (2023)⁵³.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO DIFENILFOSFINATO DE EURÓPIO(III) – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – OBTIDO ATRAVÉS DA SÍNTESE DE PRECIPITAÇÃO POR VIA ÚMIDA (PVU) POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A literatura concebe os difenilfosfinatos de terras raras – $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ – como materiais policristalinos em um arranjo polimérico. Recentemente, Bim, Stucchi e

Cebim (2018)⁵¹, Bim (2018, 2023)^{52,53} caracterizaram tais materiais como polímeros de coordenação luminescentes nanoestruturados 1D1, em uma série isoestrutural, com partículas em formato de nanofios/nanobastões, altamente insolúveis e que não produzem monocristais.

No tocante à morfologia⁵², as *imagens SEM-FEG* do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ (**Figura 17(a-f)**) revelaram controle do formato e tamanho das partículas em função da metodologia de precipitação empregada (PVU, U/PVU, M/PVU e S/PVU).

Essas partículas podem ser categorizadas em dois grupos distintos: as que nuclearam no seio da solução e cresceram, dando origem aos nanofios; já outras, que não se desenvolveram com a adição de mais unidades ao núcleo de cristalização ou se quebraram aleatoriamente durante as etapas de síntese, originaram partículas em formato de nanobastão. Estas partículas menores e menos densas (i.e., nanobastões) estão espalhadas por toda a superfície do agregado, enquanto as mais longas (i.e., nanofios), intrincadas umas às outras, ficam parcialmente encobertas por aquelas.

A formação dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ via PVU (**Figura 17(a)**) é influenciada pelo raio iônico dos íons TR^{3+} . No caso do polímero de coordenação $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, a abordagem originou nanofios espacialmente monodispersos, com comprimento e diâmetro médios de, respectivamente, 702 (± 449) nm e 46,04 ($\pm 10,83$) nm, implicando em uma razão $R_{\text{c/d}} = 15,25$ ($\pm 0,68$).

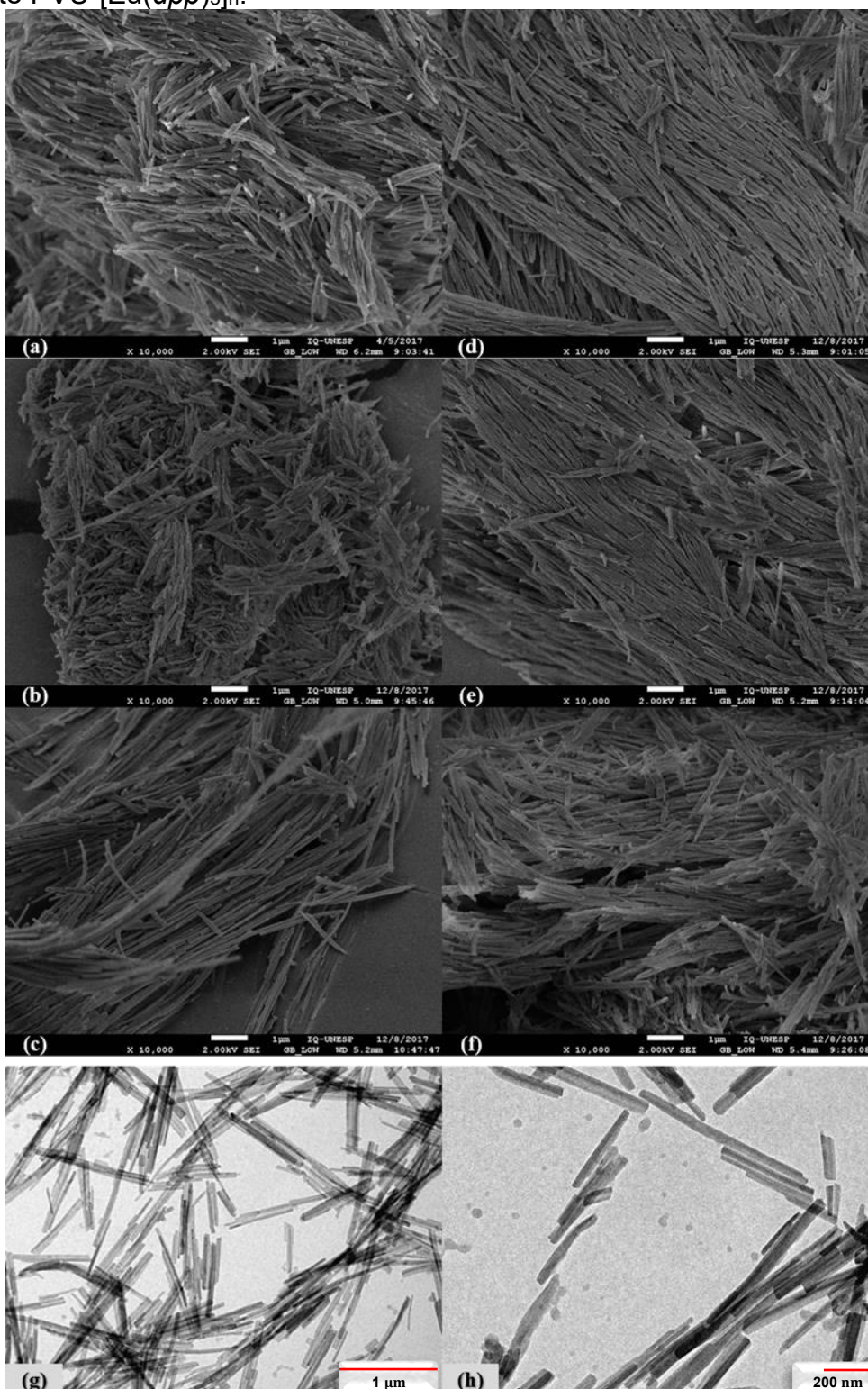
A aplicação da sonicação de alta intensidade na abordagem U-PVU (**Figura 17(b)**) causou alterações na estrutura do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, levando à quebra randômica de uma fração dos seus nanofios ($R_{\text{c/d}} > 10$) que resultou, por conseguinte, em partículas com formato de nanobastão ($R_{\text{c/d}} < 10$). Embora a sonicação não tenha afetado o diâmetro das partículas resultantes, seus comprimentos foram cerca 36% menores que daquelas obtidas via PVU.

Já o tratamento solvotérmico pós-sintético aplicado na abordagem S-PVU (**Figura 17(c)**) para a obtenção do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ foi eficaz em tornar os nanofios 14 vezes mais longos que os obtidos via PVU, mantendo-se os diâmetros preservados em 63,10 ($\pm 17,34$) nm.

Por outro lado, a incorporação de um agente modulador de síntese, como o ácido metanoico, na abordagem M-PVU (**Figura 17(d-f)**) propiciou um melhor controle cinético da nucleação, resultando no alongamento das partículas. Entretanto, constata-se que elevadas quantidades de modulador (e.g., M/PVU 1:1.000 $\text{Eu}^{3+}:\text{AM}$,

ou 100% AM), apesar de promoverem o prolongamento das partículas, afetam suas dispersões, causando uma desorganização na distribuição de seus comprimentos.

Figura 17: *imagens SEM-FEG @ 10.000x do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via (a) PVU, (b) U/PVU, (c) S/PVU, (d) M/PVU 1:100 Eu^{3+} :Agente modulador, (e) M/PVU 1:500 Eu^{3+} :AM, (f) M/PVU 1:1.000 Eu^{3+} :AM, e (g,h) imagens TEM (baixa magnificação) do composto PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$.*



Fonte: (a-f) Bim et al. (2018)⁵², (g-h) obra do autor (2023).

Imagens TEM de baixa magnificação (**Figura 17(g,h)**) do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n suscitaram a hipótese de que os [TR(*dpp*)₃]_n pudessem estar associados a uma estrutura organizada, formada muito provavelmente por nanofibras monocristalinas não-porosas.

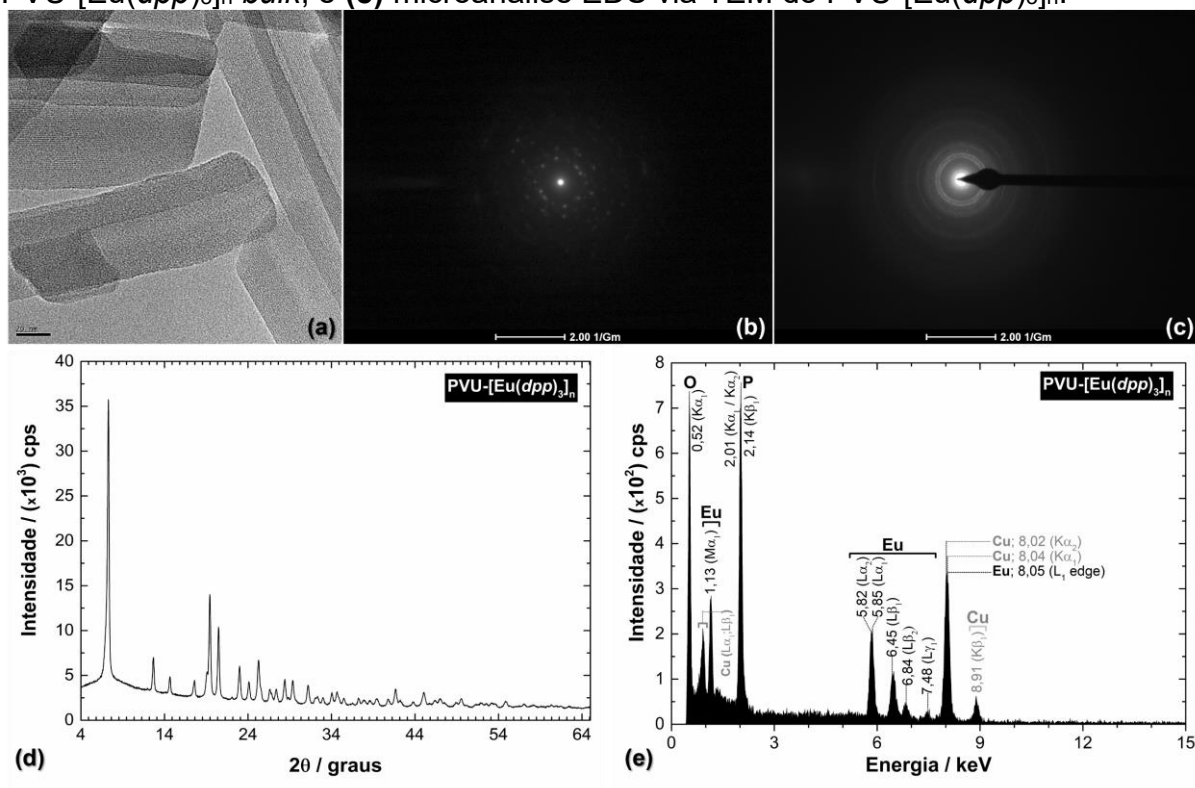
Tal suposição foi confirmada por TEM de alta resolução (*high-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM). A *imagem HRTEM* do composto PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 18(a)**) revelou um conjunto de nanofios que exibem, em sua estrutura física, padrões de linhas regulares e paralelas, conhecidos como franjas de rede (*lattice fringes*). Tal comportamento é típico de materiais cristalinos devido à sua estrutura altamente ordenada e fornece informações sobre a estrutura cristalina, como a distância interplanar e a orientação dos átomos dentro do cristal. Pelas imagens analisadas, não foram identificados quaisquer indícios de porosidade aparente nos nanofios, apontando para uma estrutura sólida e densa.

Ademais, avaliando-se o comportamento de um nanofio isolado do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n *bulk* (**Figura 18(b)**), foi observada a formação de um padrão de pontos (*spots*) de difração, definidos pela convergência de feixes difratados específicos. Este padrão de organização dos *spots* reflete uma estrutura cristalina perfeitamente ordenada, condizente com o comportamento de materiais monocristalinos que difratam preservando a periodicidade do cristal.

Se um conjunto desses nanofios monocristalinos passam a contribuir para formação do padrão de difração, a sobreposição de vários padrões de difração de elétrons de monocristal resulta em um padrão de anéis concêntricos, característica de materiais nanoestruturados policristalinos (**Figura 18(c)**). No entanto, o padrão de difração de elétrons correspondente para o PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n não pôde ser satisfatoriamente obtido (i.e., com qualidade para determinação da distância interplanar e orientação do plano cristalino), visto a rápida degradação da amostra quando da interação com o feixe de elétrons.

Este resultado é inédito e revela que cada nanobastão/nanofio corresponde – individualmente – a um monocristal (i.e., nanofibra monocristalina), que, quando macerados e submetidos a análises de XRD de pó fornecem o comportamento do material *bulk* (**Figura 18(d)**), apontando para a estrutura policristalina relatada na literatura dos [TR(*dpp*)₃]_n.

Figura 18: (a) *imagem HRTEM* do composto PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, (b) padrão de difração de elétrons de um nanofio isolado do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n *bulk* (c) padrão de difração de elétrons do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n *bulk*, (d) padrão de difração de raios X de pó do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n *bulk*, e (e) microanálise EDS via TEM do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.



Fonte: obra do autor (2023).

Microanálise química semiquantitativa por níveis de energia dispersiva de raios X (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 18(e)**) atestaram a presença de sinais característicos do metal terra rara e do ligante *dpp*⁻; estes sinais referem-se às radiações características (i.e., fótons) de raios X, geradas na amostra através de processos de espalhamento inelástico, com energias de transição específicas e que são particulares de cada espécie. Verifica-se a presença de O (0,52 keV, K α ₁) e P (2,01 keV, K α ₁/ K α ₂; 2,14 keV, K β ₁), integrantes da estrutura do ligante *dpp*⁻, e Eu (1,13 keV, M α ₁; 5,82 keV, L α ₂; 5,85 keV, L α ₁; 6,45 keV, L β ₁; 6,48 keV, L β ₂; 7,48 keV, L γ ₁; 8,05 keV, L₁ edge), relacionado ao metal terra rara trivalente (Eu³⁺) empregado na síntese. Sinais de Cu são exclusivamente atribuídos à grade (*grid*) de cobre sob qual a amostra foi depositada.

4.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DOS COMPOSTOS GO, rGO, PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, MV/PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, E DOS COMPÓSITOS GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n E rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n

4.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia vibracional de espalhamento RAMAN (Raman)

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para os compostos PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, GO e rGO, e para os compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n estão apresentados na **Figura 19**.

Modos vibracionais característicos podem ser identificados para o PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 19(a)**), atribuídos a (i) estiramentos $\nu(\text{POO}^-)_s$ em 1050 cm⁻¹ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass}}$ em 1130, 1136 e 1141 cm⁻¹ do grupo fosforila, além de estiramentos $\nu(\text{P-O})_s$ em 997 cm⁻¹ e $\nu(\text{P-O})_{\text{ass}}$ em 1022 cm⁻¹, (ii) estiramentos $\nu(\text{CH})_{\text{sp}^2}$ relacionados aos grupos CH aromáticos entre 3012-3093 cm⁻¹, (iii) dobramentos $\delta(\text{CH})_{\text{fp}}$ em 747 e 731 cm⁻¹ e $\delta(\text{C-C})_{\text{fp}}$ em 693 cm⁻¹ e (iv) vibrações (P-Ph) em 1436, 534, 528 cm⁻¹.

O espectro do GO típico (**Figura 19(b)**) pode ser subdividido em três regiões características¹⁹:

- (i) **[REGIÃO 1] 3600-2400 cm⁻¹**, com uma larga e intensa banda de absorção relacionada a vibrações de estiramento $\nu(\text{OH})$ de moléculas de água incorporadas na estrutura do GO, e de álcoois terciários que, embora também façam parte da sua plataforma, contribuem de forma menos significativa para essas vibrações;
- (ii) **[REGIÃO 2] 2400-1500 cm⁻¹**, com um típico par bandas (i.e., assinatura espectral) presente em todas as amostras de GO já relatadas na literatura, facilmente identificáveis devido à ausência de outras absorções significativas nas vizinhanças próximas. A primeira, centrada em 1720 cm⁻¹, pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ dos grupos carbonila e carboxila (e.g., cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos). A segunda, em 1615 cm⁻¹, atribuída, em muitos trabalhos, ao estiramento $\nu(\text{C=C})$ relacionado à domínios grafíticos não oxidados (grupos alceno) do esqueleto carbônico é, na verdade, originada por vibrações de dobramento $\delta(\text{HOH})$ de moléculas de água; tal inferência foi confirmada através da coleta de espectros FT-IR de amostras deuteradas de GO⁷⁴. Como não há evidência de absorções significativas em torno de 1570

cm⁻¹, região correspondente às vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ dos domínios grafiticos não oxidados do esqueleto carbônico, aponta-se para uma alta qualidade do processo de esfoliação química oxidativa $\text{Gr} \rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC} \rightarrow \text{PGrO}] \rightarrow \text{GO}$ ¹⁷;

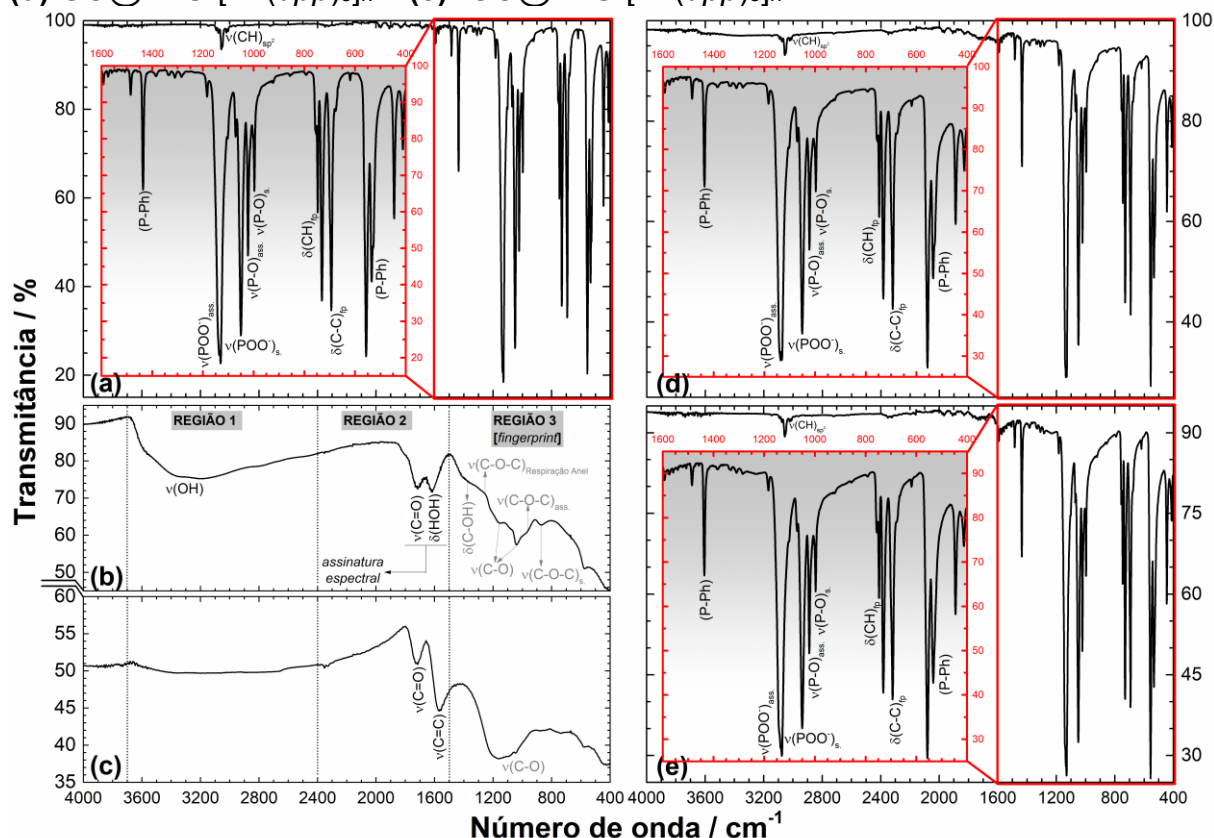
- (iii) **[REGIÃO 3]** 1500-400 cm⁻¹, com um conjunto de absorções sobrepostas na região de impressão digital (*fingerprint*). Na literatura, as posições e as intensidades relativas das bandas nessa região, bem como suas interpretações, diferem de estudo para estudo e de amostra para amostra; assim, a atribuição definitiva das absorções nessa região se mostra desafiadora. Pode-se, contudo, especular a ocorrência de vibrações de deformação $\delta(\text{C-OH})$ dos grupos C-OH terciários em 1375 cm⁻¹, estiramento $\nu(\text{C-O-C})$ em 1250 cm⁻¹ referente a vibração de respiração simétrica dos anéis de epóxido, $\nu(\text{C-O-C})_{\text{ass.}}$ e $\nu(\text{C-O-C})_{\text{s.}}$ em 955 cm⁻¹ e 870 cm⁻¹, respectivamente atribuídos a vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-O-C de epóxidos, e estiramentos $\nu(\text{C-O})$ em 1152 e 1040 cm⁻¹.

Após a redução $\text{GO} \rightarrow \text{rGO}$ via tratamento térmico em atmosfera dinâmica de $\text{H}_2(3\%)/\text{N}_2$ (mistura verde), verifica-se uma significativa diminuição dos estiramentos $\nu(\text{OH})$, indicando a remoção de moléculas de água e de outras funções contendo grupos hidroxila (e.g., álcoois terciários) da estrutura do rGO (**Figura 19(c)**). Também é notável que as bandas relativas aos $\nu(\text{C=O}) \rightarrow 1715 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{C-O}) \rightarrow 1040 \text{ cm}^{-1}$ tornaram-se menos intensas se comparadas com as centradas nas mesmas posições no GO. Ademais, a banda $\delta(\text{HOH}) \rightarrow 1615 \text{ cm}^{-1}$ deixa de ser observada, enquanto se verifica uma forte absorção em 1570 cm^{-1} , característica de vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ relacionadas a domínios grafiticos não oxidados do esqueleto carbônico. Pode-se, portanto, inferir a recuperação da rede conjugada da estrutura grafitica, apontando para o sucesso do processo grafenização do GO.

Para os compósitos $\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ (**Figura 19(d)**) e $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ (**Figura 19(e)**), os espectros FT-IR apontam para a total predominância de modos vibracionais característicos do polímero de coordenação $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ que recobre a superfície do GO e rGO. Entretanto, é perceptível o deslocamento da linha base de transmitância de 99% no $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ para 97% no $\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ e 93% $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$, sugerindo a existência de

entidades absorvedoras que diminuem a transparência da amostra à radiação, condizentes com a presença de GO e rGO, respectivamente, nas amostras recobertas com PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.

Figura 19: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (FT-IR) dos compostos (a) PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, (b) GO, (c) rGO, e dos compósitos (d) GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e (e) rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.



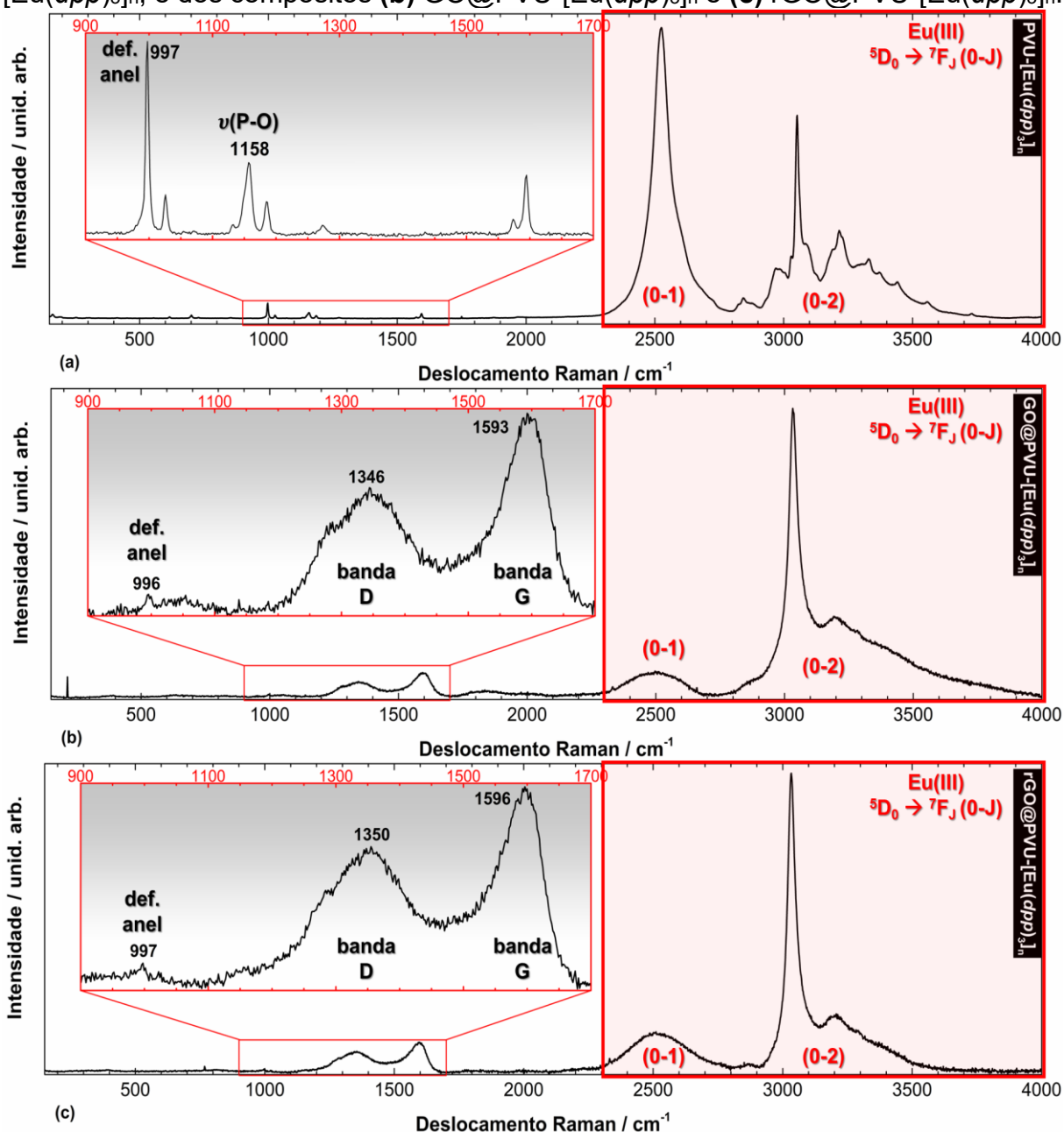
Fonte: obra do autor (2023).

Tal inferência ganha força quando da análise comparativa entre os espectros vibracionais de espalhamento Raman do composto PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 20(a)**), e dos compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 20(b)**) e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 20(c)**).

Propositamente, os espectros Raman foram coletados empregando-se laser de Argônio em 514,5 nm (verde); esse laser é capaz de excitar os íons Eu³⁺ que integram a matriz de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, acarretando em sua emissão característica. Apesar de poluir a região espectral Raman de 2300-4000 cm⁻¹, tal emissão pode ser utilizada como impressão digital para a identificação da fase PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n nos compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.

Ademais, modos vibracionais característicos ao PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n podem ser facilmente atribuídos, no seu espectro Raman, à vibrações de deformação do anel → 997 cm⁻¹ e ν(P-O) → 1158 cm⁻¹ da fosforila.

Figura 20: Espectros vibracionais de espalhamento Raman do composto (a) PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, e dos compósitos (b) GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e (c) rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.



Fonte: obra do autor (2023).

Já no caso dos compósitos, além da clara contribuição do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, as bandas largas centradas em 1346 e 1350 cm⁻¹ e as em 1593 e 1596 cm⁻¹ são

condizentes, respectivamente, com as típicas bandas D ($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), comumente relatadas na literatura para os compostos GO e rGO^{15,17,25}.

Apesar das suas intensidades variarem de composto para composto e de síntese para síntese, as bandas D e G estão sempre presentes nos espectros Raman do GO e rGO. A banda D está intimamente relacionada ao modo de respiração dos anéis aromáticos do esqueleto carbônico, causado pelas imperfeições estruturais advindas do processo de esfoliação química oxidativa $\text{Gr} \rightarrow \text{GO}$, principalmente devido à presença de grupos funcionais oxigenados que passaram a ocupar o plano basal e as bordas da estrutura. Já a banda G carrega informações sobre a rede conjugada estendida de carbono em hibridização C_{sp^2} , sendo frequentemente utilizada para avaliar a qualidade (i.e., ordenamento) da estrutura cristalina e a extensão da oxidação^{17,19}.

4.3.2 Análise elementar (EA) e Análise termogravimétrica (TGA/DSC)

Com base nos resultados de EA (**Tabela 1**), constatou-se que a amostra comercial de Gr detém, conforme esperado, elevado teor de carbono (99,02%) e ínfimo de hidrogênio (0,11%) devido à sua estrutura altamente cristalina, predominantemente composta por átomos de carbono em hibridização C_{sp^2} dispostos em um puro empacotamento hexagonal em forma de favo de mel (anéis condensados de seis membros). Sob mera simplificação, considerando que Gr seja estruturalmente composto apenas por carbono(C)/hidrogênio(H)/oxigênio(O), pode-se determinar o teor de oxigênio – [%O] – por inferência (i.e., [%C]+[%H]+[%O]=100% $\rightarrow$ [%O]=100%-[%C]-[%H]) como sendo 0,50%. À luz desses resultados, é possível propor que o Gr (*flakes*, comercial) tenha composição $\text{C}_{8,27}\text{H}_{0,11}[\text{O}_{0,03}]$, com razão carbono/oxigênio ($R_{\text{C/O}} = 275,67$).

Durante o processo de esfoliação química oxidativa $\text{Gr} \rightarrow \text{GO}$, houve uma redução significativa na quantidade de carbono ([%C]=37,61) e um aumento acentuado no teor de hidrogênio ([%H]=3,74) no GO em comparação com o seu precursor, resultado da quebra da rede conjugada π e introdução de grupos funcionais oxigenados no plano basal e bordas da estrutura, como hidroxilas e grupos carboxila, durante o processo oxidativo do Gr. Sob mera simplificação, por inferência,

[%O]=58,65%, sendo possível propor que o GO obtido via esfoliação química oxidativa tenha composição $C_{3,13}H_{3,71}[O_{3,67}]$, com $R_{C/O} = 0,85$.

O processo de redução $GO \rightarrow rGO$ implicou em um aumento notável no teor de carbono ([%C]=61,02%) e uma queda substancial no de hidrogênio ([%H]=1,03%) do rGO em comparação ao GO devido à remoção de moléculas de água e à redução dos grupos funcionais oxigenados incorporados durante o processo prévio de esfoliação química oxidativa do Gr; tal redução resulta na remoção de grupos funcionais oxigenados e a restauração parcial da estrutura carbônica (i.e., grafenização). Novamente, sob mera simplificação e por inferência, [%O]=37,95%, apontando para um rGO – obtido pela conversão *in situ* $GO \rightarrow rGO$ via redução termicamente mediada sob atmosfera redutora de mistura verde – de composição $C_{5,08}H_{1,02}[O_{2,37}]$, com $R_{C/O} = 2,14$.

Já para o polímero de coordenação $PVU-[Eu(dpp)_3]_n$, os teores de carbono e hidrogênio ficaram, respectivamente, em [%C]=54,92% e [%H]=3,79%; neste caso, não é possível estimar o teor [%O] por inferência, pois há, concomitantemente, a irrefutável contribuição dos elementos oxigênio(O)/fósforo(P)/europio(Eu). Os resultados obtidos por AE para o $PVU-[Eu(dpp)_3]$ como $C_{36,74}H_{30,21}O_xP_yEu_z$ são consistentes com a composição química teórica esperada $[Eu(dpp)_3]=C_{36}H_{30}O_6P_3Eu$ ($\equiv 803,51(20) \text{ g mol}^{-1}$).

As tendências anteriormente apresentadas para os compostos Gr, GO, rGO e $PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ são corroboradas por outros trabalhos da literatura^{39,40,45,51,52,75,76}.

Em uma análise comparativa, o compósito $GO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ apresentou teor de carbono menor ([%C]=-1,15%) e de hidrogênio ligeiramente maior ([%H]=+0,09%) que o complexo $PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ nominalmente puro, sugerindo que a estrutura GO-complexo esteja enriquecida com grupos funcionais oxigenados.

Já o compósito $rGO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ exibiu teor de carbono ligeiramente maior ([%C]=+0,53%) ao do complexo $PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ nominalmente puro, e de hidrogênio ligeiramente menor ([%H]=-0,46%), um forte indicativo de que a conversão *in situ* $GO(GO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n) \rightarrow rGO(rGO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n)$ via redução termicamente mediada sob atmosfera redutora de mistura verde teve êxito na grafenização da estrutura final com a remoção de grupos funcionais oxigenados e restauração parcial da rede conjugada π .

Tabela 1: Teor elementar ([%C],[%H],[%O*]), composição química e $R_{C/O}$ para os compostos Gr, GO, rGO e PVU-[Eu(dpp)₃]_n, e para os compósitos GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n.

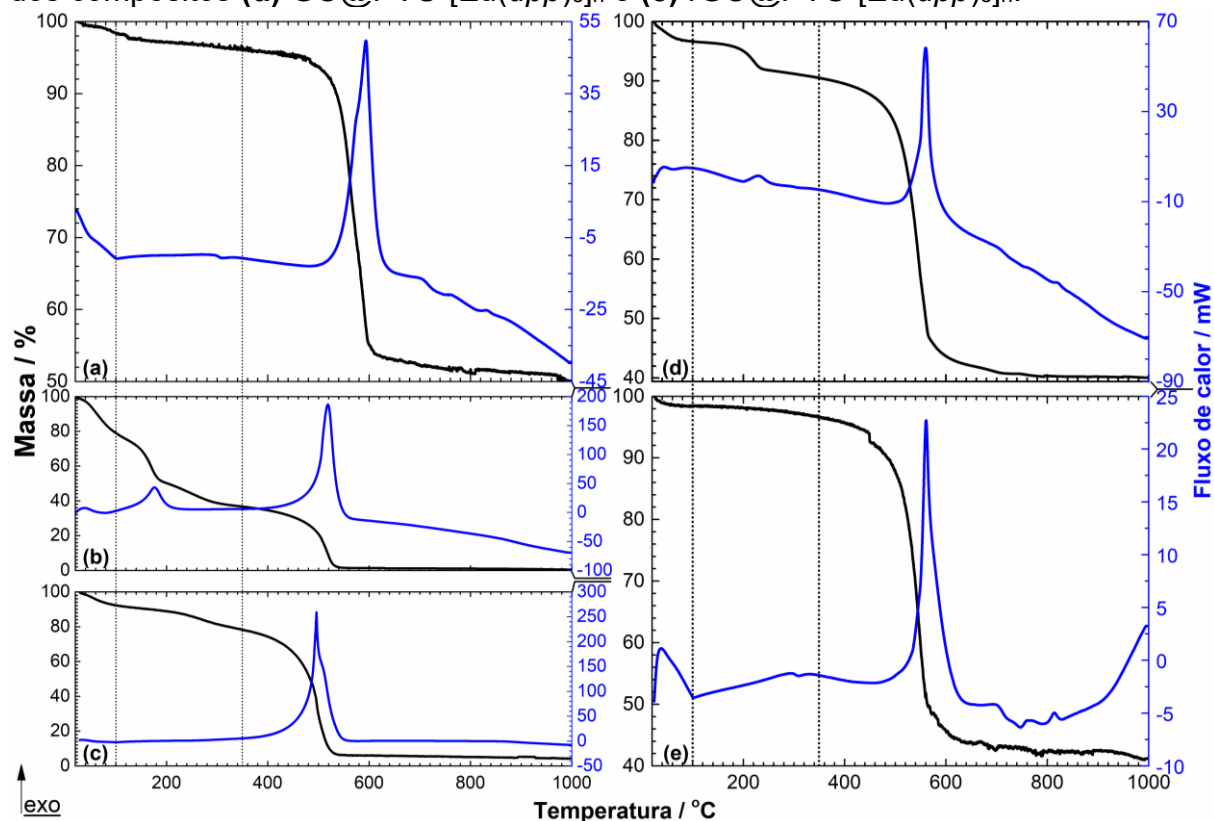
Compostos – Gr, GO, rGO e PVU-[Eu(dpp) ₃] _n					
Grafite (graphite, Gr), flakes, comercial					
Elemento	AE		Composição	R _(C/O)	
	Teor(%)	Teor(mol)			
C	99,39	8,27	C _{8,27} H _{0,11} [O _{0,03}]	275,67	
H	0,11	0,11			
O*	0,50	0,03			
Óxido de grafeno (graphene oxide, GO)					
Elemento	AE		Composição	R _(C/O)	
	Teor(%)	Teor(mol)			
C	37,61	3,13	C _{3,13} H _{3,71} [O _{3,67}]	0,85	
H	3,74	3,71			
O*	58,65	3,67			
Óxido de grafeno reduzido (reduced graphene oxide, rGO)					
Elemento	AE		Composição	R _(C/O)	
	Teor(%)	Teor(mol)			
C	61,02	5,08	C _{5,08} H _{1,02} [O _{2,37}]	2,14	
H	1,03	1,02			
O*	37,95	2,37			
Difenilfosfinato de európio(III) pela síntese de precipitação por via úmida, (PVU-[Eu(dpp) ₃] _n)					
Elemento	AE		Composição		
	Teor(%)	Teor(mol)	em 100 g	em 803,51(20) g ≡ MM ^{teórica} _[Eu(dpp)₃]	teórico para [Eu(dpp) ₃]
C	54,92	4,57	C _{4,57} H _{3,76} O _x P _y Eu _z	C _{36,74} H _{30,21} O _x P _y Eu _z	C ₃₆ H ₃₀ O ₆ P ₃ Eu
H	3,79	3,76			
Compósitos – GO@PVU-[Eu(dpp) ₃] _n e rGO@PVU-[Eu(dpp) ₃] _n					
GO@PVU-[Eu(dpp) ₃] _n					
Elemento	AE		Composição		
	Teor(%)	Teor(mol)			
C	53,77	4,48	C _{4,48} H _{3,85} O _{x+x*} P _y Eu _z		
H	3,88	3,85			
rGO@PVU-[Eu(dpp) ₃] _n					
Elemento	AE		Composição		
	Teor(%)	Teor(mol)			
C	55,45	4,62	C _{4,62} H _{3,30} O _{x+x*} P _y Eu _z		
H	3,33	3,30			

Nota: *, determinado por inferência, considerando – sob mera simplificação – Gr/GO/rGO formados exclusivamente por carbono(C)/hidrogênio(H)/oxigênio(O); x+x*, contribuição GO+PVU-[Eu(dpp)₃]_n ou rGO+PVU-[Eu(dpp)₃]_n; H=1,008 u, C=12,011 u, O=15,999 u, P=30,974 u, Eu=151,96 u.

Fonte: obra do autor (2023).

As curvas de TGA/DSC, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético @ 100 mL min⁻¹ e com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para os compostos PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, GO e rGO, e para os compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n estão apresentadas na **Figura 21**.

Figura 21: Curvas TGA/DSC dos compostos (a) PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, (b) GO, (c) rGO, e dos compósitos (d) GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e (e) rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.



Fonte: obra do autor (2023).

No caso do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 21(a)**), pode-se observar um importante evento de perda de massa com início próximo a 500 °C condizente com a decomposição térmica (evento exotérmico na respectiva curva DSC, E.exo./DSC) do polímero de coordenação à EuPO₄, apresentando resíduo de 51,23% em 900 °C.

As amostras de GO (**Figura 21(b)**) e rGO (**Figura 21(c)**) sofrem extensiva combustão (E.exo./DSC) tendo seu último evento térmico já finalizado em 525 °C, apresentando resíduo de 0,89% e 5,27% em 900 °C, respectivamente. No GO, água livre é eliminada em temperaturas <100 °C, seguida da remoção de grupos funcionais oxigenados em temperaturas entre 100-350 °C e, por fim, a pirólise oxidativa do esqueleto carbônico. A redução de grupos oxigenados na estrutura do rGO pós-tratamento térmico sob atmosfera dinâmica de H₂(3%)/N₂ fica evidenciada pela curva

TGA, uma vez que o evento relacionado à degradação de tais grupos presentes na sua estrutura (e.g., hidroxilas, carbonilas, carboxilas e epóxidos) é três vezes menor (equivalente a 14% da massa total) que o apresentado pelo GO (equivalente a 42% da massa total) na mesma faixa de temperatura (100-350 °C).

A curva TGA do GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 21(d)**) apresenta perdas de massa atribuídas à decomposição térmica do GO e do polímero de coordenação de recobrimento. Dois principais eventos térmicos (E.exo./DSC) são registrados, o primeiro associado à degradação dos grupos oxigenados presentes na estrutura do GO e o segundo, aos processos de pirólise oxidativa do esqueleto carbônico do GO e decomposição térmica do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n à EuPO₄. O resíduo apresentado em 900 °C foi de 40,22%, sendo 40,03% referente ao resíduo do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e 0,19% do GO, o que equivale a uma amostra formada por 78,13% de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e 21,87% de GO. Correlacionando-se tais porcentagens com os teores [%C]^{EA} e [%H]^{EA} dos compostos PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e GO livres, tem-se que:

$$\begin{cases} [C^{(mol)}]_{GO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n} = \left[\frac{78,13}{100} * \frac{[%C]^{EA}}{12,011} \right]_{[Eu(dpp)_3]_n} + \left[\frac{21,87}{100} * \frac{[%C]^{EA}}{12,011} \right]_{GO} = 4,26 \\ [H^{(mol)}]_{GO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n} = \left[\frac{78,13}{100} * \frac{[%H]^{EA}}{1,008} \right]_{[Eu(dpp)_3]_n} + \left[\frac{21,87}{100} * \frac{[%H]^{EA}}{1,008} \right]_{GO} = 3,75 \end{cases}$$

implicando em um compósito GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n de composição C_{4,26}H_{3,75}O_{x+x"}P_yEu_z.

Para o rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 21(e)**), a tendência segue o mesmo comportamento apresentado pelos componentes individuais (i.e., rGO e PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n); como esperado, a perda de massa relacionada à remoção de grupos funcionais oxigenados (100-350 °C) é de apenas 1,85%, demonstrando que a redução *in situ* GO(GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n)→rGO(rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n) foi bem sucedida, apesar de parcial. O resíduo apresentado em 900 °C foi de 42,54%, sendo 41,55% referente ao resíduo do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e 0,99% do GO, o que equivale a uma amostra composta por 81,10% de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e 18,90% de rGO. Correlacionando-se tais porcentagens com os teores [%C]^{EA} e [%H]^{EA} dos compostos PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO livres, tem-se que:

$$\left\{ \begin{array}{l} [C^{(mol)}]_{rGO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n} = \left[\frac{81,10}{100} * \frac{[\%C]^{EA}}{12,011} \right]_{[Eu(dpp)_3]_n} + \left[\frac{18,90}{100} * \frac{[\%C]^{EA}}{12,011} \right]_{rGO} = 4,67 \\ [H^{(mol)}]_{rGO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n} = \left[\frac{81,10}{100} * \frac{[\%H]^{EA}}{1,008} \right]_{[Eu(dpp)_3]_n} + \left[\frac{18,90}{100} * \frac{[\%H]^{EA}}{1,008} \right]_{rGO} = 3,24 \end{array} \right.$$

implicando em um compósito $rGO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ de composição $C_{4,67}H_{3,24}O_{x+x''}PyEu_z$.

Uma tabela-síntese (**Tabela 2**) com a comparação entre as composições químicas dos compósitos $GO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ e $rGO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ calculadas puramente por EA com as provenientes da associação TGA/DSC+EA pode ser explorada logo abaixo; nota-se uma boa aproximação entre os resultados obtidos pelas diferentes metodologias, com variações elementares inferiores a 5%.

Tabela 2: Comparação entre as composições químicas obtidas via EA e TGA/DSC+EA para os compósitos $GO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ e $rGO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n$.

GO@PVU-[Eu(dpp) ₃] _n						
Elemento	AE		Composição	TGA/DSC		
	Teor(%)	Teor(mol)		Compósito		
C	53,77	4,48	C _{4,48} H _{3,85} O _{x+x"} P _y Eu _z	PVU-[Eu(dpp) ₃] _n	+ GO	= GO@PVU-[Eu(dpp) ₃] _n
				78,13 %	+21,87%	= 100%
H	3,88	3,85		Elemento	Teor(mol)	Composição
				C	3,57 + 0,68 = 4,26	C _{4,26} H _{3,75} O _{x+x"} P _y Eu _z
				H	2,94 + 0,81 = 3,75	
rGO@PVU-[Eu(dpp) ₃] _n						
Elemento	AE		Composição	TGA/DSC		
	Teor(%)	Teor(mol)		Compósito		
C	55,45	4,62	C _{4,62} H _{3,30} O _{x+x"} P _y Eu _z	PVU-[Eu(dpp) ₃] _n	+ rGO	= rGO@PVU-[Eu(dpp) ₃] _n
				81,10%	+18,90%	= 100%
H	3,33	3,30		Elemento	Teor(mol)	Composição
				C	3,71 + 0,96 = 4,67	C _{4,67} H _{3,24} O _{x+x"} P _y Eu _z
				H	3,05 + 0,19 = 3,24	

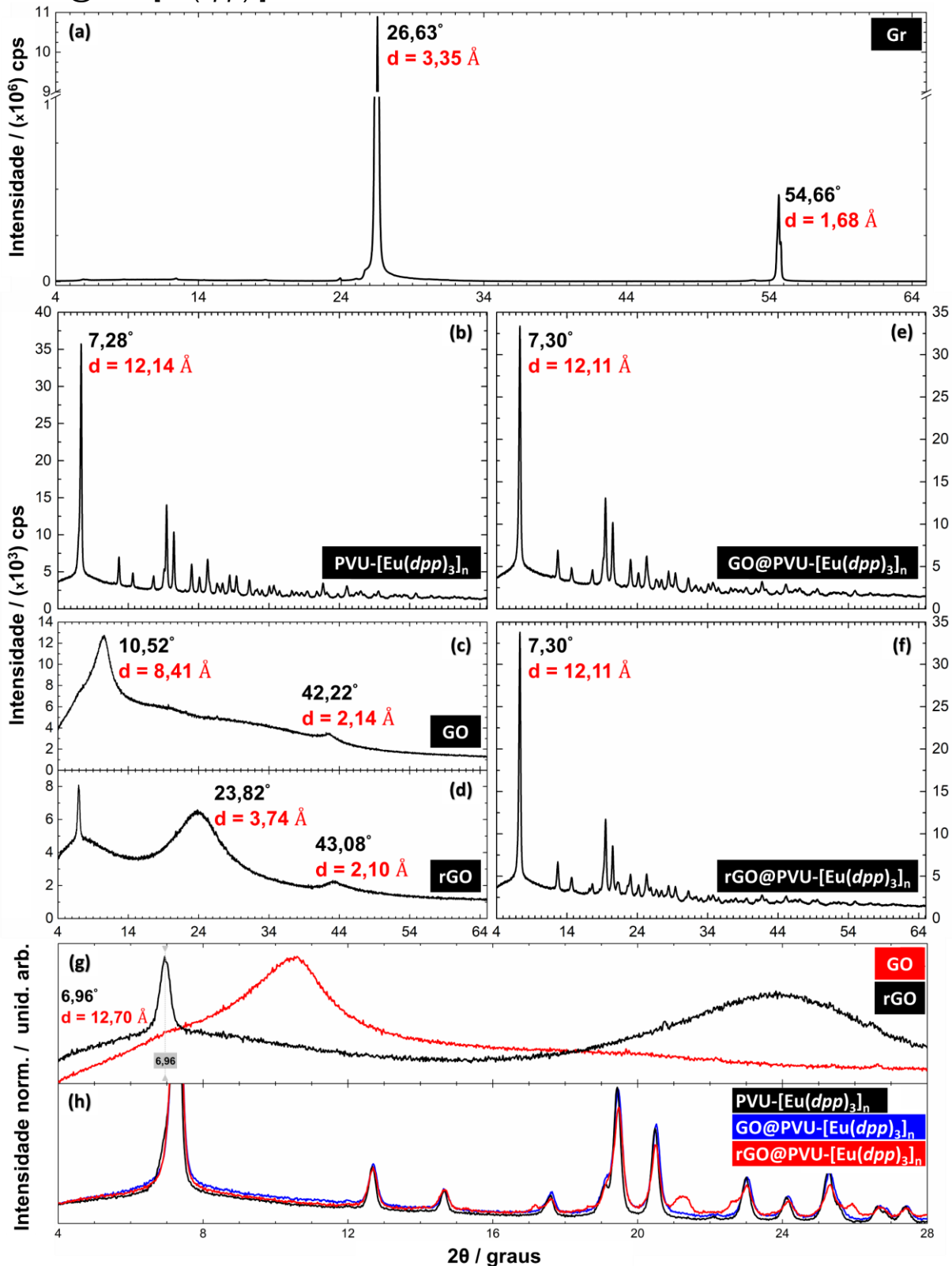
Nota: x+x'', contribuição GO+PVU-[Eu(dpp)₃]_n ou rGO+PVU-[Eu(dpp)₃]_n; H=1,008 u, C=12,011 u, O=15,999 u, P=30,974 u, Eu=151,96 u.

Fonte: obra do autor (2023).

4.3.3 Difração de raios X (XRD)

Os padrões de difração para os compostos Gr, PVU-[Eu(dpp)₃]_n, GO e rGO, e para os compósitos $GO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ e $rGO@PVU-[Eu(dpp)_3]_n$ estão apresentados na **Figura 22**.

Figura 22: Padrões de difração de raios X apresentados pelos compostos (a) Gr (*flakes*, comercial), (b) PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, (c) GO, (d) rGO, e pelos compósitos (e) GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e (f) rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, e destaque comparativo da região de $4 \leq 2\theta \leq 28$ para (g) GO e rGO, e (h) PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.



Fonte: obra do autor (2023).

As distâncias interplanares exibidas pelo PVU-[Eu(dpp)₃]_n (**Tabela 3(a)**) coincidem com os difenilfosfinatos preparados por Bim, Stucchi e Cebim (2018)⁵¹ (**Tabela 3(b)**), seguindo o mesmo padrão de difração que o exposto pela **Figura 22(a)**.

Tabela 3: Dados cristalográficos de algumas das principais difrações (intensidades relativas e distâncias interplanares) dos compostos **(a)** PVU-[Eu(dpp)₃]_n, **(b)** PVU-[Eu(dpp)₃]_n por Bim, Stucchi e Cebim (2018)⁵¹, **(c)** GO, **(d)** rGO, e dos compósitos **(e)** GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n e **(f)** rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n.

(a)				(b)				(c)				(d)				(e)				(f)			
	2θ	I/I ₀	d		2θ	I/I ₀	d		2θ	I/I ₀	d		2θ	I/I ₀	d		2θ	I/I ₀	d		2θ	I/I ₀	d
	graus	%	Å		graus	%	Å		graus	%	Å		graus	%	Å		graus	%	Å		graus	%	Å
PVU-[Eu(dpp) ₃] _n	7,28	100	12,14	PVU-[Eu(dpp) ₃] _n	7,28	100	12,14	GO	6,96	58	12,70	rGO	6,96	100	12,70	GO@PVU-[Eu(dpp) ₃] _n	7,30	100	12,11	rGO@PVU-[Eu(dpp) ₃] _n	7,30	100	12,11
	12,68	20	6,98		12,68	13	6,98		10,52	100	8,41		23,82	75	3,74		12,70	21	6,97		12,70	20	6,97
	14,68	13	6,03		14,64	7	6,05		42,22	27	2,14		43,08	29	2,10		14,66	14	6,04		14,78	12	5,99
	17,60	12	5,04		17,62	5	5,03										17,64	14	5,03		17,60	12	5,04
	19,44	39	4,57		19,44	29	4,57										19,46	39	4,56		19,48	35	4,56
	20,48	29	4,34		20,50	15	4,33										20,52	31	4,33		20,52	25	4,33
	23,00	17	3,87		22,98	9	3,87										23,02	17	3,86		23,02	15	3,86
	24,10	12	3,69		24,14	6	3,69										24,16	13	3,68		24,12	11	3,69
	25,26	19	3,53		25,26	10	3,53										25,34	19	3,51		25,32	16	3,52

Fonte: obra do autor (2023).

O Gr comercial (**Figura 22(a)**), empregado como precursor da síntese do GO, exibe uma difração característica em $2\theta = 26,63^\circ$ – correspondente ao plano cristalino [002] – com uma distância interplanar $d = 3,35 \text{ Å}$ ^{15,17,77}. Após o processo de esfoliação química oxidativa Gr→GO (**Figura 22(c)**), duas principais difrações são localizadas em $2\theta = 10,52^\circ$ [001] e $42,22^\circ$ [100], com distâncias interplanares $d = 8,41 \text{ Å}$ e $2,14 \text{ Å}$ (**Tabela 3(c)**), respectivamente; a difração em $2\theta = 26,63^\circ$ desaparece, levando ao aumento da distância interplanar que pode ser atribuído à intercalação com água e à presença de grupos oxigenados de natureza hidrofílica (e.g., hidroxilas, carbonilas, carboxilas e epóxidos), que passaram a povoar o plano basal e as bordas da folha de Gp-grafítico quando da oxidação.

Posterior a redução *in situ* GO→rGO via redução termicamente mediada sob atmosfera redutora de mistura verde, uma difração difusa torna-se dominante em $2\theta = 23,82^\circ$ ($d = 3,74 \text{ Å}$), podendo ser atribuída ao plano cristalino [002] (**Figura 22(d)**). A diminuição do espaçamento interplanar de $d = 8,41 \text{ Å}$ para $d = 3,74 \text{ Å}$ corrobora a hipótese da remoção de grupos funcionais oxigenados que povoavam o plano basal e as bordas da estrutura do GO, ocasionando no aumento das interações de van der Waal existentes entre as camadas empilhadas de rGO (**Tabela 3(d)**). No entanto, uma

difração aguda proveniente do precursor GO ainda pode ser observada em $2\theta = 6,96^\circ$ ($d = 12,70 \text{ \AA}$), denotando a incompletude da redução do GO e, conseqüentemente, a coexistência de rGO e GO na amostra (**Figura 22(g)**).

Para os compósitos – GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 22(e)**, **Tabela 3(e)**) e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 22(f)**, **Tabela 3(f)**) – há a prevalência do perfil de difração do polímero de coordenação PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n nominalmente puro (**Figura 22(b)**). Levando-se em conta que a intensidade das principais difrações do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n é maior que a dos próprios compostos GO e rGO, somado ao fato das amostras recobertas contarem com apenas 21,87% de GO e 18,90% de rGO, é coerente considerar que as difrações destes estejam abaixo do limite de detecção da técnica. Pode-se, no entanto, associar um discreto alargamento (**Figura 22(h)**) e atenuação das intensidades nas difrações dos compostos recobertos comparadas à do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n nominalmente puro a um efeito de diluição, no qual os nanofios passam a contribuir de maneira mais discreta para a difração de raios X dos compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n justamente devido a presença de GO e rGO, respectivamente.

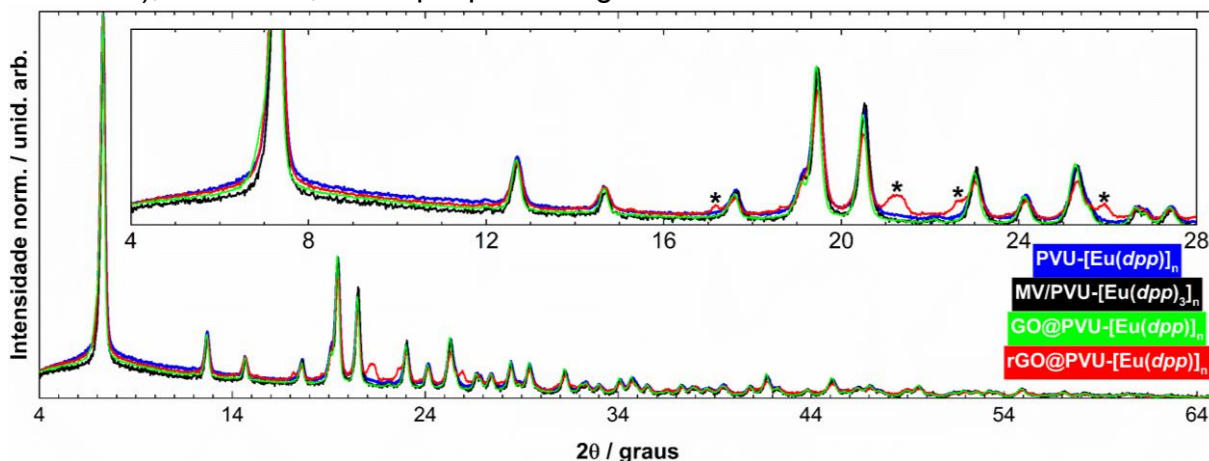
Ademais, 4 discretas difrações em $2\theta = 17,16^\circ$ ($d = 5,17 \text{ \AA}$), $21,24^\circ$ ($d = 4,18 \text{ \AA}$), $22,64^\circ$ ($d = 3,93 \text{ \AA}$), e $25,92^\circ$ ($d = 3,44 \text{ \AA}$), com intensidades relativas não superiores à 10% do apresentado pela maior difração no compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n estão assinalados por um asterisco (*) na **Figura 23**. Não há qualquer correlação com as difrações apresentadas, individualmente, pelo polímero de coordenação PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, ou pelo compósito precursor GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n; também não são encontradas nos difratogramas dos compostos GO (**Figura 22(a)**) e rGO (**Figura 22(d)**).

Investigou-se, então, se o processo de redução termicamente⁷⁵ mediada sob atmosfera redutora de mistura verde pelo qual procedeu-se a conversão *in situ* **GO**(GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n)→**rGO**(rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n) causou modificações estruturais no componente PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.

Para tal, uma amostra de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n nominalmente pura foi submetida ao mesmo tratamento que o compósito precursor GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (ver, subseção 3.2.6). Comparando-se os padrões de difração de raios X apresentados pelos compostos PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (*linha azul*) e MV/PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (*linha preta*) na **Figura 23**, o polímero de coordenação manteve-se química e termicamente estável

sob as condições redutoras, não sendo possível associar as supracitadas difrações a modificações estruturais advindas deste tratamento; foram, pois, consideradas espúrias.

Figura 23: Comparação entre os padrões de difração de raios X apresentados pelos compostos PVU-[Eu(dpp)₃]_n (linha azul), MV/PVU-[Eu(dpp)₃]_n (linha preta), e pelos compósitos GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n (linha verde) e rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n (linha vermelha); no interior, destaque para a região de $4 \leq 2\theta \leq 28$.



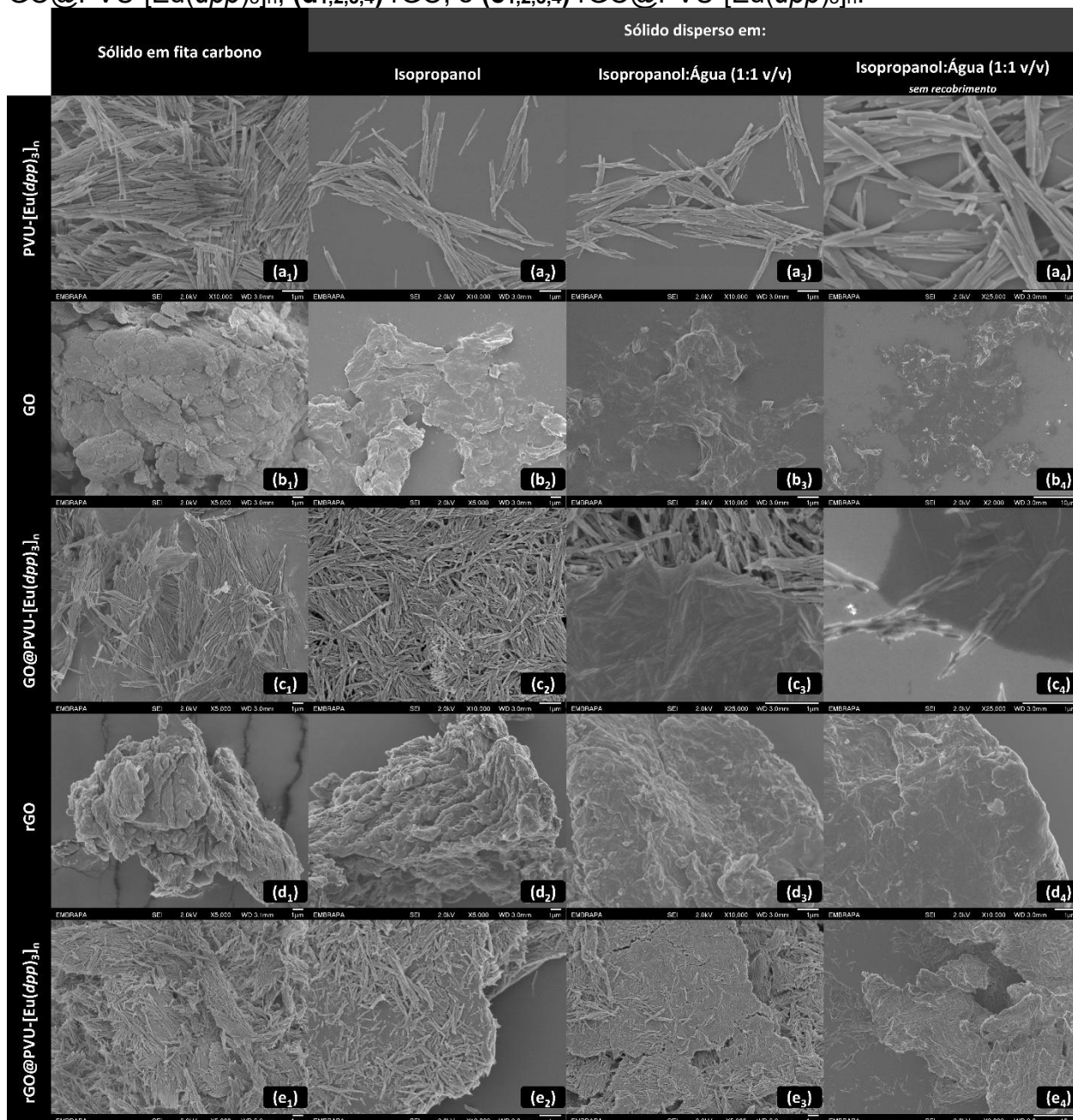
Legenda: *, fase espúria. **Fonte:** obra do autor (2023).

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG)

A análise morfológica dos compostos PVU-[Eu(dpp)₃]_n, GO, rGO, e dos compósitos GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n foi procedida via microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG), buscando-se confirmar o recobrimento das amostras de GO e rGO com o polímero de coordenação PVU-[Eu(dpp)₃]_n.

As imagens foram obtidas com amostras (i) sólidas diretamente fixadas em *stubs* utilizando fita carbono (**Figura 24(a₁, b₁, c₁, d₁, e₁)**), (ii) suspensas em isopropanol, depositadas em substrato de silício (**Figura 24(a₂, b₂, c₂, d₂, e₂)**), (iii) suspensas em uma mistura isopropanol:água (1:1 v/v), depositadas em substrato de silício (**Figura 24(a₃, b₃, c₃, d₃, e₃)**) – todas previamente recobertas com ouro pelo processo de deposição de íons metálicos (*sputtering*) através de metalizadora e (iv) suspensas em uma mistura isopropanol:água (1:1 v/v), depositadas em substrato de silício, sem prévio recobrimento (**Figura 24(a₄, b₄, c₄, d₄, e₄)**).

Figura 24: *Imagens SEM-FEG para (a_{1,2,3,4}) PVU-[Eu(dpp)₃]_n, (b_{1,2,3,4}) GO, (c_{1,2,3,4}) GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n, (d_{1,2,3,4}) rGO, e (e_{1,2,3,4}) rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n.*



Fonte: obra do autor (2023).

A análise morfológica das amostras sólidas diretamente fixadas em *stubs* utilizando fita carbono salientou o comportamento do *bulk*, sem a influência da redispersão das partículas em solvente. O composto (i) PVU-[Eu(dpp)₃]_n apresentou-se como nanofios unidimensionais com $R_{c/d} > 10$, condizentes com materiais nanoestruturados 1D1 (notação kD/mn para nanoestruturas)⁵⁴ como proposto por Bim, Stucchi e Cebim (2018)⁵¹ e Bim (2018)⁵² (**Figura 24(a₁)**), (ii) GO, como um agregado de folhas empilhadas (**Figura 24(b₁)**), (iii) rGO, também em camadas empilhadas que

interagem entre si pelo aumento das forças de van der Waal devido a remoção de grupos funcionais oxigenados da estrutura, que resulta na diminuição do espaçamento interplanar conforme apontado pela análise de difratometria de raios X; nota-se um aumento na rugosidade da estrutura, com possíveis poros aparentes⁷⁸ (**Figura 24(c₁)**), **(iv)** GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n conserva a morfologia do polímero de coordenação PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n que atua recobrindo o GO (**Figura 24(d₁)**); numa extrapolação, pode-se retratar o sistema como caroço(GO)@casca(PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n). Embora quase todo o caroço de GO esteja recoberto pela casca de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, é possível observar o crescimento dos nanofios sobre uma massa condizente com folhas empilhadas que se sobrepõem, em certas regiões da fotomicrografia, aos próprios nanofios. É válido ressaltar que mesmo onde os nanofios encontram-se sobrepostos, ainda sim é possível observá-los, indicativo de que poucas folhas estão empilhadas sobre eles, e **(v)** rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, da mesma forma que o seu precursor GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, observa-se um emaranhado de nanofios de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n que, muitas vezes, aparentam crescer sobre inúmeras placas dispersas no sólido (**Figura 24(e₁)**).

A fim de se confirmar a presença de GO ou rGO recobertos com o polímero de coordenação PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, buscou-se desestabilizar a estrutura caroço(GO/ rGO)@casca(PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n) para, assim, melhor expor as folhas que integram a estrutura dos compósitos GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, respectivamente. Para tal, foi utilizado o artifício da ressuspensão dos sólidos em isopropanol e em uma mistura isopropanol:água (1:1 v/v), seguida da homogeneização das amostras em agitador tipo vórtex e da sonicação em ultrassom de bancada por 15 min, como método de dispersão de amostras com tendência à aglomeração.

A interação do compósito GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n com o isopropanol não é capaz de, por si só, desordenar a estrutura caroço(GO)@casca(PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n) ao ponto de haver modificações substanciais na morfologia do compósito com a total separação dos nanofios das folhas de GO (**Figura 24(c₂)**). Esse é um indicativo de que a interação GO-polímero de coordenação é tal que, mesmo o PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n sendo muito bem ressuspenso em isopropanol, este continua aderido de forma a envolver as folhas de GO.

Quando se avalia o comportamento do rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, nota-se que o isopropanol foi capaz de remover parte dos nanofios que recobriam o conjunto de folhas de rGO, expondo sua superfície ainda com nanofios incrustados (**Figura**

24(e₂)). Apesar de não extensiva, a capacidade do isopropanol modificar a morfologia do compósito baseado em rGO sinaliza que a interação rGO-PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n passa a ser menos intensa que no seu precursor GO-PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.

Quando do emprego da mistura isopropanol:água (1:1 v/v), tem-se a melhor desestabilização da estrutura caroço(GO/rGO)@casca(PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n), permitindo que nanofios da casca de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n e folhas do caroço de GO/rGO se separem. Para o compósito GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 24(c₃)**), observa-se um conjunto de poucas folhas de GO repousando sobre os nanofios de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n que inicialmente as estavam recobrimo; o comportamento de véu quase-transparente, característico de amostras de GO quando do empilhamento de poucas folhas decoradas por grupos oxigenados, permite que sejam visualizados os nanofios por de trás delas. É plausível considerar que a água seja capaz de desestabilizar a estrutura caroço(GO)@casca(PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n), visto que interage com os grupos oxigenados que decoram os planos basais e bordas do GO^{79,80}, diferentemente do polímero de coordenação PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, altamente insolúvel em diferentes solventes de caráter polar ou apolar; assim, durante a ressuspensão do sólido, as folhas são desprendidas do caroço pela interação água-GO e, quando o solvente é evaporado, se assentam randomicamente na superfície, sobre os nanofios de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.

No caso do compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 24(e₃)**), por haver uma acentuada diminuição de grupos oxigenados na estrutura devido à redução *in situ* **GO**(GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n)→**rGO**(rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n) – confirmada anteriormente frente aos resultados de XRD e TGA/DSC – a interação água-rGO passa a ser menos intensa, uma vez que há o aumento da hidrofobicidade da estrutura. Mesmo assim, é possível notar a exposição de placas de rGO, ainda com nanofios incrustados em sua superfície. Pode-se considerar, portanto, que a interação PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n-isopropanol, no compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, seja responsável por desprender a casca de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n do caroço de rGO, permitindo que alguns nanofios se redisperssem, expondo camadas empilhadas constituídas por várias placas de rGO.

Buscando-se excluir a variável relacionada à espessura do recobrimento de ouro empregado para análise de SEM-FEG das amostras preparadas via ressuspensão em isopropanol:água (1:1 v/v), foram coletadas imagens das amostras sem prévia metalização. Se por um lado a qualidade da imagem diminui significativamente devido a menor interação do feixe eletrônico com as amostras, por

outro é possível avaliar as estruturas desde a superfície da placa de silício na qual a suspensão dos compósitos foi gotejada. Pela **Figura 24(c4)** é possível verificar um conjunto formado por um número reduzido de folhas de GO, que implica em maior rugosidade e transparência ao feixe; observa-se, claramente, nanofios de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n entrando e saindo por baixo das folhas rugosas de GO. Já para o compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 24(e4)**), observa-se grandes placas de rGO randomicamente empilhadas, recobertas com nanofios do polímero de coordenação PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, além de alguns nanofios livres da estrutura principal, condizentes com a ideia que a interação do PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n com o isopropanol do solvente empregado na ressuspensão seja responsável por redispersar parte dos nanofios de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n que compõem a camada de recobrimento do compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.

4.3.5 Avaliação da eficiência do processo de conversão *in situ* $\text{GO}(\text{GO}@\text{PVU}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n) \rightarrow \text{rGO}(\text{rGO}@\text{PVU}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n)$.

Com o intuito de confirmar se a conversão *in situ* $\text{GO}(\text{GO}@\text{PVU}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n) \rightarrow \text{rGO}(\text{rGO}@\text{PVU}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n)$ via redução termicamente mediada sob atmosfera redutora de mistura verde (*ver*, subseção 3.2.6) teve êxito na grafenização da estrutura final com a remoção de grupos funcionais oxigenados e restauração parcial da rede conjugada π , avaliou-se a capacidade do compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n na remoção de íons ouro de uma solução aquosa de $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ @ $5,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($\equiv 2,00 \text{ g L}^{-1}$).

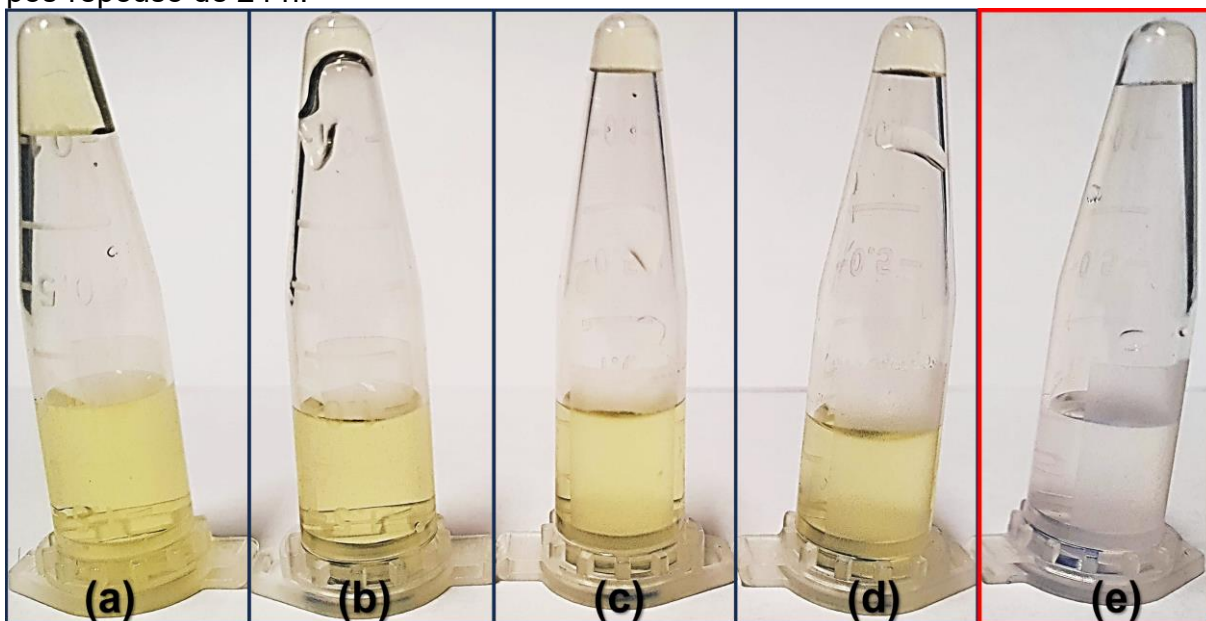
A abordagem foi fundamentada no estudo de Fei et al. (2022)⁸¹, pelo qual relataram a notável capacidade do rGO na extração seletiva de íons ouro de soluções com concentrações de ppm ($>1000 \text{ mg}$ de ouro por grama de rGO @ 1 ppm).

O excelente desempenho na extração de íons ouro é atribuído às áreas grafênicas e às regiões oxidadas da estrutura do rGO. As áreas grafênicas atuam reduzindo espontaneamente os íons ouro ($[\text{AuCl}_4]^-$, efetivamente Au^{3+}) para ouro metálico (Au^0), e as regiões oxidadas permitem uma boa dispersibilidade do rGO em solução, de modo que a adsorção eficiente e a redução dos íons de ouro nas áreas grafênicas possam ser realizadas.

Em uma análise qualitativa visual (**Figura 25**), nota-se que após o período de repouso de 24 h (*ver*, subseção 3.3.11), apenas o sobrenadante do frasco que

continha o compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 25(e)**) perdeu a coloração amarelada característica da solução de íons de ouro (**Figura 25(a)**), um forte indicativo para a redução $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$. Os sobrenadantes dos frascos de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 25(b)**), GO (**Figura 25(c)**) e GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n (**Figura 25(d)**) mantiveram a mesma tonalidade inicial, similar a da solução branco (**Figura 25(a)**).

Figura 25: Comparação visual entre a coloração (a) da solução de ácido tetracloroáurico(III) (*solução branco*), com a dos sobrenadantes dos frascos de (b) PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, (c) GO, (d) GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, e (e) rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n pós-reposo de 24 h.



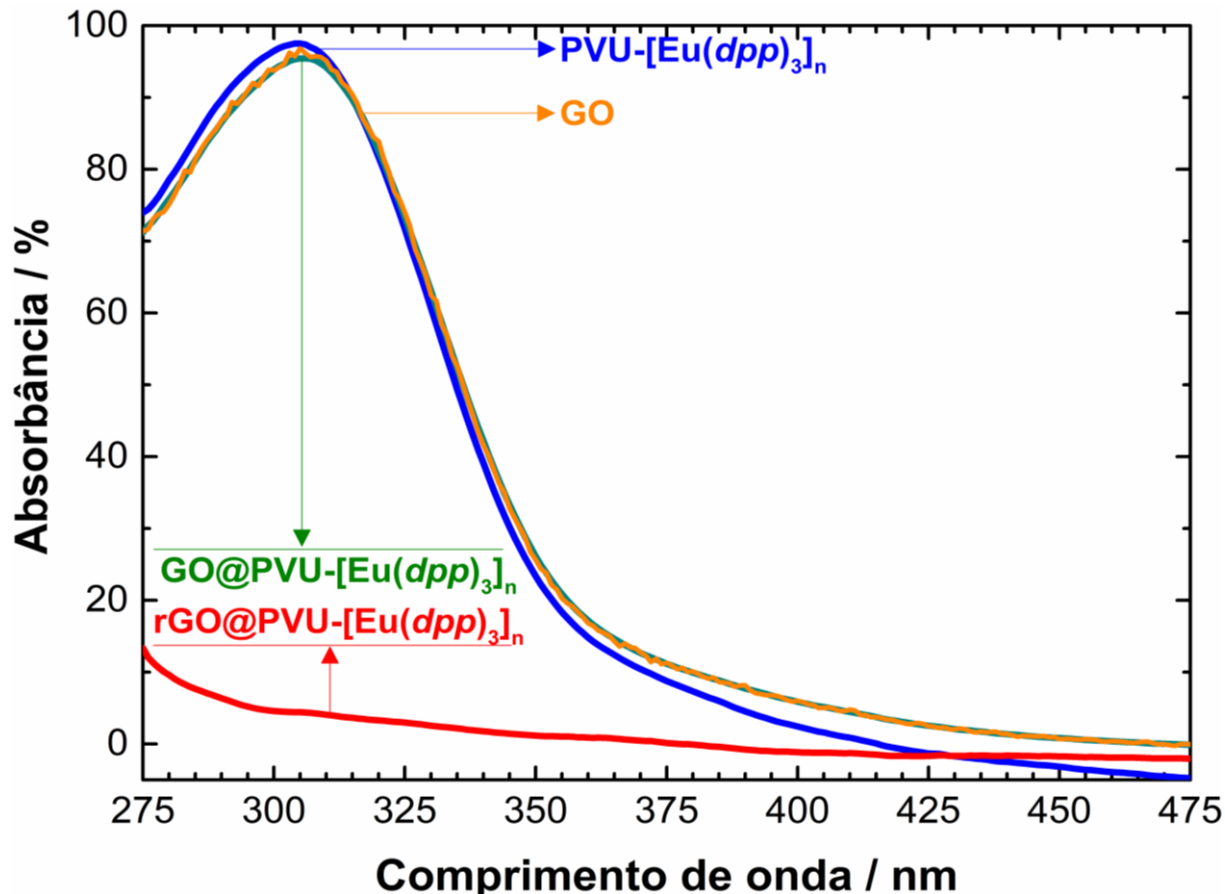
Fonte: obra do autor (2023).

Na verdade, em soluções aquosas do ácido tetracloroáurico(III) ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$, mais precisamente denominado por tetracloridoaurato(III) de hidrogênio), os ligantes cloreto (Cl^-) doam elétrons para os orbitais vazios do íon aurato(III) (Au^{3+}), implicando em transições eletrônicas que envolvem a transferência de carga dos ligantes para o metal (*ligand-to-metal charge transfer*, LMCT). Essa LMCT, que é caracterizada por uma larga banda de absorção na região violeta-azul do espectro eletromagnético e tipicamente centrada em torno de 300 nm, resulta numa solução de coloração amarelada, cor complementar daquela que foi absorvida.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis (**Figura 26**) embasam a proposição de redução, uma vez que a banda larga centrada em 305 nm, atribuída à LMCT clorido $\rightarrow$ aurato(III), presente nos espectros dos sobrenadantes dos frascos de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, GO e GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, é praticamente extinta no caso do

compósito $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$. Sugere-se, portanto, a desestabilização do íon complexo $[\text{AuCl}_4]^-$, condizente com a redução $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$.

Figura 26: Espectros UV-Vis dos sobrenadantes dos frascos de $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$, GO, $\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$, e $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ pós-reposu de 24 h.



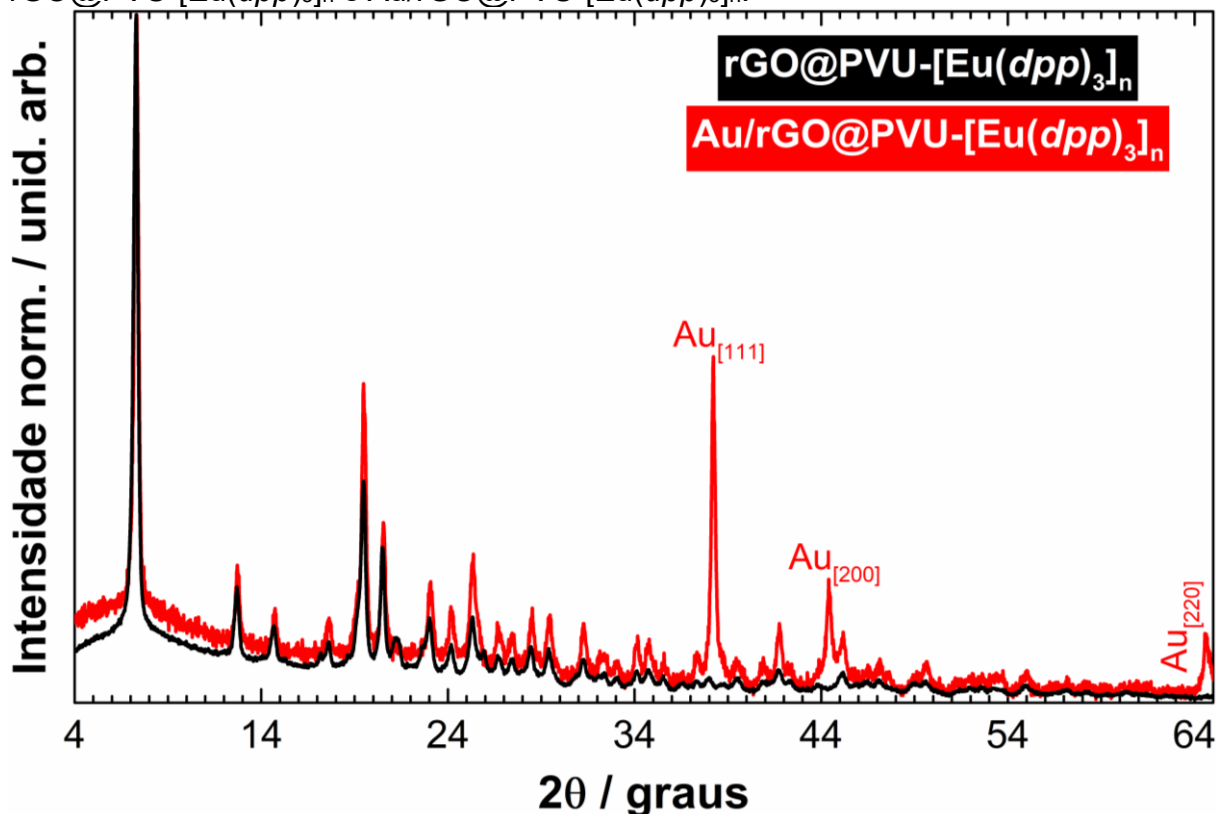
Fonte: obra do autor (2023).

A presença de difrações características do ouro metálico – [111], [200], [220], JCPDS 4-784 – na difração de raios X da fase sólida recolhida pós-reposu de 24 h do compósito $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ em contato com a solução de ácido tetracloroáurico(III) (**Figura 27**), confirmou a suspeita inicial da capacidade do compósito baseado em rGO em reduzir íons de ouro à ouro metálico.

Dessa forma, é possível inferir que a conversão *in situ* $\text{GO}(\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n) \rightarrow \text{rGO}(\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n)$ via redução termicamente mediada sob atmosfera redutora de mistura verde propiciou a restauração – mesmo que parcial – dos domínios gráfiticos compostos por átomos de carbono em hibridização C_{sp^2} , ou seja, a conversão teve êxito na grafenização da estrutura final

com a remoção de grupos funcionais oxigenados das suas bordas e plano basal, e restauração da rede conjugada π .

Figura 27: Padrões de difração de raios X apresentados pelos compósitos rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n e Au/rGO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n.



Fonte: obra do autor (2023).

4.3.6 Voltametria cíclica (CV)

O comportamento eletroquímico geral do polímero de coordenação PVU-[Eu(dpp)₃]_n, do GO, e do compósito GO@PVU-[Eu(dpp)₃]_n foi avaliado por voltametria cíclica (*cyclic voltammetry*, CV) empregando-se uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos – de referência, auxiliar e de trabalho – conectados a um bipotenciostato (ver, subseção 3.3.9).

As medidas foram procedidas em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) e/ou básico (KOH 0,1 mol L⁻¹) e registradas a 50 mV s⁻¹ (velocidade de varredura) numa janela de potencial de 50 a 1400 mV vs. RHE.

Tal janela define a região de estabilidade da molécula de água, a qual se estende desde o valor que antecede imediatamente o desprendimento de hidrogênio molecular (H_{2(g)}) por redução dos prótons (íons H⁺) em solução (~50 mV vs. RHE), até

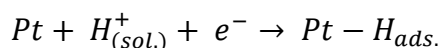
valores de potenciais que precedem a formação de oxigênio molecular ($O_{2(g)}$) por meio da oxidação da água (~ 1450 mV vs. RHE).

Antes de cada medida em meio ácido, o potencial do eletrodo de referência – eletrodo reversível de hidrogênio (*reversible hydrogen electrode*, RHE) – foi verificado via CV de um fio de platina policristalina (eletrodo inerte) em solução eletrolítica de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ purgada continuamente com gás inerte (e.g., argônio) isento de oxigênio.

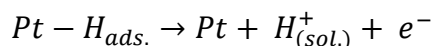
A purga com argônio gasoso objetiva a desoxigenação da solução eletrolítica, i.e., remoção do oxigênio atmosférico dissolvido, uma vez que por ser uma espécie eletroativa, implicará em elevada corrente de fundo capaz de mascarar a corrente produzida pela espécie alvo.

O voltamograma cíclico típico da Pt policristalina em meio ácido (**Figura 28(a)**) pode ser subdividido em 3 regiões distintas, além de seus extremos anódico e catódico⁸²:

- (i) **[REGIÃO 1] 50-400 mV vs. RHE**: se procedem processos reversíveis de adsorção de hidrogênio atômico formado pela redução de prótons (íons H^+) presentes na solução eletrolítica de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ quando da varredura catódica:



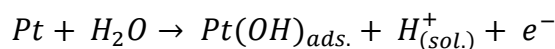
e pela oxidação do hidrogênio adsorvido quando da varredura anódica:



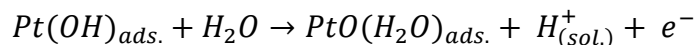
Os picos reversíveis nesta região correspondem à adsorção-dessorção de hidrogênio atômico sobre a primeira monocamada de átomos de platina em proporção atômica 1:1 H:Pt.

- (ii) **[REGIÃO 2] 400-800 mV vs. RHE**: em varredura anódica, o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável, apresentado correntes capacitivas associadas à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica formada na interface eletrodo-meio eletrolítico. Não há, portanto, transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, resultando em uma resposta voltamétrica de corrente constante em função do potencial aplicado.
- (iii) **[REGIÃO 3] 800-1450 mV vs. RHE**: no sentido anódico, se procedem processos de oxidação da platina seguido da dissociação da água e

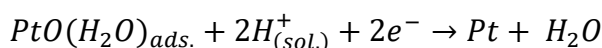
adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Inicia-se com a oxidação da platina e a adsorção da espécie Pt(OH):



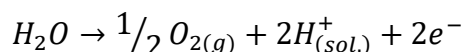
seguido da formação da espécie PtO(H₂O) na superfície do eletrodo através da perda de mais um elétron pela platina:



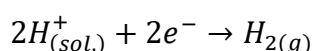
Trata-se de processos com considerável irreversibilidade eletroquímica, pois são verificados, com o aumento da velocidade de varredura, deslocamentos nos picos de máximo tanto da corrente anódica quanto da catódica, mantendo-se idênticas as cargas de oxidação e redução da platina. Por fim, no sentido catódico, ao final do acentuado pico em torno de 750 mV vs RHE, a espécie de Pt²⁺ é reduzida à Pt⁰:



- (iv) **[EXTREMO ANÓDICO]:** >1450 mV vs. RHE: há a formação de oxigênio molecular na superfície do eletrodo por meio da oxidação da água, resultado em um brusco aumento na corrente anódica:



- (v) **[EXTREMO CATÓDICO]:** ≤50 mV vs. RHE: há o desprendimento de hidrogênio molecular por redução dos prótons (íons H⁺) em solução, resultado em um brusco aumento na corrente catódica:

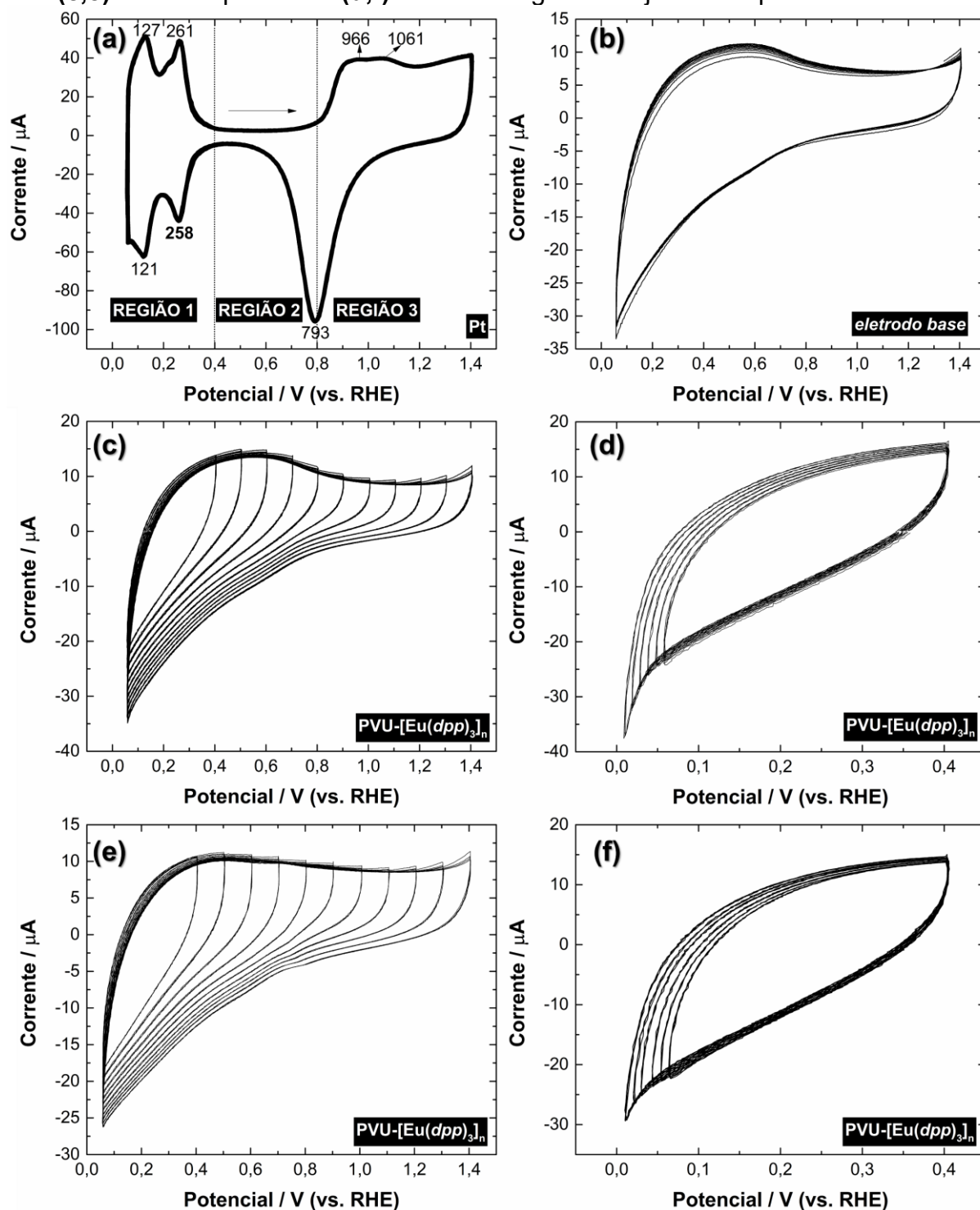


Inicialmente foram coletadas CV em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para o eletrodo base de carbono vítreo, sob o qual as camadas dos compostos GO e PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, e o compósito GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n serão depositadas, a fim de se caracterizar o perfil eletroquímico deste eletrodo de trabalho (**Figura 28(b)**). Verifica-se, como esperado, a total ausência de processos faradáicos na janela de potencial em análise, enquanto se observa o carregamento da dupla camada elétrica, pelo qual o eletrodo adota comportamento de elemento de capacitância.

Da mesma forma, independentemente da espessura da camada ultrafina de PVU-[(Eu(*dpp*)₃]_n – 1 μL (**Figura 28(c,d)**) ou 6 μL (**Figura 28(e,f)**) da mistura composto/isopropanol/Náfion® (ver, subseção 3.2.7) – depositada na superfície do eletrodo, o comportamento manteve-se inalterado (i.e., forma e simetria da curva), inclusive em termos da corrente resultante. A ausência de processos faradáicos

contribui para a estabilidade a longo prazo do eletrodo, refletindo na capacidade da realização de ciclos repetitivos de carga e descarga sem degradação significativa.

Figura 28: CV em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) coletadas @ 50 mV s^{-1} vs. RHE para (a) platina policristalina, (b) eletrodo base de carbono vítreo, e para o composto PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em camada de $1 \mu\text{L}$ e $6 \mu\text{L}$ sobre o eletrodo base, respectivamente, sob (c,e) abertura positiva e (d,f) abertura negativa da janela de potencial.



Fonte: obra do autor (2023).

O comportamento eletroquímico do polímero de coordenação também foi avaliado em meio básico ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) numa janela de potencial de -875 a 475 mV vs. Hg/HgO, que para facilidade de comparação, pôde ser deslocada à faixa do RHE (i.e., 50 a 1400 mV) ao se ajustar as curvas em +925 mV. Para dirimir qualquer imprecisão, as curvas CV serão apresentadas tanto na respectiva janela Hg/HgO, quanto na pseudo-RHE (i.e., ajustadas em +925 mV).

O valor do ajuste foi determinado via CV em meio básico ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pela comparação entre medidas coletadas @ 50 mV s^{-1} para a platina policristalina vs. RHE (**Figura 29(a)**), e vs. Hg/HgO (**Figura 29(a)**). Tomou-se como base o pico de adsorção de hidrogênio em 259 mV vs. RHE; para que o mesmo pico na curva vs. Hg/HgO (-666 mV) se encontre em 259 mV (i.e., ajustado à janela do RHE), seus potenciais foram transladados em $[(+259 \text{ [mV]}) - (-666 \text{ [mV]})] = +925 \text{ mV}$ (**Figura 29(b')**). Todas as curvas ajustadas estão indicadas por vs. *pseudo-RHE*, *RHE*⁺.

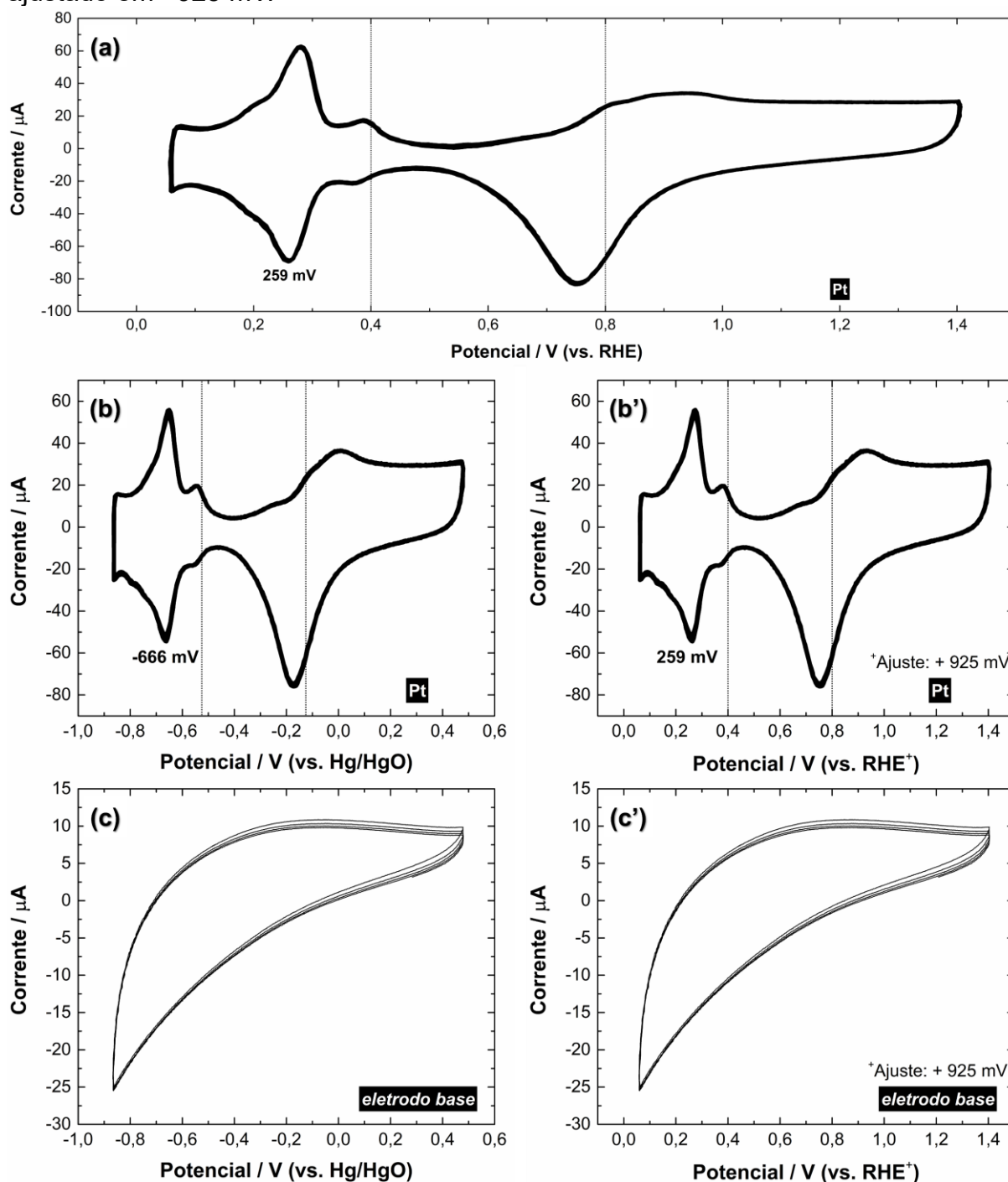
Assim como procedido em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, avaliou-se o comportamento do eletrodo base de carbono vítreo em meio básico. Novamente, apenas nota-se o carregamento da dupla camada elétrica, com ausência de processos faradáicos na janela de potencial avaliada (**Figura 29(c,c')**). O mesmo observa-se para o composto $\text{PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, tanto nas coletas sob abertura gradativa da janela de potencial (abertura positiva (**Figura 30**) vs. **(a)** Hg/Hgo, e **(a')** pseudo-RHE, e abertura negativa (**Figura 30**) vs. **(b)** Hg/Hgo, e **(b')** pseudo-RHE), quanto em visão de janela ampla ((**Figura 30**) vs. **(c)** Hg/HgO, e **(c')** pseudo-RHE).

O comportamento eletroquímico geral do GO e do compósito $\text{GO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ foi avaliado em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Posterior a verificação inicial do eletrodo de referência (RHE) (**Figura 31(a)**, **Figura 32(a)**), pôde-se observar que as curvas CV do GO (**Figura 31(b-d)**) e do $\text{GO@PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ (**Figura 32(b-d)**) exibem um perfil similar a apresentada pelo eletrodo base de carbono vítreo em meio ácido, na mesma janela de potencial (**Figura 28(b)**). Mais uma vez, não se verificam quaisquer processos faradáicos se procedendo na janela de potencial em análise; o comportamento do eletrodo assemelha-se ao de um componente puramente capacitivo, permitindo o armazenamento de carga na dupla camada elétrica.

Portanto, é plausível considerar que o acoplamento material grafênico(GO)-componente($\text{PVU-}[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$) não modificou o comportamento eletroquímico refratário exibido pelos seus constituintes individuais, GO e

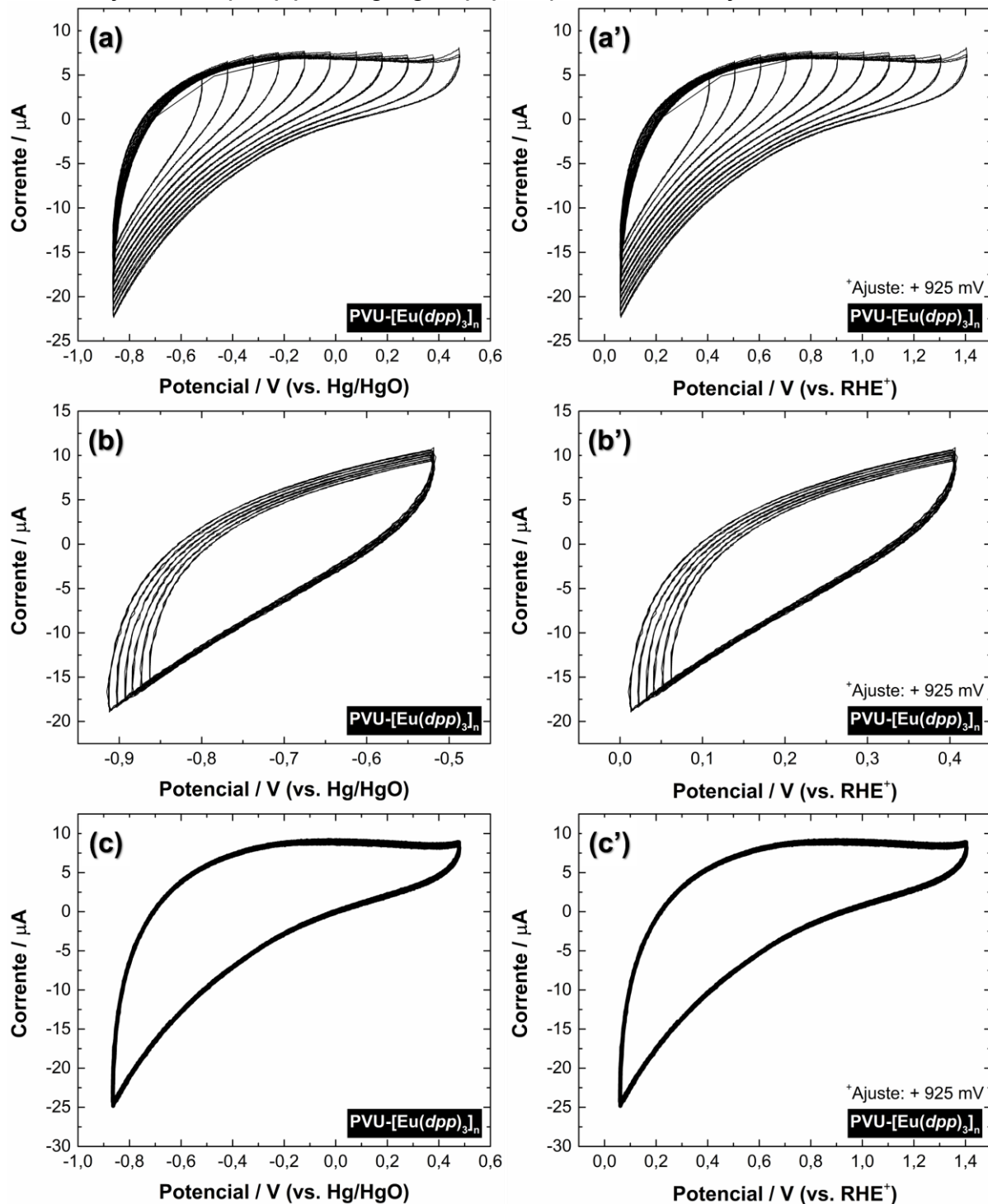
PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n. A ausência de processos faradáicos sugere que não ocorreram reações redox significativas nas janelas de potencial avaliadas, indicando que os materiais permaneceram quimicamente estáveis nas condições experimentais exploradas.

Figura 29: CV em meio básico (KOH 0,1 mol L⁻¹) coletadas @ 50 mV s⁻¹ para a platina policristalina (a) vs. RHE, (b) vs. Hg/HgO, (b') vs. pseudo-RHE, ajustado em +925 mV, e para o eletrodo base de carbono vítreo (c) vs. Hg/HgO, e (c') vs. pseudo-RHE, ajustado em +925 mV.



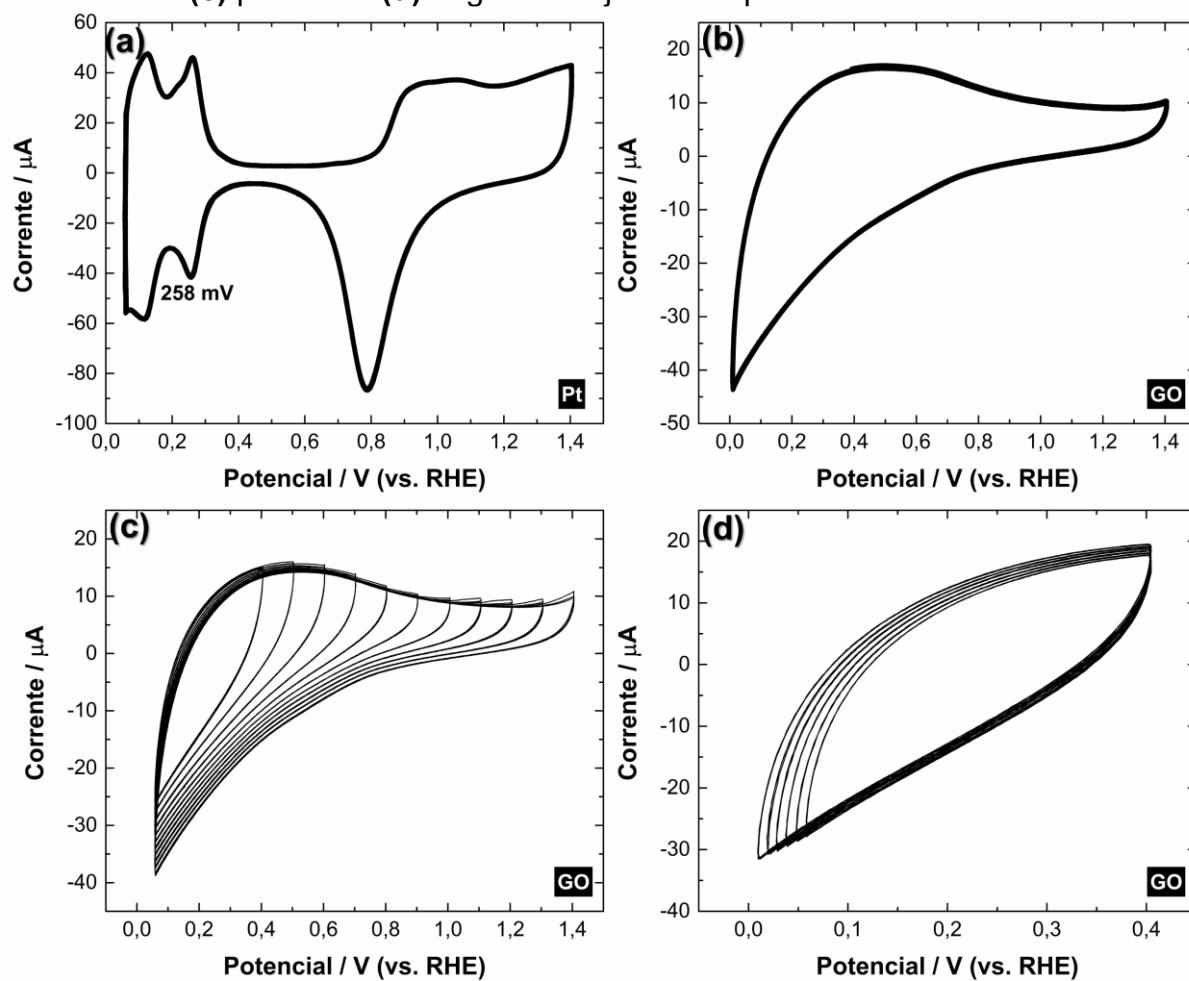
Fonte: obra do autor (2023).

Figura 30: CV em meio básico (KOH 0,1 mol L⁻¹) coletadas @ 50 mV s⁻¹ para o composto PVU-[Eu(dpp)₃]_n sob abertura positiva da janela de potencial (a) vs. Hg/HgO, (a') vs. pseudo-RHE, ajustado em +925 mV, e sob abertura negativa da janela de potencial (b) vs. Hg/HgO, (b') vs. pseudo-RHE, ajustado em +925 mV, e em visão de janela ampla (c) vs. Hg/HgO, (c') vs. pseudo-RHE, ajustado em +925 mV.



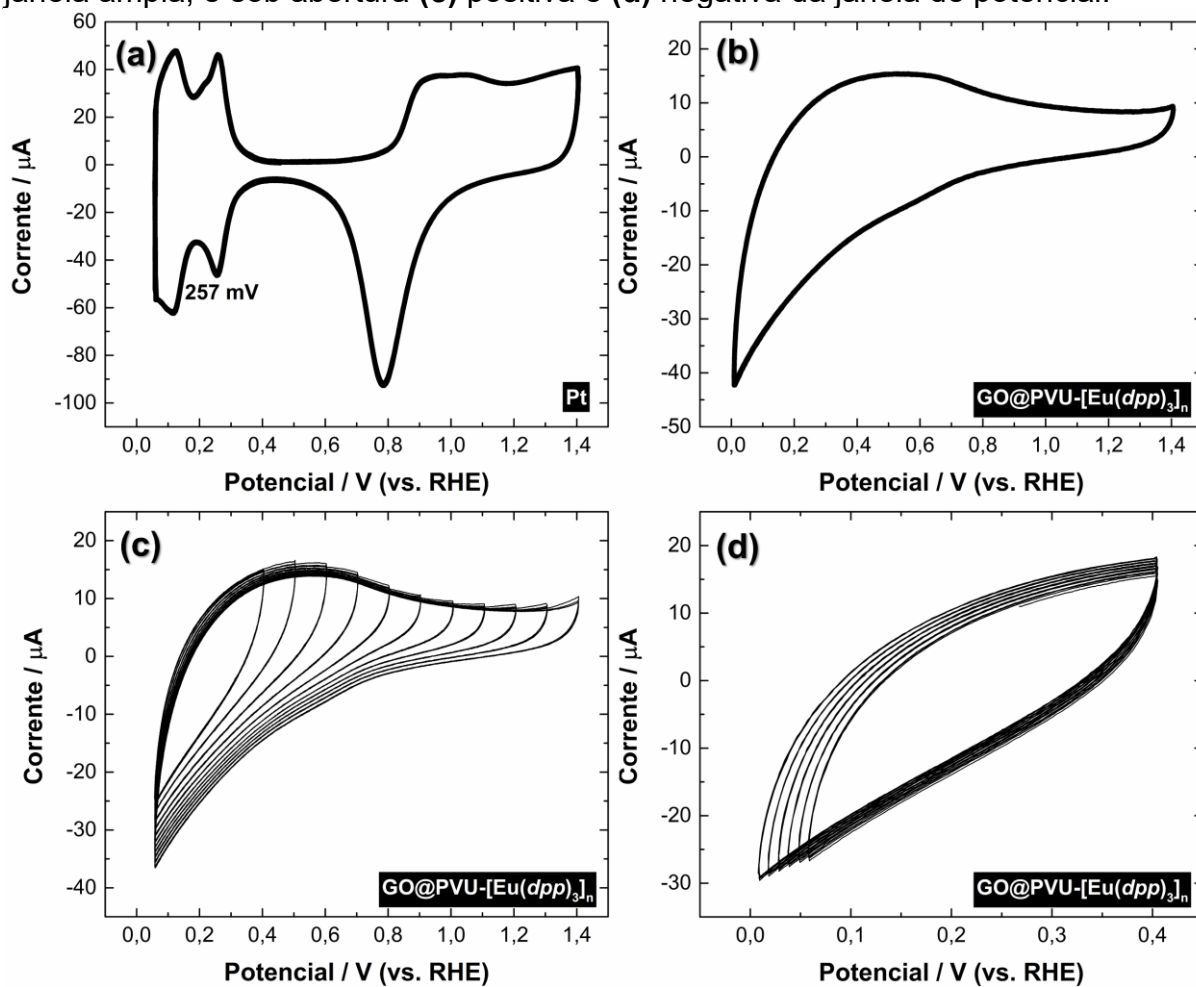
Fonte: obra do autor (2023).

Figura 31: CV em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) coletadas @ 50 mV s^{-1} vs. RHE para (a) platina policristalina, e para o composto GO (b) em visão de janela ampla, e sob abertura (c) positiva e (d) negativa da janela de potencial.



Fonte: obra do autor (2023).

Figura 32: CV em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) coletadas @ 50 mV s^{-1} vs. RHE para (a) platina policristalina, e para o composto $\text{GO}@\text{[Eu(dpp)}_3\text{]}_n$ (b) em visão de janela ampla, e sob abertura (c) positiva e (d) negativa da janela de potencial.



Fonte: obra do autor (2023).

5 CONCLUSÃO

Caracterizações iniciais do polímero de coordenação $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido por metodologias de precipitação por via úmida descritas neste trabalho (i.e., PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU) revelaram que (i) as amostras apresentam emissão intensa sob excitação por raios X, com considerável estabilidade verificada contra a exposição prolongada à radiação ionizante. Após 720 min de exposição contínua ao feixe de raios X, não houve mudança apreciável no ambiente químico (simetria local) em que o íon Eu^{3+} está inserido, verificado pela conservação do perfil de emissão espectral XEOL. De fato, o perfil espectral e a intensidade de emissão permaneceram conservados ao longo do tempo de exposição, sugerindo que a série isoestrutural dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ seja arquitetada por nanomateriais resistentes aos danos causados pela radiação. A autoestruturação dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ em uma matriz polimérica de alta estabilidade térmica, formada por nanoestruturas de nanobastões e/ou nanofios unidimensionais, permitiu que esses polímeros de coordenação luminescentes nanoestruturados de baixa dimensionalidade apresentassem estabilidade estrutural e eletrônica contra exposição contínua e prolongada aos raios X, e (ii) o comportamento policristalino, comumente relatado na literatura, para os $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ é, na verdade, uma resposta do *bulk*. Com efeito, a concepção desses fosfinatos associados a uma estrutura organizada formada por nanofibras monocristalinas não-porosas foi pela primeira vez evidenciada através de *imagens HRTEM* e pela coleta inédita do padrão de difração de elétrons de um nanofio isolado do PVU- $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ *bulk*.

A formação do GO pela esfoliação química oxidativa do Gr foi evidenciada pela presença de vibrações características no espectro de FT-IR, sendo **[REGIÃO 1]** 3600-2400 cm^{-1} , com $\nu(\text{OH})$ de moléculas de água incorporadas na estrutura do GO, e de álcoois terciários, **[REGIÃO 2]** 2400-1500 cm^{-1} , com um típico par bandas (i.e., assinatura espectral) atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ dos grupos carbonila e carboxila (1720 cm^{-1}) e ao dobramento $\delta(\text{HOH})$ de moléculas de água (1615 cm^{-1}), e **[REGIÃO 3]** 1500-400 cm^{-1} , com um conjunto de absorções sobrepostas na região de impressão digital (*fingerprint*) referentes à diferentes modos vibracionais dos grupos funcionais oxigenados.

Corroborando tal inferência, a ausência da difração gráfica em $2\theta = 26,63^\circ$ [002], juntamente com o surgimento da notável difração localizada em $2\theta = 10,52^\circ$ [001], aponta para um aumento da distância interplanar de $d = 3,35 \text{ \AA}$ para $d = 8,41 \text{ \AA}$

atribuído à intercalação com água e à presença de grupos oxigenados de natureza hidrofílica (e.g., hidroxilas, carbonilas, carboxilas e epóxidos), que passaram a povoar o plano basal e as bordas da folha de Gp-grafítico quando da oxidação.

Além disso, durante o processo de esfoliação química oxidativa $\text{Gr} \rightarrow \text{GO}$, houve uma redução significativa na quantidade de carbono ($[\%C]=37,61$) e um aumento acentuado no teor de hidrogênio ($[\%H]=3,74$) no GO em comparação com o seu precursor. A razão $R_{C/O}^{Gr}=275,67 \rightarrow R_{C/O}^{GO}=0,85$ – obtida por inferência – é condizente com a quebra da rede conjugada π e introdução de grupos funcionais oxigenados no plano basal e bordas da estrutura durante o processo oxidativo do Gr.

A conversão $\text{GO} \rightarrow \text{rGO}$ via redução termicamente mediada sob atmosfera redutora de mistura verde acarretou a diminuição significativa dos estiramentos $\nu(\text{OH})$, indicando a remoção de moléculas de água e de outras funções contendo grupos hidroxila da estrutura do rGO. Também é notável que as bandas relativas aos $\nu(\text{C}=\text{O}) \rightarrow 1715 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{C}-\text{O}) \rightarrow 1040 \text{ cm}^{-1}$ tornaram-se menos intensas se comparadas com as centradas nas mesmas posições no GO. Ademais, a banda $\delta(\text{HOH}) \rightarrow 1615 \text{ cm}^{-1}$ deixou de ser observada, enquanto se verificou uma forte absorção em 1570 cm^{-1} , característica de vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ relacionadas a domínios grafíticos não oxidados do esqueleto carbônico.

A diminuição da distância interplanar de $d = 8,41 \text{ \AA}$ para $d = 3,74 \text{ \AA}$ corrobora a hipótese da remoção de grupos funcionais oxigenados que povoavam o plano basal e as bordas da estrutura do GO, ocasionando no aumento das interações de van der Waal existentes entre as camadas empilhadas de rGO.

O processo de redução $\text{GO} \rightarrow \text{rGO}$ implicou em um aumento notável no teor de carbono ($[\%C]=61,02\%$) e uma queda substancial no de hidrogênio ($[\%H]=1,03\%$) do rGO em comparação ao GO. Em uma análise comparativa, $R_{C/O}^{Gr}=275,67 \rightarrow R_{C/O}^{GO}=0,85 \rightarrow R_{C/O}^{rGO}=2,14$, tendência condizente com a remoção de moléculas de água e a redução dos grupos funcionais oxigenados incorporados durante o processo prévio de esfoliação química oxidativa do Gr.

Ratificando, a redução de grupos oxigenados na estrutura do rGO pós-tratamento térmico sob atmosfera dinâmica de $\text{H}_2(3\%)/\text{N}_2$ fica evidenciada pela curva TGA, uma vez que o evento relacionado à degradação de tais grupos presentes na sua estrutura é três vezes menor que o apresentado pelo GO na mesma faixa de temperatura.

À luz de tais observações, pode-se, portanto, inferir a recuperação da rede conjugada da estrutura grafitica, apontando para o sucesso do processo grafenização do GO.

Para os compósitos $\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ e $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$, os espectros FT-IR apontaram para a total predominância de modos vibracionais característicos do polímero de coordenação $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$, apesar de sugerirem a existência de entidades absorvedoras que diminuem a transparência das amostras à radiação, condizentes com a presença de GO e rGO nas amostras recobertas com $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$.

A presença de tais entidades foi confirmada pelos espectros Raman, ao se verificar bandas largas centradas em 1346 e 1350 cm^{-1} , e em 1593 e 1596 cm^{-1} são condizentes, respectivamente, com as típicas bandas D ($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), comumente relatadas na literatura para os compostos GO e rGO.

A curva TGA para o compósito $\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ apresentou perdas de massa atribuídas à decomposição térmica do GO e do polímero de coordenação de recobrimento. Dois principais eventos térmicos são registrados, associados à degradação dos grupos oxigenados presentes na estrutura do GO, e aos processos de pirólise oxidativa do esqueleto carbônico do GO e decomposição térmica do $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ à EuPO_4 .

Tratando-se do $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$, a tendência segue o mesmo comportamento apresentado pelos componentes individuais (i.e., rGO e $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$); como esperado, a perda de massa relacionada à remoção de grupos funcionais oxigenados é de apenas 1,85%, demonstrando que a redução *in situ* $\text{GO(GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n \rightarrow \text{rGO(rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n)$ foi bem sucedida, apesar de parcial.

Ademais, foi possível determinar que o compósito $\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ é constituído por 78,13% de $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ e 21,87% de GO; correlacionando-se tais porcentagens com os teores $[\%C]^{EA}$ e $[\%H]^{EA}$ dos compostos $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ e GO livres, encontra-se a composição $\text{C}_{4,26}\text{H}_{3,75}\text{O}_{x+x''}\text{P}_y\text{Eu}_z$, condizente com a obtida por EA direta, $\text{C}_{4,48}\text{H}_{3,85}\text{O}_{x+x''}\text{P}_y\text{Eu}_z$.

No caso do compósito $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$, 81,10% equivale ao $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ e 18,90% ao rGO; pela correlação, tem-se a composição $\text{C}_{4,67}\text{H}_{3,24}\text{O}_{x+x''}\text{P}_y\text{Eu}_z$, também condizente com a verificada via EA direta, $\text{C}_{4,62}\text{H}_{3,30}\text{O}_{x+x''}\text{P}_y\text{Eu}_z$.

Nota-se, portanto, uma considerável aproximação entre os resultados obtidos puramente por EA com os provenientes da associação TGA/DSC+EA, implicando variações elementares inferiores a 5%.

As *imagens SEM-FEG* apontaram para uma boa interação material grafênico(GO/rGO)-componente(PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n). Quando se avalia o comportamento do GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, é plausível considerar que a água seja capaz de desestabilizar a estrutura caroço(GO)@casca(PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n), visto que interage com os grupos oxigenados que decoram os planos basais e bordas do GO; durante a ressuspensão do sólido, as folhas são desprendidas do caroço pela interação água-GO e, quando o solvente é evaporado, se assentam randomicamente na superfície, sobre os nanofios de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n.

Já em relação ao compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n, por haver uma acentuada diminuição de grupos oxigenados na estrutura devido à redução *in situ* **GO**(GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n)→**rGO**(rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n) via redução termicamente mediada sob atmosfera redutora de mistura verde, considera-se que a interação PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n-isopropanol seja responsável por desprender a casca de PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n do caroço de rGO, permitindo que alguns nanofios se redispersem, expondo camadas empilhadas constituídas por várias placas de rGO.

A extinção da banda LMCT clorido→aurato(III) no espectro UV-Vis do sobrenadante, somado a presença de difrações características do ouro metálico na fase sólida, ambos recolhidos pós-reposo de 24 h do compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n em contato com a solução aquosa de ácido tetracloroáurico(III), confirmou a hipótese inicial da capacidade do compósito baseado em rGO em reduzir íons de ouro à ouro metálico. Por conseguinte, essa capacidade do compósito rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n na extração de íons de ouro da solução de H[AuCl₄] via redução à ouro metálico indicou que a conversão *in situ* **GO**(GO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n)→**rGO**(rGO@PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n) logrou êxito na grafenização da estrutura final.

Por fim, o acoplamento material grafênico(GO)-componente(PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n) não modificou o comportamento eletroquímico refratário exibido pelos seus constituintes individuais, GO e PVU-[Eu(*dpp*)₃]_n. A ausência de processos faradáicos sugere que não ocorram reações redox significativas na janela de potencial avaliada (50 a 1400 mV vs. RHE @ H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ ou KOH 0,1 mol L⁻¹), indicando que os materiais permaneceram quimicamente estáveis nas condições experimentais exploradas.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Com o intuito de promover a aquisição de dados adicionais que sustentem o desenvolvimento de um potencial sensor químico multifuncional, capaz de fornecer propriedades de interesse por meio de sinais elétricos e/ou ópticos, é pertinente:

- (i) Avaliar o comportamento óptico dos compósitos $\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ e $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ frente a exposição à radiação ionizante através de medidas de luminescência com excitação por raios X (XEOL), e à excitação UV-Vis por meio da espectroscopia de fotoluminescência (UV-Vis PLS).
- (ii) Avaliar o comportamento eletroquímico do compósito $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ através de medidas de voltametria cíclica (CV) em meio ácido e básico numa janela de potencial entre 50 a 1400 mV vs. RHE @ H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e KOH 0,1 mol L^{-1} . Também, realizando medidas complementares em meio básico para o compósito $\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$.
- (iii) Avaliar a condutividade no estado sólido para o polímero de coordenação $\text{PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$, e para os compósitos $\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ e $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ através de medidas com eletrodos interdigitais (*interdigitated array electrodes*, IDA).
- (iv) Avaliar a potencial atividade sensora dos compósitos $\text{GO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ e $\text{rGO@PVU-[Eu(dpp)}_3\text{)]}_n$ no estado sólido por meio de espectroscopia de fotoluminescência (UV-Vis PLS), bem como em solução através de voltametria cíclica (CV), quando da exposição, respectivamente, a analitos de interesse em fase gasosa ou em solução. Também, para análises em solução, aprofundar a investigação por meio de técnicas hifenadas CV-PLS.

REFERÊNCIAS

1. WORKU, A. K.; AYELE, D. W. Recent advances of graphene-based materials for emerging technologies. **Results in Chemistry**, v. 5, n. 100971, p. 1–14, 2023. DOI: 10.1016/j.rechem.2023.100971.
2. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. DOI: 10.1038/nmat1849.
3. WU, J. et al. Graphene oxide for photonics, electronics and optoelectronics. **Nature Reviews Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 162–183, 2023. DOI: 10.1038/s41570-022-00458-7.
4. TARCAN, R. et al. Reduced graphene oxide today. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 4, p. 1198–1224, 2020. DOI: 10.1039/c9tc04916a.
5. YANG, G. et al. Structure of graphene and its disorders: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 613–648, 2018. DOI: 10.1080/14686996.2018.1494493.
6. AVOURIS, P.; DIMITRAKOPOULOS, C. Graphene: Synthesis and applications. **Materials Today**, v. 15, n. 3, p. 86–97, 2012. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5).
7. CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 6027–6053, 2012. DOI: 10.1021/cr300115g.
8. ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010. DOI: 10.1002/adma.201001068.
9. COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials. **Small**, v. 6, n. 6, p. 711–723, 2010. DOI: 10.1002/smll.200901934.
10. NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. DOI: 10.1126/science.1102896.
11. BIANCO, A. et al. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v. 65, p. 1–6, 2013. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.038.
12. CHUNG, D. D. L. Review: Graphite. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 8, p. 1475–1489, 2002. DOI: 10.1023/A:1014915307738.
13. SASAKI, K.; HITACHI, K. Universal layer number in graphite. **Communications Physics**, v. 3, n. 90, p. 1–5, 2020. DOI: 10.1038/s42005-020-0354-y.
14. HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. DOI: 10.1021/ja01539a017.
15. MARCANO, D. C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4,

n. 8, p. 4806–4814, 2010. DOI: 10.1021/nn1006368.

16. MARCANO, D. C. et al. Correction to Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 12, n. 2, p. 2078–2078, 2018. DOI: 10.1021/acsnano.8b00128.

17. RANJAN, P. et al. A Low-Cost Non-explosive Synthesis of Graphene Oxide for Scalable Applications. **Scientific Reports**, v. 8, n. 12007, p. 1–13, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-30613-4.

18. BRISEBOIS, P. P.; SIAJ, M. Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: A review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 5, p. 1517–1547, 2020. DOI: 10.1039/c9tc03251g.

19. DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. **Graphene Oxide: Fundamentals and Applications**. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 2017.

20. GAO, W. **Graphene Oxide**. Cham: Springer International Publishing, 2015.

21. DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. **ACS Nano**, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 2014. DOI: 10.1021/nn500606a.

22. DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. DOI: 10.1039/b917103g.

23. SIMON, A. et al. The Crystal Structure of Mn₂O₇. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 26, n. 2, p. 139–140, 1987. DOI: 10.1002/anie.198701391.

24. KOCH, K. R. Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide. **Journal of Chemical Education**, v. 59, n. 11, p. 973, 1982. DOI: 10.1021/ed059p973.3.

25. DIMIEV, A. M.; SHUKHINA, K.; KHANNANOV, A. Mechanism of the graphene oxide formation. The role of water, “reversibility” of the oxidation, and mobility of the C–O bonds. **Carbon**, v. 166, p. 1–14, 2020. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.05.005.

26. CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014. DOI: 10.1039/c3cs60303b.

27. BAI, H.; LI, C.; SHI, G. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. **Advanced Materials**, v. 23, n. 9, p. 1089–1115, 2011. DOI: 10.1002/adma.201003753.

28. PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.

29. ARAÚJO, M. P. et al. Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation. **RSC Advances**, v. 7, n. 23, p. 14290–14301, 2017. DOI: 10.1039/c6ra28868e.

30. DREYER, D. R.; TODD, A. D.; BIELAWSKI, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5288–5301, 2014. DOI: 10.1039/c4cs00060a.

31. HIGGINBOTHAM, A. L. et al. Lower-Defect Graphene Oxide Nanotubes. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 2059–2069, 2010. DOI: 10.1021/nn100118m.
32. MKHOYAN, K. A. et al. Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide. **Nano Letters**, v. 9, n. 3, p. 1058–1063, 2009. DOI: 10.1021/nl8034256.
33. YU, H. et al. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. **Scientific Reports**, v. 6, n. 36143, p. 1–7, 2016. DOI: 10.1038/srep36143.
34. YU, W. et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. **RSC Advances**, v. 10, n. 26, p. 15328–15345, 2020. DOI: 10.1039/d0ra01068e.
35. CHABOT, V. et al. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1564–1596, 2014. DOI: 10.1039/c3ee43385d.
36. BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
37. DUNSTAN, P. O.; VICENTINI, G. Lanthanide(III) - diphenylphosphinates. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 47, n. 1, p. 97–100, 1975.
38. INNOCENTINI, A. P.; STUCCHI, E. B.; MASSABNI, A. M. G. **Estudo de difenilfosfinato de európio(III) como material luminescente**. Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química. **Anais...Caxambú: Sociedade Brasileira de Química**, 1996
39. STUCCHI, E. B. et al. Preparation, characterization and spectroscopy of the europium diphenylphosphinate complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275–277, p. 89–92, 1998. DOI: 10.1016/S0925-8388(98)00280-1.
40. SCARPARI, S. L. **Luminescência e aspectos estruturais de difenilfosfinatos de alguns íons lantanídeos**. 2001. 90 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2001.
41. SCARPARI, S. L.; STUCCHI, E. B. Effects of dispersion by Gd³⁺ upon europium diphenylphosphinate luminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 740–742, 2001. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01068-4.
42. FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B.; DE ABREU, E. M. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, n. 1–2, p. 234–237, 2006. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.10.067.
43. FRANCISCO, C. S. **Complexos de lantanídeos contendo ligantes organofosforados como matrizes para materiais luminescentes**. 2009. 126 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2009.
44. ABREU, E. M. de. **Estudo dos difenilfosfinatos de lantânio ativados por cério, európio e térbio emissores luminescentes multicóres**. 2008. 138 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2008.
45. ABREU, E. M. et al. Strongly luminescent, highly ionic europium in a lanthanum

diphenylphosphinate matrix. **Optical Materials**, v. 35, n. 3, p. 332–337, 2013. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.08.003.

46. SOUZA, M. L. **Estudo da potencialidade dos difenilfosfinatos de lantânio dopados com Ce^{3+} para aplicação em protetores solares**. 2008. 64 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2008.

47. MUNHOZ, J. F. V. L. **Estudo de difenilfosfinatos binários de lantânio(III) e cério(III) para uso em protetores solares**. 2010. 34 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2010.

48. ROSA, L. H. Z. R. **Estudo do efeito de cério como sensibilizador e ativador, em matrizes de difenilfosfinatos de lantânio, dopadas com európio e/ou térbio**. 2011. 49 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2011.

49. ROSA, L. H. Z. R. **Propriedades estruturais e espectroscópicas de complexos de difenilfosfinatos dos sistemas ternários La-Ce-Eu/La-Ce-Tb**. 2014. 105 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2014.

50. BIM, L. F. B. **Estrutura e algumas propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras-raras**. 2015. 43 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2015.

51. BIM, L. F. B.; STUCCHI, E. B.; CEBIM, M. A. A new overview on rare earth diphenylphosphinates: Europium characteristic luminescence of low dimensional nanostructured materials. **Journal of Luminescence**, v. 203, p. 105–112, 2018. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.06.040.

52. BIM, L. F. B. **Estrutura e propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras raras**. 2018. 75 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2018.

53. BIM, L. F. B.; CEBIM, M. A. Europium(III) diphenylphosphinate as a potential low-dimensional nanostructured coordination polymer scintillator. **Materials Letters: X**, v. 19, n. 100216, p.1–4, 2023. DOI: 10.1016/j.mlblux.2023.100216.

54. POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, n. 5–8, p. 990–993, 2007. DOI: 10.1016/j.msec.2006.09.023.

55. BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. **Advanced Materials**, v. 22, n. 10, p. 1039–1059, 2010. DOI: 10.1002/adma.200904093.

56. SON, W.-J. et al. Sonochemical synthesis of MOF-5. **Chemical Communications**, n. 47, p. 6336–6338, 2008. DOI: 10.1039/b814740j.

57. GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 2, p. 47–55, 2004. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.037.

58. SUSLICK, K. S. et al. Sonochemical synthesis of amorphous iron. **Nature**, v. 353, n. 6343, p. 414–416, 1991. DOI: 10.1038/353414a0.
59. RUNGTAWEEVORANIT, B. et al. Cooperative effects at the interface of nanocrystalline metal–organic frameworks. **Nano Research**, v. 9, n. 1, p. 47–58, 2016. DOI: 10.1007/s12274-015-0970-0.
60. HU, Z. et al. Modulator Effects on the Water-Based Synthesis of Zr/Hf Metal–Organic Frameworks: Quantitative Relationship Studies between Modulator, Synthetic Condition, and Performance. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 4, p. 2295–2301, 2016. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00076.
61. SCHAATE, A. et al. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 24, p. 6643–6651, 2011. DOI: 10.1002/chem.201003211.
62. ZAHN, G. et al. Insight into the mechanism of modulated syntheses: in situ synchrotron diffraction studies on the formation of Zr-fumarate MOF. **CrystEngComm**, v. 16, n. 39, p. 9198–9207, 2014. DOI: 10.1039/C4CE01095G.
63. BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Hydrothermal Technology—Principles and Applications. In: **Handbook of Hydrothermal Technology**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 1–52. DOI: 10.1016/B978-081551445-9.50002-7.
64. HUO, Y. et al. Solvothermal synthesis and applications of micro/nano carbons: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 451 (Parte 2), n. 138572, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138572.
65. CEBIM, M. A. et al. System for X-Ray excited optical luminescence (XEOL) measurements. **Quimica Nova**, v. 34, n. 6, p. 1057–1062, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000600024.
66. DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5.
67. BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide-doped nanoscintillators. **Light: Science & Applications**, v. 11, n. 285, p. 1–3, 2022. DOI: 10.1038/s41377-022-00987-2.
68. LEI, L. et al. Next generation lanthanide doped nanoscintillators and photon converters. **eLight**, v. 2, n. 17, p. 1–24, 2022. DOI: 10.1186/s43593-022-00024-0.
69. GUPTA, S. K.; MAO, Y. Recent advances, challenges, and opportunities of inorganic nanoscintillators. **Frontiers of Optoelectronics**, v. 13, n. 2, p. 156–187, 2020. DOI: 10.1007/s12200-020-1003-5.
70. NIKL, M.; YOSHIKAWA, A. Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 4, p. 463–481, 2015. DOI: 10.1002/adom.201400571.
71. SUN, W. et al. Nanoscintillator-Mediated X-Ray Induced Photodynamic Therapy for Deep-Seated Tumors: From Concept to Biomedical Applications. **Theranostics**, v. 10, n. 3, p. 1296–1318, 2020. DOI: 10.7150/thno.41578.

72. WANG, X. et al. Organic phosphorescent nanoscintillator for low-dose X-ray-induced photodynamic therapy. **Nature Communications**, v. 13, n. 5091, p. 1-9, 2022. DOI: 10.1038/s41467-022-32054-0.
73. WANG, Y. et al. Gleaming Uranium: An Emerging Emitter for Building X-ray Scintillators. **Chemistry – A European Journal**, v. 26, n. 9, p. 1900–1905, 2020. DOI: 10.1002/chem.201904409.
74. DIMIEV, A. M.; ALEMANY, L. B.; TOUR, J. M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. **ACS Nano**, v. 7, n. 1, p. 576–588, 2013. DOI: 10.1021/nn3047378.
75. SENGUPTA, I. et al. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 23, p. 4113–4122, 2018. DOI: 10.1557/jmr.2018.338.
76. SEGATELLI, M. G. et al. Influence of reduced graphene oxide (rGO) on phase development and porosity of SiOC/rGO ceramic composites. **Ceramics International**, v. 47, n. 5, p. 6030–6040, 2021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.10.178.
77. HONTORIA-LUCAS, C. et al. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1585–1592, 1995. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00120-3.
78. GONG, Y. et al. Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 5, p. 379–385, 2015. DOI: 10.1016/j.pnsc.2015.10.004.
79. MOUHAT, F.; COUDERT, F.-X.; BOCQUET, M.-L. Structure and chemistry of graphene oxide in liquid water from first principles. **Nature Communications**, v. 11, n. 1566, p. 1–9, 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-15381-y.
80. LIU, R. et al. Graphene oxide papers with high water adsorption capacity for air dehumidification. **Scientific Reports**, v. 7, n. 9761, p. 1–9, 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-09777-y.
81. LI, F. et al. Highly efficient and selective extraction of gold by reduced graphene oxide. **Nature Communications**, v. 13, n. 4472, p. 1–9, 2022. DOI : 10.1038/s41467-022-32204-4.
82. SANTOS, V. P. DOS; TREMILIOSI FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 856–863, 2001. DOI: 10.1590/S0100-40422001000600024.

ANEXO A

Versão em Língua Inglesa

- **BIM, L. F. B.;** CEBIM, M. A. Europium(III) diphenylphosphinate as a potential low-dimensional nanostructured coordination polymer scintillator. **Materials Letters: X**, v. 19, n. 100216, p. 1-4, 2023. DOI: 10.1016/j.mlblux.2023.100216.



Europium(III) diphenylphosphinate as a potential low-dimensional nanostructured coordination polymer scintillator

Luís Felipe Bricks Bim^{1,*}, Marco Aurélio Cebim²

UNESP, São Paulo State University, Institute of Chemistry, Araraquara, SP 14800-060, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
XEOL
Scintillation
Nanoscintillator
Rare earth

ABSTRACT

Rare earth diphenylphosphinates – $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$ – are low-dimensional nanostructured luminescent materials with considerable thermal and chemical stability, obtained in powder form, consisting of highly insoluble nanowire/nanorod-shaped particles. As a potential candidate for applications as nanocrystalline scintillator devices, $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ has been synthesized by wet route precipitation methodologies. X-ray excited optical luminescence (XEOL) measurements revealed that the samples show intense emission under X-ray excitation, presenting structural and electronic stability against continuous and prolonged exposure to ionizing radiation without changing the chemical environment in which the trivalent europium ion is inserted. Indeed, the self-structuring of $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$ in a polymeric matrix of high thermal stability allowed $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ to be a low-dimensional nanostructured luminescent coordination polymer resistant to radiation damage.

1. Introduction

Scintillators are a unique class of down-conversion optical materials capable of absorbing high-energy (ionizing) radiation and efficiently converting it into ultraviolet, visible, or near-infrared radiation [1,2]. In this context, one can cite a class of emerging nanomaterials known as nanocrystalline scintillators (NCSs), including but not limited to quantum dots, nanoclusters, metal–organic frameworks, and nanophosphors. NCSs differ from others in dimensionality, which translates into significant differences in defect density and the availability of the effective energy states to electrons [3]. Over the past few decades, many studies have addressed the usage of scintillators for classical applications such as ionizing radiation detection and non-destructive security inspection [4]. However, current interest is centered on developing nanoscintillators that serve a dual purpose: as scintillators themselves and as photosensitizers (cytotoxic reactive oxygen species – ROS – generators, most importantly singlet oxygen, $^1\text{O}_2$) for X-ray-induced photodynamic therapy (X-PDT) applications [2,3,5,6].

As potential candidates for the applications above, rare earth diphenylphosphinates – $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$ – are low-dimensional nanostructured coordination polymers that present considerable thermal and chemical stability, resembling the behavior of inorganic phosphates [7].

By combining those intriguing characteristics with the high energy conversion efficiency and energy resolution of metal ion-based emitters [8], as well as the plentiful ladder-like energy levels from RE ions [2], one can help to obtain 1D-nanostructured rare earth-based scintillators with control of shape and particle size as a function of the synthesis methodology. Thus, it is expected to improve the scintillation efficiency due to the RE activator's high atomic number and fast decay owing to the polymeric matrix organized in a nanostructure of one-dimensional nanorods (NR; $R_{\text{length}(\ell)}/\text{diameter}(d) < 10$) or nanowires (NW; $R_{\ell}/d > 10$).

2. Material and methods

$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ has been synthesized by wet route precipitation methodologies, according to [7]. The wet route synthesis (WRS) consists of a direct reaction between a rare earth chloride (RECl_3) and diphenylphosphinic acid (Hdpp) in a 1:1 ethanol-to-water mixture @ 1:3 metal-to-ligand ratio under dynamic $\text{N}_{2(g)}$ atmosphere; the RECl_3 solution is slowly dripped onto the ligand solution under constant stirring, causing the $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$ to precipitate. Modifications through U-WRS (ultrasound-assisted wet route synthesis), M-WRS (modulator-assisted wet route synthesis), and S-WRS (wet route synthesis with solvothermal treatment) lead to changes in precipitation kinetics, crystalline phase

* Corresponding author.

E-mail addresses: luiz.bim@unesp.br (L.F.B. Bim), felipebricks@gmail.com (L.F.B. Bim), marco.cevim@unesp.br (M.A. Cebim).

¹ <https://orcid.org/0000-0003-2160-7795>.

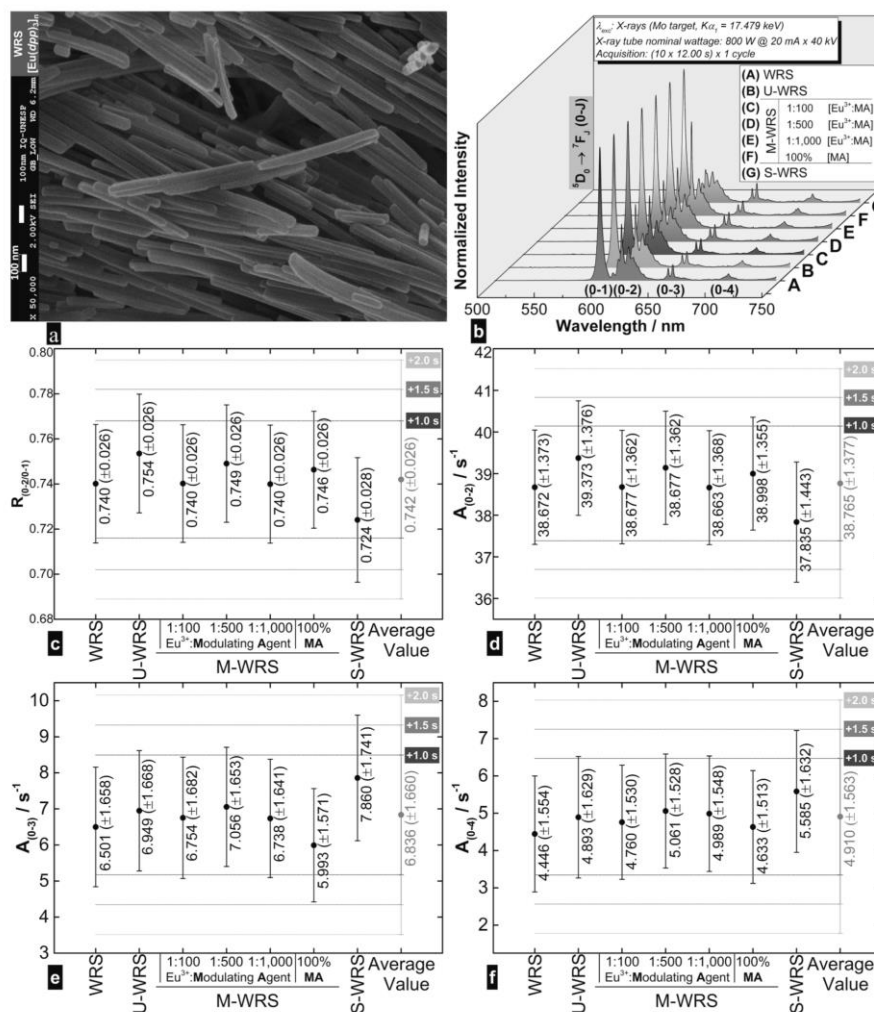
² <https://orcid.org/0000-0001-8267-935X>.

<https://doi.org/10.1016/j.mllux.2023.100216>

Received 30 December 2022; Received in revised form 27 March 2023; Accepted 19 August 2023

Available online 28 August 2023

2590-1508/© 2023 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



formation rate or facilitating interaction between reaction components. It is noteworthy that the M-WRS methodology was carried out in the presence of different amounts of methanoic acid as a coordination modulating agent (MA): 1:100, 1:500, and 1:1,000 Eu^{3+} :MA; another situation was also explored in which the ethanol/water solvent was utterly replaced by methanoic acid (100% MA). *Purity and brands*: EuCl_3 solution was obtained by stoichiometric hydrochloric acid (Sigma-Aldrich, 37%) attack on Eu_2O_3 (Aldrich, 99.99%), and its concentration was determined by complexation titrimetry; *ligand*: diphenylphosphinic acid (Aldrich, $\geq 98.0\%$); *modulating agent* (MA): methanoic acid (Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$); *solvent*: ethanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$) and Milli-Q® ultrapure water (18.2 M Ω -cm @ 25 °C); *atmosphere*: compressed nitrogen gas (White Martins, 99.998%).

The samples were exposed to the X-ray beam (*bremstrahlung continuum* and characteristic X-rays) generated by a Rigaku X-ray diffractometer, with a static Molybdenum anode as target and operated at a tube wattage rating of 800 W @ 20 mA $\times$ 40 kV (nominal electrical quantities); true electrical quantities (DCA, DCV, wattage) were continuously monitored over operating time. Sample luminescence was collected in *front-face* mode through a one-way multicore fiber-optic bundle. Further details on the construction of the XEOL system can be found in [9].

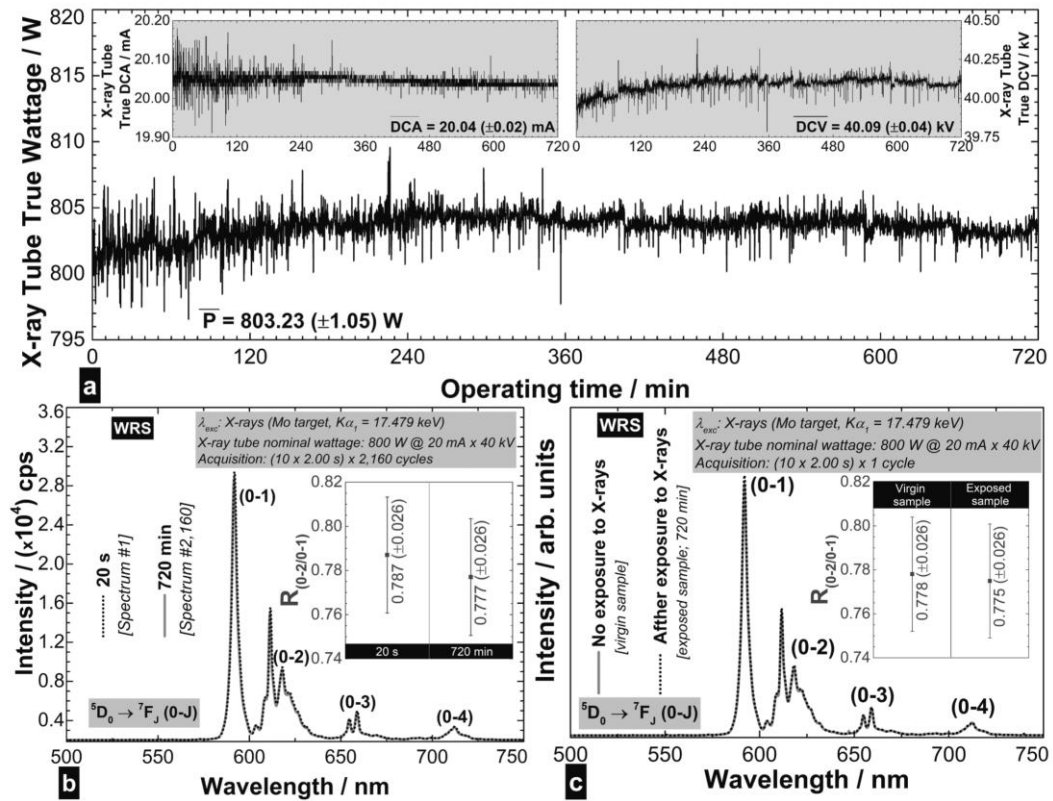


Fig. 2. (a) X-ray tube true electrical quantities over operating time, (b) XEOL damage spectra for WRS [Eu(dpp)₃]_n @ room temperature after 20 s and 720 min of continuous exposure, and (c) XEOL emission spectra for a virgin and an exposed (720 min) WRS [Eu(dpp)₃]_n sample.

2.2. Calculation

The radiative rates of spontaneous emission A_{0J} were determined from the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transitions, respectively. The $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition was taken as the reference and the A_{01} value is estimated to be 50 s^{-1} . In this way, A_{0J} rates were calculated from the intensity ratios (I_{0J}) between $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2, 3, 4$) and $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (I_{01}) transitions using the expression $A_{0J} = A_{01} \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right)$, where ν_{0J} is the energy barycenter of the transition [10].

3. Results and discussion

[RE(dpp)₃]_n are low-dimensional nanostructured rare earth-based materials with potential application as NCSs devices. Such nano-materials have considerable thermal and chemical stability, comparable to inorganic phosphates, obtained – as a function of WRS methodologies – with well-defined morphology, size, and optical properties.

Specifically, [Eu(dpp)₃]_n is a 1D1-nanostructured luminescent coordination polymer obtained in powder form as a finely-divided white solid consisting of highly insoluble nanowire-shaped particles. The morphological behavior of WRS [Eu(dpp)₃]_n (Fig. 1(a)) should be regarded as representative of the entire Eu³⁺ series synthesized through WRS methodologies. The particles' shape is kept unaltered, differing

only in terms of dimensions (length & diameter) which always present $R_{\text{cyl}}/d > 10$. Therefore, they can be classified as nanowires regardless of the adopted WRS methodology.

The XEOL spectra for [Eu(dpp)₃]_n synthesized by WRS methodologies are shown in Fig. 1(b). The general behavior of the samples is quite similar, regardless of the synthesis methodology; indeed, solids show the same spectral profile under X-ray excitation (Mo target, $K\alpha_1 = 17.479 \text{ keV}$; 800 W @ $20 \text{ mA} \times 40 \text{ kV}$, nominal values), following the same trend of photoluminescence spectroscopy (UV-Vis PLS) [7]. It is possible to verify relaxations of the first Eu³⁺ excited state (emitting level), 5D_0 , to four 7F_J levels, $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J=1,2,3,4}$; for simplicity, these transitions are assigned as (0-J) in the spectra. The $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition is not observed, and transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ are outside the monitored spectral range.

Previous UV-Vis PLS studies have already pointed to the existence of at least two symmetry sites in [RE(dpp)₃]_n structure, both in Eu³⁺-doped matrices [11] and in a pure [Eu(dpp)₃]_n matrix synthesized by WRS methodologies [7]. Nevertheless, the XEOL emission process for [Eu(dpp)₃]_n is always governed by Eu³⁺ ions from higher symmetry sites, resulting in the integrated intensity ratios $R_{(0-2/0-1)} = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1) = 0.742 (\pm 0.026)$ as an average value (AV) (Fig. 1(c)); individual $R_{(0-2/0-1)}$ results for each sample are similar to each other, with standard deviations no greater than $\pm 2.0 \text{ s}$ of AV. The contribution of the less symmetrical sites to the Eu³⁺ ion emission under X-ray

excitation never becomes preponderant in any WRS methodologies.

Individual radiative decay rates from the 5D_0 excited state to the low-lying $^7F_{J=2,3,4}$ states under X-ray excitation are presented in Fig. 1(d-f); the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition is governed by magnetic dipole mechanisms, which makes it independent of the ligand field (*site-independent*) and results in constant emission intensity. Overall, the most significant contribution to $A_{rad}^{(total)}$ comes from $A_{rad}^{^5D_0 \rightarrow ^7F_2}$ with an AV of 38.765 (± 1.377) s^{-1} .

Radiation damage measurements were performed for WRS [Eu(dpp)₃]_n as a structural and electronic stability test to verify the effects of continuous and prolonged exposure of the solid to the X-ray beam. X-ray tube true electrical quantities were continuously monitored over the 720-min operating time, effectively corresponding to 803.23 (± 1.05) W @ 20.04 (± 0.02) mA $\times$ 40.09 (± 0.04) kV (Fig. 2(a)); such parameter values, with standard deviations smaller than 0.15%, attest to the stability of the XEOL system.

XEOL damage spectra for WRS [Eu(dpp)₃]_n @ room temperature show intense emission ($> 2.8 \cdot 10^4$ cps) under X-ray excitation (Fig. 2(b)), an essential property for its application as NCS. After 720 min of continuous exposure to the X-ray beam, there was no appreciable change in the chemical environment (*local symmetry*) in which the Eu^{3+} ion is inserted since the $R_{(0.2/0.1)}$ ratio remained practically constant @ 20 s [spectrum #1] and 720 min [spectrum #2,160], with a slight decrease of 1.3% in absolute values. The spectral profile and the emission intensity remained conserved over exposure time, suggesting that [Eu(dpp)₃]_n is a radiation damage tolerant nanomaterial. As proof of concept, the same stability behavior is observed when comparing a virgin (no exposure to X-rays) and an exposed (720 min) WRS [Eu(dpp)₃]_n sample, resulting in $R_{(0.2/0.1)} = 0.778$ (± 0.026) and 0.775 (± 0.026), respectively (Fig. 2(c)).

4. Conclusion

[Eu(dpp)₃]_n samples show intense emission under X-ray excitation, with considerable stability verified against prolonged exposure to ionizing radiation. After 720 min of continuous exposure to the X-ray beam, there was no appreciable change in the chemical environment (*local symmetry*) in which Eu^{3+} is inserted, verified by conserving the XEOL spectral emission profile. The spectral profile and the emission intensity remained conserved over exposure time, suggesting that [RE(dpp)₃]_n are nanomaterials resistant to radiation damage. Critical to a potential application as NCSs devices, the self-structuring of [RE(dpp)₃]_n in a polymeric matrix of high thermal stability, formed by nanostructures of one-dimensional nanorods or nanowires, allowed such low-dimensional nanostructured luminescent coordination polymers to present structural and electronic stability against continuous and prolonged exposure to X-rays.

CRedit authorship contribution statement

Luís Felipe Bricks Bim: Conceptualization, Methodology,

Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. Marco Aurélio Cebim: Software, Writing – review & editing, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This study was financed in part by the *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001*.

References

- [1] J.-C. G. Bünzli, Lanthanide-doped nanoscrolls, *Light Sci. Appl.* 11 (2022) 285, <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00987-2>.
- [2] L. Lei, Y. Wang, A. Kuzmin, Y. Hua, J. Zhao, S. Xu, P.N. Prasad, Next generation lanthanide doped nanoscrolls and photon converters, *ELight* 2 (2022), <https://doi.org/10.1186/s43593-022-00024-0>.
- [3] S.K. Gupta, Y. Mao, Recent advances, challenges, and opportunities of inorganic nanoscrolls, *Front. Optoelectron.* 13 (2020) 156–187, <https://doi.org/10.1007/s12200-020-1003-5>.
- [4] M. Nikl, A. Yoshikawa, Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection, *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 463–481, <https://doi.org/10.1002/adom.201400571>.
- [5] W. Sun, Z. Zhou, G. Pratz, X. Chen, H. Chen, Nanoscroll-mediated X-ray induced photodynamic therapy for deep-seated tumors: from concept to biomedical applications, *Theranostics* 10 (2020) 1296–1318, <https://doi.org/10.7150/thno.41578>.
- [6] X. Wang, W. Sun, H. Shi, H. Ma, G. Niu, Y. Li, J. Zhi, X. Yao, Z. Song, L. Chen, S. Li, G. Yang, Z. Zhou, Y. He, S. Qu, M. Wu, Z. Zhao, C. Yin, C. Lin, J. Gao, Q. Li, X. Zhen, L. Li, X. Chen, X. Liu, Z. An, H. Chen, W. Huang, Organic phosphorescent nanoscroll for low-dose X-ray-induced photodynamic therapy, *Nat. Commun.* 13 (2022) 5091, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32054-0>.
- [7] L.F.B. Bim, E.B. Stucchi, M.A. Cebim, A new overview on rare earth diphenylphosphinates: Europium characteristic luminescence of low dimensional nanostructured materials, *J. Lumin.* 203 (2018) 105–112, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.040>.
- [8] Y. Wang, X. Yin, J. Chen, Y. Wang, Z. Chai, S. Wang, Gleaning uranium: an emerging emitter for building X-ray scintillators, *Chem. Eur. J.* 26 (9) (2020) 1900–1905.
- [9] M.A. Cebim, H.H. De Souza Oliveira, N. Barelli, M.R. Davolos, System for X-Ray excited optical luminescence (XEOL) measurements, *Quim. Nova* 34 (2011) 1057–1062, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000600024>.
- [10] G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva, Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coord. Chem. Rev.* 196 (1) (2000) 165–195.
- [11] E.M. Abreu, C.S. Francisco, S.I. Klein, E.B. Stucchi, Strongly luminescent, highly ionic europium in a lanthanum diphenylphosphinate matrix, *Opt. Mater. (Amst)* 35 (2013) 332–337, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.08.003>.

ANEXO B

Versão em Língua Portuguesa

- **BIM, L. F. B.**; ADAMES, L. V.; BIM-JÚNIOR, O.; CEBIM, M. A. Aprendizagem (não-)significativa em tempos de pandemia sob a ótica da justiça social: A dicotomia entre ensinar e ensinar apenas por ensinar. **Nuances: Estudos sobre Educação**, Presidente Prudente, v. 34, n. 00, p. e023002, 2023. DOI: 10.32930/nuances.v34i00.9531.

Versão em Língua Inglesa

- **BIM, L. F. B.**; ADAMES, L. V.; BIM-JÚNIOR, O.; CEBIM, M. A. (Non-)meaningful learning in times of pandemic from the perspective of social justice: The dichotomy between teaching and teaching just for teaching. **Nuances: Estudos sobre Educação**, Presidente Prudente, v. 34, n. 00, p. e023002, 2023. DOI: 10.32930/nuances.v34i00.9531.

(NON-)MEANINGFUL LEARNING IN TIMES OF PANDEMIC FROM THE
PERSPECTIVE OF SOCIAL JUSTICE: THE DICHOTOMY BETWEEN TEACHING
AND TEACHING JUST FOR TEACHING

*APRENDIZAGEM (NÃO-)SIGNIFICATIVA EM TEMPOS DE PANDEMIA SOB A
ÓTICA DA JUSTIÇA SOCIAL: A DICOTOMIA ENTRE ENSINAR E ENSINAR
APENAS POR ENSINAR*

*APRENDIZAJES (NO-)SIGNIFICATIVOS EN TIEMPOS DE PANDEMIA DESDE LA
PERSPECTIVA DE LA JUSTICIA SOCIAL: LA DICOTOMÍA ENTRE ENSEÑAR Y
ENSEÑAR SOLO POR ENSEÑAR*



Luís Felipe Bricks BIM¹
e-mail: luis.bim@unesp.br



Luan Vieira ADAMES²
e-mail: luan.adames@unesp.br



Odair BIM-JÚNIOR³
e-mail: odair.bimjunior@marquette.edu



Marco Aurélio CEBIM⁴
e-mail: marco.cebim@unesp.br

How to reference this paper:

BIM, L. F.; ADAMES, L. V.; BIM-JÚNIOR, O.; CEBIM, M. A.
(Non-)meaningful learning in times of pandemic from the
perspective of social justice: The dichotomy between teaching and
teaching just for teaching. **Nuances: Estudos sobre Educação**,
Presidente Prudente, v. 34, n. 00, e023002, 2023. e-ISSN: 2236-
0441. DOI: <https://doi.org/10.32930/nuances.v34i00.9531>



Submitted: 02/09/2022

Revisions required: 23/02/2023

Approved: 10/04/2023

Published: 07/06/2023

Editors: Profa. Dra. Rosiane de Fátima Ponce
Prof. Dr. Paulo César de Almeida Raboni

Deputy Executive Editor: Prof. Dr. José Anderson Santos Cruz

¹ São Paulo State University (UNESP), Araraquara – SP – Brazil. PhD candidate in Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Physical-Chemistry, and Inorganic Chemistry.

² São Paulo State University (UNESP), Araraquara – SP – Brazil. PhD in Biotechnology, Department of Bioprocess and Bioenergy.

³ Marquette University, Milwaukee – WI – United States of America. Postdoctoral Fellow (General Dental Sciences), School of Dentistry.

⁴ São Paulo State University (UNESP), Araraquara – SP – Brazil. Assistant Professor, Department of Analytical Chemistry, Physical-Chemistry, and Inorganic Chemistry.

Nuances: Estudos sobre Educação, Presidente Prudente, v. 34, n. 00, e023002, 2023.

e-ISSN: 2236-0441

DOI: <https://doi.org/10.32930/nuances.v34i00.9531>



ABSTRACT: The outbreak of COVID-19 and the worldwide public health emergency triggered by its emergence have severely disrupted the global order, posing huge health, economic and social challenges. In response to this outbreak, we summarize a comprehensive data set to analyze the current situation related to education and the implications for inequality in access to quality education and basic study conditions, such as obstacles to full access to Information and Communication Technologies by students of different socioeconomic backgrounds. Psychosocial, socioeconomic, and mental health factors must be considered all-together when designing and implementing any educational intervention or teaching and learning methodology, especially in emergency situations. Understanding, from the perspective of social justice, the antagonistic faces of teaching and their implications for learning means answering whether we are, in fact, teaching (meaningfully) or teaching just for teaching (non-meaningfully).

KEYWORDS: Equal education. Educational opportunities. Access to education. Remote teaching. COVID-19.

RESUMO: O surto de COVID-19 e a emergência de saúde pública mundial desencadeada por seu surgimento perturbaram gravemente a ordem global, acarretando enormes desafios sanitários, econômicos e sociais. Em resposta a essa pandemia, resumimos um conjunto abrangente de dados para analisar a recente situação relacionada à educação e as implicações para a desigualdade no acesso à educação de qualidade e condições básicas de estudo, como obstáculos ao pleno acesso às Tecnologias de Informação e Comunicação por alunos de diferentes níveis socioeconômicos. Fatores psicossociais, socioeconômicos e de saúde mental devem ser considerados em conjunto na concepção e implementação de qualquer tipo de intervenção educativa ou metodologia de ensino e de aprendizagem, especialmente em situações emergenciais. Compreender, sob a ótica da justiça social, as faces antagônicas do ensino e suas implicações para a aprendizagem significa responder se estamos, de fato, ensinando (de forma significativa) ou ensinando apenas por ensinar (de forma não significativa).

PALAVRAS-CHAVE: Educação igualitária. Oportunidades educacionais. Acesso à educação. Ensino remoto. COVID-19.

RESUMEN: El brote de COVID-19 y la emergencia de salud pública mundial desencadenada por su aparición han alterado gravemente el orden mundial, planteando enormes desafíos sanitarios, económicos y sociales. En respuesta a este brote, hemos resumido un conjunto de datos completo para analizar la situación reciente relacionada con la educación y las implicaciones para la desigualdad en el acceso a una educación de calidad y las condiciones básicas de estudio, como las barreras para el pleno acceso a las Tecnologías de la Información y Comunicación por parte de estudiantes de diferentes niveles socioeconómicos. Los factores socioeconómicos, psicossociales y de salud mental deben ser considerados conjuntamente en el diseño e implementación de cualquier tipo de intervención educativa o metodología de enseñanza y aprendizaje, especialmente en situaciones de emergencia. Comprender, desde la perspectiva de la justicia social, las caras antagónicas de la enseñanza y sus implicaciones para el aprendizaje significa responder si estamos, de hecho, enseñando (de manera significativa) o enseñando por enseñar (de manera no significativa).

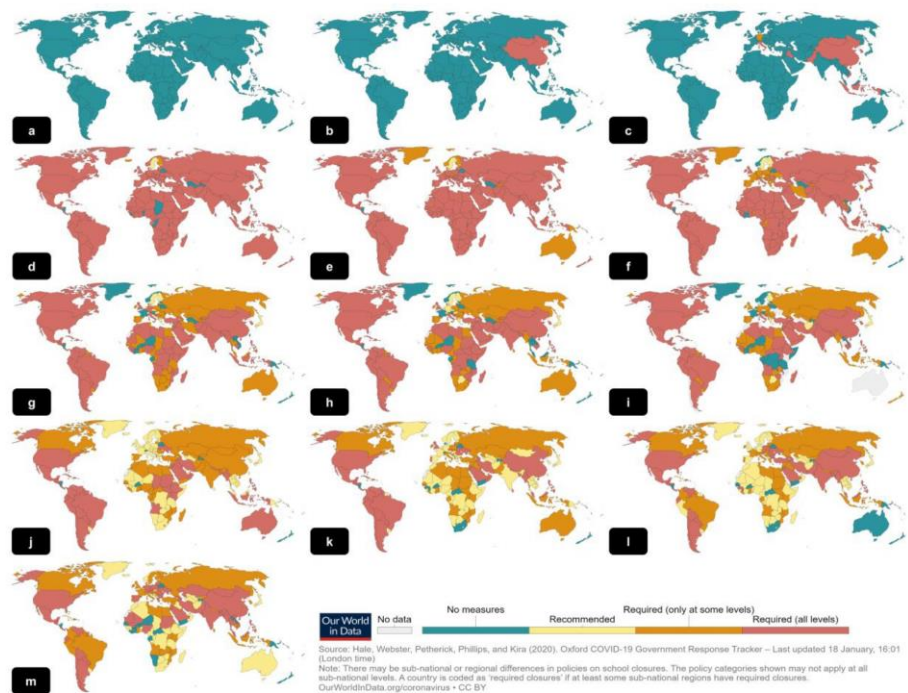
PALABRAS CLAVE: Educación igualitaria. Oportunidades educativas. Acceso a la educación. Enseñanza remota. COVID-19.

Introduction

The Coronavirus disease (COVID-19), caused by SARS-CoV-2, which has progressed rapidly with tragic consequences, resulting in thousands of deaths worldwide, was recognized by the World Health Organization (WHO) as a pandemic on March 11, 2020 (WHO, 2020a, 2020b, 2020c).

Educating in times of COVID-19 pandemic has quickly proved a challenging task. The bases of traditional face-to-face teaching courses became impractical amid the outbreak of coronavirus, considering the recommendations for social distancing measures and the consequent shutdown of schools, colleges, and universities (**Figure 1**) to avoid the unrestrained person-to-person spread of the virus in these social environments (EUROSURVEILLANCE, 2020; OECD, 2020a; ROSER *et al.*, 2020; UN, 2020a).

Figure 1 – Evolution of school closures in 2020 during the COVID-19 pandemic.



Note: (a) January 21st, (b) January 27, (c) February 27, (d) March 27; (e) April 27, (f) May 27, (g) June 27, (h) July 27, (i) August 27, (j) September 27, (k) October 27, (l) November 27 and (m) December 27.

Source: Adapted from Roser *et al.* (2020)

In seeking to manage the programmatic impacts of COVID-19, most instructional institutions (e.g., primary-elementary schools, secondary-high schools, and universities) are betting their cards on a modality called Emergency Remote Teaching (ERT).

Education systems around the world are facing an unprecedented challenge in the wake of massive school closures mandated as part of public health efforts to contain the spread of COVID-19. Governmental agencies are working with international organizations, private sector partners and civil society to deliver education remotely through a mix of technologies in order to ensure continuity of curriculum-based study and learning for all (UNESCO, 2020).

In that modality, teaching is said to be *remote* because it implies the geographic distance of the parties directly (teachers and students) and indirectly (school community) involved in the teaching and learning processes; in other words, face-to-face interactions give way to virtual ones. Moreover, it is also termed *emergency* because, given the critical circumstances, there was no time to build specific didactic-pedagogical planning for adapting a variety of courses to the distance learning configuration.

However, maintaining an ERT system for an extended period of time – as is happening around the world in the face of the advancing health crisis – will be responsible both for further exacerbating inequality in access to quality education and for contributing to the enlargement of the school dropout rate, since access to Information and Communication Technologies (ICTs) is neither universal nor socioeconomically egalitarian – as we will show more thoroughly in the following sections.

A broader question than *how* to teach (through ERT, online learning, blended learning) – and one that perhaps needs to be answered before even thinking about *how* – is to understand the meaning of teaching. *What* is the point of teaching? *Why* and for *what* to teach? Furthermore, *why* and *what* to teach for in this moment of global crisis?

Understanding that meaningful teaching ultimately aims to achieve meaningful learning is also recognizing the existence of a complex system of behavioral interactions between those who teach and those who learn rooted in (and intrinsically dependent on) the social, economic, political, and cultural aspects in which a given community is inserted.

In fact, meaningful teaching ultimately aims to achieve meaningful learning. Nevertheless, how do we ensure that learning is truly meaningful when teaching online (i.e., remotely), especially when working in an emergency education system, such as ERT?

In this sense, the most sensible question to ask – and that we seek, later on, to answer in a way that opens up an ignored reality (focusing on the student's reality) – is whether everyone

involved in the teaching and learning processes has access to basic study conditions, such as full access to ICTs and an enabling environment conducive to teaching and to learning.

Both teaching and learning will not succeed if there are no favorable enabling conditions for the teaching and learning processes to be fully structured. Therefore, ensuring access to such enabling conditions is one of the main keys to meaningful learning, especially in times of pandemic.

Thus, in order to address the “enabling conditions-meaningful learning” connection centered on an analysis and discussion of the global situation regarding learning conditions in times of crisis, we sought to synthesize a representative multi-country data set to analyze the conditions of access to education and the implications for inequality in access to quality education and basic study conditions.

ERT versus Online Education

Through this section, we seek to present a concise literature overview dealing with what is known about *Emergency Remote Teaching* (ERT) as well as the distinction between *Online Education* and ERT. It is important to emphasize that all this introductory discussion will be fundamental for us to understand, later on, how the maintenance of long-lasting ERT can contribute both for increasing inequality in access to quality education and for contributing to the enlargement in the school dropout rate.

As already mentioned, in seeking to manage the programmatic impacts of COVID-19, most instructional institutions at all levels of education have adopted – temporarily – ERT as the main alternative so that school activities are not interrupted due to the health crisis: face-to-face interactions give way to virtual ones.

In contrast to encounters that are developed from the beginning to be online, ERT is a short-term adjustment of educational delivery (e.g., face-to-face, hybrid, or blended teaching courses) to some other instructional delivery setting relying on completely remote teaching methods due to crisis situations, which will persist for as long as the crisis or emergency is in progress (HODGES *et al.*, 2020).

In the ERT system, face-to-face teaching had to be suddenly transposed to remote teaching (assuming geographical distance between teachers-students-school community) without systematic planning (given the critical circumstances, there was no time to build specific didactic-pedagogical planning for adapting a variety of courses to the emergency

remote teaching/ learning configuration); therefore, the purpose of ERT is not to structure a robust educational ecosystem, but to offer temporary access to previously planned curriculum content.

From the didactical point of view, planning is foreseeing the contents to be worked on and arranging the teaching and learning activities and experiences considered best for any achievement of the identified goals, considering the students' truth, interests, and needs. It is an active and dynamic process involving mental operations (e.g., looking at, analyzing, selecting, defining, structuring, and organizing), which implies reflecting, creating, predicting, and acting (HAYDT, 2011).

Thus, it is fair and prudent to point out that ERT is not Online Education (i.e., online teaching and learning); the latter is a product of pedagogical models or educational constructs, relying on well-designed instructional and learning strategies and using different online teaching and learning technologies and instruments (HARASIM, 2017; HODGES *et al.*, 2020; MEANS; BAKIA; MURPHY, 2014). The meticulous design process, as well as careful consideration of various design requirements, affect the level of instruction that is offered, and it is precisely this planning that is missing in the vast majority of cases arising from these unexpected and unscheduled changes due to crises or emergency situations (HODGES *et al.*, 2020).

As presented by Harasim (2017, p. 116-118), we can identify at least three different models of education that are nowadays offered online, such as *Online Collaborative Learning*, *Online Distance Education*, and *Online Courseware*.

Since this is not the main purpose of this discussion, we will not go into an in-depth analysis of the merits of each of those online learning models, nor will we judge either their theoretical bases and epistemological positions or their divergences or convergences. However, we will present an overview based on Harasim's treatment of the previously mentioned models (**Figure 2**) so that our discussion is better grounded.

However, as mentioned earlier, access to ICTs is neither universal nor socioeconomically egalitarian, so extending the ERT system may increase education inequality and even the dropout rate.

Furthermore, teachers' lack of ICTs knowledge is one of the barriers to remote education, which prevents them from teaching students how to make better use of the tools needed for ERT, especially students with unique needs. At home, parents have to teach students how to use ICTs, but in many circumstances, they are unaware of using several technologies.

This lack of knowledge and necessary support frightens the student, making his interest in the school decline once he faces difficulties using the tools or does not have full or even partial access to them (CUCCO; GAVOSTO; ROMANO, 2021).

Figure 2 – Main features of online learning models.

	ONLINE COLLABORATIVE LEARNING <i>[aka Collaborativism]</i>		ONLINE DISTANCE EDUCATION		ONLINE COURSEWARE	
	<i>acronym</i>	OCL	<i>acronym</i>	ODE	<i>acronym</i>	OC
<i>online content</i>		Internet-mediated discourse with text-based discussion		Internet-mediated delivery with text-based assignments		Internet-mediated presentation (content+quiz) with video-based lectures
<i>development</i>		Group learning with instructor-led		Individual learning with tutor support		Individualized learning with computer assessment
<i>teaching-learning environment</i>		Asynchronous and place independence		Asynchronous and place independence		Asynchronous and place independence
						
<i>key attributes</i>		focus on the role of the teacher with substantial attention on student discourse and collaboration		a correspondence model of course delivery based on self-study and individual communication with a tutor		individualized learning managed by software, increasingly using AI, without instructor or peer interaction
						
		blended pedagogical model				
		<i>acronym</i>		BPM		
						
<i>key attributes</i>		incorporation of collaborativist pedagogy in online learning converges into a more conversational paradigm; the self-study instructional aspect is combined with group discourse component.				

Source: Adapted from Harasim (2017)

Even before the pandemic of COVID-19, the implementation of ICTs was not very successful, led by a utopian vision distant from the classroom reality. The insertion of technology generated more doubts than solutions with poorly trained teachers using them. Teachers learn different strategies during ICTs training for integrating ICT; however,

employing these strategies in the classroom is more challenging than learning as appropriate (DLAMINI; MBATHA, 2018).

In Dlamini & Mbatha's (2018) case study conducted in South Africa, inadequate professional development of teachers' ICT was evident, making ICT integration in the classroom ineffective. Therefore, teachers should be provided with efficient, effective, and accessible professional development programs to enable lifelong learning.

The research with secondary mathematics Indonesian teachers revealed insufficient knowledge about ICTs and their use in education (MAILIZAR; FAN, 2020). The teachers' experience with computers was superior to the knowledge of portable devices. The finding also suggested that the teachers' knowledge of general software was more significant than their knowledge of mathematical software. Regarding the teachers' knowledge of ICTs uses in teaching, the study reported that teachers' ICT-Pedagogical Content Knowledge was inferior to teachers' ICT-Pedagogical Knowledge and ICT-Content Knowledge.

In Algeria, teachers' ICT skills are limited to basic know-how, such as Windows-based software, e-mail, and the Internet for personal use. Therefore, they have no experience using ICTs for teaching or classroom applications (GHERBI, 2015).

Our approach, in this brief reflection, was built with a focus on the socioeconomic reality in which students are inserted in a given community; therefore, we summarized an actual and comprehensive data set to analyze the current global situation related to education and the implications for inequality in access to quality education and basic study conditions.

Methodology

Our argument was structured through qualitative research with bibliographic approach method; this systematic allowed us to analyze, evaluate and interpret relevant studies to the research questions. At first, we seek to build a theoretical framework capable of helping to understand the antagonistic faces of teaching and its implications to meaningful learning, addressing the dichotomy between *teaching* (i.e., meaningfully) and *teaching just for teaching* (i.e., non-meaningfully).

For this purpose, we raised the following guiding research questions: **(i)** *what* is the meaning of teaching?; **(ii)** *why* to teach?; **(iii)** *what* to teach for?; and **(iv)** *why* and *what* to teach for in this moment of global crisis?. Then, we seek to answer them based on a movement of (re)interpretation-resignifying the thoughts of prestigious authorities in the educational field

that deal with the teaching and learning processes, as Paulo Freire (FREIRE, 2000a, 2000b; FREIRE; MACEDO; ARAÚJO FREIRE, 2005), José C. Libâneo (LIBÂNEO, 2001), David P. Ausubel (AUSUBEL, 2000), Carl R. Rogers (ROGERS, 1961), Cipriano C. Luckesi (LUCKESI, 1994), and João L. Gasparin (GASPARIN, 1994). Teaching is impacted by the particular context in which we live, and therefore, we cannot deal with meaningful or non-meaningful teaching without correlating it with social, economic, political, and cultural aspects. In fact, meaningful teaching ultimately aims to achieve meaningful learning; but how do we ensure that learning is truly meaningful when teaching online (i.e., remotely), especially when working in an emergency education system, such as ERT? The difficulty lies in certifying that everyone involved in the teaching and learning processes has full access to and familiarity with ICTs.

Therefore, in a second stage, we summarized an actual and comprehensive data set to analyze the current global situation related to education and the implications for inequality in access to quality education and basic study conditions, such as obstacles to full access to ICTs by students of different socioeconomic backgrounds. In the selection of such a data set, we sought to answer five critical key questions that guided the development of this reflection: **(i)** do the students have and use in a common and familiar way any electronic devices such as smartphones, tablets, personal computers, notebooks?; **(ii)** are those electronic devices for personal use or shared among members of the household?; **(iii)** do those electronic devices have unlimited broadband Internet access or just mobile data (3G, 4G)?; **(iv)** do students have a reserved place for their academic activities or do they share a common space with other household members?; and **(v)** do students need to share their time with or to be partially or fully responsible for activities other than academic activities, such as housework, work-related activities aimed at maintaining or compensating for the loss of household income, sitter-related activities while parents, guardians or members of the household are absent for professional or personal reasons?

It is challenging to locate an up-to-date database that compiles socioeconomic information from students of different age groups, school stages, and countries. In an attempt to build an outlook, we took into account some of the results from the seventh round of the *Programme for International Student Assessment* (PISA) applied in 2018 for 79 education systems involving over 600,000 15-year-old students (OECD, 2019, 2020b). Despite not reflecting the totality and diversity of education systems, the representative multi-country data illustrate the scenario we are trying to highlight in this discussion.

PISA acts as a worldwide thermometer capable of providing information on quality, efficiency, and equity in learning outcomes between the subscribing countries; thus, it works both by supporting difficult decisions with qualitative and quantitative evidence and by exposing fields where policy and practice were deficient, seeking to be an active voice for the reform of the educational supply system (OECD, 2019).

In addition to PISA results: a broader set of data related to accessing a computer from home is presented by the Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) in its most recent indicator on the % of all households having access to computers from home (OECD, 2020c). Also, a more general view of the global situation related to access to an Internet connection and inequality in access to the Internet among several income groups could be examined using, respectively, the most recent OECD indicator on the % of all households having Internet access (OECD, 2020d) and the *UN World social report 2020: inequality in a rapidly changing world* (UN, 2020b). Just having access to an Internet link does not imply or guarantee connection quality and therefore, questions about the quality of the online experience like coverage (UN, 2020b), video/speed metrics (OPENSIGNAL, 2018, 2019), and demand for broadband networks (OECD, 2020e; SANDVINE, 2020) were also investigated; for description purposes, *OpenSignal* is a global independent mobile analytics company analyzing consumers' true experience on world's mobile networks, and *Sandvine* is a leading authority on the internet phenomena dominating global networks. To support the discussion on access to a quiet place to study, we consider data from the UN report on patterns and trends in family size and composition (UN, 2019).

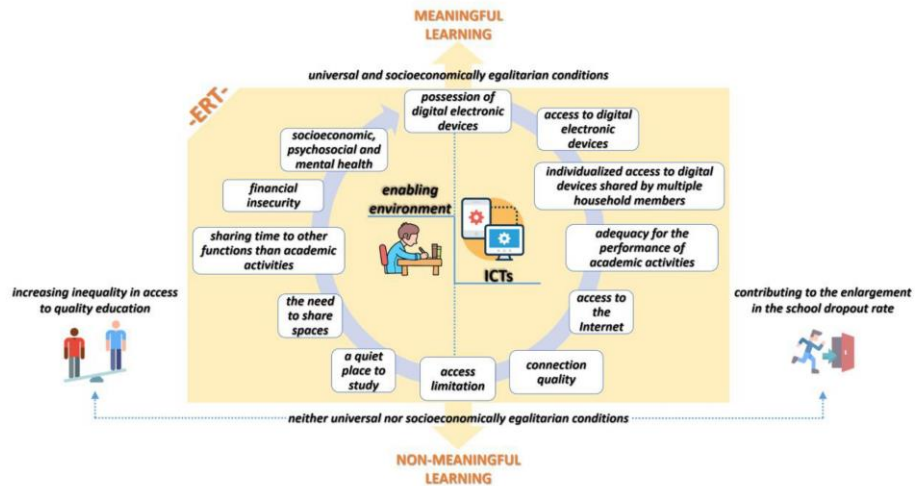
In an attempt to answer the last research question raised, we seek to analyze the impacts caused by the COVID-19 pandemic on students' dedication to academic activities, both to help with domestic chores and to maintain or to compensate for the household income; such an analysis was carried out based on the OECD policy brief entitled *COVID-19: Protecting people and Societies* (OECD, 2020f) and other works that made it possible to associate psychosocial effects (BROOKS *et al.*, 2020; PFEFFERBAUM; NORTH, 2020) with an abrupt decrease in socioeconomic status (KAWOHL; NORDT, 2020; MUCCI *et al.*, 2016; NORDT *et al.*, 2015).

Findings

Through the summary diagram represented by **Figure 3**, we seek to present a global view of this work's main findings. We believe that by separating out the findings from the discussion, we will be better able to communicate both what was found and then why it is important to the guiding questions.

The dimension of teaching goes far beyond the pure transmission of knowledge; likewise, for learning to be meaningful, it must be much more than a mere accretion of knowledge or accumulation of facts. We aim for students to learn significantly, transforming their curiosity into cognitive effort and moving from confused and fragmented knowledge to organized knowledge. By teaching meaningfully, we expect the student to learn. And that, learning meaningfully, he can transform the purely systematized knowledge in order to modify (either constructing or reconstructing) his values, conduct, and attitudes, resignifying his way of being and becoming; meaningful teaching ultimately aims to achieve meaningful learning. However, how do we ensure that learning is truly meaningful when teaching online (i.e., remotely), especially when working in an emergency education system, such as ERT? This question is intrinsically impacted by the particular context in which we live; therefore, we cannot deal with meaningful or non-meaningful teaching/learning without correlating it with social, economic, political, and cultural aspects. Indeed, one of the key issues lies in certifying that everyone involved in the teaching and learning processes has full access to and familiarity with ICTs.

Figure 3 – Summary diagram of the main findings.



Source: Prepared by the author

Summarizing an actual and comprehensive data set to analyze the current global situation related to education and the implications for inequality in access to quality education and basic study conditions, we verified alarming obstacles to full access to ICTs by students of different socioeconomic backgrounds. As an overview, we can list: **(i)** in many countries, besides the access to a computer for schoolwork being scarce, it is also irregularly distributed according to students' socioeconomic profile; **(ii)** in times when access to digital electronic devices is neither universal nor socioeconomically egalitarian, the health crisis triggered by the COVID-19 pandemic further constrained individualized access to such digital devices shared by multiple household members; **(iii)** the existence or possession of electronic devices other than computers (such as tablets and smartphones) does not safeguard their adequacy for the performance of the different academic activities and tasks that a student is submitted to – in terms of data processing capacity or by setbacks generated; **(iv)** a wide disparity is revealed in access to the Internet among countries of several income groups, being neither universal nor equitable; **(v)** just having access to an Internet link does not imply or guarantee connection quality; this is an issue in which also the geography matters in many countries; **(vi)** since connectivity is not created in the same way and not every digital electronic devices are able to deliver the same quality in online experiences for all the users, many households face some kind of access limitation when using equipment because many residents are sharing the available devices; **(vii)** in many countries, socioeconomic status matters as students from less

advantaged backgrounds are systematically more likely not to have a quiet place to study compared to those from more favored profiles; (viii) confinement and movement restrictions, prolonged worldwide school closure and the adoption of telework are some of the factors that contribute to less social mobility and, consequently, imply the need to share spaces between people living in the same household; (ix) due to the COVID-19 health crisis, many students have started to perform functions other than those dedicated to studies and academic activities in general, both to help with domestic chores and to maintain or to compensate for the household income; sharing time to other functions than academic activities, in addition to financial insecurity, will cause a direct impact and hinder any attempt to maintain any kind of teaching and learning process; and (x) socioeconomic, psychosocial and mental health factors must be considered all-together when designing and implementing any type of educational intervention, especially in emergency situations, since such actions can contribute to educational inequality, as well as being responsible for perpetuating economic inequality; we must ensure that our actions are not responsible both for increasing inequality in access to quality education and for contributing to the enlargement in the school dropout rate.

Theoretical framework

Our discussion begins with constructing a theoretical framework to better understand the antagonistic faces of teaching and its implications for meaningful learning, addressing the dichotomy between *teaching* (i.e., meaningfully) and *teaching just for teaching* (i.e., non-meaningfully). This discussion is essential so that, as the text progresses, we can understand that both *teaching* and *learning* are intrinsically impacted by the particular context in which we live and that, therefore, we cannot deal with meaningful or non-meaningful teaching/learning without correlating it with social, economic, political and cultural aspects.

One of the biggest challenges that involve the act of teaching lies in understanding at the core of what it is to understand that teaching is not and may never be a unilateral action.

Making learn (i.e., teaching) and learning itself are two distinct but complementary, interconnected, and inseparable actions by which the acquisition of knowledge proceeds; there is no acquisition of knowledge either through teaching or learning solely, since teaching and learning are, at the same time, interchangeable and indivisible faces of the same whole (GASPARIN, 1994, p. 70–72).

Teaching is always a *two-lane road* in which the teacher, when teaching the student, becomes the one who was initially taught; this fascinating wheel is a gear that does not allow the dissociation of parts: those who teach always learn, and those who learn also teach.

What I mean is that teaching and learning take place in such a way that those who teach learn, on the one hand, because they recognize previously learned knowledge and, on the other, because by observing how the novice student's curiosity works to apprehend what is taught (without which one cannot learn), they help themselves to uncover uncertainties, rights, and wrongs (FREIRE; MACEDO; ARAÚJO FREIRE, 2005, p. 31).

And whoever teaches something to someone wants that something to be assimilated by the interlocutor with whom one is related. However, the mere accumulation of facts does not guarantee that what has been taught starts to integrate, in which it is being taught, higher-level cognitive structures or even any modification of these previously established cognitive levels.

This intentional provocation allows us to go so far as to question *why* to teach. However, it is essential to emphasize that this reflection is not intended to explore the origins of the act of teaching. Instead, it modestly limits itself to reframing – or more precisely, trying to simplify as much as possible – the understanding of *why* to teach since the discussion of *why* to teach is much broader and does not end with learning; it is also a social discussion about the role of educational practice:

[...] Education comprises the set of processes, influences, structures, and actions that intervene in the human development of individuals and groups in their active relationship with the natural and social environment in a given context of relationships between groups and social classes, aiming at the formation of human beings. Education is, therefore, a human practice, a social practice, which modifies human beings in their physical, mental, spiritual, and cultural states, which gives a configuration to our individual and group human existence (LIBÂNEO, 2001, p. 157, our translation).

Therefore, *teaching* is to prepare the student in a plural way (i.e., culturally, socially, technically, scientifically, and politically) for the society in which he lives. However, sticking to an overly simplistic way, the teacher is the agent who wants to teach something so that his interlocutor – as a thinking person – can learn what was taught: teaching is done so learning can happen.

[...] learning is a creative adventure. Something much richer than the simple repetition of a lesson or of something already given. For us, **to learn is to construct, to reconstruct, to observe with a view to changing** – none of which can be done without being open to risk, to the adventure of the spirit (FREIRE, 2000, p. 67, emphasis added).

Thus, teaching should not be seen as a simple transmission of knowledge but as a way to reconstruct it, aiming to transform purely systematized knowledge into the appropriation of an elaborated culture. Furthermore, for the student to be able to formulate his culture and reorganize the spontaneous culture he has with the appropriation of the elaborated culture, it is necessary for the mediation of the educator (LUCKESI, 1994, p. 118).

When teaching, the teacher acts as an active assistant in the teaching and learning processes, helping the student cultivate the assimilation of substantial knowledge, skills, and values with his own intellectual resources.

The teaching and learning processes must be seen as a means of gradual and continuous development, which necessarily aims to achieve realistic goals. Learning is not mechanical and cannot be treated as such; the student needs to be able to assimilate what was presented to him in a comfortable way (e.g., inserted in a predominantly non-directive teaching environment to value students' intellectual freedom), without this process becoming a mere act of reading and memorizing, or worse, there is the appropriation of scientific language without its proper understanding, what we call the *parrot effect*: one that mimics what has been taught but does not criticize its content (AUSUBEL, 2000; BHATTACHARYA, 2022; MAYER, 2002).

Such a *parrot effect* is enhanced by *teaching just for teaching*. And *teaching just for teaching*, in fact, does not really teach. Or rather, it even teaches but does not *teach to learn*; it teaches by the simple act of teaching. This mechanical learning, in a Freirean view of banking education, does not seek the student's awareness:

[...] the more the emptiness left by those dreams becomes filled with technique, until the moment comes when education becomes reduced to that. **Then, education becomes pure training, it becomes pure transfer of content, it is almost like the training of animals, it is a mere exercise in adaptation to the world** (FREIRE, 2000b, p. 101, emphasis added, our translation).

Answering our last question – *why and what to teach for in this moment of global crisis?* – is not a simple, direct task. We need to work on our ability to put ourselves in someone else's shoes and try to understand their reality: it is an exercise in empathy.

Nevertheless, *empathy* is a subjective personal aptitude, and because it is subjective, not everyone places it at the same level of significance. Thus, the most coherent thing is not to take it as the basis of our discussion but to grasp it only as a facilitating skill.

However, *quality teaching* is not as subjective as *empathy*, so let us focus on this term. As educators, we understand that teaching will only be of quality if the student learns; indeed,

we aim for students to learn significantly, meaningfully – this is precisely the reason *why* we teach –, transforming their curiosity into cognitive effort and moving from confused and fragmented knowledge to organized knowledge.

And for learning to be meaningful, it has to be much more than a mere accretion of knowledge or accumulation of facts; in this way, by penetrating the core of our existence, significant learning can modify our conception and worldview, implying positive differences in the individual's behavior (ROGERS, 1961, p. 280).

As Ausubel (2000, p. VI) brings up, knowledge is meaningful by definition. It involves a dynamic cognitive psychological process, being the result of the interaction between culturally significant ideas, relevant anchoring ideas in the cognitive structure of a particular student (by its idiosyncratic nature), and his set of mental representations, constructed both to learn significantly and to acquire and retain knowledge produced in a given moment and context.

By teaching meaningfully, we expect the student to learn. And that, learning meaningfully in the light of a continuous process of translation and back-translation of the spontaneous culture that the student has, he can transform the purely systematized knowledge in order to modify (either constructing or reconstructing) his values, conduct, and attitudes, resignifying his way of being and becoming – and so now, we believe that we managed to put into words the sense of *what* to teach for.

Analysis and discussion of the global situation regarding learning conditions in times of crisis

We then come to the central point of our brief discussion: in times of COVID-19 pandemic, would we be *teaching* (i.e., meaningfully) or *teaching just for teaching* (i.e., non-meaningfully)?

In an attempt to answer such a provocation, we seek – in this second moment of our discussion – to summarize an actual and comprehensive data set to analyze the current global situation related to education and the implications for inequality in access to quality education and basic study conditions; in fact, both teaching and learning will never be meaningful if there are no **favorable enabling conditions** for the teaching and learning processes to be fully structured. Therefore, ensuring access to such enabling conditions is one of the main keys to meaningful learning, especially in times of pandemic.

The desire to continue to teach, and teach currently online despite all the adversities and difficulties arising from the pandemic, is one of the greatest merits of a dedicated educator. It shows a long-range altruistic vision concerned with the future of those who awaken in the teacher the desire to teach: the student.

However, putting this desire into practice implies complex pedagogical issues rooted in meaningful learning and guided by the physical-emotional well-being of those involved in the teaching and learning processes. In addition to pedagogical issues, and no less critical, the socioeconomic conditions of students are centered, which reflect and directly impact meaningful learning.

As previously presented in our discussion, meaningful teaching ultimately aims to achieve meaningful learning. Nevertheless, how do we ensure that learning is truly meaningful when teaching online (i.e., remotely), especially when working in an emergency education system, such as ERT?

As educators, we are aware that the (meaningful) teaching and learning processes are the result of a complex system of behavioral interactions between those who teach and those who learn, preferably inserted in a predominantly non-directive teaching environment to value the students' intellectual freedom, and requires prior planning at different levels (e.g., curriculum and didactic planning).

In this scenario, we must ensure that our actions are not responsible both for increasing inequality in access to quality education and for contributing to the enlargement of the school dropout rate.

And it goes beyond that; we must be careful not to use the pandemic situation as a pretext to justify the losses in the teaching and learning processes: the difficulties are, in fact, inherent to the pandemic, but the educational actions – as the result of a board decision – are those that will reflect the ability (or the inability) to create viable alternatives to minimize the impact on teaching and learning generated by the pandemic.

One of the difficulties lies in certifying that everyone involved in the teaching and learning processes has full access (i.e., unrestricted ability, right, or permission to locate and use any given electronic device for receiving, processing, storing, retrieving, consuming, and disseminating information) and familiarity (i.e., domain in resource handling and efficiency in its use) with Information and Communication Technologies (ICTs).

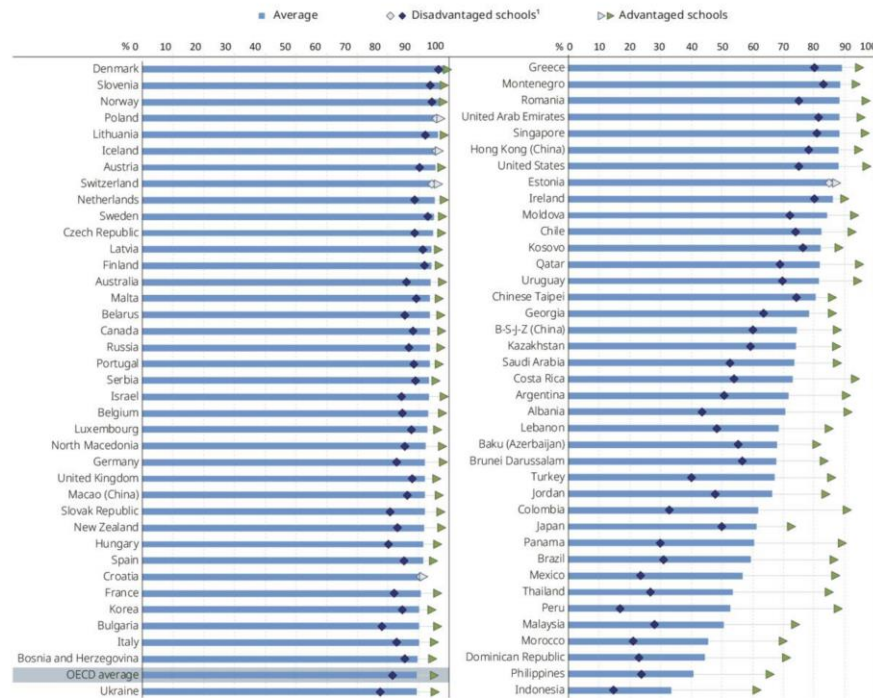
Thus, a set of critical questions can be elaborated focusing on the socioeconomic reality of students as below. Such questions are categories that organize the presentation of data to

facilitate the analysis and discussion of the global situation regarding learning conditions in times of crisis when using ERT.

Question 1: *Do the students have and use in a common and familiar way any electronic devices such as smartphones, tablets, personal computers, notebooks?*

Countries such as Denmark, Slovenia, Norway, and Poland have access rates to a computer for schoolwork above 90%, considering students from both advantaged and disadvantaged schools. According to OECD (2020b), “a socioeconomically disadvantaged (advantaged) school is a school whose socioeconomic profile (i.e., the average socioeconomic status of the students in the school) is in the bottom (top) quarter of the PISA index of economic, social and cultural status amongst all schools in the relevant country/economy”. Dissimilarly, students from countries like Morocco, Dominican Republic, the Philippines, and Indonesia are those who have limited access to a computer in their homes to carry out their academic activities; in these countries, besides the access being scarce (<50%), it is also irregularly distributed according to socioeconomic profile, as students from more advantaged environments are systematically more likely to have access to a computer they can use for schoolwork (**Figure 4**). A quick parallel with Brazil, the situation is similar to the countries with the worst rates of access (<60%) and socioeconomically dependent distribution (just over 30% for students in disadvantaged schools).

Figure 4 – Access to a computer for schoolwork (% of students that have access to a computer they can use for schoolwork, PISA 2018).



Note: Statistically significant values are shown in darker tones.
 1. A socio-economically disadvantaged (advantaged) school is a school whose socio-economic profile (i.e. the average socio-economic status of the students in the school) is in the bottom (top) quarter of the PISA index of economic, social and cultural status amongst all schools in the relevant country/economy.
 Countries and economies are ranked in descending order of the average percentage of students that have access to a computer they can use for schoolwork.
 Source: OECD, PISA 2018 Database

Source: Retrieved from OECD (2020b, p. 20)

However, it is true that PISA only considers access to a computer for schoolwork purposes, even though there are other electronic devices – such as tablets and smartphones – that, in principle, would be able to allow for those activities.

Nevertheless, the simple existence or possession of the aforementioned electronic devices does not safeguard their adequacy for the performance of the different academic activities and tasks that a student is submitted to – in terms of data processing capacity or by setbacks generated (e.g., by font size, audio quality, and text-typing efficiency).

For instance, (i) a student is not expected to be able to effectively write scientific reports – subdivided into typical sessions and following formatting rules – with the insertion of figures, tables, and graphs through a smartphone; (ii) it is even less likely that the student will be able to thoroughly analyze, expose and discuss statistical or experimental data through the screen of

a cellphone, even if the device is the latest generation; **(iii)** the limitation is even more remarkable when it comes to installing and using advanced data manipulation programs (for data analysis and graphing, system simulation and calculation management for example) to develop templates for repetitive tasks or to perform batch operations, with or without the need for programming (e.g., OriginPro®, Maple™, MATLAB™, LabVIEW™, AutoCAD®). Even less powerful computers will have difficulty running these complex operations.

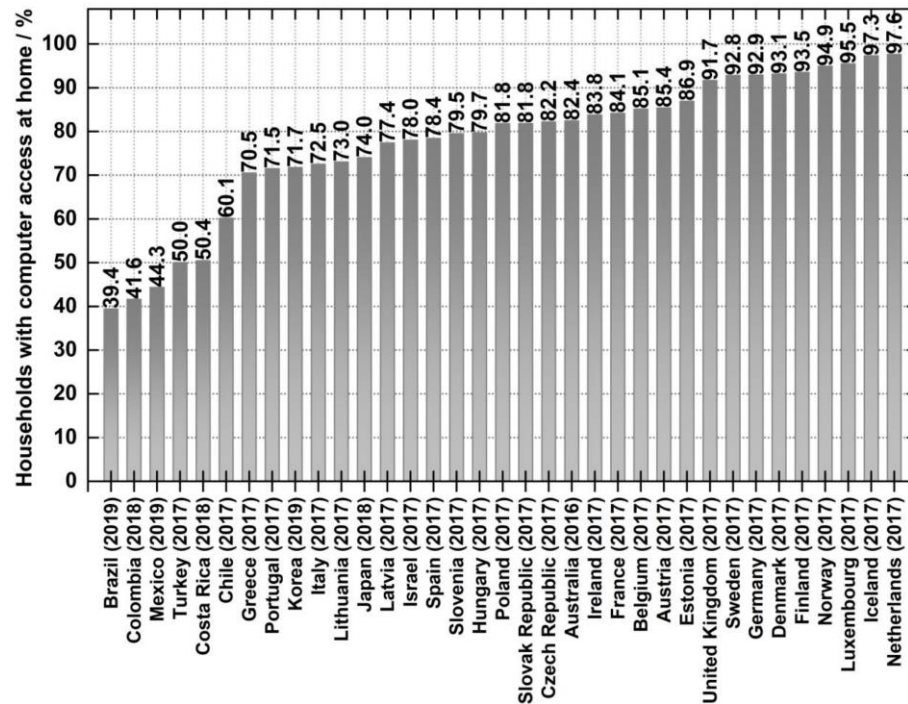
It is important to point out that, although many students are familiar with the use of digital electronic devices such as smartphones and notebooks to exchange messages and share experiences on social networks (e.g., Facebook, Instagram, Twitter, WhatsApp, Telegram), to play online on platforms as STEAM® and Blizzard Entertainment®, this does not imply a pre-existing ability (but perhaps a facilitating skill) to working with educational information and communication technologies.

Question 2: *Are those electronic devices for personal use or shared among members of the household?*

The OECD presents a broader set of data related to accessing a computer from home in its most recent indicator (**Figure 5**); for comparison purposes, the latest data available for each country is shown (i.e., 2019 or the latest available).

We can note that in many countries, there is a significant portion of the population still does not have a computer at home, like in Brazil (60.6%), Colombia (58.4%), Mexico (55.7%), Turkey (50.0%), Costa Rica (49.6%) and Chile (39.9%). Even in advanced economies, such as Germany and the United Kingdom, almost 10% of its inhabitants do not have access to at least one personal computer in working order in their home.

Figure 5 – Access to computers from home (total, % of all households, 2019 or latest available).



Note: Access to computers from home is defined as the number of households that reported having at least one personal computer in working order in their home. This indicator is measured in percentage of all households.

Source: Database OECD (2020c)

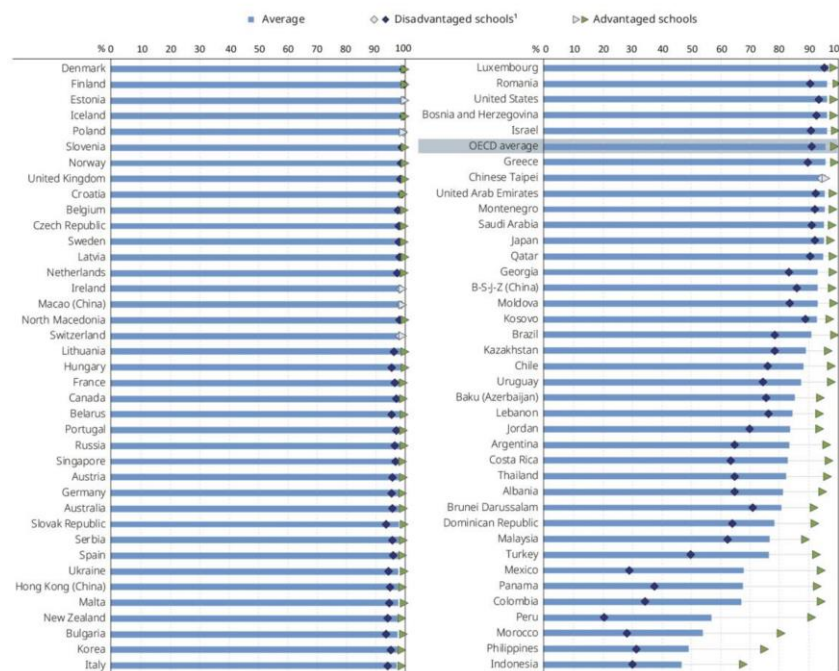
Given this alarming scenario, and especially in countries where access to a computer at home is already scarce, what is the probability that each active resident of a household has a computer (and we will extend this question to other digital electronic devices such as smartphones and tablets) for exclusive personal use? And what is the probability that these devices are in full working order and not technologically obsolete?

In times when access to digital electronic devices is neither universal nor socioeconomically egalitarian, the health crisis triggered by the COVID-19 pandemic further constrained individualized access to such digital devices shared by multiple household members.

Question 3: Do those electronic devices have unlimited broadband Internet access or just mobile data (3G, 4G)?

Access to an Internet link (**Figure 6**) is practically universal – over 95% for students both in advantaged or disadvantaged schools – in countries like Denmark, Finland, Estonia, and Iceland. On the other hand, in many other countries like Peru, Morocco, the Philippines, and Indonesia, Internet access is neither universal nor equitable; for example, in Peru, less than 60% of all students have access to an Internet network, with over 90% of students from privileged schools and just over 20% of those from disadvantaged backgrounds have a link to the Internet in their homes. In Brazil, the reality is relatively better compared to the previous countries, but there is still a long way to becoming an equitable distribution: on average, more than 90% of students have some link to the Internet at home (almost the totality of students from advantaged schools and less than 80% of those from disadvantaged schools).

Figure 6 – Access to a link to the Internet (% of students that have access to a link to the Internet, PISA 2018).



Note: Statistically significant values are shown in darker tones.
 1. A socio-economically disadvantaged (advantaged) school is a school whose socio-economic profile (i.e. the average socio-economic status of the students in the school) is in the bottom (top) quarter of the PISA index of economic, social and cultural status amongst all schools in the relevant country/economy.
 Countries and economies are ranked in descending order of the average percentage of students that have access to a link to the Internet.
 Source: OECD, PISA 2018 Database

Source: Retrieved from OECD (2020b, p. 21)

Nuances: Estudos sobre Educação, Presidente Prudente, v. 34, n. 00, e023002, 2023.

DOI: <https://doi.org/10.32930/nuances.v34i00.9531>

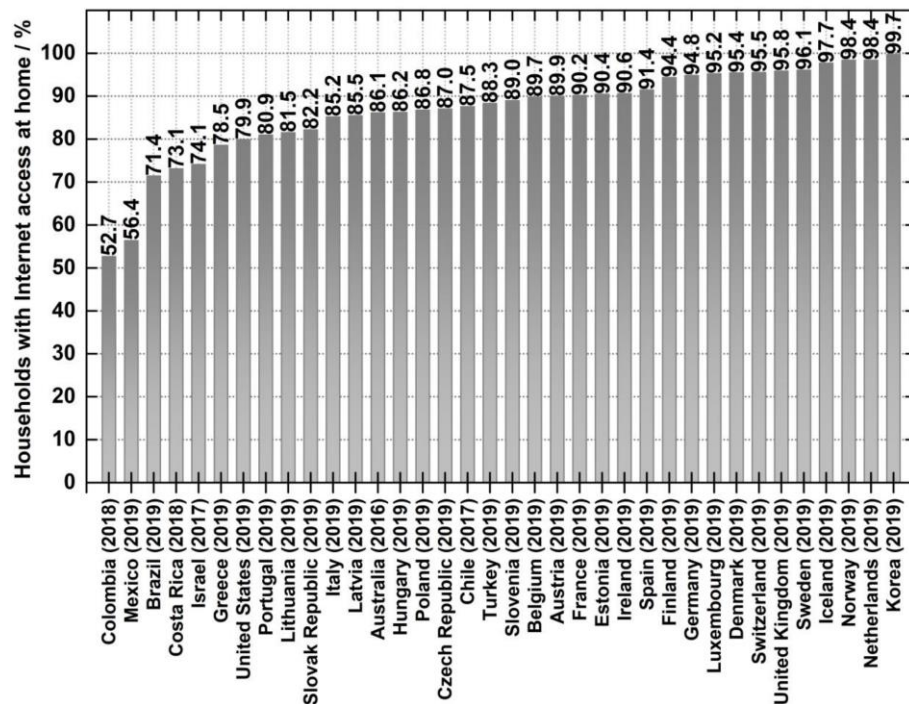
CC BY-NC-SA

e-ISSN: 2236-0441

22

A more general view of the global situation related to access to an Internet connection can be examined using the most recent OECD indicator (**Figure 7**); for comparison purposes, the latest data available for each country is shown (i.e., 2019 or the latest available).

Figure 7 – Internet access (total, % of all households, 2019 or latest available).



Note: Internet access is defined as the percentage of households who reported that they had access to the Internet. In almost all cases this access is via a personal computer either using a dial-up, ADSL or cable broadband access. This indicator is measured in percentage of all households.

Source: Database OECD (2020d)

In developing economies, including countries such as Colombia, Mexico, and Brazil, access to the Internet is still low-range and covers, on average, only half of their populations; in contrast to such numbers, advanced economies (e.g., Germany and the United Kingdom) tend to have high levels of access to a link to the Internet. In fact, according to the *World social report 2020: inequality in a rapidly changing world*, presented by the United Nations, a wide disparity is revealed in access to the Internet among several income groups: under 20% of the public of least developed countries have the chance to access the Internet, as compared to more than 85% of the entire population in developed countries (UN, 2020b).

However, just having access to an Internet link does not imply or guarantee connection quality; furthermore, this is an issue in which also the geography matters in many countries – especially those in development –, with noticeable significant differences when comparing access to broadband between urban and rural areas (UN, 2020b).

Since connectivity is not created in the same way and not every digital electronic device is able to deliver the same quality in online experiences for all users, many households face some kind of access limitation such as obsolete technology, service crashes or cutoffs, slowness of services or also hindrances when using equipment because many residents are sharing the available devices (RIDEOUT; KATZ, 2016, p. 10).

In this sense, for example, accompanying a synchronous class, a meeting, a debate, or an academic task with video dependency through an electronic device (e.g., smartphone) connected to a mobile 3G/4G network can be somewhat challenging due to video and speed quality.

Overall video experience comparison provided by the 2018 OpenSignal Report entitled *The State of Mobile Video (September 2018)* showed that almost all of the 69 countries included in the analysis earned scores between 40 and 65 [out of 100], falling into *Fair* or *Good* ratings; these data show that the overall typical mobile video experience still leaves much to be desired, mainly inducing issues like long video loading times, stops and stutters mid-stream and connection problems to deal with higher resolution formats (OPENSIGNAL, 2018).

Countries such as the Czech Republic, Hungary, Norway, Belgium, United Arab Emirates, Singapore, the Netherlands, Denmark, Austria, Switzerland, and Slovakia were the ones that, according to the 2018 OpenSignal Report, delivered the best video experiences (picture quality, video loading time and stall rate) to their users, earning them *Very Good* rating (68.52; 67.89; 67.41; 67.20; 67.07; 66.94; 66.58; 65.70; 65.62; 65.14 and 65.12 points out of 100, respectively), but no country achieved the highest video experience rating of *Excellent*; at the other extreme, India, Iran and the Philippines were the countries with the worst scores (38.62; 38.57 and 34.98 points out of 100, respectively) for video experiences characterized by constant stalling during video playback and long video loading times even for low-resolution ones, earning them *Poor* rating.

Another noteworthy result from the OpenSignal Report is the fact that video experience is only a function of download speed in countries where average overall download speed @3G/4G networks are relatively slow (<15 Mbps), which is the case in countries like Kuwait

(14,69⁵; 16,2⁶ Mbps), Mexico (13,06⁵; 14,9⁶ Mbps), Brazil (12,00⁵; 13,0⁶ Mbps), Chile (11,00⁵; 12,0⁶ Mbps), Peru (9,27⁵; 11,7⁶ Mbps), Philippines (6,03⁵; 7,0⁶ Mbps), India (5,63⁵; 6,8⁶ Mbps), among others. On higher-speed connections, issues like latency and connection speed consistency are more important for the video experience metrics.

However, the COVID-19 pandemic caused an unprecedented demand for broadband consumer networks, further complicating the scenario outlined previously. The 2020 *Sandvine* report, as its title says, features a "COVID-19 Internet Phenomena Spotlight" and shows a growth of almost 40% in global traffic (measurement period: February 1st to April 19, 2020) (SANDVINE, 2020). Likewise, the OECD report points to a record net increase of up to 60% in total bandwidth handled per country (measurement period: December, 2019 to March, 2020) (OECD, 2020e).

Question 4: *Do students have a reserved place for their academic activities, or do they share a common space with other household members?*

A study environment conducive to learning is directly dependent on the physical environment of the household (e.g., its physical integrity and safety, size and distribution of rooms, organization, and cleanliness) and how the interaction with its residents and neighborhood proceeds, whether inside or around the house. Thus, having a quiet place to study (**Figure 8**) is an indicative of the quality of the study-learning environment: a reserved area where the student can study in silence, free from noise and external distractions (e.g., conversations inside the house, noise from appliances such as a vacuum cleaner, blender, or even television, and noise from external traffic) with a solitary and uninterrupted focus on a given activity in order to prioritize and value the learning of the "I-thinker" in an environment that allows deep concentration to be achieved.

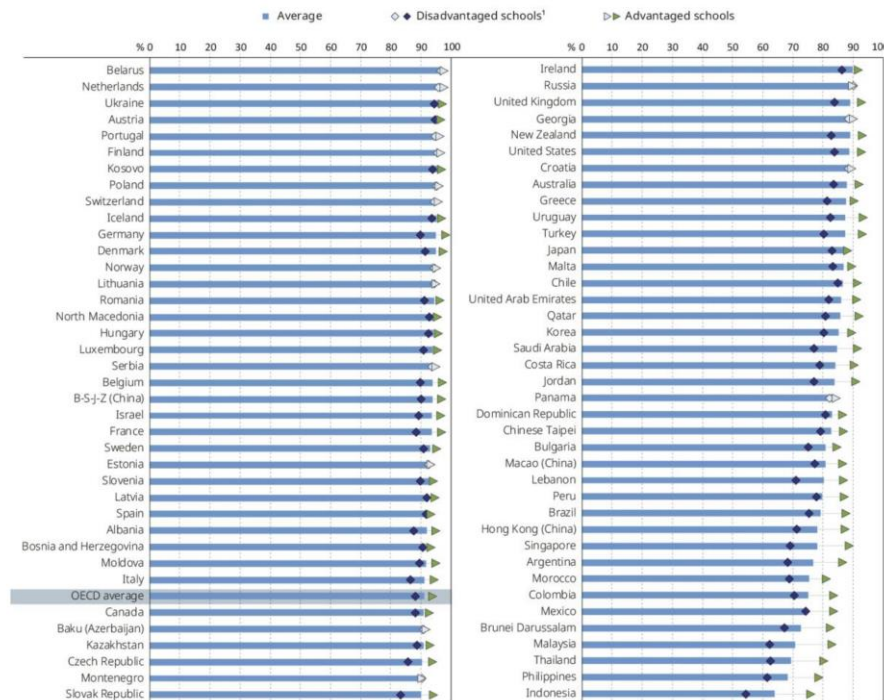
Students from both advantaged and disadvantaged schools in countries like Belarus, the Netherlands, Ukraine, Austria, and Portugal have access to a quiet place to study. But this reality is not extensive for all countries, and, again, it depends on socioeconomic backgrounds. In the Philippines, for example, just under 70% of all students have a quiet place to carry out their academic activities, but when we analyze the socioeconomic background, it appears that almost 80% of students from more favored schools have access to a good place, whereas this figure is only around 60% in less favored schools. In Brazil, socioeconomic status matters as

⁵ OpenSignal (2018).

⁶ OpenSignal (2019).

students from less advantaged backgrounds are systematically more likely not to have a quiet place to study (almost 25%) than those from more favored profiles (around 10%).

Figure 8 – Access to a quiet place to study (% of students that have access to a quiet place to study, PISA 2018).



Note: Statistically significant values are shown in darker tones.
 1. A socio-economically disadvantaged (advantaged) school is a school whose socio-economic profile (i.e. the average socio-economic status of the students in the school) is in the bottom (top) quarter of the PISA index of economic, social and cultural status amongst all schools in the relevant country/economy.
 Countries and economies are ranked in descending order of the average percentage of students that have access to a quiet place to study.
 Source: OECD, PISA 2018 Database

Source: Retrieved from OECD (2020b, p. 19)

In 2019, the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat, through its Population Division (UN, 2019), produced a document addressing patterns and trends in household size and composition; as an example for the countries mentioned in the previous paragraph, the distribution of households by the number of members, available for 160 countries or areas, pointed out the following sharing profiles: Philippines (1 Person-5%; 2 or 3 People-26%; 4 or 5 People-37%; 6 or more People-32%), Brazil (1P-12%; 2/3P-47%; 4/5P-32%; 6+P-9%), Ukraine (1P-28%; 2/3P-51%; 4/5P-18%; 6+P-3%), Austria (1P-36%; 2/3P-45%; 4/5P-16%; 6+P-2%), Portugal (1P-21%; 2/3P-56%; 4/5P-22%; 6+P-2%),

Belarus (1P-27%; 2/3P-52%; 4/5P-19%; 6+P-2%) and the Netherlands (1P-35%; 2/3P-46%; 4/5P-18%; 6+P-1%).

It is important to keep in mind that, due to the COVID-19 pandemic, such numbers regarding access to a quiet place to study may no longer represent the current housing situation worldwide. Still, those data serve as an alarming indicator – even if pre-pandemic – of inequality in access to basic study conditions in many countries. Confinement and movement restrictions, prolonged worldwide school closure, and the adoption of telework are some of the factors that contribute to less social mobility and, consequently, imply the need to share spaces between people living in the same household.

Question 5: *Do students need to share their time with or to be partially or fully responsible for activities other than academic activities, such as housework, work-related activities aimed at maintaining or compensating for the loss of household income, sitter-related activities while parents, guardians, or members of the household are absent for professional or personal reasons?*

Due to the COVID-19 health crisis, many students have started to perform functions other than those dedicated to studying and academic activities in general, both to help with domestic chores and to maintain or to compensate for the household income. Indeed, a large number of households have to deal with the prospect of falling into poverty due to a drop in their income linked to the health crisis and limited financial buffers. This risk is especially high for the younger generation, people educated below the tertiary level, couples with children, and single-parent families (especially those headed by women), that they may also be facing tremendous financial pressures, difficulties with childcare, and a lack of family support (OECD, 2020f, p. 5).

Sharing time to those other functions (which will consequently result in greater physical and/or mental fatigue), in addition to financial insecurity, will cause a direct impact and hinder any attempt to maintain any kind of teaching and learning process.

To conclude this brief discussion, we must remember that the COVID-19 pandemic has worrying implications for both individual and collective health and, consequently, emotional and social functioning (PFEFFERBAUM; NORTH, 2020, p. 512), such as psychosocial effects like anxiety and depressive disorders. The psychological impact of being in quarantine or isolation for extended periods is globally comprehensive, substantial, and can be long-standing (BROOKS *et al.*, 2020, p. 919). This situation can be even worse when there is household

financial insecurity due to unemployment and a consequent abrupt decrease in socioeconomic status (KAWOHL; NORDT, 2020; MUCCI *et al.*, 2016; NORDT *et al.*, 2015).

Really meaningful learning will only be achieved if, and only if, there are favorable conditions at all levels so that it can be fully established. Thus, socioeconomic, psychosocial, and mental health factors must be considered all-together when designing and implementing any type of educational intervention, especially in emergency situations, since such actions can contribute to educational inequality, as well as being responsible for perpetuating economic inequality.

Final remarks

Educating in the face of the global epidemiological emergency caused by COVID-19 has been a challenging and worrying task rooted in social justice issues. It is a challenge because we need both to reinvent the educational supply system and to reinvent ourselves as educators; and as conscientious educating teachers, we need to self-assess whether or not our educational actions are, in fact, teaching. Thus, are we succeeding in *teaching* (i.e., meaningfully) or *teaching just for teaching* (i.e., non-meaningfully)?

Teaching is not a training of skills or a simple transmission of knowledge; it is a way to transform purely systematized knowledge into the appropriation of an elaborated culture, transform curiosity into cognitive effort, and move from confused and fragmented knowledge to organized knowledge.

This type of teaching is only achievable with meaningful learning as an irrefutable goal in a transformative action that interpenetrates with every portion of the individual's existence. And when this action is structured in a manner consciously centered on learning, there is no space for structuring the *parrot effect*.

In this way, we are able to fulfill our role as educators by establishing structured teaching focused on critical learning that is open to construct, reconstruct, and observe with a view to changing.

However, as educators concerned with meaningful teaching seeking meaningful learning, we need to take into account the reality (whether socioeconomic, physical, or mental health) in which our students find themselves before adopting any teaching and learning methodologies or interventions. Therefore, we must consider the cost-benefit of our endeavor,

as we bear in mind that the cost is high and paid in the same currency: with (non-)meaningful learning.

Acknowledgments: This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. Special thanks to Mrs. Sandra Valéria Bricks Bim for her valuable contributions about the teaching and learning process, the result of 40 years of teaching experience as an elementary school teacher.

REFERENCES

- AUSUBEL, D. P. **The Acquisition and Retention of Knowledge: A Cognitive View**. 1. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000. DOI: 10.1007/978-94-015-9454-7. Available in: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-015-9454-7>. Access: 10 Jan. 2023.
- BHATTACHARYA, U. “I Am a Parrot”: Literacy Ideologies and Rote Learning. **Journal of Literacy Research**, v. 54, n. 2, p. 113-136, 2022. DOI: 10.1177/1086296X221098065. Available in: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1086296X221098065>. Access: 10 Jan. 2023.
- BROOKS, S. K. *et al.* The psychological impact of quarantine and how to reduce it: rapid review of the evidence. **The Lancet**, v. 395, n. 10227, p. 912–920, 2020. DOI: 10.1016/S0140-6736(20)30460-8. Available in: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140673620304608>. Access: 10 Jan. 2023.
- CUCCO, B.; GAVOSTO, A.; ROMANO, B. How to Fight Against Drop Out and Demotivation in Crisis Context: Some Insights and Examples from Italy. *In: Radical Solutions for Education in a Crisis Context*. Singapore: Springer, 2021. p. 23-36. DOI: 10.1007/978-981-15-7869-4_2. Available in: http://link.springer.com/10.1007/978-981-15-7869-4_2. Access: 10 Jan. 2023.
- DLAMINI, R.; MBATHA, K. The discourse on ICT teacher professional development needs: The case of a South African teachers’ union. **International Journal of Education and Development using Information and Communication Technology (IJEDICT)**, v. 14, n. 2, p. 17–37, 2018. Available in: <http://ijedict.dec.uwi.edu/include/getdoc.php?id=7697&article=2431&mode=pdf>. Access: 10 Jan. 2023.
- EUROSURVEILLANCE. Note from the editors: World Health Organization declares novel coronavirus (2019-nCoV) sixth public health emergency of international concern. **Eurosurveillance**, v. 25, n. 5, 2020. DOI: 10.2807/1560-7917.ES.2020.25.5.200131e. Available in: <https://www.eurosurveillance.org/content/10.2807/1560-7917.ES.2020.25.5.200131e>. Access: 10 Jan. 2023.
- FREIRE, P. **Pedagogy of Freedom: Ethics, Democracy, and Civic Courage**. Lanham, MD: Rowman & Littlefield Publishers, 2000a.

FREIRE, P. **Pedagogia da indignação**: cartas pedagógicas e outros escritos. São Paulo: Editora UNESP, 2000b.

FREIRE, P.; MACEDO, D.; ARAÚJO FREIRE, A. M. **Teachers as Cultural Workers**. Expanded ed. Boulder, CO: Westview Press, 2005.

GASPARIN, J. L. **Comênio ou da arte de ensinar tudo a todos**. 1. ed. São Paulo: Papirus, 1994.

GHERBI, M. ICT and the reality in Algeria. In: INTERNATIONAL ACADEMIC CONFERENCE ON EDUCATION, TEACHING AND E-LEARNING, (IAC-ETEL 2015) 2015, Prague. **Anais [...]**. Prague: [s. n.], 2015.

HARASIM, L. **Learning Theory and Online Technologies**. 2. ed. New York, NY: Routledge, 2017. DOI: 10.4324/9781315716831. Available in: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781317508182>. Access: 10 Jan. 2023.

HAYDT, R. C. C. **Curso de didática Geral**. 1. ed. São Paulo: Ática, 2011.

HODGES, C. *et al.* **The Difference Between Emergency Remote Teaching and Online Learning**. 2020. Available in: <https://er.educause.edu/articles/2020/3/the-difference-between-emergency-remote-teaching-and-online-learning>. Access: 10 Jan. 2023.

KAWOHL, W.; NORDT, C. COVID-19, unemployment, and suicide. **The Lancet Psychiatry**, v. 7, n. 5, p. 389–390, 2020. DOI: 10.1016/S2215-0366(20)30141-3. Available in: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215036620301413>. Access: 10 Jan. 2023.

LIBÂNEO, J. C. Pedagogia e pedagogos: inquietações e buscas. **Educar em Revista**, n. 17, p. 153–176, 2001. DOI: 10.1590/0104-4060.226. Available in: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-40602001000100012&lng=pt&tlng=pt. Access: 10 Jan. 2023.

LUCKESI, C. C. **Filosofia da Educação**. São Paulo: Cortez, 1994.

MAILIZAR, Mailizar; FAN, Lianghuo. Indonesian Teachers' Knowledge of ICT and the Use of ICT in Secondary Mathematics Teaching. **EURASIA Journal of Mathematics, Science and Technology Education**, v. 16, n. 1, p. 1–13, 2020. DOI: 10.29333/ejmste/110352. Available in: <https://www.ejmste.com/article/indonesian-teachers-knowledge-of-ict-and-the-use-of-ict-in-secondary-mathematics-teaching-7763>. Access: 10 Jan. 2023.

MAYER, R. E. Rote Versus Meaningful Learning. **Theory Into Practice**, v. 41, n. 4, p. 226–232, 2002. DOI: 10.1207/s15430421tip4104_4. Available in: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1207/s15430421tip4104_4. Access: 10 Jan. 2023.

MEANS, B.; BAKIA, M.; MURPHY, R. **Learning online**: what research tells us about whether, when and how. 1. ed. New York, NY: Routledge, 2014.

MUCCI, N. *et al.* The correlation between stress and economic crisis: a systematic review. **Neuropsychiatric Disease and Treatment**, v. 12, p. 983–993, 2016. DOI: 10.2147/NDT.S98525. Available in: <https://www.dovepress.com/the-correlation-between-stress-and-economic-crisis-a-systematic-review-peer-reviewed-article-NDT>. Access: 10 Jan. 2023.

NORDT, C. *et al.* Modelling suicide and unemployment: a longitudinal analysis covering 63 countries, 2000–11. **The Lancet Psychiatry**, v. 2, n. 3, p. 239–245, 2015. DOI: 10.1016/S2215-0366(14)00118-7. Available in: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215036614001187>. Access: 10 Jan. 2023.

OECD. **PISA 2018 insights and interpretations**. Paris: OECD Publishing, 2019. Available in: [https://www.oecd.org/pisa/PISA 2018 Insights and Interpretations FINAL PDF.pdf](https://www.oecd.org/pisa/PISA%2018%20Insights%20and%20Interpretations%20FINAL%20PDF.pdf). Access: 10 Jan. 2023.

OECD. **Education and COVID-19**: Focusing on the long-term impact of school closures. Paris: OECD Publishing, 2020a. Available in: https://read.oecd-ilibrary.org/view/?ref=135_135187-1piyg9kc7w&title=Education-and-COVID-19-Focusing-on-the-long-term-impact-of-school-closures. Access: 10 Jan. 2023.

OECD. **A framework to guide an education response to the COVID-19 Pandemic of 2020**. Paris: OECD Publishing, 2020b. DOI: 10.1787/6ae21003-en. Available in: https://globaled.gse.harvard.edu/files/geii/files/framework_guide_v2.pdf. Access: 10 Jan. 2023.

OECD. **Access to computers from home (indicator)**. 2020c. DOI: 10.1787/a70b8a9f-en. OECD. **“Internet access” (indicator)**. 2020d. DOI: 10.1787/69c2b997-en. Available in: https://www.oecd-ilibrary.org/science-and-technology/internet-access/indicator/english_69c2b997-en. Access: 10 Jan. 2023.

OECD. **Keeping the Internet up and running in times of crisis**. Paris: OECD Publishing, 2020e. Available in: https://read.oecd-ilibrary.org/view/?ref=130_130768-5vgoglwswy&title=Keeping-the-Internet-up-and-running-in_times-of-crisis. Access: 10 Jan. 2023.

OECD. **COVID-19: Protecting people and Societies**. Paris: OECD Publishing, 2020f.

OPENSIGNAL. **The State of Mobile Video**. Sept. 2018. Available in: <https://www.opensignal.com/reports/2018/09/state-of-mobile-video>. Access: 10 Jan. 2023.

OPENSIGNAL. **The state of mobile network experience**: Benchmarking mobile on the eve of the 5G revolution. May 2019. Available in: https://cdn.opensignal.com/public/data/reports/global/data-2019-05/the_state_of_mobile_experience_may_2019_0.pdf. Access: 10 Jan. 2023.

PFEFFERBAUM, B.; NORTH, C. S. Mental Health and the Covid-19 Pandemic. **New England Journal of Medicine**, v. 383, n. 6, p. 510–512, 2020. DOI: 10.1056/NEJMp2008017. Available in: <http://www.nejm.org/doi/10.1056/NEJMp2008017>. Access: 10 Jan. 2023.

RIDEOUT, V.; KATZ, V. S. An opportunity for all? Technology and learning in lower-income families. A report of the Families and Media Project. **The Joan Ganz Cooney Center at Sesame Workshop**, New York, NY, p. 47, 2016. Available in: https://www.joanganzcooneycenter.org/wp-content/uploads/2016/01/jgcc_opportunityforall.pdf. Access: 10 Jan. 2023.

ROGERS, C. R. **On becoming a person**: A therapist's view of psychotherapy. 3. ed. Boston, MA: Houghton Mifflin Company, 1961.

ROSER, M. *et al.* **Coronavirus Pandemic (COVID-19) - Statistics and Research**. 2020. Available in: <https://ourworldindata.org/covid-school-workplace-closures>. Access: 10 Jan. 2023.

SANDVINE. **The Global Internet Phenomena Report COVID-19 Spotlight**. Sandvine, May 2020. Available in: https://www.sandvine.com/hubfs/Sandvine_Redesign_2019/Downloads/2020/Phenomena/COVID Internet Phenomena Report 20200507.pdf. Access: 10 Jan. 2023.

UNITED NATIONS (UN). **Patterns and trends in household size and composition**: Evidence from a United Nations dataset. UN, 2019. Available in: https://www.un.org/development/desa/pd/sites/www.un.org.development.desa.pd/files/files/documents/2020/Jan/un_2019_household_size_and_composition.pdf. Access: 10 Jan. 2023.

UN, United Nations. **Policy Brief: Education during COVID-19 and beyond (August 2020)**. UN, 2020a. Available in: https://www.un.org/development/desa/dspd/wp-content/uploads/sites/22/2020/08/sg_policy_brief_covid-19_and_education_august_2020.pdf. Access: 10 Jan. 2023.

UNITED NATIONS (UN). **World Social Report 2020: INEQUALITY IN A RAPIDLY CHANGING WORLD**. UN, 2020b. Available in: <https://www.un.org/development/desa/dspd/wp-content/uploads/sites/22/2020/02/World-Social-Report2020-FullReport.pdf>. Access: 10 Jan. 2023.

UNESCO. **Distance learning strategies in response to COVID-19 school closures**. 2020. Available in: https://unesdoc.unesco.org/in/rest/annotationSVC/DownloadWatermarkedAttachment/attach_import_ec75c9cc-b146-4aec-b068-147e3d5a03d7?_=373305eng.pdf&to=8&from=1. Access: 10 Jan. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Coronavirus (COVID-19) events as they happen**. 2020a. Available in: <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/events-as-they-happen>. Acesso em: 30 ago. 2020. Access: 10 Jan. 2023

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **WHO Director-General's statement on IHR Emergency Committee on Novel Coronavirus (2019-nCoV)**. 2020b. Available in: [https://www.who.int/dg/speeches/detail/who-director-general-s-statement-on-ihr-emergency-committee-on-novel-coronavirus-\(2019-ncov\)](https://www.who.int/dg/speeches/detail/who-director-general-s-statement-on-ihr-emergency-committee-on-novel-coronavirus-(2019-ncov)). Acesso em: 29 jan. 2020. Access: 10 Jan. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Timeline of WHO's response to COVID-19**. 2020c. Available in: <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/interactive-timeline>. Acesso em: 29 jul. 2020. Access: 10 Jan. 2023.

CRediT Author Statement

Acknowledgments: Institute of Chemistry-Araraquara/UNESP, CAPES, Mrs. Sandra Valéria Bricks Bim.

Funding: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

Conflicts of interest: The authors declare no personal, commercial, academic, institutional, political, or financial conflicts of interest.

Ethical approval: As this is qualitative research with a bibliographic approach method, there was no need for approval by the Research Ethics Committee.

Availability of data and material: The data used in the preparation of this work are referenced and available for access.

Author contributions: **LFBB/LVA** – Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing (original draft, review & editing); **OBJ** – Conceptualization, Writing (review & editing); **MAC** – Supervision, Writing (review).

Processing and editing: Editora Ibero-Americana de Educação.
Proofreading, formatting, normalization and translation.



**APRENDIZAGEM (NÃO-)SIGNIFICATIVA EM TEMPOS DE PANDEMIA SOB A
ÓTICA DA JUSTIÇA SOCIAL: A DICOTOMIA ENTRE ENSINAR E ENSINAR
APENAS POR ENSINAR**

**APRENDIZAJES (NO-)SIGNIFICATIVOS EN TIEMPOS DE PANDEMIA DESDE LA
PERSPECTIVA DE LA JUSTICIA SOCIAL: LA DICOTOMÍA ENTRE ENSEÑAR Y
ENSEÑAR SOLO POR ENSEÑAR**

**(NON-)MEANINGFUL LEARNING IN TIMES OF PANDEMIC FROM THE
PERSPECTIVE OF SOCIAL JUSTICE: THE DICHOTOMY BETWEEN TEACHING
AND TEACHING JUST FOR TEACHING**



Luís Felipe Bricks BIM¹
e-mail: luis.bim@unesp.br



Luan Vieira ADAMES²
e-mail: luan.adames@unesp.br



Odair BIM-JÚNIOR³
e-mail: odair.bimjunior@marquette.edu



Marco Aurélio CEBIM⁴
e-mail: marco.cebim@unesp.br

Como referenciar este artigo:

BIM, L. F.; ADAMES, L. V.; BIM-JÚNIOR, O.; CEBIM, M. A. Aprendizagem (não-)significativa em tempos de pandemia sob a ótica da justiça social: A dicotomia entre ensinar e ensinar apenas por ensinar. **Nuances: Estudos sobre Educação**, Presidente Prudente, v. 34, n. 00, e023002, 2023. e-ISSN: 2236-0441. DOI: <https://doi.org/10.32930/nuances.v34i00.9531>



Submetido em: 02/09/2022

Revisões requeridas em: 23/02/2023

Aprovado em: 10/04/2023

Publicado em: 07/06/2023

Editores: Profa. Dra. Rosiane de Fátima Ponce
Prof. Dr. Paulo César de Almeida Raboni

Editor Adjunto Executivo: Prof. Dr. José Anderson Santos Cruz

¹ Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara – SP – Brasil. Doutorando em Química, Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica.

² Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara – SP – Brasil. Doutor em Biotecnologia, Departamento de Bioprocessos e Bioenergia.

³ Marquette University, Milwaukee – WI – Estados Unidos da América. Pós-Doutorando em Ciências Odontológicas Gerais, Escola de Odontologia.

⁴ Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara – SP – Brasil. Professor Assistente Doutor, Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica.

Nuances: Estudos sobre Educação, Presidente Prudente, v. 34, n. 00, e023002, 2023.

e-ISSN: 2236-0441

DOI: <https://doi.org/10.32930/nuances.v34i00.9531>



RESUMO: O surto de COVID-19 e a emergência de saúde pública mundial desencadeada por seu surgimento perturbaram gravemente a ordem global, acarretando enormes desafios sanitários, econômicos e sociais. Em resposta a essa pandemia, resumimos um conjunto abrangente de dados para analisar a recente situação relacionada à educação e as implicações para a desigualdade no acesso à educação de qualidade e condições básicas de estudo, como obstáculos ao pleno acesso às Tecnologias de Informação e Comunicação por alunos de diferentes níveis socioeconômicos. Fatores psicossociais, socioeconômicos e de saúde mental devem ser considerados em conjunto na concepção e implementação de qualquer tipo de intervenção educativa ou metodologia de ensino e de aprendizagem, especialmente em situações emergenciais. Compreender, sob a ótica da justiça social, as faces antagônicas do ensino e suas implicações para a aprendizagem significa responder se estamos, de fato, ensinando (de forma significativa) ou ensinando apenas por ensinar (de forma não significativa).

PALAVRAS-CHAVE: Educação igualitária. Oportunidades educacionais. Acesso à educação. Ensino remoto. COVID-19.

RESUMEN: El brote de COVID-19 y la emergencia de salud pública mundial desencadenada por su aparición han alterado gravemente el orden mundial, planteando enormes desafíos sanitarios, económicos y sociales. En respuesta a este brote, hemos resumido un conjunto de datos completo para analizar la situación reciente relacionada con la educación y las implicaciones para la desigualdad en el acceso a una educación de calidad y las condiciones básicas de estudio, como las barreras para el pleno acceso a las Tecnologías de la Información y Comunicación por parte de estudiantes de diferentes niveles socioeconómicos. Los factores socioeconómicos, psicosociales y de salud mental deben ser considerados conjuntamente en el diseño e implementación de cualquier tipo de intervención educativa o metodología de enseñanza y aprendizaje, especialmente en situaciones de emergencia. Comprender, desde la perspectiva de la justicia social, las caras antagónicas de la enseñanza y sus implicaciones para el aprendizaje significa responder si estamos, de hecho, enseñando (de manera significativa) o enseñando por enseñar (de manera no significativa).

PALABRAS CLAVE: Educación igualitaria. Oportunidades educativas. Acceso a la educación. Enseñanza remota. COVID-19.

ABSTRACT: The outbreak of COVID-19 and the worldwide public health emergency triggered by its emergence have severely disrupted the global order, posing huge health, economic and social challenges. In response to this outbreak, we summarize a comprehensive data set to analyze the current situation related to education and the implications for inequality in access to quality education and basic study conditions, such as obstacles to full access to Information and Communication Technologies by students of different socioeconomic backgrounds. Psychosocial, socioeconomic, and mental health factors must be considered all-together when designing and implementing any educational intervention or teaching and learning methodology, especially in emergency situations. Understanding, from the perspective of social justice, the antagonistic faces of teaching and their implications for learning means answering whether we are, in fact, teaching (meaningfully) or teaching just for teaching (non-meaningfully).

KEYWORDS: Equal education. Educational opportunities. Access to education. Remote teaching. COVID-19.

Introdução

A doença do Coronavírus (COVID-19), causada pelo SARS-CoV-2, que tem progredido rapidamente com consequências trágicas, resultando em milhares de mortes ao redor do mundo, foi reconhecida pela Organização Mundial da Saúde (em inglês: *World Health Organization*, WHO) como uma pandemia em 11 de março de 2020 (WHO, 2020a, 2020b, 2020c).

Frente a isso, educar em tempos de pandemia de COVID-19 abruptamente se revelou uma tarefa desafiadora. As bases dos cursos tradicionais de ensino presencial tornaram-se inviáveis em meio ao surto de coronavírus, considerando as recomendações de medidas de distanciamento social e consequente fechamento de escolas, faculdades e universidades (**Figura 1**) para evitar a disseminação desenfreada do vírus nesses ambientes sociais (EUROSURVEILLANCE, 2020; OECD, 2020a; ROSER *et al.*, 2020; UN, 2020a).

Na busca de mitigar os impactos programáticos da doença, a maioria das instituições de ensino (e.g., escolas de ensino fundamental, ensino médio e universidades) está apostando suas cartas em uma modalidade chamada Ensino Remoto Emergencial (em inglês: *Emergency Remote Teaching*, ERT).

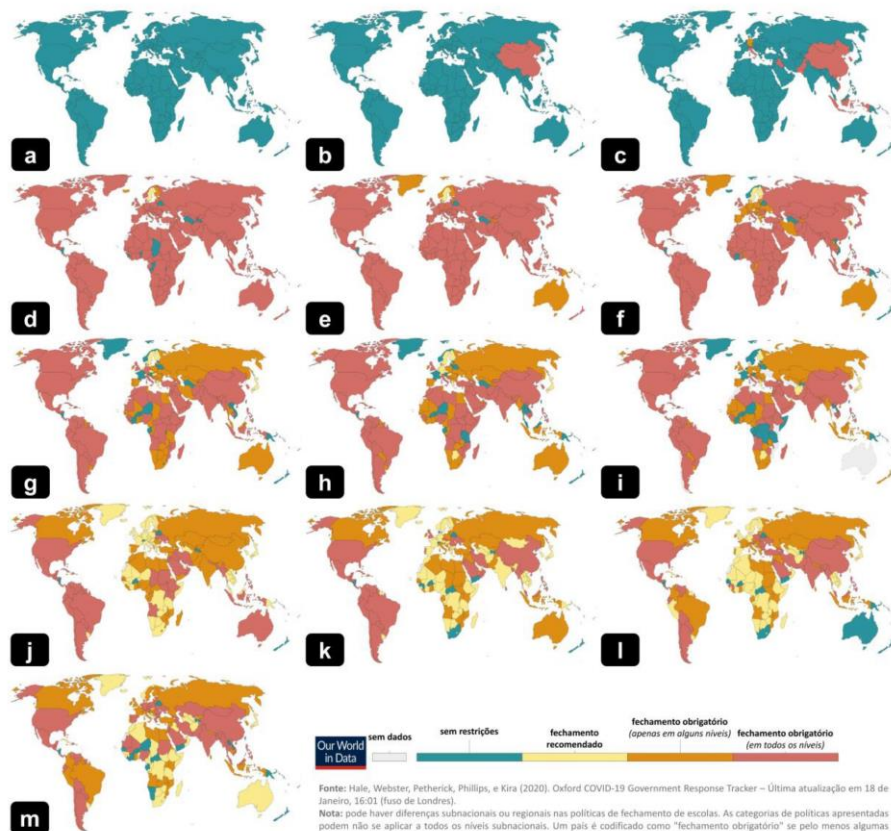
Os sistemas educacionais em todo o mundo estão enfrentando um desafio sem precedentes após o fechamento maciço de escolas como parte dos esforços de saúde pública para conter a propagação da COVID-19. Agências governamentais estão trabalhando com organizações internacionais, parceiros do setor privado e sociedade civil para oferecer educação remotamente por meio de uma combinação de tecnologias, a fim de garantir a continuidade do estudo e aprendizado baseados em currículo para todos (UNESCO, 2020, tradução nossa).

Nessa modalidade, o ensino é dito *remoto* porque implica em distância geográfica das partes diretas (professores e alunos) e indiretas (comunidade escolar) envolvidas nos processos de ensino e aprendizagem; em outras palavras, as interações face a face (i.e., presenciais) dão lugar às virtuais. Ademais, também é denominado *emergencial* porque, diante das circunstâncias críticas, não houve tempo hábil para a construção de um planejamento didático-pedagógico específico para a adaptação dos diversos cursos à configuração de ensino a distância.

No entanto, manter um sistema de ERT por um período prolongado – como está acontecendo em todo o mundo diante do avanço da crise sanitária – será responsável tanto por agravar ainda mais a desigualdade no acesso à educação de qualidade quanto por contribuir para a ampliação da taxa de evasão escolar, já que o acesso às Tecnologias de Informação e

Comunicação (TICs) não é universal nem socioeconomicamente igualitário – como mostraremos com mais detalhes nas próximas seções.

Figura 1 – Evolução do fechamento de escolas em 2020 durante a pandemia de COVID-19



Nota: (a) Janeiro, 21; (b) Janeiro, 27; (c) Fevereiro, 27; (d) Março, 27; (e) Abril, 27; (f) Maio, 27; (g) Junho, 27; (h) Julho, 27; (i) Agosto, 27; (j) Setembro, 27; (k) Outubro, 27; (l) Novembro, 27 e (m) Dezembro, 27.

Fonte: Adaptado de Roser *et al.* (2020)

Uma questão mais ampla do que *como* ensinar (através de ERT, *online learning*, *blended learning*) – e que talvez precise ser respondida antes mesmo de pensar em *como* – é entender o significado de ensinar. *Qual* é o sentido de ensinar? *Por que* e *para que* ensinar? Além disso, *por que* e *para que* ensinar neste momento de crise global?

Compreender que o ensino significativo visa, em última instância, alcançar a aprendizagem significativa é também reconhecer a existência de um complexo sistema de

interações comportamentais entre quem ensina e quem aprende, enraizado (e intrinsecamente dependente) nos aspectos sociais, econômicos, políticos e culturais em que determinada comunidade está inserida.

Na verdade, um ensino significativo almeja alcançar uma aprendizagem significativa. Contudo, como garantir que o aprendizado seja realmente significativo ao ensinar online (i.e., remotamente), especialmente ao trabalhar em um sistema educacional emergencial, como o ERT?

Nesse sentido, a pergunta mais sensata a se fazer – e que buscamos, mais adiante, responder de forma a explicitar uma realidade ignorada (com foco na realidade do aluno) – é se todos os envolvidos nos processos de ensino e aprendizagem têm acesso às condições básicas de estudo, como o pleno acesso às TICs e um ambiente propício ao ensino e à aprendizagem.

Tanto o ensino quanto a aprendizagem não terão êxito se não houver condições facilitadoras favoráveis para que os processos de ensino e aprendizagem sejam plenamente estruturados. Garantir o acesso à tais condições facilitadoras é uma das principais chaves para que a aprendizagem significativa aconteça, sobretudo em tempos de pandemia.

Assim, a fim de se abordar a conexão “condições facilitadoras-aprendizagem significativa” centrada em uma análise e discussão da conjuntura global relativa às condições de aprendizagem em tempos de crise, procuramos sintetizar um conjunto de dados representativos de múltiplos países para analisar as condições de acesso à educação e as implicações para a desigualdade no acesso à educação de qualidade e condições básicas de estudo.

ERT *versus* Educação On-line

Através desta seção, procuramos apresentar uma visão geral concisa da literatura que trata do que se sabe sobre *Ensino Remoto Emergencial* (ERT), bem como a distinção entre *Educação On-line* e ERT. É importante ressaltar que toda essa discussão introdutória será fundamental para entendermos, posteriormente, como a manutenção do ERT de longa duração pode contribuir tanto para o aumento da desigualdade no acesso à educação de qualidade quanto para o alargamento da taxa de evasão escolar.

Como já mencionado, na busca de mitigar os impactos programáticos da COVID-19, a maioria das instituições educacionais em todos os níveis de ensino tem adotado –

temporariamente – o ERT como principal alternativa para que as atividades escolares não sejam interrompidas devido à crise sanitária: as interações face a face dão lugar às virtuais.

Ao contrário dos encontros que são desenvolvidos desde a sua concepção para serem ofertados na modalidade on-line, o ERT é um ajuste ou migração de curto prazo da entrega educacional (e.g., cursos presenciais, híbridos ou de ensino misto) devido a situações de crise para outro ambiente de ensino baseado em métodos totalmente remotos, que persistirá enquanto a crise ou emergência estiver em andamento (HODGES *et al.*, 2020).

No sistema ERT, o ensino presencial é repentinamente transposto para o ensino remoto (assumindo distância geográfica entre professores-alunos-comunidade escolar) sem planejamento sistemático (dada a conjuntura crítica, não há tempo para a construção de um planejamento didático-pedagógico específico para a adaptação de diversos cursos à configuração emergencial de ensino/aprendizagem remoto); portanto, o objetivo do ERT não é estruturar um ecossistema educacional robusto, mas oferecer acesso temporário a conteúdos curriculares previamente planejados.

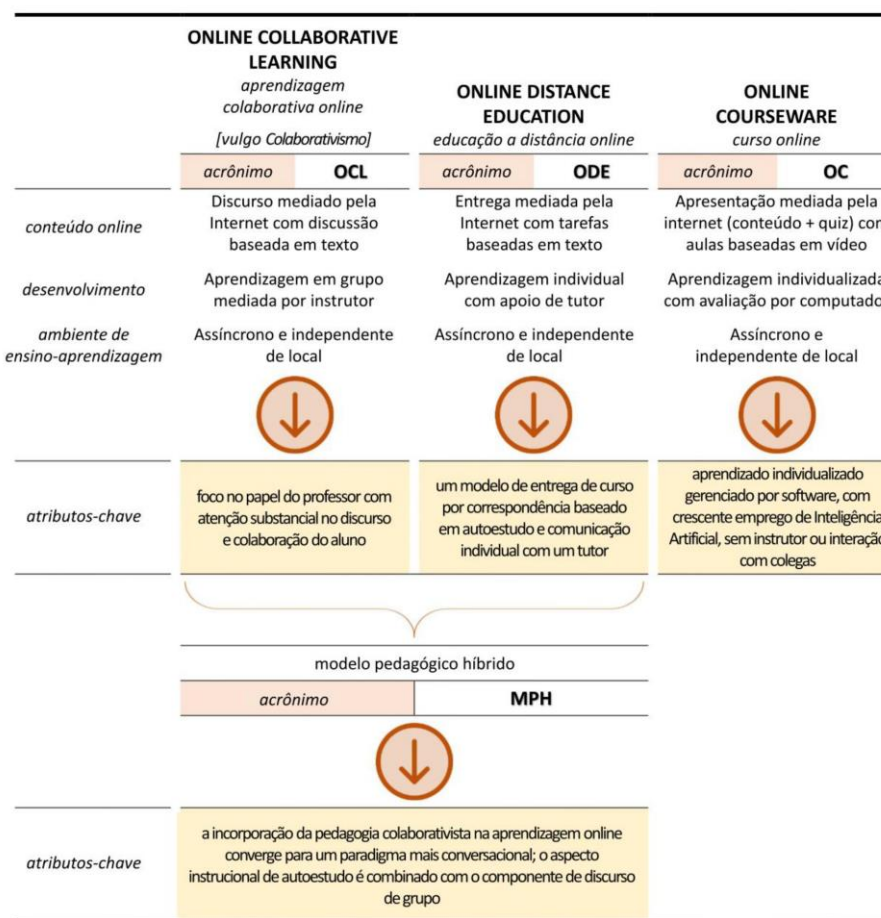
Do ponto de vista didático, planejar é prever os conteúdos a serem trabalhados e organizar as atividades e experiências de ensino e aprendizagem consideradas melhores para o alcance dos objetivos identificados, levando em conta a realidade, os interesses e as necessidades dos alunos. É um processo ativo e dinâmico envolvendo operações mentais (e.g., olhar, analisar, selecionar, definir, estruturar, organizar), o que implica em refletir, criar, prever, agir (HAYDT, 2011).

Assim, é justo e prudente ressaltar que ERT não é Educação On-line (i.e., ensino e aprendizagem on-line); este é um produto de modelos pedagógicos ou construtos educacionais, contando com estratégias instrucionais e de aprendizagem bem delineadas e usando diferentes tecnologias e instrumentos de ensino e de aprendizagem on-line (HARASIM, 2017; HODGES *et al.*, 2020; MEANS; BAKIA; MURPHY, 2014). O minucioso processo de concepção, bem como a consideração cuidadosa de vários requisitos de projeto, afetam o nível de instrução que é oferecido, e é justamente esse planejamento que falta na grande maioria dos casos decorrentes das mudanças inesperadas e não programadas devido a crises ou situações de emergência (HODGES *et al.*, 2020).

Conforme apresentado por Harasim (2017, p. 116-118), podemos identificar ao menos três diferentes modelos educacionais que são, hoje em dia, ofertados na modalidade on-line, como *Online Collaborative Learning*, *Online Distance Education* e *Online Courseware*.

Como não é este o objetivo principal desta discussão, não iremos aprofundar a análise dos méritos de cada um desses modelos de aprendizagem on-line, nem julgaremos suas bases teóricas e posições epistemológicas, ou suas divergências ou convergências. Iremos, no entanto, apresentar uma visão geral baseada no tratamento de Harasim dos modelos mencionados anteriormente (**Figura 2**) para que nossa discussão seja mais bem fundamentada.

Figura 2 – Principais características dos modelos de aprendizagem on-line.



Fonte: Adaptado de Harasim (2017)

Todavia, como mencionado anteriormente, o acesso às TICs não é universal nem socioeconomicamente igualitário e, portanto, estender o sistema de ERT pode implicar no aumento da desigualdade educacional e até mesmo da taxa de evasão escolar.

Além disso, a falta de conhecimento dos professores em TICs é uma das barreiras para a educação remota, o que os impede de ensinar seus alunos a fazerem melhor uso das ferramentas necessárias para o ERT, especialmente alunos com necessidades especiais. Em casa, os pais têm de ensinar os seus filhos-alunos a utilizarem as TICs, mas, muitas vezes, desconhecem tais tecnologias. Essa falta de conhecimento e apoio necessário amedrontam o aluno, fazendo com que seu interesse pela escola diminua, uma vez que passa a enfrentar dificuldades no uso das ferramentas ou, ainda pior, a não ter acesso total ou parcial a elas (CUCCO; GAVOSTO; ROMANO, 2021).

Mesmo antes da pandemia de COVID-19, a implementação das TICs não era muito exitosa, conduzida por uma visão utópica distante da realidade da sala de aula; em muitos casos, a inserção da tecnologia gerou mais dúvidas do que soluções com professores inadequadamente treinados para utilizá-las. Os professores aprendem diferentes estratégias durante a formação em TICs para integrá-las em suas práticas docentes; porém, empregar essas estratégias em sala de aula é mais desafiador do que propriamente aprendê-las (DLAMINI; MBATHA, 2018).

No estudo de caso de Dlamini e Mbatha (2018) realizado na África do Sul, ficou evidente o desenvolvimento profissional inadequado em TICs pelos professores, tornando ineficaz a integração dessas tecnologias na sala de aula. Logo, os professores devem participar de programas de desenvolvimento profissional (na concepção da formação continuada) eficientes, eficazes e acessíveis para permitir a aprendizagem ao longo da vida.

A pesquisa com professores indonésios de matemática do ensino médio revelou que eles tinham conhecimento insuficiente sobre as TICs e seu uso na educação (MAILIZAR; FAN, 2020). A experiência dos professores com computadores foi superior ao conhecimento de dispositivos portáteis. As descobertas também sugeriram que o conhecimento dos professores sobre softwares gerais era mais significativo do que seu conhecimento sobre softwares matemáticos. Em relação ao conhecimento sobre o uso das TICs no ensino, o estudo reportou que o conhecimento do conteúdo pedagógico dos professores empregando tais tecnologias foi inferior tanto ao conteúdo pedagógico propriamente dito quanto ao conhecimento do conteúdo específico da disciplina.

Na Argélia, as habilidades dos professores em TICs são limitadas a noções básicas, como software baseado em Windows, e-mail e Internet para uso pessoal, o que não garante experiência no emprego das TICs em aplicações no ensino ou sala de aula (GHERBI, 2015).

Nossa abordagem, nesta breve reflexão, foi construída com foco na realidade socioeconômica em que os alunos estão inseridos em determinada comunidade; para tanto,

resumimos um conjunto de dados atual e abrangente para analisar a recente situação global relacionada à educação e as implicações para a desigualdade no acesso à educação de qualidade e condições básicas de estudo.

Metodologia

Nosso argumento foi estruturado por meio de pesquisa qualitativa com método de abordagem bibliográfico; esta sistemática nos permitiu analisar, avaliar e interpretar estudos relevantes para as questões de pesquisa. Em um primeiro momento, buscamos construir um referencial teórico capaz de ajudar a compreender as faces antagônicas do ensinar e suas implicações para a aprendizagem significativa, abordando a dicotomia entre o *ensinar* (i.e., de forma significativa) e o *ensinar apenas por ensinar* (i.e., de forma não significativa).

Para tanto, levantamos as seguintes questões norteadoras de pesquisa: **(i)** qual o propósito de ensinar?, **(ii)** por que ensinar?, **(iii)** para que ensinar?, **(iv)** por que e para que ensinar neste momento de crise global?. Buscamos, então, respondê-las a partir de um movimento de (re)interpretação-ressignificação do pensamento de prestigiadas autoridades do campo educacional que tratam dos processos de ensino e aprendizagem, como Paulo Freire (FREIRE, 2000a, 2000b; FREIRE; MACEDO; ARAÚJO FREIRE, 2005), José C. Libâneo (LIBÂNEO, 2001), David P. Ausubel (AUSUBEL, 2000), Carl R. Rogers (ROGERS, 1961), Cipriano C. Luckesi (LUCKESI, 1994) e João L. Gasparin (GASPARIN, 1994). O ensino é impactado pelo contexto particular em que vivemos e, portanto, não podemos lidar com o ensino significativo ou não significativo sem correlacioná-lo com aspectos sociais, econômicos, políticos e culturais. Na verdade, o ensino significativo visa, em última análise, alcançar uma aprendizagem significativa; mas como garantir que o aprendizado seja realmente significativo ao ensinar on-line (i.e., remotamente), especialmente ao trabalhar em um sistema educacional de emergência, como o ERT? Uma das dificuldades está em garantir que todos os envolvidos nos processos de ensino e aprendizagem tenham pleno acesso e familiaridade com as TICs.

Portanto, em um segundo momento, resumimos um conjunto de dados atuais e abrangentes para analisar a recente situação global relacionada à educação e às implicações para a desigualdade no acesso à educação de qualidade e às condições básicas de estudo, como obstáculos ao acesso pleno às TICs por alunos de diferentes origens socioeconômicas. Na seleção desses dados, procuramos responder a cinco questões-chave críticas que nortearam o desenvolvimento desta reflexão: **(i)** os alunos possuem e utilizam de forma comum e familiar

algum dispositivo eletrônico como smartphones, tablets, computadores pessoais, notebooks?; **(ii)** esses dispositivos eletrônicos são de uso pessoal ou compartilhados entre os membros do domicílio?; **(iii)** esses dispositivos eletrônicos têm acesso ilimitado à Internet de banda larga ou apenas dados móveis (3G, 4G)?; **(iv)** os alunos possuem um lugar reservado para suas atividades acadêmicas ou compartilham um espaço comum com outros membros do domicílio?; e **(v)** os alunos precisam compartilhar seu tempo ou ser parcial ou totalmente responsáveis por atividades que não sejam acadêmicas, tais como trabalhos domésticos, atividades relacionadas ao trabalho destinadas a manter ou compensar a perda de renda familiar, atividades relacionadas aos cuidados de familiares (e.g., irmãos menores ou bebês) enquanto os pais, tutores ou membros do domicílio estão ausentes por motivos profissionais ou pessoais?

É um desafio localizar um banco de dados atualizado que compile informações socioeconômicas de alunos de diferentes faixas etárias, níveis escolares e países. Na tentativa de construir um panorama, consideramos alguns dos resultados da sétima rodada do Programa Internacional de Avaliação de Estudantes (em inglês: *Programme for International Student Assessment*, PISA), aplicado em 2018 para 79 sistemas de ensino envolvendo mais de 600.000 alunos de 15 anos (OECD, 2019, 2020b). Apesar de não refletirem a totalidade e a diversidade dos sistemas educacionais, os dados representativos de diversos países ilustram o cenário que estamos tentando destacar nesta discussão.

O PISA atua como um termômetro mundial capaz de fornecer informações sobre qualidade, eficiência e equidade nos resultados de aprendizagem entre os países signatários; assim, funciona tanto apoiando difíceis decisões com evidências qualitativas e quantitativas quanto expondo campos onde a política e a prática foram deficientes, buscando ser uma voz ativa para a reforma do sistema de oferta educacional (OECD, 2019).

Além dos resultados do PISA, um conjunto mais amplo de dados relacionados ao acesso a um computador em casa é apresentado pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (em inglês: *Organisation for Economic Co-operation and Development*, OECD) em seu indicador mais recente sobre a porcentagem de todos os domicílios com acesso a computadores em casa (OECD, 2020c). Ademais, uma visão mais geral da situação global relacionada ao acesso a uma conexão de Internet e à desigualdade no acesso à Internet entre vários grupos de renda pode ser examinada valendo-se, respectivamente, do indicador mais recente da OECD sobre a porcentagem de todos os domicílios com acesso à Internet (OECD, 2020d) e do Relatório Social Mundial 2020 da Organização das Nações Unidas: *desigualdade em um mundo em rápida mudança* (UN, 2020b). Apenas ter acesso a um link de Internet não

implica ou garante a qualidade da conexão e, portanto, questões sobre a qualidade da experiência on-line como cobertura (UN, 2020b), métricas de vídeo/velocidade (OPENSIGNAL, 2018, 2019) e demanda por redes de banda larga (OECD, 2020e; SANDVINE, 2020) também foram investigadas; para fins puramente descritivos, a *OpenSignal* é uma empresa global independente de análise móvel que examina a efetiva experiência dos consumidores nas redes móveis do mundo, e a *Sandvine* é uma autoridade líder nos fenômenos da Internet que dominam as redes globais. Para subsidiar a discussão sobre o acesso a um local tranquilo para estudar, consideramos dados do relatório da ONU sobre padrões e tendências de tamanho e composição familiar (UN, 2019).

Na tentativa de responder à última questão de pesquisa levantada, procuramos analisar os impactos causados pela pandemia de COVID-19 na dedicação dos alunos às atividades acadêmicas, tanto para ajudar nas tarefas domésticas quanto para manter ou compensar a renda familiar; tal análise foi realizada com base no resumo de políticas da OECD intitulado *COVID-19: protegendo pessoas e sociedades* (OECD, 2020f) e outros trabalhos que possibilitaram associar efeitos psicossociais (BROOKS *et al.*, 2020; PFEFFERBAUM; NORTH, 2020) com uma queda abrupta do status socioeconômico (KAWOHL; NORDT, 2020; MUCCI *et al.*, 2016; NORDT *et al.*, 2015).

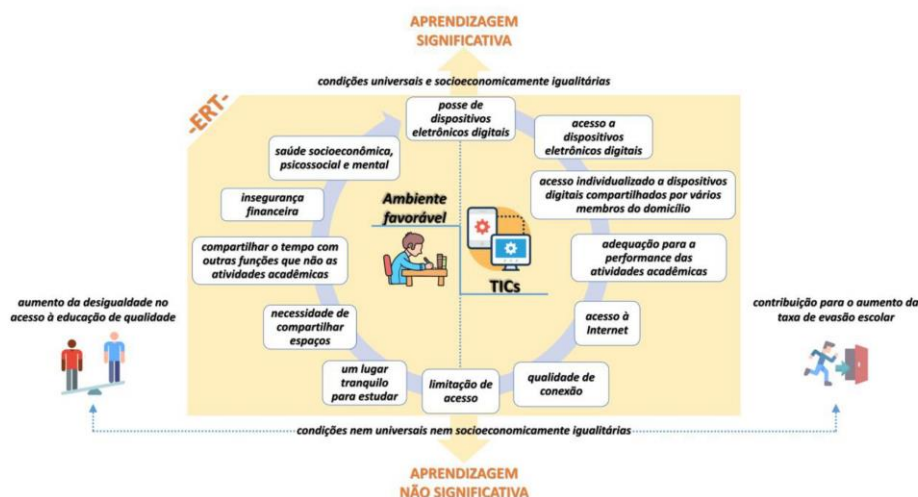
Descobertas

Por meio do diagrama resumido representado pela **Figura 3**, buscamos apresentar uma visão global das principais descobertas provenientes deste trabalho. Acreditamos que, ao separar as descobertas da discussão, seremos mais capazes de comunicar tanto o que foi encontrado quanto sua importância para as questões norteadoras.

A dimensão do ensinar vai muito além da pura transmissão de conhecimento; da mesma forma, para que o aprendizado seja significativo, ele deve ser muito mais do que um mero acréscimo de saber ou acúmulo de fatos. Pretendemos que os alunos aprendam significativamente, transformando a sua curiosidade em esforço cognitivo e passando de um conhecimento confuso e fragmentado para um conhecimento organizado. Ao ensinar de forma significativa, esperamos que o aluno aprenda. E que, aprendendo significativamente, ele possa transformar o conhecimento puramente sistematizado para modificar (seja construindo ou reconstruindo) seus valores, suas condutas e suas atitudes, ressignificando seu modo de ser e vir-a-ser: o ensino significativo visa, em última instância, a aprendizagem significativa. Mas

como garantir que o aprendizado seja realmente significativo ao ensinar on-line (i.e., remotamente), especialmente ao trabalhar em um sistema educacional de emergência, como o ERT? Essa questão está intrinsecamente impactada pelo contexto particular em que vivemos e, portanto, não podemos tratar de ensino/aprendizagem significativo ou não significativo sem correlacioná-lo com aspectos sociais, econômicos, políticos e culturais. De fato, uma das questões-chave está em garantir que todos os envolvidos nos processos de ensino e aprendizagem tenham pleno acesso e familiaridade com as TICs.

Figura 3 – Diagrama resumido das principais descobertas.



Fonte: Elaborado pelos autores

Resumindo um conjunto atual e abrangente de dados para analisar a recente situação global relacionada à educação e as implicações para a desigualdade no acesso à educação de qualidade e às condições básicas de estudo, verificamos obstáculos alarmantes ao acesso pleno às TICs por alunos de diferentes origens socioeconômicas. Como visão geral, podemos listar:

- (i) em muitos países, além do acesso ao computador para trabalhos escolares ser escasso, ele também é distribuído de forma irregular de acordo com o perfil socioeconômico dos alunos;
- (ii) em tempos em que o acesso a dispositivos eletrônicos digitais não é universal nem socioeconomicamente igualitário, a crise sanitária desencadeada pela pandemia de COVID-19 restringiu ainda mais o acesso individualizado a tais dispositivos digitais compartilhados por vários membros do mesmo domicílio;
- (iii) a existência ou posse de dispositivos eletrônicos que

não sejam computadores (como tablets e smartphones) não salvaguarda sua adequação para o desempenho das diferentes atividades e tarefas acadêmicas a que o aluno é submetido – em termos de capacidade de processamento de dados ou por *setbacks* gerados; **(iv)** revela-se uma grande disparidade no acesso à Internet entre países de diversos grupos de renda, não sendo nem universal nem equitativo; **(v)** o simples acesso a um *link* de Internet não implica ou garante a qualidade da conexão; esta é uma questão em que também a geografia importa em muitos países; **(vi)** como a conectividade não é feita da mesma forma e nem todos os dispositivos eletrônicos digitais são capazes de entregar a mesma qualidade nas experiências on-line para todos os usuários, muitos domicílios enfrentam algum tipo de limitação de acesso ao usar os equipamentos porque muitos moradores estão compartilhando entre si os dispositivos disponíveis; **(vii)** em muitos países, o status socioeconômico é importante, pois os alunos de origens menos favorecidas têm sistematicamente maior probabilidade de não ter um local tranquilo para estudar em comparação com os de perfis mais favorecidos; **(viii)** o confinamento e as restrições de movimento, o fechamento escolar prolongado em todo o mundo e a adoção do teletrabalho são alguns dos fatores que contribuem para uma menor mobilidade social e, consequentemente, implicam na necessidade de compartilhar espaços entre as pessoas que vivem no mesmo domicílio; **(ix)** devido à crise sanitária da COVID-19, muitos alunos passaram a desempenhar outras funções que não as dedicadas aos estudos e atividades acadêmicas em geral, tanto para ajudar nas despesas domésticas quanto para manter ou compensar a renda familiar/domiciliar; dividir o tempo com outras funções que não as atividades acadêmicas, somado à insegurança financeira, impactará diretamente e dificultará toda tentativa de manutenção de qualquer tipo de processo de ensino e de aprendizagem; e **(x)** fatores socioeconômicos, psicossociais e de saúde mental devem ser considerados em conjunto na elaboração e implementação de qualquer tipo de intervenção educacional, especialmente em situações de emergência, pois tais ações podem contribuir para a desigualdade educacional, além de serem responsáveis pela perpetuação da desigualdade econômica; devemos garantir que nossas ações não sejam responsáveis tanto por aumentar a desigualdade no acesso à educação de qualidade quanto por contribuir para o aumento da taxa de evasão escolar.

Referencial Teórico

Nossa discussão começa com a construção de um referencial teórico para melhor compreender as faces antagônicas do ensinar e suas implicações para a aprendizagem significativa, abordando a dicotomia entre o *ensinar* (i.e., de forma significativa) e o *ensinar apenas por ensinar* (i.e., de forma não significativa). Essa discussão é essencial para que, no decorrer do texto, possamos compreender que tanto o *ensino* quanto a *aprendizagem* são intrinsecamente impactados pelo contexto particular em que vivemos e que, portanto, não podemos tratar do ensino e da aprendizagem significativos ou não significativos sem correlacioná-los com aspectos sociais, econômicos, políticos e culturais.

Um dos maiores desafios que envolve o ato de ensinar está em compreender (no âmbito do que é compreender) que ensinar não é e nunca poderá ser uma ação unilateral.

Fazer aprender (i.e., ensinar) e aprender em si são duas ações distintas, mas complementares, interligadas e indissociáveis pelas quais procede a aquisição do conhecimento; não há aquisição de conhecimento nem pelo ensino nem pela aprendizagem apenas, pois ensinar e aprender são, ao mesmo tempo, faces intercambiáveis e indivisíveis de um mesmo todo (GASPARIN, 1994, p. 70-72).

A docência é sempre uma *via de mão dupla*, em que o professor, ao ensinar o aluno, passa a ser aquele que inicialmente foi ensinado; esta fascinante roda é uma engrenagem que não permite a dissociação das partes: quem ensina sempre aprende e quem aprende também ensina.

Quero dizer que ensinar e aprender se vão dando de tal maneira que quem ensina aprende, de um lado, porque reconhece um conhecimento antes aprendido e, de outro, porque, observado a maneira como a curiosidade do aluno aprendiz trabalha para apreender o ensinando-se (sem o que não o aprende), ajudam-se a descobrir incertezas, acertos, equívocos (FREIRE; MACEDO; ARAÚJO FREIRE, 2005, p. 31, tradução nossa).

E quem ensina algo a alguém quer que esse algo seja assimilado pelo interlocutor com quem se relaciona. No entanto, o mero acúmulo de fatos não garante que o que foi ensinado passe a integrar, no que está sendo ensinado, estruturas cognitivas de nível superior, ou mesmo implique em qualquer modificação desses níveis cognitivos previamente estabelecidos.

Essa provocação intencional nos permite ir ao ponto de questionar o *porquê* ensinar. No entanto, é válido ressaltar que esta reflexão não pretende explorar as origens do ato de ensinar. Em vez disso, limita-se modestamente a ressignificar – ou mais precisamente, tentar simplificar o máximo possível – a compreensão do *porquê* ensinar, uma vez que a discussão do *porquê*

ensinar é muito mais ampla e não se finda na aprendizagem; trata-se, também, de uma discussão social sobre a função da prática educativa:

[...] Educação compreende o conjunto dos processos, influências, estruturas e ações que intervêm no desenvolvimento humano de indivíduos e grupos na sua relação ativa com o meio natural e social, num determinado contexto de relações entre grupos e classes sociais, visando a formação do ser humano. A educação é, assim, uma prática humana, uma prática social, que modifica os seres humanos nos seus estados físicos, mentais, espirituais, culturais, que dá uma configuração à nossa existência humana individual e grupal (LIBÂNEO, 2001, p. 157).

Ensinar, então, é preparar o aluno de maneira plural (i.e., cultural, social, técnico-científica e politicamente) para a sociedade onde vive. Contudo, atendo-se à uma visão puramente simplista, o professor é o agente que quer ensinar algo para que seu interlocutor – como agente pensante – aprenda o que foi ensinado: ensina-se para que a aprendizagem aconteça.

[...] aprender é uma aventura criativa. Algo muito mais rico do que a simples repetição de uma lição ou de algo já dado. Para nós, **aprender é construir, reconstruir, observar para mudar** – o que não se faz sem estar aberto ao risco, à aventura do espírito (FREIRE, 2000, p. 67, grifo nosso, tradução nossa).

Assim, o ensino não deve ser visto como uma simples transmissão de conhecimento, mas como uma forma de reconstruí-lo, visando transformar o conhecimento puramente sistematizado em apropriação de uma cultura elaborada. Além disso, para que o aluno consiga formular sua cultura e reorganizar a cultura espontânea que possui com a apropriação da cultura elaborada, é necessária a mediação do educador (LUCKESI, 1994, p. 118).

O professor – ao ensinar – atua como um auxiliar ativo nos processos de ensino e aprendizagem, ajudando o aluno a cultivar com seus próprios recursos intelectuais a assimilação de conhecimentos, habilidades e valores substanciais.

Os processos de ensino e aprendizagem devem ser encarados como um meio de desenvolvimento gradual e contínuo, que visa necessariamente atingir objetivos realistas. A aprendizagem não é mecânica e não pode ser tratada como tal; o aluno precisa ser capaz de assimilar o que lhe foi apresentado de forma confortável (e.g., inserido em um ambiente de ensino predominantemente não diretivo para valorizar a sua liberdade intelectual), sem que esse processo se torne um mero ato de leitura e memorização, ou pior, que haja a apropriação da linguagem científica sem sua devida compreensão, o que chamamos de *efeito papagaio* (em

inglês: *parrot effect*): aquele que imita ou replica o que foi ensinado, mas não critica seu conteúdo (AUSUBEL, 2000; BHATTACHARYA, 2022; MAYER, 2002).

Tal efeito de papagaio é exacerbado pelo *ensinar apenas por ensinar*. E o *ensinar apenas por ensinar*, na verdade, não ensina de fato. Ou melhor, até ensina, mas não *ensina* para que se *aprenda*; ensina pelo simples ato de ensinar. Esse aprendizado mecânico, numa visão freiriana da educação bancária, não busca a conscientização do educando:

[...] quanto mais se esvazie a educação dos sonhos, por cuja realização se lute, tanto mais o lugar dos *sonhos* vai sendo preenchido pelas técnicas até chegar o momento em que a educação é a elas reduzida. **Aí, então, a educação é puro treino, é pura transferência de conteúdo, é quase adestramento, é puro exercício de adaptação ao mundo** (FREIRE, 2000b, p. 101, grifo nosso).

Responder à nossa última pergunta – *por que e para que ensinar neste momento de crise global?* – não é uma tarefa simples e direta. Precisamos trabalhar nossa capacidade de nos colocar no lugar do outro e tentar entender sua realidade: é um verdadeiro exercício de empatia.

Todavia, *empatia* é uma aptidão pessoal subjetiva e, por ser subjetiva, nem todos a colocam no mesmo nível de significância. Assim, o mais coerente é não a tomar como base para nossa discussão, mas compreendê-la apenas como uma habilidade facilitadora.

No entanto, *ensino de qualidade* não é tão subjetivo quanto *empatia*, então vamos nos concentrar neste termo. Como educadores, entendemos que o ensino só será de qualidade se o aluno, de fato, aprender; com efeito, pretendemos que os alunos aprendam significativamente – esta é precisamente uma das razões do *porquê* ensinamos –, transformando a sua curiosidade em esforço cognitivo e passando do conhecimento confuso e fragmentado para o conhecimento organizado.

E para que o aprendizado seja significativo, ele deve ser muito mais do que um mero acréscimo de conhecimento ou acúmulo de fatos; dessa forma, ao penetrar no âmago de nossa existência, a aprendizagem significativa pode modificar nossa concepção e visão de mundo, implicando diferenças positivas no comportamento do indivíduo (ROGERS, 1961, p. 280).

Como aponta Ausubel (2000, p. VI), o conhecimento é significativo por definição. Envolve um processo psicológico cognitivo dinâmico, sendo o resultado da interação entre ideias culturalmente significativas, ideias de ancoragem relevantes na estrutura cognitiva de um determinado aluno (pela sua natureza idiossincrática), e o seu conjunto de representações mentais, construídas tanto para aprender de forma significativa como adquirir e reter o conhecimento produzido em um determinado momento e contexto.

Ao ensinar de forma significativa, esperamos que o aluno aprenda. E que, aprendendo significativamente à luz de um processo contínuo de tradução e re-tradução da cultura espontânea que possui, ele possa transformar o conhecimento puramente sistematizado para modificar (seja construindo ou reconstruindo) seus valores, condutas e atitudes, ressignificando seu jeito de ser e de vir-a-ser – e agora, acreditamos que conseguimos colocar em palavras o sentido do *para que* ensinar.

Análise e discussão da conjuntura global relativa às condições de aprendizagem em tempos de crise

Chegamos então ao ponto central de nossa breve discussão: em tempos de pandemia de COVID-19, estaríamos *ensinando* (significativamente) ou *ensinando apenas por ensinar* (de forma não significativa)?

Na tentativa de responder a tal provocação, buscamos – neste segundo momento de nossa discussão – sintetizar um conjunto de dados atual e abrangente para analisar a recente situação mundial relacionada à educação e as implicações para a desigualdade no acesso à educação de qualidade e condições básicas de estudo; na verdade, tanto o ensino quanto a aprendizagem nunca terão sentido se não houver **condições facilitadoras favoráveis** para que os processos de ensino e aprendizagem sejam plenamente estruturados. Assegurar o acesso à tais condições facilitadoras é uma das principais chaves para que a aprendizagem significativa aconteça, sobretudo em tempos de crise.

A vontade de continuar a ensinar, e ensinar atualmente on-line apesar de todas as adversidades e dificuldades decorrentes da pandemia, é um dos maiores méritos de um educador dedicado. Mostra uma visão altruísta de longo alcance preocupada com o futuro de quem desperta no professor o desejo de ensinar: o aluno.

Porém, colocar em prática esse desejo implica questões pedagógicas complexas, alicerçadas na aprendizagem significativa e pautadas no bem-estar físico-emocional dos envolvidos nos processos de ensino e aprendizagem. Além de tais questões pedagógicas, e não menos importantes, centram-se as condições socioeconômicas dos alunos, que refletem e impactam diretamente nessa aprendizagem.

Conforme apresentado anteriormente em nossa discussão, o ensino significativo visa, em última análise, alcançar uma aprendizagem significativa; mas como garantir que o aprendizado seja realmente significativo ao ensinar on-line (i.e., remotamente), especialmente ao trabalhar em um sistema educacional de emergência, como o ERT?

Como educadores, temos consciência de que os processos de ensino e aprendizagem (significativos) são resultados de um complexo sistema de interações comportamentais entre quem ensina e quem aprende, preferencialmente inserido em um ambiente de ensino predominantemente não diretivo para valorizar a liberdade intelectual dos alunos, e requer planejamento prévio em diferentes níveis (e.g., planejamento curricular e didático).

Nesse cenário, devemos garantir que nossas ações não sejam responsáveis tanto por aumentar a desigualdade no acesso à educação de qualidade quanto por contribuir para o alargamento da taxa de evasão escolar.

E vai além disso; é preciso ter cuidado para não usarmos a situação pandêmica como pretexto para justificar os prejuízos nos processos de ensino e aprendizagem: as dificuldades são, de fato, inerentes à pandemia; mas as ações educativas – por decisão conjunta – são aquelas que vão refletir a capacidade (ou a incapacidade) de criar alternativas viáveis para minimizar o impacto no ensino e na aprendizagem gerado pela pandemia.

Uma das dificuldades está em garantir que todos os envolvidos nos processos de ensino e aprendizagem tenham pleno acesso (i.e., capacidade, direito ou permissão irrestrita para localizar e usar dado dispositivo eletrônico para recebimento, processamento, armazenamento, recuperação, consumo e disseminação de informações) e familiaridade (i.e., domínio no manuseio do recurso e eficiência no seu uso) com as Tecnologias de Informação e Comunicação (TICs).

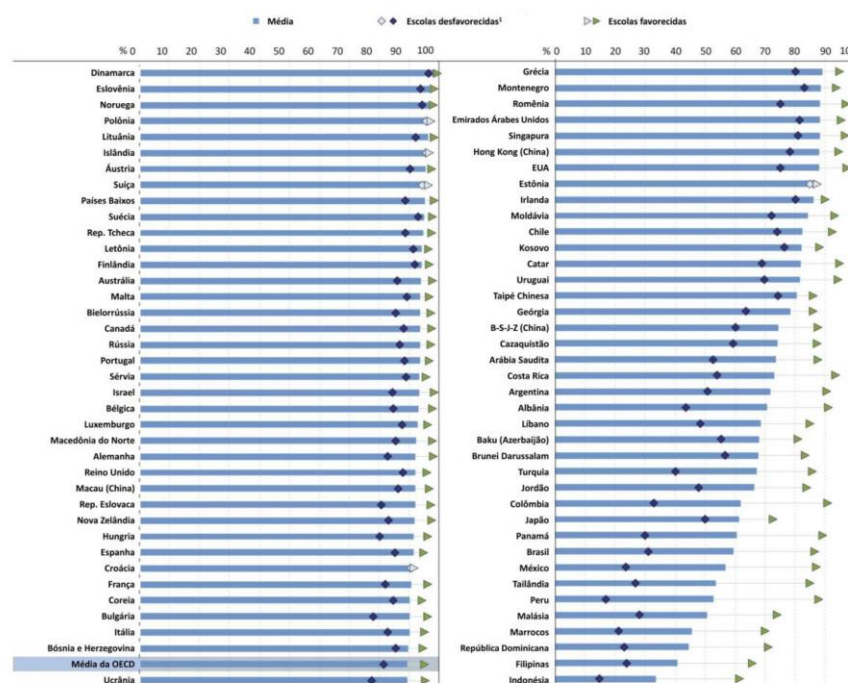
Por conseguinte, um conjunto de questões críticas pode ser elaborado com foco na realidade socioeconômica dos alunos, como se segue; tais questões são categorias que estão organizando a apresentação dos dados a fim de se facilitar a análise e discussão da conjuntura global relativa às condições de aprendizagem em tempos de crise no ERT.

Questão 1: *Os alunos possuem e utilizam de forma comum e familiar algum dispositivo eletrônico como smartphones, tablets, computadores pessoais, notebooks?*

Países como Dinamarca, Eslovênia, Noruega e Polônia apresentam taxas de acesso a um computador para trabalhos escolares acima de 90%, considerando alunos de escolas favorecidas e desfavorecidas. De acordo com a OECD (2020b), “uma escola socioeconomicamente desfavorecida (favorecida) é uma escola cujo perfil socioeconômico (i.e., o status socioeconômico médio dos alunos na escola) está no quartil inferior (superior) do índice PISA de status econômico, social e cultural entre todas as escolas no país/economia relevante” (*tradução nossa*). Diferentemente, alunos de países como Marrocos, República Dominicana,

Filipinas e Indonésia são os que têm acesso limitado a um computador em casa para realizar suas atividades acadêmicas; nesses países, além do acesso ser escasso (<50%), também é distribuído de forma irregular segundo o perfil socioeconômico, uma vez que alunos de ambientes mais favorecidos têm sistematicamente mais chances de ter acesso a um computador para uso escolar (**Figura 4**). Um rápido paralelo com o Brasil, a situação é semelhante à dos países com piores índices de acesso (<60%) e distribuição socioeconomicamente dependente (pouco mais de 30% para alunos de escolas desfavorecidas).

Figura 4 – Acesso a um computador para trabalhos escolares (% de alunos que têm acesso a um computador que podem usar para trabalhos escolares, PISA 2018)



Nota: valores estatisticamente significativos são mostrados em tons escuros.

1. Uma escola socioeconomicamente desfavorecida (favorecida) é uma escola cujo perfil socioeconômico (i.e., o status socioeconômico médio dos alunos na escola) está no quartil inferior (superior) do índice PISA de status econômico, social e cultural entre todas as escolas no país/economia relevante.

Os países e as economias estão classificados em ordem decrescente da percentagem média de alunos que têm acesso a um computador para trabalhos escolares.

Fonte: OECD, banco de dados PISA 2018.

Nota: esta tradução não foi criada pela OECD e não deve ser considerada uma tradução oficial da OECD. A OECD não será responsável por qualquer conteúdo ou erro nesta tradução.
Fonte: Adaptado de OECD (2020b, p. 20)

No entanto, é verdade que o PISA considera apenas o acesso a um computador para fins escolares, embora existam outros dispositivos eletrônicos – como tablets e smartphones – que, em princípio, seriam capazes de permitir essas atividades.

Nuances: Estudos sobre Educação, Presidente Prudente, v. 34, n. 00, e023002, 2023.

DOI: <https://doi.org/10.32930/nuances.v34i00.9531>

CC BY-NC-SA

e-ISSN: 2236-0441

19

Entretanto, a simples existência ou posse dos dispositivos eletrônicos acima mencionados não salvaguarda sua adequação para o desempenho das diferentes atividades e tarefas acadêmicas a que um estudante é submetido – em termos de capacidade de processamento de dados ou por *setbacks* gerados (e.g., pelo tamanho da fonte, qualidade de áudio e eficiência de digitação de texto).

Por exemplo, (i) não se espera que um aluno seja capaz de escrever efetivamente relatórios científicos – subdivididos em sessões típicas e seguindo regras de formatação – com a inserção de figuras, tabelas e gráficos por meio de um smartphone; (ii) é ainda menos provável que o aluno consiga analisar, expor e discutir minuciosamente dados estatísticos ou experimentais através da tela de um celular, mesmo que o aparelho seja de última geração; (iii) a limitação é ainda mais notável quando se trata da instalação e uso de programas avançados de manipulação de dados (para análise de dados e gráficos, simulação de sistemas e gerenciamento de cálculos, por exemplo) a fim de desenvolver modelos para tarefas repetitivas ou para realizar operações em lote, com ou sem a necessidade de programação (e.g., OriginPro®, Maple™, MATLAB™, LabVIEW™, AutoCAD®). Mesmo computadores menos potentes terão dificuldade em executar essas operações complexas.

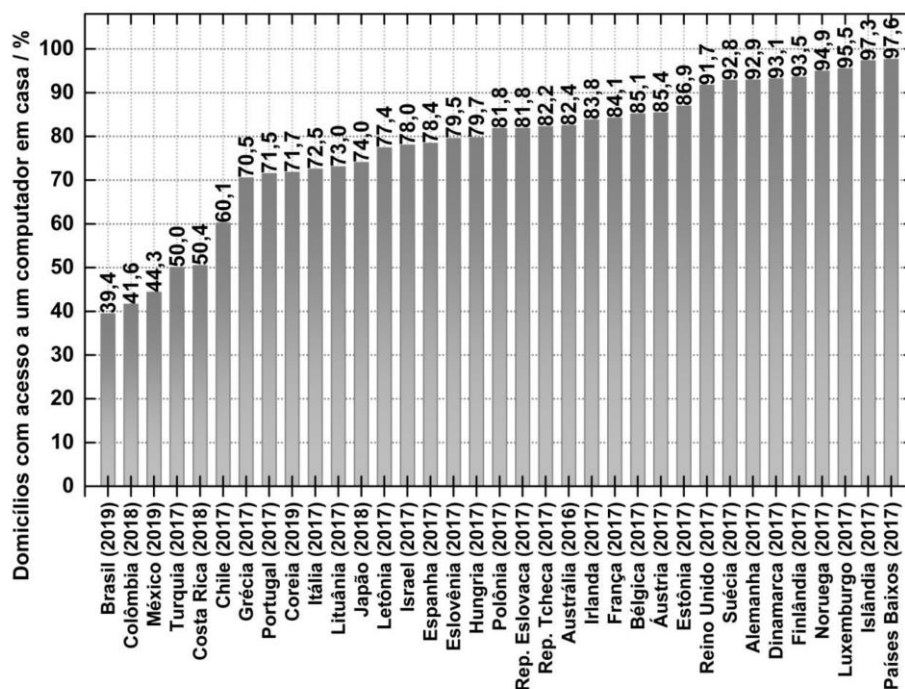
É importante ressaltar que, embora muitos alunos estejam familiarizados com o uso de dispositivos eletrônicos digitais como smartphones e notebooks para troca de mensagens e compartilhamento de experiências nas redes sociais (e.g., Facebook, Instagram, Twitter, WhatsApp, Telegram), para jogar on-line em plataformas como STEAM® e Blizzard Entertainment®, isso não implica uma habilidade preexistente (mas talvez uma habilidade facilitadora) para trabalhar com as tecnologias educacionais de informação e comunicação.

Questão 2: *Esses dispositivos eletrônicos são de uso pessoal ou compartilhados entre os membros do domicílio?*

A OECD, em seu indicador mais recente, apresenta um conjunto mais amplo de dados relacionados ao acesso a um computador de casa (**Figura 5**); para fins de comparação, são apresentados os últimos dados disponíveis para cada país (i.e., 2019 ou o último disponível).

Podemos observar que em muitos países existe uma parcela significativa da população que ainda não possui um computador em casa, como no Brasil (60,6%), Colômbia (58,4%), México (55,7%), Turquia (50,0%), Costa Rica (49,6%) e Chile (39,9%). Mesmo em economias avançadas, como Alemanha e Reino Unido, quase 10% de seus habitantes não têm acesso a pelo menos um computador pessoal funcionando em casa.

Figura 5 – Acesso a um computador em casa (total, % de todos os domicílios, 2019 ou último disponível).



Nota: o acesso a computadores a partir de casa é definido como o número de domicílios que referiram ter pelo menos um computador pessoal em funcionamento em casa. Este indicador é medido em percentagem de todos os domicílios.

Fonte: Banco de dados OECD (2020c)

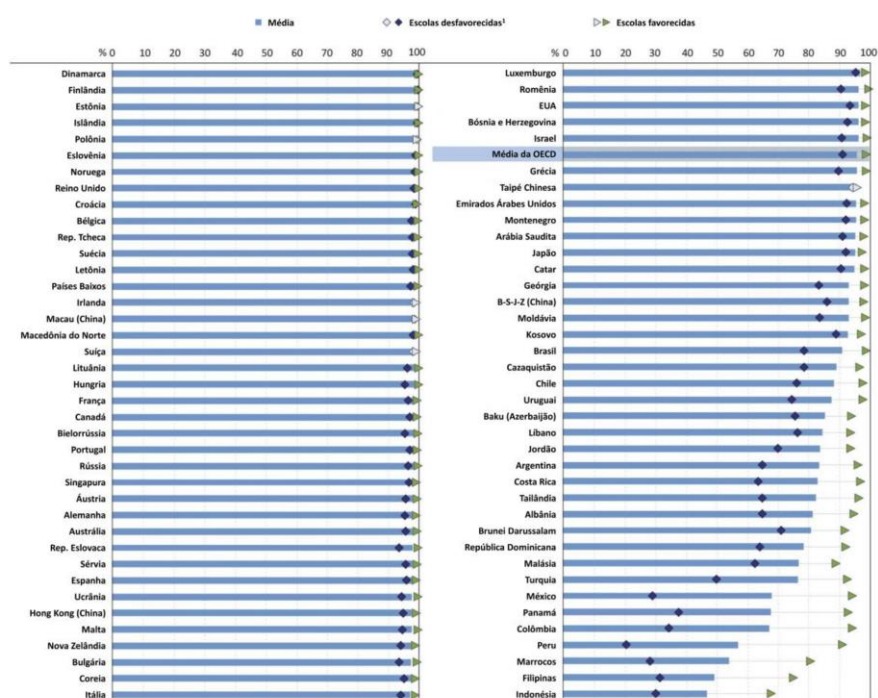
Diante desse cenário alarmante, e principalmente em países onde o acesso a um computador em casa já é escasso, qual a probabilidade de cada morador ativo de um domicílio ter um computador (e vamos estender essa pergunta para outros dispositivos eletrônicos digitais como smartphones e tablets) para uso pessoal exclusivo? E qual é a probabilidade de que esses dispositivos estejam em pleno funcionamento e não tecnologicamente obsoletos?

Em tempos em que o acesso a dispositivos eletrônicos digitais não é universal nem socioeconomicamente igualitário, a crise de saúde desencadeada pela pandemia de COVID-19 restringiu ainda mais o acesso individualizado a esses dispositivos digitais compartilhados por vários membros de um mesmo domicílio.

Questão 3: Esses dispositivos eletrônicos têm acesso ilimitado à Internet de banda larga ou apenas dados móveis (e.g., 3G, 4G)?

O acesso a uma conexão de Internet (**Figura 6**) é praticamente universal – mais de 95% para alunos tanto de escolas favorecidas quanto desfavorecidas – em países como Dinamarca, Finlândia, Estônia, Islândia, Polônia, Eslovênia, Noruega, Reino Unido, Croácia, Bélgica, Rep. Tcheca, Suécia, Letônia, Países Baixos, Irlanda, Macau (China), Macedônia do Norte, Suíça, Lituânia, Hungria, França, Canadá, Bielorrússia, Portugal, Rússia, Singapura, Áustria, Alemanha, Austrália, Rep. Eslovaca, Sérvia, Espanha, Ucrânia, Hong Kong (China), Malta, Nova Zelândia, Bulgária, Coreia, Itália

Figura 6 – Acesso a uma conexão de Internet (% de alunos que têm acesso a uma conexão de Internet, PISA 2018)



Nota: valores estatisticamente significativos são mostrados em tons escuros.
 1. Uma escola socioeconomicamente desfavorecida (favorecida) é uma escola cujo perfil socioeconômico (i.e., o status socioeconômico médio dos alunos na escola) está no quartil inferior (superior) do índice PISA de status econômico, social e cultural entre todas as escolas no país/economia relevante.
 Os países e as economias estão classificados em ordem decrescente da porcentagem média de alunos que têm acesso a uma conexão de Internet.
 Fonte: OECD, banco de dados PISA 2018.

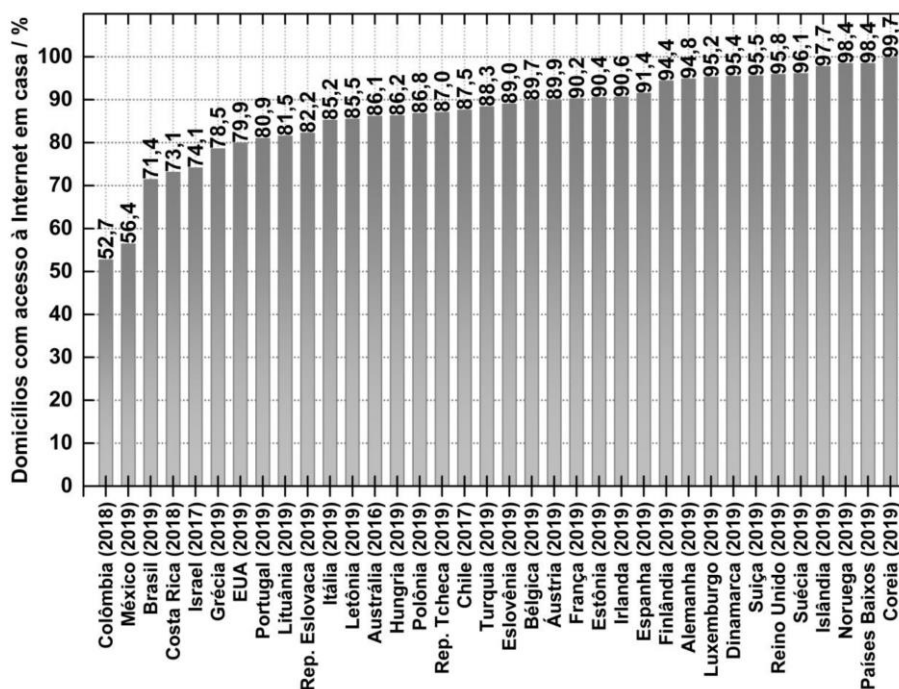
Nota: esta tradução não foi criada pela OECD e não deve ser considerada uma tradução oficial da OECD. A OECD não será responsável por qualquer conteúdo ou erro nesta tradução.
 Fonte: Adaptado de OECD (2020b, p. 21)

Por outro lado, em muitos outros países como Peru, Marrocos, Filipinas e Indonésia, o acesso à Internet não é universal nem equitativo; por exemplo, no Peru, menos de 60% de todos os alunos têm acesso a uma rede de Internet, sendo que mais de 90% dos alunos de escolas favorecidas e pouco mais de 20% dos menos favorecidos têm uma conexão de Internet em suas

casas. No Brasil, a realidade é relativamente melhor em relação aos países anteriores mencionados, mas ainda há um longo caminho até uma distribuição equitativa: em média, mais de 90% dos alunos possuem algum tipo de conexão de Internet em casa (quase a totalidade dos alunos de escolas favorecidas e menos de 80% dos de escolas desfavorecidas).

Uma visão mais abrangente da situação global relacionada ao acesso a uma conexão de Internet pode ser examinada usando o indicador mais recente da OECD (**Figura 7**); para fins de comparação, são apresentados os últimos dados disponíveis para cada país (i.e., 2019 ou o último disponível).

Figura 7 – Acesso à Internet (total, % de todos os domicílios, 2019 ou último disponível).



Nota: O acesso à Internet é definido como a percentagem de domicílios que declararam ter acesso à Internet. Em quase todos os casos, esse acesso é feito por meio de um computador pessoal, usando acesso discado, ADSL ou banda larga por cabo. Este indicador é medido em percentagem de todos os domicílios.

Fonte: Banco de dados OECD (2020d)

Nas economias em desenvolvimento, incluindo países como Colômbia, México e Brasil, o acesso à Internet ainda é de baixo alcance e abrange, em média, apenas metade de suas populações; em contraste com esses números, as economias avançadas (e.g., Alemanha e Reino

Unido) tendem a ter altos níveis de acesso a uma conexão de Internet. De acordo com o Relatório Social Mundial 2020: *desigualdade em um mundo em rápida mudança*, apresentado pela Organização das Nações Unidas, revela-se uma grande disparidade no acesso à Internet entre diversos grupos de renda: menos de 20% da população dos países menos desenvolvidos têm a chance de acessar a Internet, em comparação com mais de 85% de toda a população dos países desenvolvidos (UN, 2020b).

No entanto, apenas ter acesso a um link de Internet não implica ou garante a qualidade da conexão; além disso, esta é uma questão em que também a geografia importa em muitos países – especialmente aqueles em desenvolvimento –, com diferenças significativas perceptíveis quando se compara o acesso à banda larga entre áreas urbanas e rurais (UN, 2020b).

Como a conectividade não é criada da mesma maneira e nem todo dispositivo eletrônico digital é capaz de oferecer a mesma qualidade em experiências on-line para todos os usuários, muitas residências enfrentam algum tipo de limitação de acesso, como tecnologia obsoleta, falhas ou cortes de serviço, lentidão de serviços ou também dificuldades no uso de equipamentos, pois muitos moradores estão compartilhando entre si os dispositivos disponíveis (RIDEOUT; KATZ, 2016, p. 10).

Nesse sentido, por exemplo, acompanhar uma aula síncrona, uma reunião, um debate ou uma tarefa acadêmica com dependência de vídeo por meio de um dispositivo eletrônico (e.g., smartphone) conectado a uma rede móvel 3G/4G pode ser um tanto desafiador devido à qualidade de vídeo e velocidade.

A comparação geral da experiência de vídeo fornecida pelo Relatório da *OpenSignal* de 2018 intitulado *The State of Mobile Video (September 2018)* mostrou que praticamente todos os 69 países incluídos na análise obtiveram pontuações entre 40 e 65 [de 100], atingindo classificação *Regular* ou *Boa*; esses dados apontam que a experiência geral típica de vídeo móvel ainda deixa muito a desejar, principalmente induzindo problemas como longos tempos de carregamento de vídeo, paradas e interrupções no meio do *stream* e problemas de conexão para lidar com formatos de resolução mais alta (OPENSIGNAL, 2018).

Países como República Tcheca, Hungria, Noruega, Bélgica, Emirados Árabes Unidos, Cingapura, Holanda, Dinamarca, Áustria, Suíça e Eslováquia foram os que, segundo o Relatório da *OpenSignal* de 2018, entregaram as melhores experiências de vídeo (qualidade de imagem, tempo de carregamento e taxa de travamento) para seus usuários, obtendo classificação *Muito Boa* (68,52; 67,89; 67,41; 67,20; 67,07; 66,94; 66,58; 65,70; 65,62; 65,14 e 65,12 pontos de

100, respectivamente), mas nenhum país alcançou a maior classificação de experiência de vídeo, *Excelente*; no outro extremo, Índia, Irã e Filipinas foram os países com as piores pontuações para experiências de vídeo (38,62; 38,57 e 34,98 pontos de 100, respectivamente) caracterizadas por travamentos constantes durante a reprodução e longos tempos de carregamento, mesmo para aqueles de baixa resolução, recebendo classificação *Ruim*.

Outro resultado notável do Relatório da *OpenSignal* é o fato da experiência de vídeo ser apenas função da velocidade de download em países onde a velocidade média geral de download em redes 3G/4G é relativamente lenta (<15 Mbps), como é o caso do Kuwait (14,69⁵; 16,2⁶ Mbps), México (13,065; 14,96 Mbps), Brasil (12,005; 13,06 Mbps), Chile (11,005; 12,06 Mbps), Peru (9,275; 11,76 Mbps), Filipinas (6,035; 7,06 Mbps), Índia (5,635; 6,86 Mbps), entre outros. Em conexões de alta velocidade, questões como latência e consistência da velocidade de conexão são mais importantes para as métricas de experiência de vídeo.

Entretanto, a pandemia de COVID-19 causou uma demanda sem precedentes por redes de banda larga, complicando ainda mais o cenário anteriormente delineado. O relatório da *Sandvine* de 2020, como expressa o próprio título (em tradução nossa), apresenta um “Destaque dos Fenômenos da Internet sobre COVID-19” e expõe um crescimento de quase 40% no tráfego global (período de medição: 1º de fevereiro a 19 de abril/2020) (SANDVINE, 2020). Da mesma forma, o relatório da OECD aponta para um aumento líquido recorde de até 60% na largura de banda total movimentada por país (período de medição: dezembro/2019 a março/2020) (OECD, 2020e).

Questão 4: *Os alunos possuem um lugar reservado para suas atividades acadêmicas ou compartilham um espaço comum com outros membros do domicílio?*

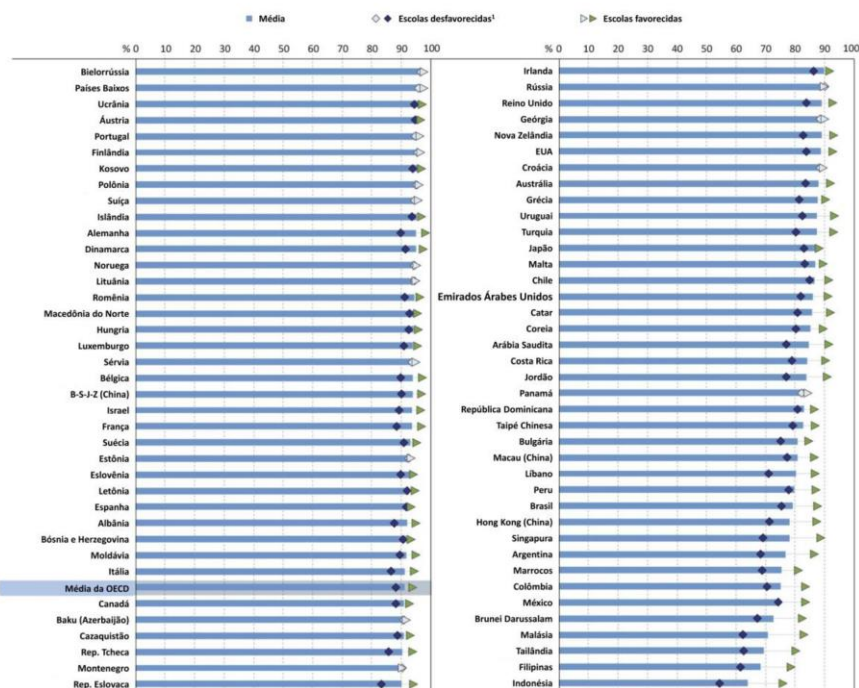
Um ambiente de estudo propício ao aprendizado depende diretamente do ambiente físico do domicílio (e.g., integridade física e segurança, tamanho e distribuição dos cômodos, organização, limpeza) e de como se dá a interação com seus moradores e vizinhança, seja dentro ou ao redor a casa. Assim, ter um local tranquilo para estudar (**Figura 8**) é um indicativo da qualidade do ambiente de estudo-aprendizagem: uma área reservada onde pode-se estudar em silêncio, livre de barulho e distrações externas (e.g., conversas dentro da própria casa, ruídos de eletrodomésticos como aspirador de pó, liquidificador, ou mesmo, de televisão, barulho do tráfego externo) com foco solitário e ininterrupto em dada atividade de forma a priorizar e

⁵ OpenSignal (2018).

⁶ OpenSignal (2019).

valorizar a aprendizagem do “eu-pensante” num ambiente que se permita atingir uma concentração profunda.

Figura 8 – Acesso a um local tranquilo para estudar (% de alunos que têm acesso a um local tranquilo para estudar, PISA 2018)



Nota: valores estatisticamente significativos são mostrados em tons escuros.
 1. Uma escola socioeconomicamente desfavorecida (favorecida) é uma escola cujo perfil socioeconômico (i.e., o status socioeconômico médio dos alunos na escola) está no quartil inferior (superior) do índice PISA de status econômico, social e cultural entre todas as escolas no país/economia relevante.
 Os países e as economias estão classificados em ordem decrescente da porcentagem média de alunos que têm acesso a um local tranquilo para estudar.
 Fonte: OECD, banco de dados PISA 2018.

Nota: esta tradução não foi criada pela OECD e não deve ser considerada uma tradução oficial da OECD. A OECD não será responsável por qualquer conteúdo ou erro nesta tradução.
 Fonte: Adaptado de OECD (2020b, p. 19)

Alunos de escolas favorecidas e desfavorecidas em países como Bielorrússia, Holanda, Ucrânia, Áustria e Portugal têm acesso a um local tranquilo para estudar. Mas esta realidade não é extensiva a todos os países e, novamente, depende de contextos socioeconômicos. Nas Filipinas, por exemplo, pouco menos de 70% de todos os alunos têm um local tranquilo para realizar suas atividades acadêmicas, mas quando analisamos o contexto socioeconômico, verifica-se que quase 80% dos alunos de escolas mais favorecidas têm acesso a um local adequado, ao passo que esse número gira em torno de apenas 60% dos de escolas menos

favorecidas. No Brasil, o status socioeconômico é relevante, pois alunos de contextos menos favorecidos têm sistematicamente mais chances de não ter um local tranquilo para estudar (cerca de 25%) do que aqueles de perfis mais favorecidos (em torno de 10%).

Em 2019, o Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais da Secretaria das Nações Unidas, por meio de sua Divisão de População (UN, 2019), produziu um documento abordando padrões e tendências no tamanho e composição dos domicílios; a título de exemplo para os países mencionados no parágrafo anterior, a distribuição dos domicílios por número de membros, disponível para 160 países ou áreas, apontou os seguintes perfis de compartilhamento: Filipinas (1 Pessoa-5%; 2 ou 3 Pessoas-26%; 4 ou 5 Pessoas-37%; 6 ou mais Pessoas-32%), Brasil (1P-12%; 2/3P-47%; 4/5P-32%; 6+P-9%), Ucrânia (1P-28%; 2/3P-51%; 4/5P-18%; 6+P-3%), Áustria (1P-36%; 2/3P-45%; 4/5P-16%; 6+P-2%), Portugal (1P-21%; 2/3P-56%; 4/5P-22%; 6+P-2%), Belarus (1P-27%; 2/3P-52%; 4/5P-19%; 6+P-2%) e Holanda (1P-35%; 2/3P-46%; 4/5P-18%; 6+P-1%).

É importante ter em mente que, devido à pandemia da COVID-19, esses números de acesso a um local tranquilo para estudar podem não representar mais a atual situação habitacional no mundo. Ainda assim, esses dados servem como um indicador alarmante – mesmo que pré-pandêmico – da desigualdade no acesso às condições básicas de estudo em muitos países. O confinamento e as restrições de movimento, o fechamento escolar prolongado em todo o mundo e a adoção do teletrabalho são alguns dos fatores que contribuem para uma menor mobilidade social e, conseqüentemente, implicam na necessidade de compartilhar espaços entre as pessoas que vivem no mesmo domicílio.

Questão 5: *Os alunos precisam compartilhar seu tempo com ou ser parcial ou totalmente responsáveis por atividades que não sejam acadêmicas, tais como trabalhos domésticos, atividades relacionadas ao trabalho destinadas a manter ou compensar a perda de renda familiar, atividades relacionadas aos cuidados de familiares (e.g., irmãos menores ou bebês) enquanto os pais, tutores ou membros do domicílio estão ausentes por motivos profissionais ou pessoais?*

Devido à crise sanitária da COVID-19, muitos estudantes passaram a desempenhar outras funções que não as dedicadas ao estudo e às atividades acadêmicas em geral, tanto para ajudar nas despesas domésticas quanto para manter ou compensar a renda familiar/domiciliar. De fato, muitos domicílios passaram a lidar com a perspectiva de cair na pobreza devido à redução em sua renda em consequência da crise sanitária e de limitadas reservas financeiras. Esse risco é especialmente elevado para a geração mais jovem, pessoas com nível de instrução abaixo do superior, casais com filhos e famílias monoparentais (especialmente aquelas

chefiadas por mulheres), que também podem enfrentar enormes pressões financeiras, dificuldades com o cuidado dos filhos e falta de apoio familiar (OECD, 2020f, p. 5).

Dividir o tempo com essas outras funções (o que consequentemente resultará em maior cansaço físico e/ou mental), além da insegurança financeira, impactará diretamente e dificultará toda tentativa de manutenção de qualquer tipo de processo de ensino e de aprendizagem.

Para concluir esta breve discussão, devemos lembrar que a pandemia de COVID-19 causou implicações preocupantes tanto para a saúde individual quanto coletiva e, consequentemente, para o funcionamento emocional e social (PFEFFERBAUM; NORTH, 2020, p. 512), como efeitos psicossociais como ansiedade e transtornos depressivos. O impacto psicológico de estar em quarentena ou isolamento por longos períodos é globalmente abrangente, substancial e pode ser duradouro (BROOKS *et al.*, 2020, p. 919). Esta situação pode ser ainda pior quando existe insegurança financeira familiar/domiciliar devido ao desemprego e consequente diminuição abrupta do nível socioeconômico (KAWOHL; NORDT, 2020; MUCCI *et al.*, 2016; NORDT *et al.*, 2015).

A aprendizagem realmente significativa só será alcançada se, e somente se, houver condições favoráveis em todos os níveis para que ela possa ser plenamente estabelecida. Assim, fatores socioeconômicos, psicossociais e de saúde mental devem ser considerados em conjunto na elaboração e implementação de qualquer tipo de intervenção educacional, especialmente em situações de emergência, pois tais ações podem contribuir para a desigualdade educacional, além de serem responsáveis pela perpetuação da desigualdade econômica.

Considerações finais

Educar diante da emergência epidemiológica global causada pela COVID-19 tem sido uma tarefa desafiadora e preocupante, enraizada em questões de justiça social. É um desafio porque precisamos tanto reinventar o sistema de oferta educacional quanto nos reinventar como educadores; e como educadores conscientes, precisamos autoavaliar se nossas ações educativas estão, de fato, ensinando. Dessa forma, estaríamos nós conseguindo, efetivamente, *ensinar* (de forma significativa) ou estamos *ensinando apenas por ensinar* (de forma não significativa)?

Ensinar não é um treinamento de habilidades ou uma simples transmissão de conhecimento; é uma forma de transformar o conhecimento puramente sistematizado em apropriação de uma cultura elaborada, transformar a curiosidade em esforço cognitivo e passar do conhecimento confuso e fragmentado ao conhecimento organizado.

Esse tipo de ensino só é tangível com a aprendizagem significativa como meta irrefutável, em uma ação transformadora que se interpenetra com todas as parcelas da existência do indivíduo. E quando essa ação é estruturada de forma conscientemente centrada na aprendizagem, não há espaço para estruturar o *efeito papagaio* (*parrot effect*).

Dessa forma, somos capazes de cumprir nosso papel como educadores ao estabelecer um ensino estruturado com foco na aprendizagem crítica, aberta a construir, reconstruir e observar com vistas à mudança.

Contudo, como educadores preocupados com um ensino significativo em busca da aprendizagem significativa, precisamos levar em consideração a realidade (seja socioeconômica, física ou mental) na qual nossos alunos se encontram antes de adotar qualquer metodologia ou intervenção de ensino e de aprendizagem. Devemos, portanto, ponderar o custo-benefício de nossa empreitada, pois temos em mente que o custo é alto e pago na mesma moeda: com aprendizagem (não-)significativa.

AGRADECIMENTOS: O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Agradecimento especial à Sra. Sandra Valéria Bricks Bim por suas valiosas considerações sobre os processos de ensino e aprendizagem, resultado de 40 anos de experiência docente como professora do ensino fundamental.

REFERÊNCIAS

AUSUBEL, D. P. **The Acquisition and Retention of Knowledge: A Cognitive View**. 1. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000. DOI: 10.1007/978-94-015-9454-7. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-015-9454-7>. Acesso em: 10 jan. 2023.

BHATTACHARYA, U. “I Am a Parrot”: Literacy Ideologies and Rote Learning. **Journal of Literacy Research**, v. 54, n. 2, p. 113-136, 2022. DOI: 10.1177/1086296X221098065. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1086296X221098065>. Acesso em: 10 jan. 2023.

BROOKS, S. K. *et al.* The psychological impact of quarantine and how to reduce it: rapid review of the evidence. **The Lancet**, v. 395, n. 10227, p. 912–920, 2020. DOI: 10.1016/S0140-6736(20)30460-8. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140673620304608>. Acesso em: 10 jan. 2023.

CUCCO, B.; GAVOSTO, A.; ROMANO, B. How to Fight Against Drop Out and Demotivation in Crisis Context: Some Insights and Examples from Italy. *In*: **Radical**

Solutions for Education in a Crisis Context. Singapore: Springer, 2021. p. 23-36. DOI: 10.1007/978-981-15-7869-4_2. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-981-15-7869-4_2. Acesso em: 10 jan. 2023.

DLAMINI, R.; MBATHA, K. The discourse on ICT teacher professional development needs: The case of a South African teachers' union. **International Journal of Education and Development using Information and Communication Technology (IJEDICT)**, v. 14, n. 2, p. 17–37, 2018. Disponível em: <http://ijedict.dec.uwi.edu/include/getdoc.php?id=7697&article=2431&mode=pdf>. Acesso em: 10 jan. 2023.

EUROSURVEILLANCE. Note from the editors: World Health Organization declares novel coronavirus (2019-nCoV) sixth public health emergency of international concern. **Eurosurveillance**, v. 25, n. 5, 2020. DOI: 10.2807/1560-7917.ES.2020.25.5.200131e. Disponível em: <https://www.eurosurveillance.org/content/10.2807/1560-7917.ES.2020.25.5.200131e>. Acesso em: 10 jan. 2023.

FREIRE, P. **Pedagogy of Freedom: Ethics, Democracy, and Civic Courage.** Lanham, MD: Rowman & Littlefield Publishers, 2000a.

FREIRE, P. **Pedagogia da indignação: cartas pedagógicas e outros escritos.** São Paulo: Editora UNESP, 2000b.

FREIRE, P.; MACEDO, D.; ARAÚJO FREIRE, A. M. **Teachers as Cultural Workers.** Expanded ed. Boulder, CO: Westview Press, 2005.

GASPARIN, J. L. **Comênio ou da arte de ensinar tudo a todos.** 1. ed. São Paulo: Papirus, 1994.

GHERBI, M. ICT and the reality in Algeria. In: INTERNATIONAL ACADEMIC CONFERENCE ON EDUCATION, TEACHING AND E-LEARNING, (IAC-ETEL 2015) 2015, Prague. **Anais [...]**. Prague: [s. n.], 2015.

HARASIM, L. **Learning Theory and Online Technologies.** 2. ed. New York, NY: Routledge, 2017. DOI: 10.4324/9781315716831. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/97813157508182>. Acesso em: 10 jan. 2023.

HAYDT, R. C. C. **Curso de didática Geral.** 1. ed. São Paulo: Ática, 2011.

HODGES, C. *et al.* **The Difference Between Emergency Remote Teaching and Online Learning.** 2020. Disponível em: <https://er.educause.edu/articles/2020/3/the-difference-between-emergency-remote-teaching-and-online-learning>. Acesso em: 10 jan. 2023.

KAWOHL, W.; NORDT, C. COVID-19, unemployment, and suicide. **The Lancet Psychiatry**, v. 7, n. 5, p. 389–390, 2020. DOI: 10.1016/S2215-0366(20)30141-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215036620301413>. Acesso em: 10 jan. 2023.

LIBÂNEO, J. C. Pedagogia e pedagogos: inquietações e buscas. **Educar em Revista**, n. 17, p. 153–176, 2001. DOI: 10.1590/0104-4060.226. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-40602001000100012&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 10 jan. 2023.

LUCKESI, C. C. **Filosofia da Educação**. São Paulo: Cortez, 1994.

MAILIZAR, Mailizar; FAN, Lianghuo. Indonesian Teachers' Knowledge of ICT and the Use of ICT in Secondary Mathematics Teaching. **EURASIA Journal of Mathematics, Science and Technology Education**, v. 16, n. 1, p. 1–13, 2020. DOI: 10.29333/ejmste/110352. Disponível em: <https://www.ejmste.com/article/indonesian-teachers-knowledge-of-ict-and-the-use-of-ict-in-secondary-mathematics-teaching-7763>. Acesso em: 10 jan. 2023.

MAYER, R. E. Rote Versus Meaningful Learning. **Theory Into Practice**, v. 41, n. 4, p. 226–232, 2002. DOI: 10.1207/s15430421tip4104_4. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1207/s15430421tip4104_4. Acesso em: 10 jan. 2023.

MEANS, B.; BAKIA, M.; MURPHY, R. **Learning online**: what research tells us about whether, when and how. 1. ed. New York, NY: Routledge, 2014.

MUCCI, N. *et al.* The correlation between stress and economic crisis: a systematic review. **Neuropsychiatric Disease and Treatment**, v. 12, p. 983–993, 2016. DOI: 10.2147/NDT.S98525. Disponível em: <https://www.dovepress.com/the-correlation-between-stress-and-economic-crisis-a-systematic-review-peer-reviewed-article-NDT>. Acesso em: 10 jan. 2023.

NORDT, C. *et al.* Modelling suicide and unemployment: a longitudinal analysis covering 63 countries, 2000–11. **The Lancet Psychiatry**, v. 2, n. 3, p. 239–245, 2015. DOI: 10.1016/S2215-0366(14)00118-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215036614001187>. Acesso em: 10 jan. 2023.

OECD. **PISA 2018 insights and interpretations**. Paris: OECD Publishing, 2019. Disponível em: [https://www.oecd.org/pisa/PISA 2018 Insights and Interpretations FINAL PDF.pdf](https://www.oecd.org/pisa/PISA%2018%20Insights%20and%20Interpretations%20FINAL%20PDF.pdf). Acesso em: 10 jan. 2023.

OECD. **Education and COVID-19**: Focusing on the long-term impact of school closures. Paris: OECD Publishing, 2020a. Disponível em: https://read.oecd-ilibrary.org/view/?ref=135_135187-1piyg9kc7w&title=Education-and-COVID-19-Focusing-on-the-long-term-impact-of-school-closures. Acesso em: 10 jan. 2023.

OECD. **A framework to guide an education response to the COVID-19 Pandemic of 2020**. Paris: OECD Publishing, 2020b. DOI: 10.1787/6ae21003-en. Disponível em: https://globaled.gse.harvard.edu/files/geii/files/framework_guide_v2.pdf. Acesso em: 10 jan. 2023.

OECD. **Access to computers from home (indicator)**. 2020c. DOI: 10.1787/a70b8a9f-en.

OECD. **“Internet access” (indicator)**. 2020d. DOI: 10.1787/69c2b997-en. Disponível em: https://www.oecd-ilibrary.org/science-and-technology/internet-access/indicator/english_69c2b997-en. Acesso em: 10 jan. 2023.

OECD. **Keeping the Internet up and running in times of crisis**. Paris: OECD Publishing, 2020e. Disponível em: https://read.oecd-ilibrary.org/view/?ref=130_130768-5vgoglwswy&title=Keeping-the-Internet-up-and-running-in_times-of-crisis. Acesso em: 10 jan. 2023.

OECD. **COVID-19: Protecting people and Societies**. Paris: OECD Publishing, 2020f.

OPENSIGNAL. **The State of Mobile Video**. Sept. 2018. Disponível em: <https://www.opensignal.com/reports/2018/09/state-of-mobile-video>. Acesso em: 10 jan. 2023.

OPENSIGNAL. **The state of mobile network experience: Benchmarking mobile on the eve of the 5G revolution**. May 2019. Disponível em: https://cdn.opensignal.com/public/data/reports/global/data-2019-05/the_state_of_mobile_experience_may_2019_0.pdf. Acesso em: 10 jan. 2023.

PFEFFERBAUM, B.; NORTH, C. S. Mental Health and the Covid-19 Pandemic. **New England Journal of Medicine**, v. 383, n. 6, p. 510–512, 2020. DOI: 10.1056/NEJMp2008017. Disponível em: <http://www.nejm.org/doi/10.1056/NEJMp2008017>. Acesso em: 10 jan. 2023.

RIDEOUT, V.; KATZ, V. S. An opportunity for all? Technology and learning in lower-income families. A report of the Families and Media Project. **The Joan Ganz Cooney Center at Sesame Workshop**, New York, NY, p. 47, 2016. Disponível em: https://www.joanganzcooneycenter.org/wp-content/uploads/2016/01/jgcc_opportunityforall.pdf. Acesso em: 10 jan. 2023.

ROGERS, C. R. **On becoming a person: A therapist’s view of psychotherapy**. 3. ed. Boston, MA: Houghton Mifflin Company, 1961.

ROSER, M. *et al.* **Coronavirus Pandemic (COVID-19) - Statistics and Research**. 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/covid-school-workplace-closures>. Acesso em: 10 jan. 2023.

SANDVINE. **The Global Internet Phenomena Report COVID-19 Spotlight**. Sandvine, May 2020. Disponível em: https://www.sandvine.com/hubfs/Sandvine_Redesign_2019/Downloads/2020/Phenomena/COVID Internet Phenomena Report 20200507.pdf. Acesso em: 10 jan. 2023.

UNITED NATIONS (UN). **Patterns and trends in household size and composition: Evidence from a United Nations dataset**. UN, 2019. Disponível em: https://www.un.org/development/desa/pd/sites/www.un.org.development.desa.pd/files/files/documents/2020/Jan/un_2019_household_size_and_composition.pdf. Acesso em: 10 jan. 2023.

UN, United Nations. **Policy Brief: Education during COVID-19 and beyond (August 2020)**. UN, 2020a. Disponível em: <https://www.un.org/development/desa/dspd/wp->

content/uploads/sites/22/2020/08/sg_policy_brief_covid-19_and_education_august_2020.pdf. Acesso em: 10 jan. 2023.

UNITED NATIONS (UN). **World Social Report 2020: INEQUALITY IN A RAPIDLY CHANGING WORLD**. UN, 2020b. Disponível em: <https://www.un.org/development/desa/dspd/wp-content/uploads/sites/22/2020/02/World-Social-Report2020-FullReport.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2023.

UNESCO. **Distance learning strategies in response to COVID-19 school closures**. 2020. Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/in/rest/annotationSVC/DownloadWatermarkedAttachment/attach_import_ec75c9cc-b146-4aec-b068-147e3d5a03d7?_=373305eng.pdf&to=8&from=1. Acesso em: 10 jan. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Coronavirus (COVID-19) events as they happen**. 2020a. Disponível em: <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/events-as-they-happen>. Acesso em: 30 ago. 2020. Acesso em: 10 jan. 2023

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **WHO Director-General's statement on IHR Emergency Committee on Novel Coronavirus (2019-nCoV)**. 2020b. Disponível em: [https://www.who.int/dg/speeches/detail/who-director-general-s-statement-on-ihr-emergency-committee-on-novel-coronavirus-\(2019-ncov\)](https://www.who.int/dg/speeches/detail/who-director-general-s-statement-on-ihr-emergency-committee-on-novel-coronavirus-(2019-ncov)). Acesso em: 29 jan. 2020. Acesso em: 10 jan. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Timeline of WHO's response to COVID-19**. 2020c. Disponível em: <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/interactive-timeline>. Acesso em: 29 jul. 2020. Acesso em: 10 jan. 2023.

CRediT Author Statement

Reconhecimentos: IQ-Araraquara/UNESP, CAPES, Profa. Sandra Valéria Bricks Bim.

Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Conflitos de interesse: Os autores declaram não haver conflitos de interesse de ordem pessoal, comercial, acadêmica, institucional, política ou financeira.

Aprovação ética: Por tratar-se de pesquisa qualitativa com método de abordagem bibliográfico, não houve necessidade de aprovação por Comitê de Ética em Pesquisa.

Disponibilidade de dados e material: Os dados utilizados na confecção deste trabalho estão referenciados e disponíveis para acesso.

Contribuições dos autores: **LFBB/LVA** – Conceitualização, Metodologia, Investigação, Escrita (manuscrito original, revisão e edição); **OBJ** – Conceitualização, Escrita (revisão e edição); **MAC** – Supervisão, Escrita (revisão).

Processamento e editoração: Editora Ibero-Americana de Educação.

Revisão, formatação, normalização e tradução.



ANEXO C

Versão em Língua Portuguesa

- GALAVOTTI, J. S. O.; **BIM, L. F. B.**; CEBIM, M. A. Modelos e eletronegatividade: uma proposta de sequência didática para o Ensino de Química. **Química Nova**, v. XX, n. XX, p. 1-8, 2023. NO PRELO. DOI: 10.21577/0100-4042.20230103.

MODELOS E ELETRONEGATIVIDADE: UMA PROPOSTA DE SEQUÊNCIA DIDÁTICA PARA O ENSINO DE QUÍMICA

Joana Souza Oliveira Galavotti^{a,*}, Luís Felipe Bricks Bim^a e Marco Aurélio Cebim^{a,*}^aDepartamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 14800-060 Araraquara – SP, Brasil

Recebido em 24/02/2023; aceito em 09/08/2023; publicado na web 12/09/2023

MODELS AND ELECTRONEGATIVITY: A PROPOSAL OF DIDACTIC SEQUENCE FOR CHEMISTRY TEACHING.

Electronegativity is a useful chemical bonding property related to determining the polarity of molecules and formation of partial charges. In the 1930s, Linus Pauling studied the differences between theoretical and experimental binding energy values when he established that ionic contributions in covalent bonds were pertinent to elucidate these differences. The association of the nature of the elements present in the chemical bond with the discordance of results led to the quantitative determination of electronegativity, creating the first scale of this property. In addition, other scales were developed, such as by Robert Mulliken (1934), Albert Allred and Eugene Rochow (1958) and Leland Allen (1989). Although present in undergraduate Chemistry courses, the teaching of electronegativity is little explored in the literature and treated in a fragmented way in many materials. In this way, a didactic sequence is proposed for the approach of electronegativity and the scales designed by Pauling, Mulliken, Allred, Rochow and Allen directed to the first year of undergraduate in Chemistry. For a dynamic study of electronegativity models along with historical basement, modelling-based teaching is used so that students can assess scope, limitations and be able to participate in the creation of a model.

Keywords: didactic sequence; electronegativity; models.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da teoria de ligação química, através do modelo do átomo cúbico, por Gilbert Newton Lewis, em 1916, permitiu a compreensão da maneira como átomos se ligam para formar substâncias e compostos, sendo considerada uma teoria abrangente por envolver todos os tipos de ligação química. A ligação química surge do princípio de compartilhamento de um par eletrônico entre dois núcleos atômicos.¹ Através dos seus postulados, Lewis indicou que o átomo é formado por um caroço (que contém os elétrons mais internos) e por uma camada externa.² Durante uma transformação química, o número de elétrons da camada externa, a camada de valência, pode variar entre 0 a 8. A representação dos elétrons dispostos na camada de valência é dada pelo modelo do átomo cúbico em os elétrons são arranjados em cubos concêntricos.² Os elétrons das camadas mais internas não são representados enquanto os elétrons da camada de valência são colocados nos vértices e as arestas que os conectam representam a ligação química.²

O princípio do compartilhamento de um par eletrônico entre dois núcleos atômicos foi essencial para a proposta de eletronegatividade, feita em 1932, por Linus Pauling.³ Pauling foi responsável por propor a primeira escala de eletronegatividade, sendo tais valores amplamente divulgados em materiais de consulta.⁴ Dentre esses materiais, os livros didáticos para o Ensino Superior, de forma geral, costumam trazer o tema da eletronegatividade de forma descontextualizada e a-histórica, desconsiderando outras escalas além da elaborada por Pauling.⁴ Essa forma de abordagem se estende de maneira mais acentuada quando se considera os livros didáticos para o Ensino Fundamental.⁴

Mesmo presente nos cursos de graduação em Química, a eletronegatividade não é um dos assuntos mais abordados na área de Ensino em Química. Em consulta aos periódicos nacionais *Ciência & Educação*, *Ensaio Pesquisa em Educação em Ciências*, *Investigações em Ensino de Ciências (IENCI)*, *Química Nova na Escola (QNESE)*,

Revista Brasileira de Ensino de Química e *Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências*, todos vinculados ao campo do Ensino em Química, no período de 2010 a 2020, notou-se que a eletronegatividade não foi o foco dos trabalhos publicados. Em dois materiais que mencionavam a eletronegatividade havia outro objeto de estudo em que tal propriedade poderia ser trabalhada junto aos alunos em determinada atividade. Tal resultado é coerente com a percepção de que, nos mesmos periódicos, são publicados com maior frequência no período especificado obras conectadas à formação de professores e à experimentação.

Dessa forma, sendo a eletronegatividade uma propriedade relevante e altamente difundida para o entendimento do comportamento químico de átomos e moléculas, constituindo o conteúdo programático dos cursos de graduação em Química pela abordagem das propriedades periódicas e considerando que há espaço para se tratar desse assunto na literatura, como abordá-la para um curso de graduação em Química? Pensando nesse questionamento, uma sequência didática sobre Eletronegatividade foi elaborada pelos autores com o intuito de fornecer uma proposta de abordagem do assunto a partir de quatro escalas dessa propriedade. As escalas de eletronegatividade selecionadas foram a de Linus Pauling, Robert Mulliken, Albert Allred e Eugene Rochow, e Leland Allen. Devido à importância da História da Ciência para a contextualização do tema e formação profissional, é interessante destacar a aproximação de Linus Pauling e Gilbert N. Lewis e, consequentemente, as principais ideias ligadas a cada uma das escalas. O Ensino Fundamental em Modelagem (EFM) é usado como metodologia de ensino na sequência didática. Desse modo, a sequência didática priorizou o reconhecimento das escalas como modelos de entendimento do fenômeno eletronegatividade, os aspectos históricos que circundam o desenvolvimento da temática, o destaque a escalas de eletronegatividade pouco abordadas e, consequentemente, menos reconhecidas pelos estudantes de Química e a modelagem quanto à escala de Pauling.

*e-mail: marco.cebim@unesp.br

Ligação química

Em 1916, Gilbert N. Lewis² propôs que a ligação química corresponde ao compartilhamento de um par eletrônico a partir do modelo de átomo cúbico. Nesse modelo, os elétrons de valência se encontram dispostos nos vértices de um átomo cúbico em que as arestas representam as ligações químicas formadas.² A definição da ligação química por esse modelo permitiu a distinção de termos usados na época como sinônimos.¹

O contato de Pauling com as ideias de Lewis partiu da leitura do trabalho intitulado *The Atom and The Molecule*,² publicado no *Journal of the American Chemical Society* em 1916.⁵ Esse contato partiu do acesso aos periódicos proporcionado pela biblioteca de Química do *Oregon Agricultural College*.⁵ Algum tempo depois, Pauling conheceu Lewis em Berkeley, na Califórnia, e em 1929 passou a ministrar aulas no mesmo local, o que resultou em outros encontros e conversas importantes sobre temas da Química, dentre eles, a ligação química.³ Lewis também foi responsável por discutir o caráter iônico em ligações covalentes a partir do deslocamento do par eletrônico entre átomos diferentes.⁵ Mais tarde, após as considerações feitas por Pauling, esse deslocamento da densidade eletrônica é compreendido como uma promoção pela diferença da propriedade eletronegatividade dos átomos.

Escala de eletronegatividade por Pauling (1932)

Pauling³ propôs um conceito quantitativo para eletronegatividade e elaborou a primeira escala dessa propriedade em 1932. Para isso, partiu da observação das medidas experimentais de energia de ligação de moléculas diatômicas heteronucleares.⁶ O valor teórico da energia de ligação esperado para uma molécula diatômica heteronuclear (AB) seria dado pela energia média de ligação entre moléculas diatômicas homonucleares (A_2 e B_2), entretanto as medidas experimentais demonstravam valores maiores (Equação 1). Como explicar essa diferença?

$$D(A-B) = \frac{D(A-A) + D(B-B)}{2} \quad (1)$$

A diferença é consequência do caráter iônico em ligações covalentes promovido pela diferença de eletronegatividade de cada átomo.⁶ Se cada átomo possui uma capacidade diferente em atrair os elétrons da ligação, então há contribuições mais ou menos relevantes entre as estruturas canônicas de ressonância formadas. Essa discussão sobre as composições estruturais e a natureza das ligações para a formação de uma molécula envolveu os orbitais atômicos mais estáveis.⁶ Disto, partiram as contribuições do tipo $A:B$, A^+B^- e A^-B^+ que conduzem aos comportamentos puramente iônicos e com alta capacidade de deformação dos íons ou puramente covalentes, ampliando o estudo das estruturas químicas feito por Slater e utilizado por Pauling⁶ que corrigiu a proposta anterior através do acréscimo de um excesso de energia representado por um Δ como segue a Equação 2:

$$D(A-B) = \frac{D(A-A) + D(B-B)}{2} + \Delta \quad (2)$$

Desse modo, Pauling associou ao Δ introduzido o módulo da diferença ao quadrado da eletronegatividade, à qual é representada pela letra grega "chi" χ , dos elementos genéricos A e B ($|\chi_A - \chi_B|^2$) junto a uma constante de proporcionalidade (c) como visto na Equação 3, afinal as discrepâncias da propriedade intrínseca eletronegatividade dos elementos químicos resultavam nas diferentes contribuições

iônicas sob as ligações covalentes dando-lhes valores experimentais maiores que o esperado.⁶ Dessa maneira, os valores de Δ serviram como base da criação da escala de eletronegatividade.⁶

$$\Delta = c \times |\chi_A - \chi_B|^2 \quad (3)$$

Rearranjando matematicamente a Equação 2 de forma a se isolar o Δ , tem-se a Equação 4:

$$\Delta = D(A-B) - \frac{D(A-A) + D(B-B)}{2} \quad (4)$$

Esperava-se que Δ assumisse valores positivos já que a energia de ligação de AB seria maior ou igual à média aritmética de A_2 e B_2 , porém isso nem sempre acontecia.⁶ Nos hidretos alcalinos (MH), se esperava que as ligações tivessem algum caráter iônico do tipo M^+H^- e Δ aderisse a valores positivos, entretanto a diferença era negativa.⁶ A partir de um tratamento com respaldo da mecânica quântica, a média que melhor definiria a energia de ligação real, seria dada pela média geométrica e, consequentemente, os valores de Δ seriam sempre positivos (Δ^*) (Equação 5).⁶

$$\Delta^* = D(A-B) - [D(A-A) \times D(B-B)]^{1/2} \quad (5)$$

O rearranjo da equação anterior em termos de χ fornece a Equação 6:

$$|\chi_A - \chi_B| = c' [(D(A-B) - (D(A-A) \times D(B-B))^{1/2})]^{1/2} \quad (6)$$

em que:

$$c' = \sqrt{\frac{1}{c}} \quad (7)$$

Dessa forma, pensando na média geométrica, o módulo do quadrado da diferença de eletronegatividades assume a forma da Equação 8. A raiz quadrada de Δ^* satisfazia uma relação linear para descrição da diferença de eletronegatividades entre átomos diferentes com base em dados termodinâmicos. Assim, a diferença de eletronegatividade podia ser comparada e determinada através da Equação 9 tomando como base de referência o hidrogênio e/ou o flúor.⁶ Devido a facilidade em estabelecer ligações químicas com os mais diversos elementos, o hidrogênio exerceu um papel como um padrão de referência para a eletronegatividade e o flúor se estabeleceu como o elemento químico de maior eletronegatividade.⁶

$$|\chi_A - \chi_B| = c' \times [(D(A-B) - (D(A-A) \times D(B-B))^{1/2})]^{1/2} \quad (8)$$

A constante c' assume o valor 0,18 indicado em literatura,⁶ assim a Equação 8 pode ser reescrita como:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,18 \times [(D(A-B) - (D(A-A) \times D(B-B))^{1/2})]^{1/2} \quad (9)$$

Escala de eletronegatividade por Mulliken (1934)

A determinação da eletronegatividade de Robert Sanderson Mulliken⁷ em 1934 partiu da descrição de função de onda para uma molécula do tipo AB (ψ_{AB}) conforme a Equação 10.

$$\psi_{AB} = \gamma\psi(A-B) + \alpha\psi(A^+B^-) + \beta\psi(A^-B^+) \quad (10)$$

Mulliken analisou os coeficientes junto as contribuições iônicas para a molécula AB e percebeu que as contribuições em energia das

partes iônicas (A^+B^- e A^-B^+), provavelmente, não demandariam a mesma quantidade em energia para a formação das entidades com densidades de carga diferentes, pois deveria haver um adicional das forças repulsivas atuantes para as duas situações.⁷ Todavia, assumindo que para grandes distâncias entre os núcleos (r), as energias de formação das contribuições iônicas seriam iguais, Mulliken propôs a eletronegatividade em função das propriedades primeira energia de ionização (EI) e afinidade eletrônica (AE), conforme a Equação 11, de maneira a ser demonstrada empiricamente.⁷

$$\chi_M = \frac{EI + AE}{2} \quad (11)$$

A afinidade eletrônica corresponde a diferença de energia entre o estado fundamental do elemento neutro e o estado mais baixo do ânion correspondente, sendo que o átomo e o íon devem estar em fase gasosa e isolados⁸ como representado pela Equação 12:



A afinidade eletrônica varia na tabela periódica de acordo com a carga nuclear efetiva de cada elemento e a estabilidade desse em receber um elétron.⁹ Assim, os halogênios possuem altos valores de afinidade eletrônica enquanto metais alcalino terrosos apresentam baixa afinidade eletrônica.

A energia de ionização depende da carga nuclear efetiva e da estabilidade adquirida pelo elemento para formação do cátion.¹⁰ Essa propriedade é definida como a energia mínima necessária para remoção de um elétron de um sistema atômico (átomo ou íon monoatômico) gasoso, isolado e no estado fundamental, sendo representada pela Equação 13 ao considerar a primeira energia de ionização de um átomo neutro (X).⁸



Elementos com alta afinidade eletrônica possuem uma tendência de apresentar altos valores de energia de ionização para formação dos cátions correspondentes. Ambas as propriedades podem ser expressas em elétron-volt (eV) para um sistema atômico isolado ou em quilojoules por mol (kJ mol^{-1}).⁹

Ao propor uma escala com base nas propriedades periódicas, Mulliken trouxe a ideia de uma eletronegatividade intrínseca ao elemento, sendo independente do estabelecimento de uma ligação química. Portanto, essa escala estima valores de eletronegatividade para os gases nobres e para elementos em diferentes estados de oxidação.

Escala de eletronegatividade para Allred e Rochow (1958)

Em 1958, Albert Allred e Eugene Rochow¹¹ propuseram uma escala de eletronegatividade baseada na força de atração nuclear entre o núcleo e o elétron. As cargas elétricas são tratadas como cargas pontuais para estimar a força de atração (F) exercida pelo núcleo em relação ao elétron por uma distância equivalente ao raio covalente (r), (e) é a carga do elétron e Z_{ef} representa a carga experimentalada pelo elétron a partir da interação com o núcleo – a carga nuclear efetiva,¹¹ sendo menor que a carga nuclear real por conta das repulsões elétron-elétron que promovem o efeito de blindagem (Equação 14).

$$F = \frac{(e^2 \times Z_{ef})}{r^2} \quad (14)$$

A força de atração determinada atua como uma medida da

extensão em que um átomo em uma molécula atrai os elétrons, portanto trata-se de uma medida da eletronegatividade absoluta de um átomo.¹¹

A blindagem é mensurada através da constante de blindagem (σ) por meio das regras de Slater.¹² Cada elétron possui uma constante de blindagem diferente em cada subnível particular.¹³ Desse modo, as regras de Slater foram formuladas para obtenção dos valores médios das constantes de blindagem para cada tipo de elétron.¹³ A Z_{ef} é então determinada a partir da diferença entre o número atômico Z e a constante de blindagem (σ).

A Equação 14 foi linearizada por Allred e Rochow¹¹ tomando a forma da Equação 15, para poder ser comparada com a escala de Pauling, fornecendo naquela época valores de eletronegatividade para 44 elementos químicos.¹¹

$$\chi = 0,359 \times \frac{Z_{ef}}{r^2} + 0,744 \quad (15)$$

Escala de eletronegatividade por Allen (1989)

Em 1989, Leland Allen¹⁴ definiu a eletronegatividade, para elementos representativos, como a energia média monoelétrica dos elétrons de valência no estado fundamental. Representada por ϵ_s , a energia da configuração de valência e N_s , o número de elétrons (s) e por ϵ_p e N_p , a energia da configuração e o número de elétrons desta configuração, a energia média das configurações de valência pode ser escrita como na Equação 16.¹⁴ O cálculo da energia (E) de um elétron parte da diferença de energia média total de um átomo no estado fundamental e um átomo ionizado isolado.¹⁴ Os gases nobres e os halogênios se mantêm como os mais eletronegativos da tabela periódica.

$$\chi_A = \frac{(E_S \times N_S) + (E_P \times N_P)}{N_S + N_P} \quad (16)$$

De forma similar, determina-se a eletronegatividade para metais de transição, como segue a Equação 17, em que N_d corresponde ao número de elétrons d .¹⁵

$$\chi_A = \frac{(E_S \times N_S) + (E_d \times N_d)}{N_S + N_d} \quad (17)$$

PERCURSO METODOLÓGICO

O planejamento é uma ação inerente ao homem que no uso de sua razão pensa sobre seus movimentos no passado, presente e futuro e o planejar foi uma realidade que acompanhou a trajetória histórica da humanidade.¹⁶

De forma geral, o planejamento é definido por Martinez e Oliveira Lahone¹⁷ como um processo de previsão de necessidades e racionalização de emprego dos meios materiais e dos recursos humanos disponíveis, a fim de alcançar objetivos concretos, em prazos determinados e em etapas definidas, a partir do conhecimento e avaliação científica da situação original.

Essa descrição não é específica para um planejamento típico, porém traz elementos essenciais para a compreensão de características necessárias a um planejamento. Todo planejamento requer o conhecimento da realidade e de suas necessidades, tendências e urgências.¹⁶ Além disso, para atender ao fim esperado, os objetivos devem ser claros e os meios para a sua realização devem ser definidos e viáveis.¹⁶ Deve haver o estabelecimento de critérios e princípios de avaliação e prazos e etapas para execução. Assim, o ato de planejar requer definir o que se deseja alcançar para a partir de então,

selecionar os meios e avaliar o que se pretende atingir.¹⁶ Ao levar a ação de planejar para a área educacional o uso de um planejamento proporciona a valorização integral do homem, ou seja, a possibilidade de uma formação libertadora e consciente, assim todo o processo educacional requer um planejamento.¹⁶ O planejamento deve ser o instrumento direcional de todo o processo educacional, seja em termos nacionais, estaduais, escolares ou relativo às disciplinas e aos conteúdos.¹⁶ É o planejamento que possui condições de determinar e indicar prioridades, recursos e meios para a conquista de metas, entretanto não deve ser confundido como uma planificação de atividades.¹⁶

Antoni Zabala¹⁸ trata das relações de atividade junto a prática educativa. Ao tratar da prática educativa, Zabala defende que a complexidade do processo educativo não permite o fácil reconhecimento dos fatores que o constituem, sendo uma prática fluida e que expressa valores, hábitos e ideias. Ao assumir um aspecto dinâmico para o processo educativo, Zabala explica que os processos educacionais não podem ser resumidos ao momento da aula, mas que devem incluir o preparo anterior e posterior de toda a prática.¹⁸ Durante o processo educacional, o planejamento, a aplicação e a avaliação são inseparáveis da atuação docente.¹⁸ A atuação docente deve levar em conta as intenções de uma intervenção, as previsões e avaliação dos resultados. Partindo de uma visão processual da prática educativa o planejamento, a aplicação e a avaliação estão estritamente vinculados e a unidade elementar que possui todas essas variáveis é a atividade.¹⁸ Durante a intervenção pedagógica no processo de ensino e aprendizagem, ocorrem atividades que envolvem interações entre estudantes, entre estudantes e professores, uso de determinados recursos, atividades avaliativas e estimativa de tempo com o intuito de alguma finalidade educacional.¹⁸ As atividades ainda adquirem diferentes valores conforme são aplicadas. Assim, o autor explica que o trabalho em grupo possui uma posição educativa diferente de uma leitura individual, por exemplo. A escolha das atividades, a ordem em que serão aplicadas e as relações entre elas, determinam de forma significativa as características do ensino.¹⁸ Dessa maneira, o valor que as atividades adquirem ao longo do processo da prática educativa levaram às sequências didáticas. Por Zabala,¹⁸ se compreendem como sequências didáticas “um conjunto de atividades ordenadas, estruturadas e articuladas para a realização de certos objetivos educacionais, que têm um princípio e um fim conhecidos tanto pelos professores como pelos alunos”.

Nesse sentido, este trabalho traz uma proposta de sequência didática (SD) sobre eletronegatividade com enfoque em quatro interpretações dessa propriedade direcionada aos cursos de graduação em Química. A sequência didática norteadora do trabalho partiu de Antoni Zabala e como metodologia de ensino, foi escolhido o Ensino Fundamentado em Modelagem (EFM).

O EFM é baseado em atividade de modelagem que envolve o entendimento sobre modelos. Um modelo corresponde a uma representação parcial de uma entidade, elaborado com um, ou mais, objetivo(s) específico(s) e que pode ser modificado.¹⁹ A utilização de modelos na Ciência objetiva a simplificação de entidades complexas e a visualização das abstratas, possibilitando a comunicação de ideias.¹⁹ Além do mais, os modelos auxiliam interpretações de experimentos e atuam como mediadores entre a realidade modelada e as teorias, fundamentando a elaboração de explicações e previsões. Devido ao caráter representativo, um modelo pode ser modificado à medida que o conhecimento sobre a realidade é alterado e novas proposições se tornam mais adequadas.^{19,20}

A criação de um modelo é ligada a um processo dinâmico, o qual, é conhecido como modelagem. Justi¹⁹ sugere quatro etapas fundamentais para a modelagem: elaboração, expressão, teste e identificação de abrangências e limitações. A etapa de elaboração é o

momento em que o indivíduo começa a construir mentalmente o seu modelo, realizando ligações entre o conhecimento e as informações disponíveis para posteriormente apresentá-lo a outros pares.¹⁹

A etapa de expressão expõe esse modelo de forma concreta, verbal, matemática, visual ou gestual. Na forma concreta são utilizados materiais que personificam um modelo tridimensional enquanto a verbal retrata de forma falada e/ou escrita. A matemática usa equações como modo de interpretação, enquanto a gestual é produzida por gestos corporais. A visual explica o modelo por meio de representações bidimensionais como tabelas e gráficos.¹⁹ Esses modos podem ser combinados para expressão dos modelos. A fase de testes provoca a reconsideração, mas cabe destacar que o modelo construído não precisa ser igual ao científico.¹⁹ Logo, a modelagem dá ênfase ao processo de construção de modelos o que permite a vivência de execução/aprender Ciências. A identificação de abrangências e limitações conduz a novas reformulações e conclusões que podem, até mesmo, induzir a outras teorias e modelos.

A sequência didática traz a modelagem em duas oportunidades. A primeira, trabalha com propriedades químicas dos halogênios e a segunda com a escala de eletronegatividade elaborada por Linus Pauling. Em vista de todo o conteúdo químico já trabalhado, os alunos seriam questionados quanto ao comportamento dos halogênios em relação às temperaturas de ebulição e fusão no segundo momento da SD. Dessa maneira, como poderiam relacionar os conceitos químicos e explicar a seguinte questão: “As temperaturas de fusão (TF) e ebulição (TE) das moléculas diatômicas F_2 , Cl_2 , Br_2 e I_2 se comportam de forma crescente ou decrescente?”. Esses compostos, em temperatura ambiente, encontram-se em estados físicos diferentes: flúor e cloro são gases, bromo é líquido enquanto o iodo é sólido. A tratativa dessa questão traz o tamanho dos átomos, a quantidade de elétrons e a capacidade de deformação das nuvens eletrônicas. O estabelecimento de relações é parte constante na Química e, através do contexto dos halogênios, se pretende explorar a modelagem. A expressão desses modelos é livre para permitir um modo verbal como exteriorização ou ainda visual e/ou matemático. Os testes dependem dos modelos formulados para que ao final da atividade seja possível discutir as abrangências e dificuldades encontradas durante o processo. A modelagem quanto à escala de eletronegatividade por Pauling – apresentada no terceiro momento da SD – ocorre após uma abordagem histórica e explicações quanto ao que essa propriedade se refere. Anterior a isso, os questionários seriam lidos e aproveitados pelo docente como um diagnóstico prévio. Assim, partindo do questionamento “Como se pode determinar a energia de ligação de uma molécula AB (molécula heteronuclear) partindo de A_2 e B_2 (moléculas homonucleares)?” os estudantes poderiam construir seus modelos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sequência didática

A sequência didática nomeada como “Eletronegatividade e seus significados” abrange quatro das escalas já desenvolvidas para essa propriedade, sendo elas: a de Linus Pauling, Robert Mulliken, Albert Allred, Eugene Rochow e Leland Allen. A SD foi dividida em 5 momentos que serão explorados adiante.

Primeiro momento - a tabela periódica e suas propriedades

No primeiro momento são apresentados o objetivo geral da SD e o objetivo vinculado a primeira aula. Como a modelagem se fará presente na SD, sugere-se uma discussão sobre o que são modelos e a utilização de imagens que favoreçam a compreensão desse meio de representação como, por exemplo, a esquematização das moléculas

de DNA em dupla hélice sugerida por James D. Watson e Francis H. Crick tanto difundidas hoje em dia a partir do trabalho da química inglesa Rosalind Franklin com a difração por meio de raios X e cálculos matemáticos.

A eletronegatividade é uma propriedade periódica de ligação química e seus valores podem ser encontrados em tabelas periódicas. A classificação dos elementos químicos em uma tabela permite a organização e a previsão de comportamentos químicos, sendo interessante discutir minimamente sua história na introdução da SD. Dessa maneira, se propõe como exemplo a leitura prévia do artigo “Alguns Aspectos Históricos da Classificação Periódica dos Elementos Químicos” de Mário Tolentino, Romeu Rocha-Filho e Aécio Pereira Chagas.²¹ Em sala, o professor pode destacar alguns trechos desse trabalho com os alunos, evidenciando a construção da Ciência como fruto de um trabalho humano, coletivo e sujeito a modificações. A classificação da tabela periódica auxilia no entendimento da energia de ionização e da afinidade eletrônica que aparecerão na escala de Mulliken, logo é interessante relembrar com os alunos o que são essas propriedades.

Por fim, um questionário seria disponibilizado aos alunos para que respondessem, em sala de aula, algumas questões, conforme se encontram na Tabela 1. O questionário direcionado ao diagnóstico de como a propriedade eletronegatividade é compreendida pelos estudantes segue um formato de questões do tipo abertas a fim de dar ampla liberdade ao respondente na descrição das respostas.²² O questionário contém quatro questões ordenadas de forma sequencial em que uma questão é conectada à antecessora. Tais questões são dissertativas, permitindo que os estudantes expliquem com as próprias palavras e de forma livre o que compreendem sobre o assunto.

Tabela 1. Questionário sobre a eletronegatividade

Questão 1	Para você, o que é eletronegatividade?
Questão 2	Quais escalas de eletronegatividade você conhece?
Questão 3	Você saberia explicar como as escalas citadas por você no item anterior foram formuladas?
Questão 4	Qual a importância de falarmos sobre eletronegatividade?

Desses questionamentos espera-se conhecer a maneira como os alunos interpretam a eletronegatividade, constituindo um meio para identificação de dificuldades já que, em literatura, há citação de algumas concepções alternativas, como a confusão da tendência periódica de eletronegatividade com tamanho do átomo,²³ a atribuição de eletronegatividade como o número de elétrons de valência,²³ o pensamento de que não há influência da eletronegatividade na posição do par de elétrons compartilhados²³ e a capacidade da ligação covalente ter eletronegatividade muito diferente.²⁴ Essas concepções reforçam o quão importante é conhecer o que o aluno traz consigo sobre a temática para que a aula seja desenvolvida de modo a não fortalecer essas concepções.

Segundo momento - halogênios: características principais e discussão

Para contextualizar a abordagem da eletronegatividade ao longo da SD parte-se dos elementos da família 17 (7A), os halogênios, destacando algumas características principais da família. O comportamento das temperaturas de fusão e ebulição das moléculas diatômicas homonucleares de flúor, cloro, bromo e iodo remete à polarizabilidade dos elementos, a qual promove a diferenciação dos valores de fusão e ebulição nessas moléculas apolares. A temperatura de ebulição é analisada por meio de uma função da energia de interação molecular $U(r)$ como demonstrado na Equação 18 em que r representa a distância entre duas moléculas semelhantes,

μ corresponde ao momento de dipolo, T é a temperatura, k_B a constante de Boltzmann, $h\nu_0$ equivale a energia no ponto zero que pode ser aproximada a energia de ionização e α é a polarizabilidade que depende do número de elétrons.²⁵

$$U(r) = -\left(\frac{2\mu^4}{3k_B T} + \frac{3h\nu_0\alpha^2}{4} + 2\mu^2\alpha\right)\frac{1}{r^6} \quad (18)$$

O primeiro, segundo e terceiro termo do lado direito da equação retratam as interações do tipo dipolo-dipolo, forças de dispersão (dipolo induzido-dipolo induzido) e forças de indução (dipolo-dipolo induzido), respectivamente.²⁵ O segundo termo é significativo na análise de moléculas apolares e a identificação de polaridade depende da eletronegatividade.⁹ Um dipolo instantâneo pode se formar em uma molécula distorcendo a nuvem eletrônica de outra molécula próxima. Um novo rearranjo desse dipolo instantâneo provoca, novamente, uma reorientação dos dipolos formados no sistema molecular vizinho, gerando uma atração entre ambas. A essas interações se dá o nome de interações de London.⁹ As interações de London dependem da polarizabilidade. Essa propriedade indica a facilidade de deformação de uma nuvem eletrônica sob aproximação de um campo elétrico. Um átomo com alta capacidade de ser polarizável é aquele com um significativo número de elétrons, o que lhe confere um caráter volumoso e uma maior dificuldade dos elétrons mais externos em interagirem com a carga nuclear efetiva.⁹ Desse modo, as moléculas com átomos facilmente polarizáveis apresentam um número de elétrons apreciável para distorção, fortalecendo as interações de London.⁹ A energia que descreve as interações de London depende da polarizabilidade e da distância – conforme o termo apontado. Assim, ao analisar as moléculas do tipo X_2 se nota que o maior número de elétrons em cada elemento químico aumenta a polarizabilidade e, consequentemente, as interações de London são mais fortes resultando em maiores temperaturas de fusão e ebulição.

Dessa maneira, se propõe que os alunos modelem sobre esse comportamento, relacionando as propriedades periódicas e os conhecimentos químicos adquiridos ao longo de sua formação. As relações a serem construídas constituem uma tratativa inicial de modelar, promovendo discussões acerca de assuntos que, até então, teriam sido abordados, como as moléculas, forças intermoleculares e propriedades periódicas. Porém, não se espera que haja a determinação da Equação 18, visto que, a complexidade específica deste ponto foge ao intuito da proposta. Assim, é de interesse tratar os halogênios sob essa perspectiva para introduzir o processo de modelagem e promover, ao longo da atividade, o papel que a propriedade eletronegatividade tem na determinação da polaridade. A análise única sob o ponto de vista da polaridade não permite a explicação científica da diferenciação das temperaturas ao contrário das relações a serem estabelecidas.

Uma tabela com dados de temperatura de fusão (TF) e ebulição (TE) das moléculas F_2 , Cl_2 , Br_2 e I_2 é exibida, conforme a Tabela 2. Podem ser elaborados gráficos, desenhos, fluxogramas que expliquem a associação da polarizabilidade, polaridade, eletronegatividade, raios atômicos e número de elétrons. Já a expressão do teste pode ser feita

Tabela 2. Pontos de fusão e ebulição dos halogênios

Halogênios - X_2	Temperatura de fusão (TF) (°C)	Temperatura de ebulição (TE) (°C)
F_2	-220	-188
Cl_2 ^a	-101 ^a	-34 ^a
Br_2	-7,3	58,8
I_2	114	184

^aDados a serem exibidos aos alunos. Fonte: adaptado de Rodgers.²⁷

de modo verbal. Sugere-se o uso da plataforma Avogadro,²⁶ de licença gratuita para uso, para o desenho das moléculas e visualização do mapa de potencial eletrostático. Essas representações facilitam a compreensão de nível abstrato e promovem o manejo com modelos. A atividade de modelagem deverá ser feita em grupos.

Terceiro momento - expandindo o que conhecemos sobre eletronegatividade

As respostas dadas ao questionário no primeiro momento podem ser socializadas com a sala a fim de que todos tenham contato com as ideias prévias dos colegas a partir da intermediação docente. O docente pode aproveitar essas respostas para destacar as escalas que pretende abordar.

A eletronegatividade é compreendida como a tendência de um átomo em atrair a densidade de elétrons e, conseqüentemente, polarizar a ligação química.³ Essa definição coloca a eletronegatividade como uma propriedade de ligação química, podendo ser calculada a partir de diferentes parâmetros. Antes de abordar as escalas, o professor pode explicar aos alunos que a eletronegatividade é datada desde 1819 por conta de Jacob Jöns Berzelius e seus estudos eletroquímicos.³ Através desses, o cientista chamou os elementos como eletronegativos pelo seu acúmulo ao redor do polo negativo de uma pilha.²⁸ criando um conceito qualitativo para a eletronegatividade. Pauling usou dados termodinâmicos para a proposta de um conceito quantitativo de eletronegatividade. A construção do que vem a ser a eletronegatividade foi possível devido ao desenvolvimento da ligação química por Gilbert N. Lewis.³

Aspectos históricos podem ser explorados através do artigo *G. N. Lewis and the Chemical Bond* de Linus Pauling.⁵ Desse trabalho o docente pode destacar as passagens que demonstram o contato de Pauling com as ideias de Lewis, a contribuição de Irving Langmuir e os seus próprios questionamentos e vivências transcritas. A intenção é que os alunos percebam as relações de ciência sendo construídas através de muito estudo, conhecimento de outros trabalhos, contatos com outros profissionais, superando a visão de criações geniais e individuais.

É com base na proposta termodinâmica de Pauling que os estudantes podem modelar divididos em grupos. A atividade de modelagem surge do questionamento: “Como determinar a energia de ligação de AB (molécula diatômica heteronuclear) partindo de A_2 e B_2 (moléculas diatômicas homonucleares)?”. A elaboração do modelo deve vir acompanhada de uma equação sendo essa expressa em modo matemático e verbal. O teste do modelo parte da diferença dos valores teóricos e experimentais da energia de ligação. Os valores experimentais são, geralmente, maiores que os teóricos por conta das contribuições iônicas em ligações covalentes o que exige um fator de correção, Δ . As contribuições interligam-se à natureza dos átomos. Conforme os átomos tornam-se diferentes em moléculas diatômicas heteronucleares, são formadas cargas parciais. A partir do fator de correção proposto por Pauling é calculada a eletronegatividade de um elemento tomando como base a eletronegatividade do hidrogênio (χ_{H1}).

No teste do modelo, os alunos teriam valores de energia de ligação de moléculas do tipo HX e X_2 em que X representa os halogênios. Na etapa “Identificação de abrangências e limitações” os estudantes podem apontar como limitações a escala relativa com base no hidrogênio, a necessidade de se partir de átomos diferentes para construção da escala e o uso da energia de ligação que, de certa forma, acaba por excluir vários elementos da família 18 – os gases nobres. Como vantagem, há boa disponibilidade de dados de energia de ligação em literatura²⁹ o que facilita a determinação da eletronegatividade.

Ao final da atividade, uma exposição sobre como foi formulada a equação que define o módulo da diferença de eletronegatividades seria

realizada e utilizada na aplicação de cálculos de eletronegatividade para os halogênios por meio de um editor de planilhas, como LibreOffice Calc,³⁰ Microsoft Excel³¹ ou Origin.³²

Quarto momento - a importância da eletronegatividade e a visão de Mulliken sobre tal propriedade

No início desse momento recomenda-se que haja um breve resgate da formulação da eletronegatividade. Com isso deve ser destacado que a eletronegatividade surge como uma manifestação da natureza de átomos diferentes em ligação o que promove o compartilhamento desigual dos pares de elétrons entre dois núcleos. O conceito de ressonância e as possíveis formas canônicas de ressonância de uma molécula auxiliam na visualização do processo. Desse modo, o professor pode utilizar as moléculas formadas pelos halogênios como exemplo para ressonância e indicação de cargas parciais (δ^+ e δ^-), dando destaque as simbologias usadas na exposição.

O docente pode usar os ácidos halogenados trabalhados em exemplos anteriores para demonstrar uma classificação geral de ligações predominante iônicas ou covalentes com base na diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$) entre os átomos. Em seguida, é interessante questionar os alunos acerca da importância da eletronegatividade, inserindo na discussão a polaridade de ligações químicas e polaridade de espécies químicas. Com isso, diversas moléculas e geometrias moleculares podem ser trabalhadas a fim de determinar a polaridade da entidade química.

Além da polaridade, a eletronegatividade pode ser usada como um dos parâmetros a serem observados na comparação de acidez entre espécies classificadas como ácidos. Os hidrácidos HF , HCl , HBr e HI podem servir de exemplo e conduzir a equivocada classificação do HF como ácido mais forte em comparação aos demais. Entretanto, os próprios dados de energia de ligação dessas espécies demonstram o quão difícil é a separação entre os átomos de hidrogênio e flúor, caracterizando-o como um ácido fraco. Isso ocorre devido à importância de não analisar esse fator isoladamente, mas em conjunto com a sobreposição dos orbitais formadores dos ácidos e as suas forças intermoleculares. Um gráfico como o da Figura 1 pode ser utilizado para auxiliar a visualização do comportamento ácido e a leitura desse modo de representação. A correlação entre pK_a e energia de ligação expressa no gráfico parte da força de acidez junto à dificuldade de quebrar uma ligação. Um ácido forte, perante a definição de Bronsted-Lowry, é aquele que possui um grau de liberação de prótons relativamente alto, logo a energia de ligação entre o próton e a molécula não deve ser elevada. Essa energia de ligação envolve a sobreposição efetiva dos orbitais envolvidos na ligação química. Então, pensar no HF como um ácido forte levando apenas em consideração a alta tendência de atração da densidade eletrônica pelo flúor é uma forma equivocada por não relacionar outros fatores.

Como ponto de partida para a eletronegatividade de Robert Mulliken, o professor pode exibir um gráfico com a eletronegatividade de elementos químicos com base na média entre a energia de ionização (EI) e a afinidade eletrônica (AE), Figura 2. Disso, o professor deve questionar aos alunos o que mais lhe chamam a atenção. Espera-se que percebam a presença dos gases nobres nessa escala. Na escala de Mulliken a eletronegatividade é uma propriedade intrínseca ao elemento, pois depende da afinidade eletrônica e da energia de ionização, sendo simbolizada por χ_M . Por meio da escala de Mulliken é possível determinar a eletronegatividade para elementos em diferentes estados de oxidação. Ademais, a escala permite estimar os átomos mais e menos eletronegativos da tabela periódica com base na análise da EI e da AE. Elementos que demandem altas primeiras energias de ionização e baixa disposição para receber um elétron tendem a ser mais eletronegativos.

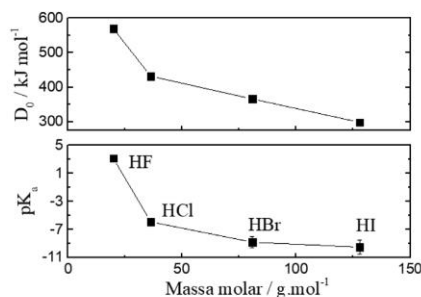


Figura 1. Comparativo entre a energia de ligação e o pKa de hidrácidos dos halogênios (fonte: obra do autor; dados de pKa, extraídos de Dean)²⁹

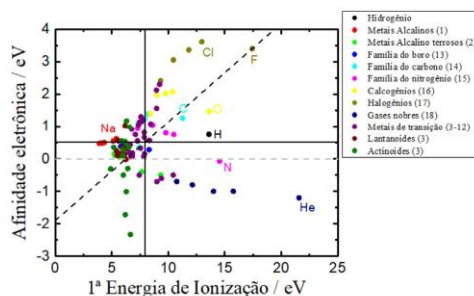


Figura 2. Relação entre a energia de ionização e a afinidade eletrônica. As linhas cheias, horizontal e vertical, representam os valores médios da afinidade eletrônica (AE) e da 1ª energia de ionização (EI) dos elementos da tabela periódica. A linha tracejada representa a equação (fonte: obra do autor; dados extraídos de Haynes et al.)⁸

Quinto momento - as propostas de eletronegatividade feitas por Allred-Rochow e Allen

Após um resgate das interpretações de eletronegatividade para Pauling e Mulliken, dá-se andamento rumo à finalização da SD. O quinto momento traz escalas de eletronegatividade pouco conhecidas e se sugere uma aula expositiva dialogada para esse assunto.

A escala de Allred-Rochow¹¹ parte da força de atração eletrostática para determinação da eletronegatividade e dos parâmetros raio covalente e carga nuclear efetiva. A carga nuclear efetiva é calculada através das regras de Slater. O professor pode apresentar essas regras aos alunos e aplicá-las a parte dos halogênios, deixando que a outra parte seja realizada pelos discentes. O uso das regras de Slater nesse momento colabora para o reforço de conceitos como blindagem e carga nuclear efetiva. Em posse dos valores de raio covalente desses elementos, é possível calcular e comparar a eletronegatividade dos elementos.¹¹

Em 1989, Leland Allen¹⁴ formulou uma escala com base na energia média monoelétrica dos elétrons de valência no estado fundamental. Devido às várias energias encontradas para cada estado do átomo, essa escala seria abordada de forma expositiva dialogada para conhecimento dos alunos, sem envolvimento de cálculos.

Por fim, o docente deve aplicar novamente o questionário sendo esse uma forma de avaliação dos estudantes. Assim, o professor pode perceber os avanços e as dificuldades ao longo do processo.

CONCLUSÕES

Trabalhada nas aulas de Química do Ensino Superior, a eletronegatividade é uma importante propriedade para o estudo das

ligações químicas. Pouco abordada em literatura da área de Ensino, a eletronegatividade costuma ser tratada de forma desvinculada do seu desenvolvimento histórico. Com isso, a apresentação e o aprofundamento das diversas escalas de eletronegatividade acabam sendo prejudicados, contribuindo para uma formação acadêmica e pessoal mais fragmentada. Logo, o indivíduo é inclinado a possuir limitações nas interpretações, no entendimento da construção científica e nas aplicações para tal propriedade.

A abordagem histórica permite uma visão de Ciência mais plural com o reconhecimento das contribuições de vários profissionais para o desenvolvimento científico. Além do que, há a humanização dos desdobramentos científicos, pois entende-se o conhecimento atual como fruto de um processo dinâmico que se vincula ao contexto histórico da época e aos interesses pessoais dos envolvidos. Consequentemente, uma exploração do tema de forma menos superficial permite superar as restrições de identificação e distinção das escalas de eletronegatividade, favorecendo o entendimento de possíveis aplicações.

Da primeira citação de eletronegatividade feita por Jöns Jacob Berzelius até os dias atuais, surgiram várias escalas que buscaram quantificar essa propriedade. As escalas de eletronegatividade presentes neste trabalho são a de Linus Pauling (1932), Robert Mulliken (1934), Albert Allred e Eugene Rochow (1958) e Leland Allen (1989). Baseadas em parâmetros distintos buscam quantificar a eletronegatividade, atribuindo interpretações que podem ou não remeter a presença de ligação química e possuem vantagens e desvantagens de acordo com a quantidade de dados disponíveis e a finalidade a que se propõe. Consequentemente, as escalas de eletronegatividade podem ser tratadas como modelos que representam uma entidade química a partir de teorias químicas vigentes e dados experimentais.

No contexto descrito, esse trabalho propõe a abordagem de uma sequência didática sobre eletronegatividade de forma a explorar e valorizar as escalas anteriormente citadas junto ao reconhecimento histórico. Na elaboração da sequência didática foi utilizado o Ensino Fundamentado em Modelagem como metodologia de ensino a fim de promover um melhor entendimento do que são os modelos e para que servem, dando um aporte a compreensão do desenvolvimento das escalas como modelos, além de proporcionar a atividade de modelagem. Com a modelagem se espera fomentar as discussões e dúvidas entre os pares, fazendo-os relacionar o conhecimento químico que possuem para que possam propor um modelo. A partir disso, podem surgir novos questionamentos durante os testes e conclusões.

Dessa forma, se espera que este trabalho contribua com o campo de Ensino em Química ao propor uma sequência didática para abordagem da eletronegatividade, constituindo um material de consulta que traz como tema central ao tratar suas escalas como modelos. Cada escala lida com a realidade em consonância com as informações disponíveis para aquela época e a finalidade de uso, logo não há um modelo que seja melhor ou pior que o outro, mas há modificações. As interpretações advindas da propriedade eletronegatividade se somam ao exposto pela modelagem, agregando no entendimento das relações existentes no estudo da Química, como no comportamento químico das moléculas amplamente estudado para aplicações.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Alguns quadros utilizados neste trabalho estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br/>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Ao Instituto de Química, CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS

1. Filgueiras, C. A. L.; *Quim. Nova* **2016**, *39*, 1262. [Crossref]
2. Lewis, G. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762. [Crossref]
3. Tantardini, C.; Oganov, A. R.; *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1. [Crossref]
4. dos Santos, C. M. A.; da Silva, R. A. G.; Wartha, E. J.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1846. [Crossref]
5. Pauling, L.; *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 201. [Crossref]
6. Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3rd ed.; Cornell University Press: New York, 1960.
7. Mulliken, R. S.; *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782. [Crossref]
8. Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed.; CRC Press: Boca Raton, 2017.
9. Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 5^a ed.; Bookman: Porto Alegre, 2012.
10. Mahan, B. H.; Myers, R. J.; *Química: Um Curso Universitário*, 4^a ed.; Edgard Blücher: São Paulo, 1995.
11. Allred, A. L.; Rochow, E. G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264. [Crossref]
12. Duarte, H. A.; *Quim. Nova Esc.* **2003**, *17*, 22. [Link] acessado em Agosto 2023
13. Miessler, G. L.; Fischer, P. L.; Tarr, D. A.; *Química Inorgânica*, 5^a ed.; Pearson: São Paulo, 2014.
14. Allen, L. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003. [Crossref]
15. Mann, J. B.; Meek, T. L.; Knight, E. T.; Capitani, J. F.; Allen, L. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5132. [Crossref]
16. Menegolla, M.; Sant'Anna, I. M.; *Por que Planejar? Como Planejar?: Currículo, Área, Aula*, 14^a ed.; Vozes: Petrópolis, 2005.
17. Martínez, M. J.; Oliveira Lahone, C. E.; *Planejamento Escolar*, 2^a ed.; Saraiva: São Paulo, 1978.
18. Zabala, A.; *A Prática Educativa*, Penso: Porto Alegre, 1998.
19. Justi, R. Em *Ensino de Química em Foco*; dos Santos, W. L. P.; Maldaner, O. A., eds.; Unijuí: Ijuí, 2010, cap. 8.
20. Vosniadou, S. Em *Model-Based Reasoning*; Magnani, L.; Nersessian, N. J., eds.; Springer: Boston, 2002.
21. Tolentino, M.; Rocha-Filho, R. C.; Chagas, A. P.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 103. [Crossref]
22. Gil, A. C.; *Métodos e Técnicas de Pesquisa Social*, 6^a ed.; Atlas: São Paulo, 2009.
23. Burrows, N. L.; Mooring, S. R.; *Chem. Educ. Res. Pract.* **2015**, *16*, 53. [Crossref]
24. Luxford, C. J.; Bretz, S. L.; *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 312. [Crossref]
25. Glazier, S.; Marano, N.; Eisen, L.; *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1336. [Crossref]
26. Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R.; *Avogadro: An Open-Source Molecular Builder and Visualization Tool*, version 1.2.0; USA, 2012.
27. Rodgers, G. E.; *Química Inorgânica: Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva*; McGraw-Hill: New York, 1994.
28. Russell, C. A.; *Ann. Sci.* **1963**, *19*, 127. [Crossref]
29. Dean, J. A.; *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed.; McGraw-Hill Inc.: New York, 1999.
30. *LibreOffice Calc*, version 7.5.0; The Document Foundation, GER, 2022.
31. *Microsoft Excel*, version 2112; Microsoft, Redmond, WA, USA, 2022.
32. *Origin Lab*, version 9.3; OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, 2016.



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.