

Universidade Federal do ABC
Centro de Ciências Naturais e Humanas
Bacharelado em Química

Leonardo Costa Strajaneli

**INVARIANTES-OPERATÓRIOS SOBRE MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS E
O ESPAÇO QUÍMICO DE TALANQUER.**

Trabalho de Conclusão de Curso

Santo André - SP
2016

Leonardo Costa Strajaneli

**INVARIANTES-OPERATÓRIOS SOBRE MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS E
O ESPAÇO QUÍMICO DE TALANQUER**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química

Trabalho apresentado à Universidade Federal do ABC,
como pré-requisito para a obtenção de grau de Bacharel em
Química

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Bueno Filho

Santo André - SP

2016

**INVARIANTES-OPERATÓRIOS SOBRE MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS E
O ESPAÇO QUÍMICO DE TALANQUER**

Santo André, 26 de Abril de 2016

Aluno: Leonardo Costa Strajaneli

Orientador: Marco Antonio Bueno Filho

Santo André - SP
2016

RESUMO

O presente estudo tem como objetivo estudar o processo de formação de conceitos frente a experimentações de Química Orgânica, em alunos do ensino superior. Com base nos preceitos da Teoria dos Campos Conceituais de Gérard Vergnaud, pretendeu-se acessar os invariantes operatórios utilizados por estes alunos, e estudar como estes elementos cognitivos se relacionam entre si, durante o processo de tomada de conduta, em situações que requeiram o planejamento e o controle de variáveis. Deste modo, foi oferecido um minicurso extracurricular, que versou sobre a síntese e posterior hidrólise de uma acetilcumarina, a alunos que já tiveram contato com conteúdos de Química Geral e Orgânica. Foram investigados com vistas à resolução de problemas, que necessitavam do uso de conceitos ligados ao Campo dos Mecanismos de Reações Orgânicas e da Cinética de Reações Químicas. Em outro momento, um professor de Química Orgânica analisou uma proposta mecanística para as reações trabalhadas com os estudantes durante o minicurso. Os dados foram registrados em áudio e vídeo e os recursos orais e gestuais, transcritos e codificados com o auxílio do software Transana®, para conseguinte Análise Textual Discursiva (ATD). Os conceitos e invariantes operatórios inferidos foram correlacionados com o modelo do Espaço Químico de Talanquer (2011), com vistas a caracterizar os esquemas de ação, relativos a processos de tomada de conduta, em situações complexas em que se faz necessário o uso de conhecimentos químicos. Foi notório o pouco uso da dimensão energética nas falas e diagramas dos alunos, situação oposta à do o professor. Isso permitiu sistematizar os esquemas de ação para uma pessoa experiente e uma menos experiente.

Palavras-chave: Mecanismos de reações orgânicas, Teoria dos Campos Conceituais, Espaço Químico de Talanquer.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
1.1. As dimensões do conhecimento químico e o desenvolvimento de competências na graduação	5
1.2. Atividade humana, esquemas e situações.	7
1.3. Invariantes operatórios	9
2. Foco da Investigação e objetivos.....	10
3. PROCEDIMENTOS DE COLETA E DE ANÁLISE DE DADOS	11
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	13
5. CONCLUSÕES.....	24
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24
7. ANEXOS	27
7.2 Atividade Experimental.....	27
7.2 Diagramas e Transcrições.....	31

1. INTRODUÇÃO

1.1. As dimensões do conhecimento químico e o desenvolvimento de competências na graduação

O processo de construção do conhecimento químico, em especial quanto às representações no ensino de Química, é tema de diversas discussões na academia. Alguns autores trabalharam no sentido de entender como se dá esse processo, e a consequência disto foi o surgimento de modelos explicativos que nos auxiliam nesta questão. Em um desses modelos, proposto por Johnstone (1982) e ainda muito difundido, saber química significa relacionar o macroscópico com o submicroscópico e seus símbolos, porém Mahaffy (2004), em seu artigo *The Future Shape Of Chemistry Education*, acrescentou o elemento humano ao modelo proposto anteriormente por Johnstone (1982), aprimorando o triângulo para um tetraedro explicitado na Figura 1.

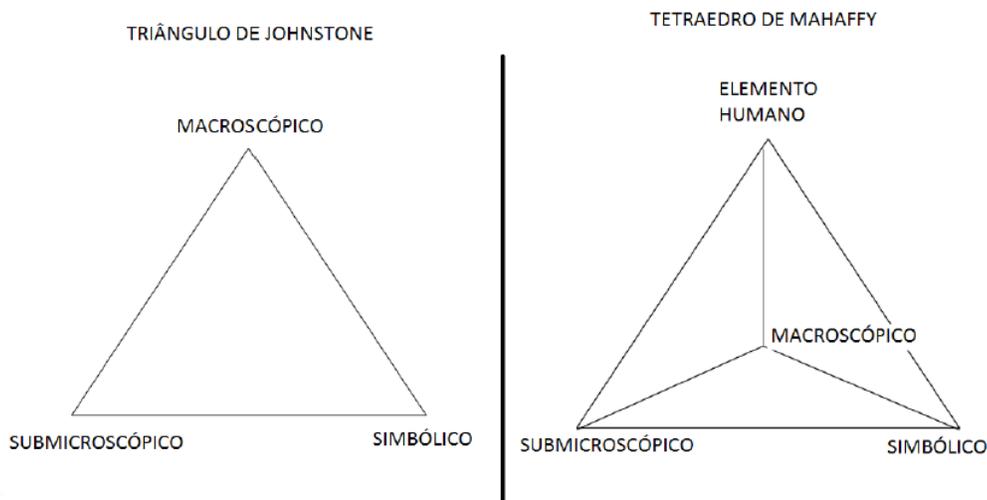


Figura 1: Comparação entre os modelos de Johnstone (1982) e Mahaffy (2004).

Talanquer (2011) também deu sua contribuição complementar às ideias de Johstone (1982), sugerindo uma divisão entre os modos experimental (macroscópico/experiências) e o representacional (submicroscópico e simbólico/modelo e visualização), sendo assim mais abrangente. Explicam Wartha e Rezende (2011):

- 1- Experiências: incluem nosso conhecimento descritivo de substâncias e transformações químicas, adquirido de forma direta (pelos sentidos) ou indireta (usando instrumentos). Experiências remetem ao conhecimento empírico atual que se tem sobre os sistemas químicos;
- 2- Modelos: incluem o descritivo, explicativo e modelos teóricos que os químicos desenvolveram para dar sentido ao mundo experimental. Modelos se referem às entidades teóricas e às suposições subjacentes que são descritas como sistemas químicos atribuindo a eles algum tipo de estrutura interna, composição, mecanismos explicativos ou preditores das várias propriedades desses sistemas;
- 3- Visualização: sinais visuais estáticos e dinâmicos (de símbolos para ícones) equações matemáticas, gráficos, animações, simulações e modelos físicos usados para visualizar os componentes representacionais do modelo teórico.

Os detalhes do Espaço Químico de Talanquer são mostrados na Figura 2, reproduzida de seu artigo *Macro, Submicro, and Symbolic: The many faces of the chemistry “triplet”* (2011).

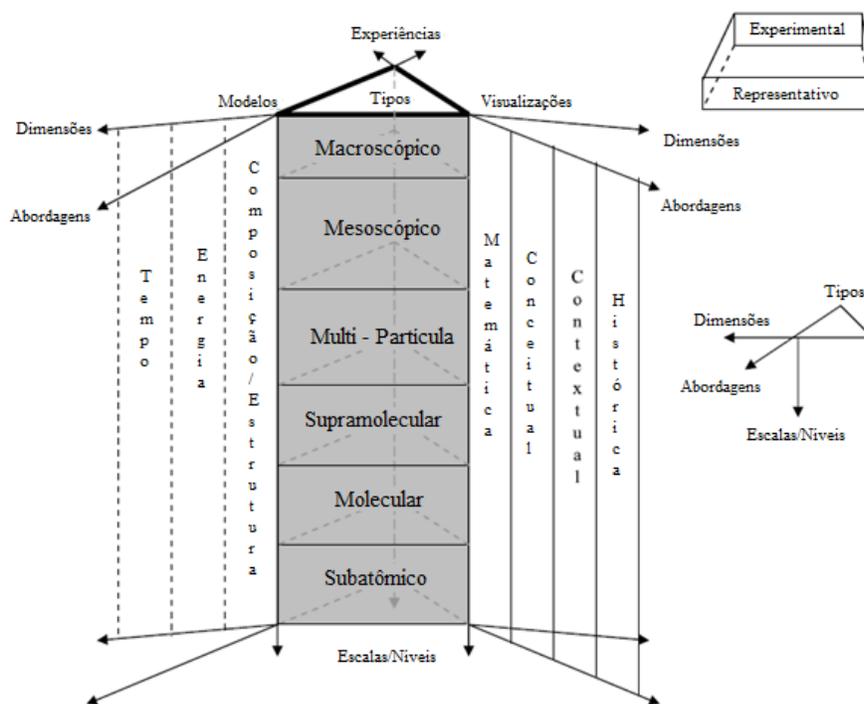


Figura 2: Espaço Químico, segundo de Talanquer (2011), reprodução.

Estes modelos explicativos conectam-se ao desenvolvimento de competências, às quais a literatura nos fornece uma diversidade de definições. Fleury (2001), por exemplo, define como um saber agir responsável e reconhecido que agrega valor econômico à organização e valor social ao indivíduo. McClelland (1990) apud Fleury (2001), por sua vez, diz que competência é uma característica implícita a uma pessoa e é casualmente relacionada com desempenho superior na realização de uma tarefa ou uma determinada situação. Já para Vergnaud (2008) a competência é a capacidade de resolver situações (tarefas). A maneira pela qual o sujeito resolve as tarefas revela os *esquemas-de-ação* e neles estão implícitos os conceitos e as operações gerais do pensamento.

1.2. Atividade humana, esquemas e situações.

Segundo Vergnaud (1990), as dificuldades quanto à resolução de problemas apresentadas pelos estudantes, estão vinculadas às suas operações mentais feitas no estabelecimento de relações adequadas entre os dados do problema e não estão submetidas ao tipo de operação que requer o problema.

A Teoria dos Campos Conceituais trata do desenvolvimento cognitivo (VERGNAUD, 2009), a exemplo de Piaget, mas sem o enfoque em estágios de desenvolvimento. Além de ser concebido como o responsável pelo funcionamento frente à situação, o processo cognitivo também é compreendido como algo criador de formas inteligentes de organização da atividade de um indivíduo durante sua experiência. Os Campos Conceituais são definidos como grandes conjuntos informais e heterogêneos de situações e problemas, cuja análise e tratamento requerem diversas classes de conceitos, procedimentos e representações simbólicas, que se conectam umas com as outras (VERGNAUD, 2009; MOREIRA, 2002).

Além de estarem organizadas em uma ordem linear, as competências podem estar entrelaçadas entre si e envolvem habilidades complexas o que pode demandar um longo período de tempo para o desenvolvimento cognitivo em um determinado campo conceitual. De nada serve tentar contornar as dificuldades conceituais; elas são superadas na medida em que são encontradas e enfrentadas, mas isso não ocorre de um só golpe (MOREIRA, 2002). Portanto o conhecimento tem, inicialmente, validade restrita e é através da interação do sujeito com situações problema que ele emerge.

Outro conceito de fundamental importância na Teoria dos Campos Conceituais é o de situação. Vergnaud (2009) define situação como uma tarefa, sendo que uma situação complexa poderia ser analisada como uma combinação de tarefas. As situações não só dão significado aos conceitos, como também demandam resposta cognitiva do sujeito conforme o contexto de cada uma. Greca e Moreira (2002) ressaltam o duplo papel da interação entre sujeito e situação. Por um lado, a partir do confronto com as situações, e do domínio que progressivamente alcança sobre elas, é que o sujeito molda os campos conceituais que constituem seu repertório de conhecimentos. Por outro lado, ainda que o domínio das situações exerça influência sobre o conhecimento que o estudante alcança, o sentido atribuído pelo sujeito não está na situação em si mesma: decorre da relação entre a situação e a representação que dela faça o sujeito.

O vínculo estabelecido entre o sujeito e a situação requer determinadas formas de conduta guiadas por representações internas. É interessante notar que o arcabouço teórico, proposto por Vergnaud, se apóia sobre o conceito piagetiano de esquema¹ como meio de torná-lo operacional. Para Vergnaud os esquemas são acessíveis ao sujeito, atuando como organizadores efetivos do

¹ Indica atividades operacionais. Assim, um esquema representa aquilo que pode ser repetido e generalizado numa ação. Por outro lado, Piaget (1975) também utiliza termo *schema* para designar uma imagem simplificada, como a representação de um mapa de uma cidade.

pensamento e do agir conscientes (VERGNAUD, 2003 apud BRONCKART, 2007, p. 133). Os esquemas, então, figurariam como as formas de conduta que, impregnados de conteúdo conceitual, caracterizariam a ação de um sujeito frente a uma classe de situações, atuando como principal estruturador do pensamento humano (BRONCKART, 2007).

Gerárd Vergnaud identifica quatro componentes que compõe um esquema (MOREIRA 2002):

1. Metas e antecipações, já que um esquema sempre está orientado em direção à resolução de uma classe de situações;
2. Regras de ação do tipo se-então-portanto, responsáveis pelo controle da sequência de ações;
3. Invariantes operatórios (teoremas-em-ação e conceitos-em-ação), vide p. 10, que dirigem o reconhecimento dos conteúdos pertinentes à situação;
4. Possibilidades de inferência, tendo como pano de fundo as regras, informações e os invariantes operatórios dos quais dispõe o sujeito.

Sob a influência do enfoque Piagetiano, Vergnaud (2009) concebe o desenvolvimento como uma adaptação, porém não em termos de resposta/estímulo tampouco do par sujeito/objeto. Trata-se da adaptação das formas de organização da atividade, dos esquemas, os quais se adaptariam às situações. Como decorrência, é proposto o par esquema/situação como instrumento para viabilizar a descrição e a análise do comportamento.

1.3. Invariantes operatórios

Na Teoria dos Campos Conceituais, a formação de um conceito estaria associada à tríade (S,I,R) (MOREIRA, 2002). Nesta proposição, S corresponde às situações que dão sentido aos

conceitos, I aos invariantes operatórios (conceitos-em-ação e teoremas-em-ação), responsáveis pelo conteúdo conceitual e pela operacionalidade dos esquemas, enquanto R é o componente ligado às formas verbais e não-verbais que permitem representar simbolicamente o conceito, suas propriedades e os procedimentos de tratamento.

Para Vergnaud (1991) um problema teórico essencial ao estudo da conceitualização consiste em analisar os significantes verbais e não-verbais que dão ao conceito sua característica pública, com o objetivo de identificar as proposições implícitas, denominadas de maneira global como invariantes operatórios. Estas proposições implícitas figurariam, então, como o cerne conceitual subjacente às ações referentes a uma situação e seriam passíveis de categorização em teoremas-em-ação e conceitos-em-ação. São os invariantes operatórios que fazem a articulação essencial entre teoria e prática, pois a percepção, a busca e a seleção de informação baseiam-se inteiramente no sistema de conceitos-em-ação disponíveis para o sujeito e nos teoremas-em-ação subjacentes à sua conduta (VERGNAUD, 1996; MOREIRA, 2002).

Um teorema-em-ação é uma proposição considerada como verdadeira ou falsa sobre o real enquanto um conceito-em-ação é uma categoria do pensamento considerada como pertinente ou não pertinente (VERGNAUD, 1996).

2. FOCO DA INVESTIGAÇÃO E OBJETIVOS

A presente proposta se apóia no modelo do Espaço Químico de Talanquer (2011) e na Teoria dos Campos Conceituais de Gerárd Vergnaud como tentativa de situar os processos de aprendizagem desenvolvidos na resolução de tarefas de Química Orgânica de cunho experimental por alunos de graduação.

Neste sentido, conduzimos nossas atividades com vistas à:

1. Acessar conceitos e os invariantes operatórios utilizados por alunos de graduação no Campo estrutural-molecular e relacionar com a experiência curricular prévia dos estudantes;
2. Investigar as possíveis relações dos invariantes operatórios com os diferentes níveis de conceituação segundo a proposta de Talanquer (2011), em função das experiências dos indivíduos com Química Orgânica.

3. PROCEDIMENTOS DE COLETA E DE ANÁLISE DE DADOS

Foi oferecido um curso extracurricular que abordou conceitos relacionados à cinética química e aos mecanismos de reações orgânicas. Participaram alunos de graduação da UFABC, inscritos voluntariamente, tendo como pré-requisitos terem cursado as disciplinas BC 0307 - Transformações Químicas integrante do Bacharelado em Ciência e Tecnologia, a qual versa sobre conteúdos de Química Geral - e NH 3601 - Funções e Reações Orgânicas, integrante do Bacharelado em Química e da Licenciatura em Química.

Pretendia-se desenvolver competências relativas aos domínios da *representação e comunicação* e da *investigação e compreensão*. Acreditamos, portanto, tratar-se de uma oportunidade frutífera para estudar a dinâmica dos invariantes operatórios e os níveis de conceituação segundo a proposta de Talanquer (2011).

A investigação se deu a partir da proposição de uma tarefa (situação) de natureza experimental, que envolveu a síntese e posterior hidrólise de uma acetilcumarina, tal como é mostrado na Figura 3 (RUSSEL & FRYE, 1955):

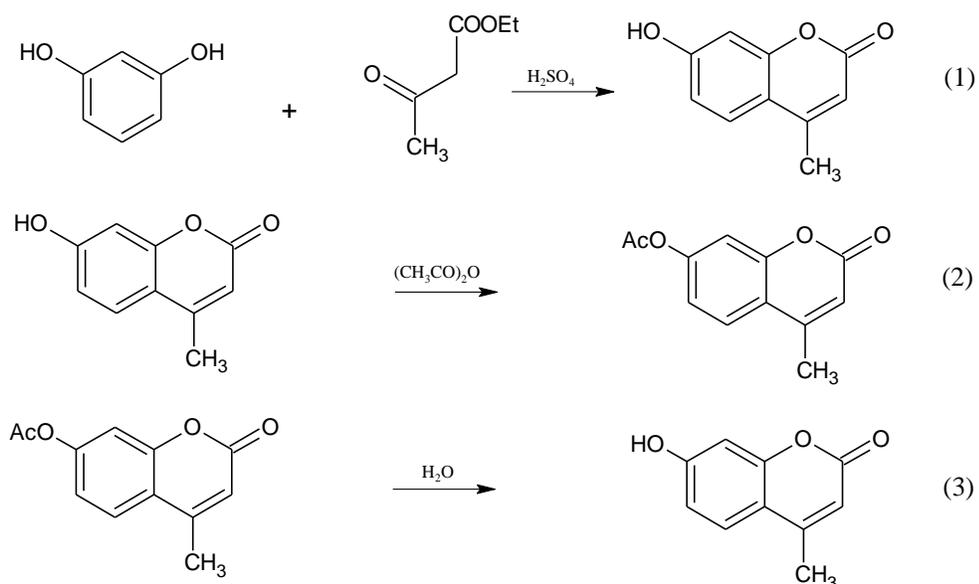


Figura 3: Síntese e hidrólise da acetilcumarina.

Os alunos deveriam planejar e efetuar uma reação de hidrólise a partir de uma acetilcumarina obtida também por eles próprios². Dessa forma demandaria dos alunos conhecimentos em Química Orgânica para decidir quais as melhores condições reacionais para conduzir a transformação química, possivelmente mobilizando os conceitos químicos alinhados a invariantes-operatórios de modo à conferir operacionalidade a seus esquemas de ação.

² Colaboração com o Prof. Dr. Luiz Francisco Monteiro Leite Ciscato.

³ Ofertada de 9 de Fevereiro de 2015 à 13 de Fevereiro de 2015.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O título do curso ofertado foi *Mecanismos de Reações Orgânicas: Estrutura, Cinética e Energia*, 19 alunos se inscreveram, dos quais estiverem efetivamente presentes 8 destes inscritos. Os alunos foram divididos em 4 duplas e a duração do curso foi de 4 dias³. O planejamento dos conteúdos abordados teve como base o diagrama de Talanquer (2011), como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento para aplicação do curso extracurricular

	1º Dia	2º Dia	3º Dia	4º Dia
Tarefas	Proposição do mecanismo e síntese da cumarina.	Workup da preparação da cumarina (precipitação; filtração; lavagem; secagem a vácuo); Acetilação do material bruto Recristalização.	Teoria sobre cinética química; Planejamento experimental: divisão das equipes de trabalho; Estudo Cinético.	Análise dos dados e proposição mecanística.
Abordagem	Conceitual	Conceitual	Matemática	Conceitual
Dimensão	Composição / Estrutura	Composição	Tempo e Energia	Composição, Tempo e Energia
Nível	Supramolecular / Macroscópico	Macroscópico	Supramolecular/ Molecular	Supramolecular/ Molecular
Tipos de conhecimento	Modelos e visualização	Experiência	Experiência e Modelos	Modelos e Visualização

Foi desenvolvido um material contemplando os assuntos abordados em cada dia de curso, e o conteúdo de cada um dos conjuntos foi definido previamente. Para os dias com atividades experimentais, os procedimentos estavam descritos no material fornecido. Além disso, havia perguntas que os alunos responderam em complemento às proposições mecanísticas para as etapas de síntese e de acetilação da cumarina.

No primeiro dia de atividades, os alunos responderam a questão: “Imagine um mecanismo qualquer associado à uma reação orgânica. O que são mecanismos? Eles são imutáveis e definidos para uma transformação em particular?”. A importância dessa pergunta foi a de levantar concepções dos alunos referentes aos mecanismos de reações orgânicas e como eles interpretam esses mecanismos, se como modelos passíveis de mudanças ou como formas rígidas, sem possibilidades de modificações.

Além dessa questão, foi pedido aos alunos que propusessem o mecanismo para a primeira etapa reacional, representada na Figura 4.

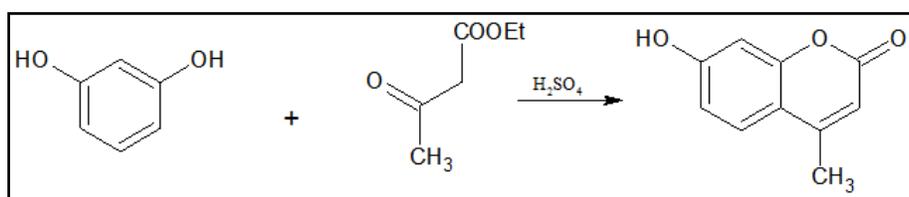


Figura 4: Primeira etapa reacional. Síntese da Cumarina.

Inicialmente esperava-se que os alunos efetuassem o planejamento sintético para a obtenção da acetilcumarina. No entanto, em busca na literatura percebemos não haver alternativas sintéticas além da proposta por Russel e Frye (1955). Nesta direção, propor que os alunos efetuassem tal planejamento, em nosso ponto de vista, resultaria em uma atividade pouco interessante do ponto de vista das discussões e elaborações conceituais necessárias, dada a ausência de alternativas sintéticas a serem comparadas entre si e discutidas quanto à viabilidade.

No segundo conjunto do material, além do procedimento experimental, os alunos propuseram um mecanismo para a etapa de acetilação da cumarina, representada na Figura 5.

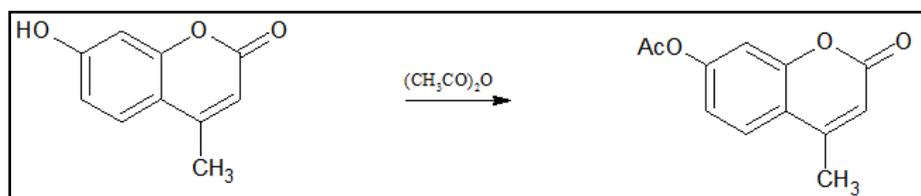


Figura 5: Segunda etapa reacional, acetilação da cumarina.

No terceiro conjunto do material, os alunos revisaram a Teoria Cinética a fim de analisar os dados obtidos pelo estudo cinético da hidrólise da acetilcumarina. Os alunos realizaram a síntese da acetilcumarina, mas a purificação para o estudo cinético não se deu de maneira adequada, impossibilitando a dissolução do composto em etanol, solução necessária para conduzir o estudo cinético. Para contornar esse problema, utilizamos uma solução etanólica da acetilcumarina, anteriormente preparada. Cada um dos grupos realizou a hidrólise da acetilcumarina em diferentes valores de pH, resultando em dados cinéticos para discussão posterior. Os valores dos rendimentos obtidos pelos alunos, assim como os valores de k_{obs} e os de pH estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Dados experimentais obtidos pelos grupos.

Grupo	Rendimento / %	pH	k_{obs} (min^{-1})	Tempo (min)
1	56,0	10,6	0.1709	20
2	38,5	10,4	0.1264	30
3	40,5	10,0	0.0477	180
4	10,0	9,40	0.0163	180

Assim obteve-se o gráfico mostrado na Figura 6, em condição cinética de pseudo-primeira-ordem. Os mecanismos propostos pelos alunos foram discutidos, com base nos dados levantados, e as atividades pertinentes ao projeto foram gravadas em vídeo.

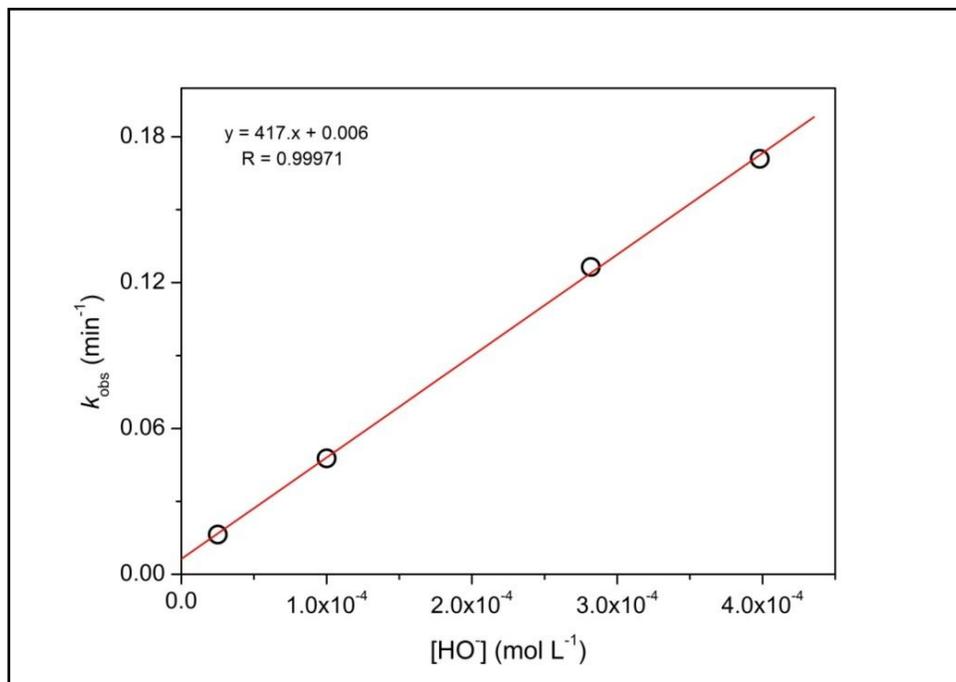


Figura 6: Gráfico de k_{obs} vs $[\text{OH}^-]$, construído com os dados obtidos pelos alunos.

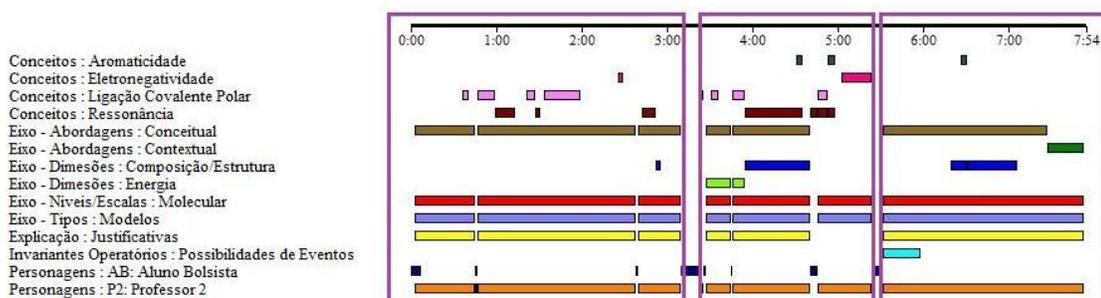
Quatro oportunidades foram escolhidas para acessar informações sobre os processos de conceituação dos estudantes, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Situações escolhidas para análise

	Intragrupos	Exposição Oral
Situação 1 - Mecanismo da síntese da Cumarina	Situação 1	Situação 2
Situação 2 - Mecanismo da síntese da acetilcumarina	Situação 3	Situação 4

As duas etapas reacionais (Situações 1 e 2) foram divididas em duas estratégias às quais denominamos de *intragrupos* e de *exposição oral*. Além dessas duas oportunidades houve também uma terceira, trabalhada com um professor experiente em Química Orgânica. Nesta, foi apresentada ao professor uma proposta mecanística para a primeira etapa reacional, a preparação da cumarina, além de dois mecanismos para a fase de acetilação. Assim como para os estudantes, houve o registro em vídeo de toda explicação, além das anotações pertinentes a cada passo. Com isso pôde-se elaborar os diagramas correspondentes a fim de caracterizar os esquemas de ação do professor e os invariantes operatórios e conceitos implícitos nos argumentos.

A proposta mecanística fornecida era composta por 10 etapas reacionais. Em cada uma delas, o professor foi convidado a avaliar a sua plausibilidade e indicar quais os conceitos, dentre os seis conceitos estruturados da Química Orgânica na acepção de Mullins (2008), necessários para a resolução daquele problema mecanístico. A Figura 7 traz o diagrama do primeiro passo referente ao mecanismo de formação da cumarina. Uma análise deste diagrama, juntamente com a transcrição da fala do professor, permitiu acessar quais os conceitos predominantes em sua fala. Estes conceitos foram informados de forma explícita ou implícita. Nos casos implícitos o fator determinante para a classificação de um determinado trecho de fala levou em consideração as anotações feitas pelo professor. Um exemplo disso é a ideia de ataque nucleofílico, onde nas anotações o professor utilizou o conceito de eletronegatividade. Também foi possível observar o invariante operatório possibilidades de eventos, quando ele identificou duas possibilidades para o ataque nucleofílico no aceto acetato de etila.



002 P2: então olha só...então essa primeira etapa...(0:00:06.8) ela é igual a esse composto(0:00:09.0) aromático"(0:00:12.2) então aqui seria um... três diidroxibenzeno também conhecido como resorcinol...(0:00:23.0) uma das etapas... uma das etapas principais aqui é a formação de uma ligação carbono-carbono...(0:00:31.1) o lance é que pra você fazer a formação de ligação carbono-carbono (0:00:36.2) **precisa necessariamente ter uma ligação polarizada...** (0:00:40.6)é um dos...é um dos... um dos pilares?(0:00:45.2)

004 P2: então aqui... então ok então vai ser... **ligação covalente polar**(0:00:59.2) e no caso não vai ser uma ligação mas vai ser uma estrutura de ressonância...(0:01:00.1) então se a gente for desenhar estruturas de ressonância nesse caso(0:01:03.9) aonde um par eletrônico tá entrando aqui no anel...(0:01:10.7) uma das estruturas de ressonância possíveis(0:01:13.5) seria... essa ligação continua igual... essa continua igual... grupo hidroxila(0:01:21.4) aqui a carga é formal positiva e aqui a gente tem a localização de uma carga formal negativa no carbono...(0:01:27.1) tem mais uma série de estruturas de ressonância(0:01:30.7) que a gente pode desenhar com essa carga andando... (0:01:33.9) **o que a gente observa aqui é que a partir de uma estrutura sem carga formal...**(0:01:39.5) então eu vou colocar aqui um zerozinho...(0:01:41.6) a gente tem uma estrutura que no total também não tem uma carga formal porém existem átomos com carga formal...(0:01:50.0) então a carga total da estrutura continua sendo zero(0:01:53.0) mas a gente tem uma separação de cargas...(0:01:59.4) que essa é uma das regras do que NÃO fazer numa estrutura de

ressonância..."(0:02:03.3) então a próxima etapa seria um ataque nucleofílico"(0:02:08.9) desse carbono que tem um caráter de carga negativa"(0:02:15.1) a essa carbono carbonílico que tem uma ausência de... uma carga parcial positiva..."(0:02:25.8) então a gente tem um ataque nucleofílico a esse carbono e ai a gente forma a ligação carbono carbono...(0:02:29.4) então ESSA etapa tudo bem... essa etapa do ataque nucleofílico e formação da ligação de carbono carbono OK...(0:02:38.4)

006 P2: eu concordo com ela... ela TEM que vir de algum lugar(0:02:42.3) o que é estranho nesse caso... principalmente para os estudantes é que a formação DESSA estrutura de ressonância contraria tudo o que eles aprenderam desde a primeira aula...(0:02:52.0) que é fazer estrutura de ressonância a partir do... usando estrutura de Lewis...(0:02:55.9) então esse aqui que é o problema principal...(0:03:00.0) esse aqui na... eu não sei se o termo é esse mas é contra intuitivo...(0:03:03.7)" é contra tudo o que os:: que os estudantes aprenderam... então é difícil de começar..."(0:03:09.9)

010 P2: é:: puts... boa pergunta(0:03:31.0) geralmente quando se tem uma separação de cargas você tem uma diferença de energia...(0:03:36.7) então do ponto de vista termodinâmico você tem uma diferença de energia...(0:03:41.4) então você está indo de uma situação mais estável pra uma mais instável..."(0:03:45.1)

012 P2: então aqui vamos supor a carga é zero e aqui você tem uma separação de cargas você tem que induzir uma separação de cargas você tem que fornecer algum tipo de energia aqui nesse caso...(0:03:55.2) eu acho também que um outro... um outro parâmetro aqui seria mesmo se eu desenhasse as estruturas de ressonância(0:04:02.7) existem regras pra você ranquear essas estruturas(0:04:05.3) de acordo com a probab/ é::: essa estrutura é mais... como é que é? significativo o não... como é que a gente usa mesmo? contribui mais na formação do híbrido...(0:04:17.2) então as estruturas aqui nesse caso que contribuem mais pra formação do híbrido de ressonância(0:04:22.7) é o próprio resorcinol porque ele tem um anel aromático e a aromaticidade é um dos quesitos pra trabalhar a contribuição da estrutura de ressonância...(0:04:30.9) em todas as outras estruturas de ressonância essa aromaticidade é quebrada (0:04:35.4) então por isso que isso aqui continua sendo muito estranho sob todos os aspectos...(0:04:41.0)

014 P2: ligação covalente polar... ressonância... estruturas de ressonância(0:04:52.8) né e tem aromaticidade também que é um caso especial de uma estrutura de ressonância...(0:04:58.0) tem mais alguma coisa?(0:05:02.9) ataque nucleofílico talvez? (0:05:04.7) não sei se é um conceito ataque nucleofílico mas precisa saber pra entender isso aqui direito...(0:05:23.8)

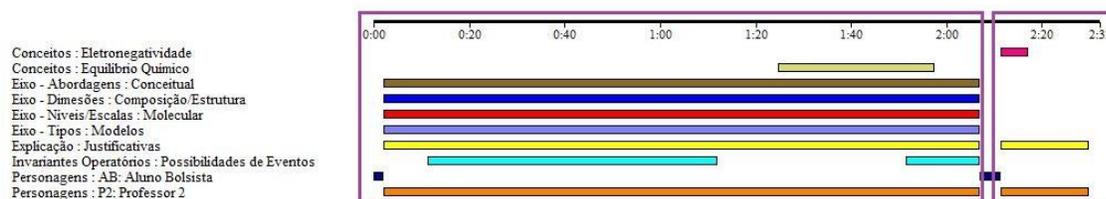
016 P2: é::: eu não tenho muito...(0:05:36.0) eu fiz uma proposta... ah só uma coisa também que é esquisita... esquisita não que pode confundir um pouco(0:05:42.3) é que aqui no aceto acetato de etila existem duas possibilidades de ataque nucleofílico...(0:05:46.5) UM nesse carbono carbonílico desse fragmento cetônico(0:05:51.2) OU no carbono desse éster...(0:05:54.0) então existem essas duas possibilidades...(0:05:58.5) MAS pra dar o produto que a gente quer o ataque nucleofílico tem que ser nesse...(0:06:02.7) nessa cetona esse carbono carbonílico de cetona..."(0:06:06.7) a minha proposta mecanística ela tem uma mudança na ordem(0:06:10.5) essa é uma das coisas que eu que eu percebi... por quê? porque existem duas etapas principais na formação do produto(0:06:19.6) então se a gente dar uma olhada no produto a partir da estrutura dos reagentes(0:06:26.3) fica claro que esse anel aromático ele é mantido...(0:06:30.8) então a gente pode dividir em duas partes a molécula...(0:06:35.0) então essa parte aqui vem do resorcinol(0:06:39.4) e essa vem do aceto acetato de etila(0:06:45.7) então a gente tem a formação de duas ligações principais(0:06:49.4) que eu vou marcar aqui de vermelho...(0:06:52.0) uma é essa ligação entre o oxigênio do resorcinol(0:06:57.3) e o aceto acetato de etila... não interessa muito como é feito isso...(0:07:01.2) e essa outra ligação aqui uma ligação carbono-carbono (0:07:05.5) que também é feita...(0:07:06.2) na minha opinião essa ligação aqui ela é mais simples de ser feita... de ser compreendida...(0:07:12.3) porque no fim é um processo de transesterificação e o mecanismo é conhecido...(0:07:19.7) ESSA aqui é mais complicada...(0:07:24.4) o mecanismo de formação dela é mais complicada(0:07:27.4) então eu sempre inicio por uma transformação mais simples depois pra mais complicada DESDE QUE isso não altere o resultado final...(0:07:36.2) então como é mecanismo... no papel a gente não tem as evidências experimentais pra saber o que é que acontece primeiro...(0:07:43.2) se tanto faz o que que acontece primeiro eu prefiro começar pela transformação mais simples...(0:07:48.3) acho que da primeira etapa é isso...(0:07:53.5)

Figura 7: Diagrama do professor. Mecanismo de formação da cumarina, primeiro passo.

Além dos conceitos envolvidos, é possível extrair da fala do professor a sua estratégia de resolução. No último trecho selecionado é evidenciada a identificação de padrões na estrutura molecular. Neste ponto o professor mostra como a molécula pode ser dividida em duas partes distintas e qual a origem de cada uma delas. A partir dessa definição inicial toda a resolução é

traçada. Logo, isso demonstra uma organização do pensamento antes da aplicação dos conceitos envolvidos neste passo.

Alguns aspectos termodinâmicos estão presentes na fala do professor. Sendo classificados na dimensão Energia, segundo o espaço químico de Talanquer (2011). O professor trabalha nas dimensões Estrutura e Energia, a nível Molecular e sua abordagem é Conceitual.



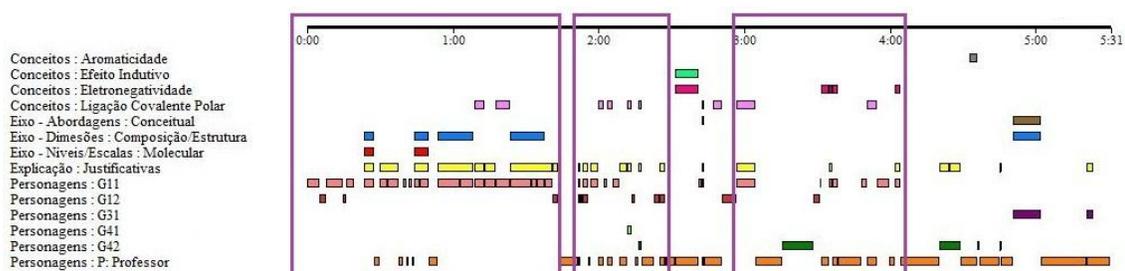
002 P2: agora é a oito... a oito... a sete foi uma perde de próton... (0:00:07.3) agora a gente vai ter uma abstração de um próton... (0:00:11.4) então aqui a gente tem os vários grupos... (0:00:16.0) e especificamente ESSE oxigênio vai ser protonado... (0:00:27.4) então essa é uma pergunta que todos os alunos fazem... (0:00:30.7) ah por que que é esse oxigênio e não esse oxigênio e não esse oxigênio (0:00:35.8) então isso é... a resposta pode parecer um pouco infantil mas é a resposta real... (0:00:44.6) não pode desprotonar esse oxigênio... por quê? porque ai a gente volta pra etapa sete... (0:00:49.9) então a desprotonação que a gente viu na etapa sete ela tá em equilíbrio (0:00:54.3) então pode protonar esse oxigênio e voltar pra forma sete... não tem problema nenhum... (0:00:58.2) só que a gente não faz isso por quê? porque protonação desse oxigênio não leva ao produto... (0:01:04.2) nem desse oxigênio leva ao produto então por isso que essa etapa é a protonação só desse oxigênio... (0:01:12.0) deixando ele com a carga positiva... (0:01:17.0) então o que precisa saber aqui... (0:01:19.7) conceito que precisa saber e acidez e basicidade... (0:01:24.8) é eu não imagino nenhuma outra nenhum outro efeito mas um conceito que o aluno precisa ter aqui é o de equilíbrio químico... (0:01:39.3) que diz que todas essas espécies estão em equilíbrio... em maior ou em menor grau de de:: (0:01:46.7) deixa eu ver... de intensidade não sei (0:01:51.4) e essas espécies estão em equilíbrio mas apenas uma das espécies vai levar à formação do produto final... (0:01:57.4) então quando a gente estuda mecanismos você precisa manter o foco no seu produto e não nas reações necessariamente paralelas... ok? (0:02:07.0)

004 P2: é como acidez e basicidade tem muito a ver com a eletronegatividade... (0:02:17.2) mas nenhum efeito estérico nenhuma nenhum outro que eu consiga pensar agora... (0:02:29.9)

Figura 8: Diagrama do professor. Mecanismo de formação da cumarina, passo 8.

Dentre os conceitos utilizados está o de equilíbrio químico, além de aparecer também neste passo o invariante referente à possibilidade de eventos. Em ambos os diagramas pode-se ver ampla utilização de conceitos pelo professor, empregados de modo pertinente e relacionados entre si em esquemas caracterizados por argumentos alinhados ao uso de modelos em escala molecular. Em oposição, os diagramas gerados pela fala dos alunos mostram um pensamento algorítmico, com pouca ou as vezes nenhuma utilização dos conceitos necessários à resolução da tarefa proposta. Houve dificuldade inclusive para categorizar alguns trechos de fala. As Figuras 9 e 10 representam

os diagramas relativos às resoluções da tarefa feita por um dos grupos presentes durante o curso. Esses são claramente diferentes em relação ao professor. Os alunos poucas vezes utilizam diretamente os conceitos para embasar suas decisões. Em geral, o esquema adotado foi olhar para a molécula e tentar de alguma forma, seja ela qual fosse, chegar ao resultado desejado. Também existe uma fragmentação bem perceptível nos diagramas dos alunos.



002 G12: pode ser... (0:00:07.6)

003 G11: sim...mas...()...explica ai vai? sério... (0:00:14.8)

004 G12: ... () ... (0:00:16.2)

005 G11: então professor...a gente pensou o seguinte... (0:00:19.3) a gente te/... é que eu faço da seguinte maneira... (0:00:23.3) eu vejo que...tá sobrando eu vou tentando tirar né... (0:00:27.4)

006 P: sobrando? como assim...sobrando? (0:00:30.0)

007 G11: aqui...por exemplo... na segunda molécula da folhinha... (0:00:32.9) esse::éster ele tem que sumir... (0:00:37.8)

008 P: é melhor você apontar lá na lousa né?(0:00:39.5)

009 G11: mas eu não desenhei o éster...(0:00:41.0)

010 P: ah tá...ah tá o és/...(0:00:41.9)

011 G11: mas pra falar a verdade eu desenhei...né? ele tá aqui...(0:00:43.0)

012 P: tá... (0:00:44.1)

013 G11: então... esse pedaço aqui na verdade tem que sumir... (0:00:46.5) porque na molécula final... que eu não desenhei... (0:00:49.9)

014 P: tá...é a cumarina...que tava na folha... (0:00:53.6)

015 G11: a cumarina...esse...essa dupla oxi/...é::essa dupla O aqui é o dupla o que tá ligado a esse oxigênio aqui...perto desse oxigênio... (0:01:02.6) então o que que eu pensei...quebra aqui e tem que sair esse hidrogênio também... (0:01:08.4)

016 P: hum... (0:01:08.8)

017 G11: aqui vai ficar com uma carga:: positiva e aqui vai ficar com uma carga negativa...()...vão se juntar... (0:01:13.0)

018 P: hum...

019 G11: certo? ai vai formar:: isso daqui... (0:01:17.7)

020 P: hum...

021 G11: isso aqui tá com uma carga negativa e o hidrogênio vai sair com uma carga positiva...então vai formar etanol... (0:01:23.7)

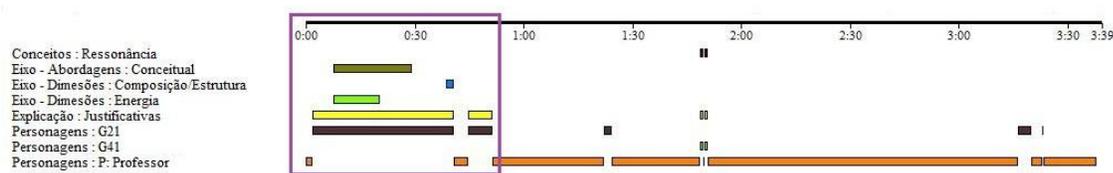
022 P: hum...

- 023 G11:** bom...daqui a gente empacou aqui...porque assim...tem que formar uma ligação dupla aqui... (0:01:32.4) esse oxigênio tem que sair... (0:01:34.5) e esse hidrogênio que tá aqui também tem que sair... (0:01:37.6) por isso que surgiu uma água no nosso... não surge? (0:01:41.1)
- 024 G12:** não... (0:01:43.3)
- 025 G11:** então eu errei... (0:01:43.5)
- 031 G11:** na verdade... até aqui é meio:: né? (0:01:55.7)
- 032 P:** meio nebuloso... (0:01:56.7) **033 G11:** meio...()... eu também não expliquei direito... eu sei que sai...não sei como... (0:01:59.8)
- 034 P:** mas cê fez o que? um ataque na carbonila ali? (0:02:02.1)
- 035 G11:** é... (0:02:03.4)
- 036 P:** é? por que que atacaria a carbonila? (0:02:05.7)
- 037 G11:** ... () ... (0:02:08.8)
- 038 P:** não... é possível...é possível...é possível...mas por quê? (0:02:11.8)
- 039 G41:** em meio ácido ativa...(0:02:13.7)
- 040 G12:** oi?(0:02:15.1)
- 041 P:** fala...fala...(0:02:16.5)
- 042 G42:** em meio ácido ativa a carbonila...(0:02:17.9)
- 043 P:** meio ácido ativa a carbonila... e o que é que tem a carbonila em termos estruturais?(0:02:22.7) **044 G12:** elétrons livres?(0:02:24.9)
- 045 P:** hum?
- 046 G12:** os elétrons? (0:02:27.2)
- 051 P:** um dipolo... (0:02:43.9)um dipolo... (0:02:47.0)e ai? onde que tá o dipolo ai na carbonila? (0:02:50.7)
- 052 G12:** um dipolo...()? (0:02:56.6)
- 053 G11:** o positivo fica negativo e o outro fica positivo... (0:03:04.5)
- 054 P:** isso...isso... então cadê ai o delta menos...delta mais? (0:03:07.7) isso...vai... (0:03:15.5)
- 055 G42:** tá ao contrário... (0:03:28.7)
- 056 G12:** tá ao contrário... (0:03:29.1) delta menos... (0:03:31.0)
- 057 G11:** tá ao contrário? (0:03:31.8)
- 058 P:** quem é mais eletronegativo? (0:03:34.8)
- 059 G11:** o oxigênio... (0:03:36.2)
- 060 P:** então...
- 061 G11:** ... () ... elétron... é verdade... (0:03:38.6)
- 062 P:** e esse oxigênio na carbonila...cadê? (0:03:48.1)
- 063 G11:** desculpa professor...por favor repete pra mim? (0:03:50.5)
- 064 P:** c dupla o...da carbonila ele também não é delta menos? (0:03:54.7)
- 065 G11:** não sei... (0:03:59.8)
- 066 P:** é ou não é? (0:04:01.9)
- 067 G11:** é... puxa o elétron desse aqui... (0:04:04.4)

Figura 9: Diagrama da síntese da Cumarina. Grupo 1.

O Grupo 2 apresentou uma descrição um pouco mais conceitual, lembrando da questão energética para a estabilização do carbocátion. Além disso, também é possível observar uma menor fragmentação deste diagrama, em comparação ao Grupo 1. Dentre os seis pilares da química orgânica os conceitos predominantes para os alunos foram o de eletronegatividade e ligação covalente polar. No entanto, cabe ressaltar que algumas vezes os alunos só justificaram

conceitualmente algumas etapas de suas resoluções a partir de perguntas feitas pelo professor orientador da pesquisa. Ficou nítida a dificuldade em explicitar os conceitos pertinentes a cada etapa reacional.



001 P: vamos lá...(0:00:01.7)

002 G21: tá bom...é... eu tentei achar um (jeito que) o reagente pudesse reagir com o fenol (0:00:07.5)... então o que eu fiz? ã:: protonei o::esse... esse oxigênio pra poder gerar o carbocátion e também gerar o...()... estável (0:00:20.5)...formou o carbocátion (0:00:22.5)... ai o oxigênio do fenol fez ataque nucleofílico(0:00:29.1) "gerando a ligação e depois eu fiz um novo ataque nucleofílico da água com o oxi/...com o hidrogênio (0:00:38.7) e gerou parte da estrutura...(0:00:40.7)

003 P: mas parou no mesmo ponto que... que os meninos lá...(0:00:44.8)

004 G21: que era fechar o anel(0:00:45.9)... ai eu tava tentando fazer protonar esse aqui pra... (0:00:51.6)

Figura 10: Diagrama da síntese da Cumarina. Grupo 2.

A fragmentação observada nos diagramas dos estudantes mostra uma relação com a dificuldade deles quanto à utilização dos conceitos envolvidos nas tarefas propostas. As transcrições permitem constatar que o início de sua argumentação parte da visualização dos produtos da reação e uma série de tentativas e erros, sem um embasamento conceitual consistente. Quando questionados em relação à justificativa, os conceitos apareceram em suas falas, mas de forma discreta ou desconexa. O trecho a seguir expõe o início da justificativa do grupo 1.

005 G11: então professor...a gente pensou o seguinte... (0:00:19.3) a gente te/... é que eu faço da seguinte maneira... (0:00:23.3) eu vejo que...tá sobrando eu vou tentando tirar né... (0:00:27.4)

006 P: sobrando? como assim...sobrando? (0:00:30.0)

007 G11: aqui...por exemplo... na segunda molécula da folhinha... (0:00:32.9) esse::éster ele tem que sumir... (0:00:37.8)

Da mesma forma, o próximo trecho destaca o início da justificativa do grupo 2 para a mesma tarefa. Neste caso os alunos falam em estabilidade, uma das poucas vezes que um dos grupos trabalhou no eixo energético.

002 G21: tá bom...é... eu tentei achar um (jeito que) o reagente pudesse reagir com o fenol (0:00:07.5)... então o que eu fiz? ã:: protonei o::esse... esse oxigênio pra poder gerar o carbocátion e também gerar o...()... estável (0:00:20.5)...formou o carbocátion (0:00:22.5)... ai o oxigênio do fenol fez ataque nucleofílico(0:00:29.1) gerando a ligação e depois eu fiz um novo ataque nucleofílico da água com o oxi/...com o hidrogênio (0:00:38.7) e gerou parte da estrutura...(0:00:40.7)

O diagrama do professor não tem fragmentações, indicando um maior domínio conceitual. A argumentação parte de uma análise estrutural dos produtos, seguida de um dos seis pilares da química orgânica

002 P2: então olha só...então essa primeira etapa...(0:00:06.8) ela é igual a esse composto(0:00:09.0) aromático (0:00:12.2) então aqui seria um... três diidroxibenzeno também conhecido como resorcinol...(0:00:23.0) uma das etapas... uma das etapas principais aqui é a formação de uma ligação carbono-carbono...(0:00:31.1) o lance é que pra você fazer a formação de ligação carbono-carbono (0:00:36.2) **você precisa necessariamente ter uma ligação polarizada...** (0:00:40.6) é um dos...é um dos... um dos pilares?(0:00:45.2)

Quanto à questão energética, o professor utiliza a termodinâmica para questionar um passo do mecanismo proposto. Podemos observar que são raras as vezes que o eixo energético aparece nas falas, o que demonstra uma clara diferença entre os esquemas de ação de uma pessoa experiente (o professor) de outra, menos experiente. A Tabela 4 a seguir sumariza as principais diferenças evidenciadas quanto aos esquemas de ação de professor e alunos.

Tabela 4: Resumos dos esquemas de ação.

Personagem	Esquema de ação
Experiente	Organização do pensamento a partir da visualização de reagentes e produtos e identificação de padrões na estrutura molecular. Maior utilização dos conceitos como ferramenta para a resolução da tarefa proposta com menor grau de algoritmização. Dimensão energética e conceitos termodinâmicos abordados com maior clareza, domínio e mais vezes, além da identificação de possibilidades de eventos.
Menos experiente	Visualização da reação proposta e resolução baseada em tentativas e erros. Uso frequente de algoritmos durante a resolução, com pouca aplicação dos conceitos (evidenciada pela fragmentação dos diagramas). Trabalho em sua maioria na dimensão Composição/Estrutura, enquanto a dimensão energética raramente aparece, e quando aparece não é muito bem justificada.

5. CONCLUSÕES

As diferenças nas tarefas foram expressivas para os dois casos. No caso dos alunos, mostrou-se bastante evidente o uso de esquemas de ação algorítmicos, sem uma relação direta com os conceitos estruturadores da Química Orgânica, situação oposta à apresentada pelo professor, onde a dimensão energética, assim como a aplicação de conceitos, foi muito notória. Foi possível identificar o invariante operatório relacionado à possibilidade de eventos na fala do professor e não nos alunos, sugerindo uma relação entre este invariante operatório e o nível de conceitualização presente no diagrama e na fala do professor. Os alunos, por apresentarem resoluções menos elaboradas e pouco conceituais, indicam um menor nível conceitual e a ausência desse invariante. Também fica a rara presença da dimensão energética nas falas e diagramas dos alunos e o oposto para o professor, o que permite sistematizar os esquemas de ação para uma pessoa experiente e uma menos experiente.

Com os resultados obtidos durante a pesquisa pretende-se produzir dois artigos, um deles a ser publicado no periódico *Journal of Chemical Education* referente à etapa experimental do trabalho, e o segundo sobre a discussão dos esquemas de ação identificados, em periódico ainda a definir.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRONCKART, J.-P. De l'activité collective à l'action et à la pensée individuelles. In: MERRI, M. (Ed.). *Activité humaine et conceptualisation* - Questions à Gérard Vergnaud. Toulouse: Presses Universitaires du Mirail, p. 121–141, 2007.

BUENO FILHO, M. A. Conhecimento estereoquímico na acepção da teoria dos campos conceituais. (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010

- ESTEBAN, M. P. S.. Pesquisa qualitativa em educação: fundamentos e tradições. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- FLEURY, M. T. L e FLEURY, A. Construindo o conceito de Competência. RAC, Edição Especial. 183-196, 2001.
- GRECA, I. M.; MOREIRA, M. A. Além da detecção de modelos mentais dos estudantes uma proposta representacional integradora. *Investigações em ensino de ciências* , v. 7, n. 1, p. 31-53, 2002.
- GALIAZZI, M. C.; MORAES, R. Análise textual discursiva: processo reconstrutivo de múltiplas faces. *Ciência & Educação* , v. 12, n. 1, p. 117-128, 2006.
- JOHSTONE, A.; Macro- and micro-chemistry. *School Science Review*,v. 64, p. 377–379, 1982.
- MAHAFFY, P.. The Future Shape Of Chemistry Education. *Chemistry Education: Research And Practice*, v.5, n. 3, 229-245, 2004
- MCCLELLAND, D. C.; SPENCER, L. M. Competency assessment methods: history and state of the art. Hay McBer Research Press, 1990.
- MCNEILL, D. *Hand and mind : what gestures reveal about thought*. Chicago: University of Chicago Press, 1992.
- MOREIRA, M. A. A Teoria dos Campos Conceituais de Vergnaud, o ensino de ciências e a pesquisa nesta área. *Investigações em ensino de ciências* , v. 7, n. 1, 2002.
- MULLINS, J. J.; Six Pillars of Organic Chemistry. *Journal Of Chemical Education*, v. 85, n.1, p. 83-87, 2008.
- NASCIMENTO, M. G.; Conceitos e invariantes operatórios implícitos nas explicações de professores e alunos de graduação: O papel da experiência, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do ABC, 2014
- PUSHKIN, D. B.; Introductory Students, Conceptual Understanding, and Algorithmic Success, *Journal of Chemical Education*, v. 75, n. 7, p. 809-810, 1998.
- RUSSEL, A., FRYE, J. R.; 2,6-DIHYDROXYACETOPHENONE, *Organic Syntheses, Coll.* v. 3, p. 281-284, 1955.
- SJÖSTRÖM, J. Towards Bildung-Oriented Chemistry Education. *Science & Education*, v. 22, p. 1873-1890, 2013.

TALANQUER, V.; Macro, Submicro, and Symbolic: The many faces of the chemistry “triplet”, *International Journal of Science Education*, v. 33 (2), p. 179-195, 2011.

VERGNAUD, G. La théorie des champs conceptuels. *Reserches en Didactique des Mathématiques*, v. 23, p. 133-170, 1990.

VERGNAUD, G. (Ed.). *Les Sciences Cognitives en Débat*. Paris: CNRS Editions, p. 15–28, 1991.

VERGNAUD, G. Algunas ideas fundamentales de piaget en torno de la didactica. *Perspectivas*, v. 26, n. 1, p. 195–207, 1996.

VERGNAUD, G. Qu’est-ce que la pensée? les compétences complexes dans l’éducation et Le travail. In: *Actes du colloque de suresnes*. Suresnes: CD-ROM, 2003.

VERGNAUD, G. A teoria dos campos conceituais. In: IV Fórum Social Pelas Aprendizagens. Porto Alegre: UFRGS, 2008. (comunicação oral).

VERGNAUD, G. The Theory of Conceptual Fields. *Human Development*, v. 52, n. 2, p. 83-94, 2009.

WOODS, C. F. A. D. K. Transana. In: 2.30B (Ed.). 2.30b. Madison: Wisconsin Center for Education Research of University of Wisconsin-Madison, 2008.

WARTHA, E. J.; REZENDE, D. B.; Os níveis de representação no ensino de química e as categorias da semiótica de Peirce, *Investigações em Ensino de Ciências*, v. 16(2), p. 275-290, 2011.

7. ANEXOS

7.2 Atividade Experimental

Tabela 5: Dados de k_{obs} cinéticos obtidos experimentalmente em diferentes pH's.

pH	K_{obs} (min^{-1})
11,20	0,6326
10,60	0,1752
10,45	0,1319
10,00	0,05111
9,40	0,01686

A Figura 11 mostra o gráfico obtido a partir da hidrólise da acetilcumarina em pH 11,2.

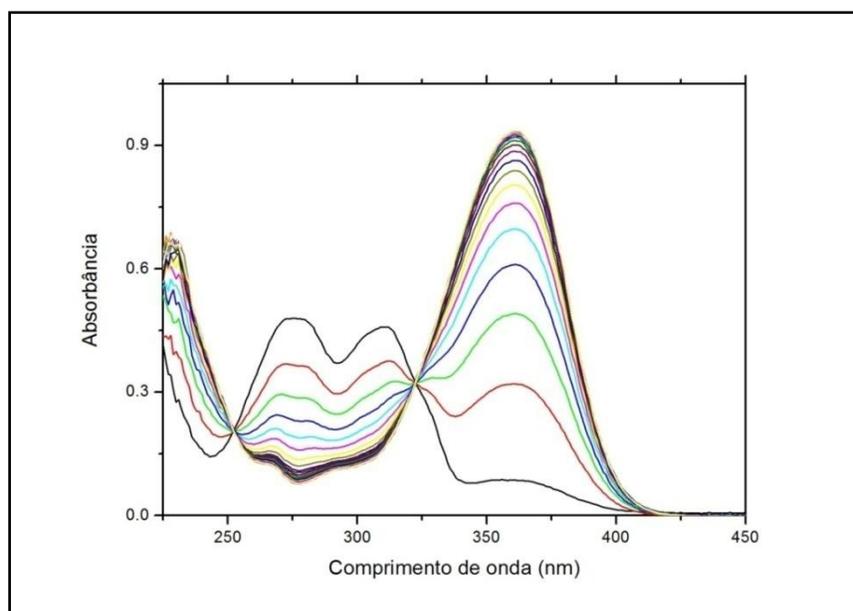


Figura 11: Absorbância vs comprimento de onda, realizado em pH 11,2.

A Figura 12 mostra os valores de k_{obs} obtidos em diferentes valores de pH.

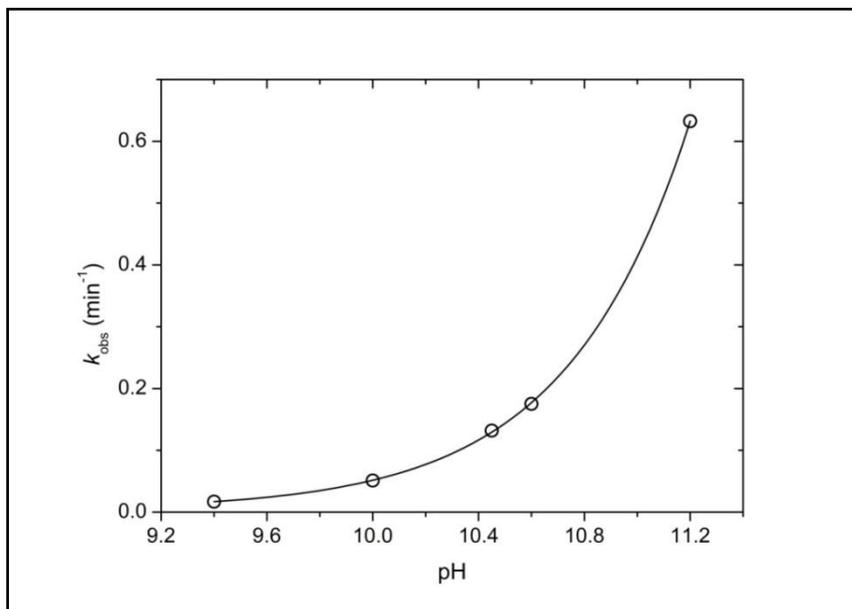


Figura 12: k_{obs} vs pH

A Figura 13 nos fornece um gráfico de uma reação de pseudo-primeira-ordem em relação ao OH^- , também obtido pelos alunos durante o oferecimento do curso extracurricular.

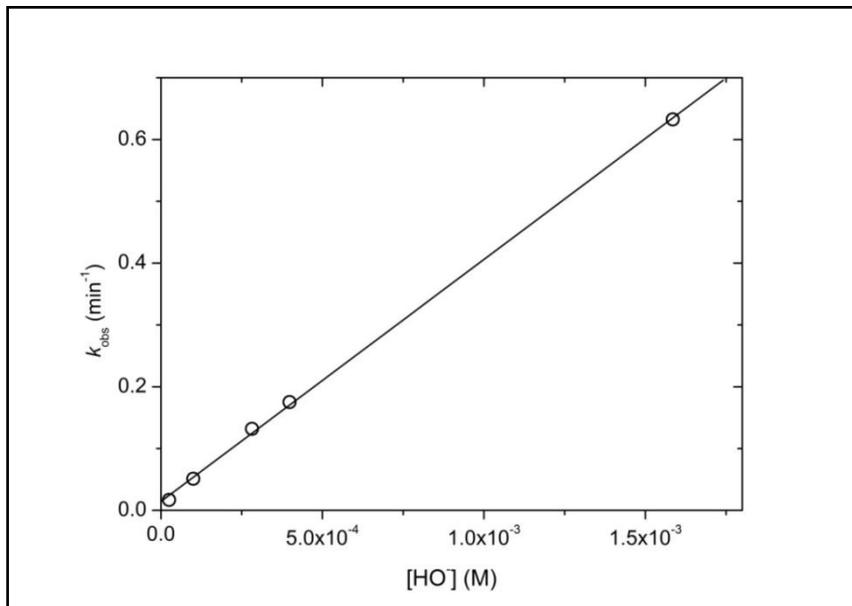


Figura 13: k_{obs} vs $[\text{OH}^-]$. Reação de pseudo-primeira-ordem em relação ao OH^- .

Os valores obtidos deste gráfico foram $R=0,99972$, $K_2 = 390\pm 5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente angular) e $0,01442\pm 0,004$ para o coeficiente linear. Em um segundo outro momento a hidrólise foi novamente realizada, mas em diferentes temperaturas, como mostrado a seguir.

Tabela 6: k_{obs} em diferentes temperaturas.

T (°C)	k_{obs} (s ⁻¹)	A_{inf}
18,6	0,0049685	0,9480
25,1	0,0100229	0,9488
30,2	0,0162	0,9536
35,7	0,0281	0,9345
41,0	0,0440	0,9549
46,6	0,0670	0,9159

A Figura 14 mostra os valores de k_{obs} obtidos em diferentes temperaturas.

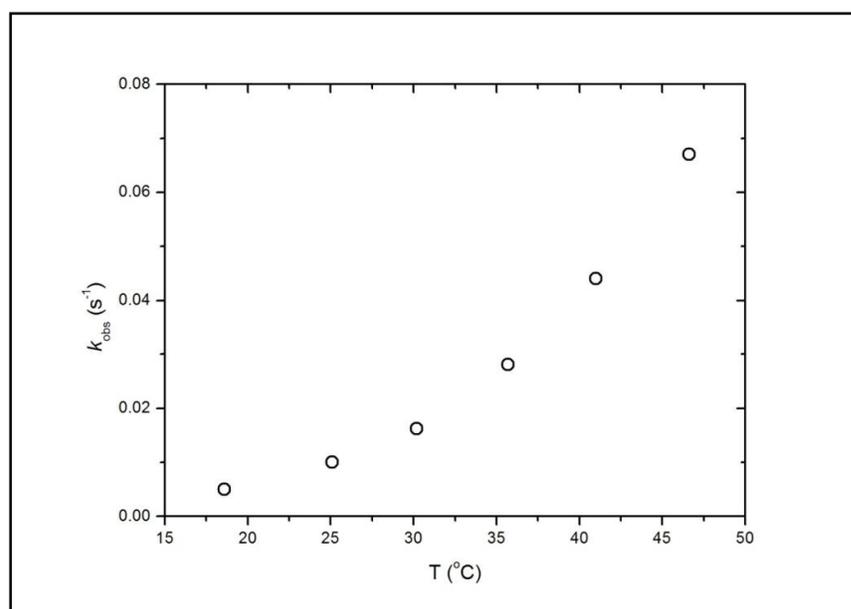


Figura 14: k_{obs} em diferentes temperaturas.

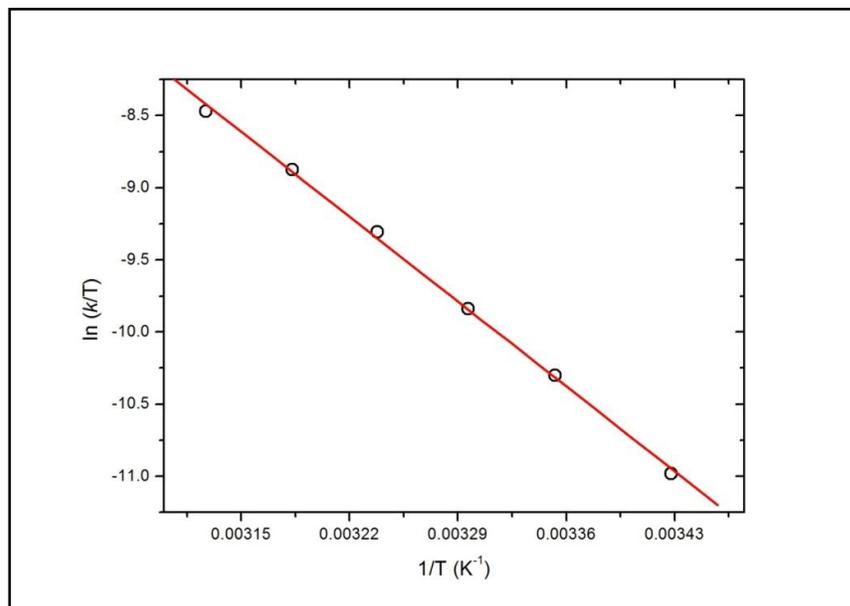


Figura 15: Gráfico de Eyring.

A Figura 15 é conhecida como gráfico de Eyring e através dele podemos obter dados como ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger . O experimento nos forneceu um $R=0,99927$, coeficiente linear de $17,87 \pm 0,52$ e coeficiente angular de -8405 ± 160 .

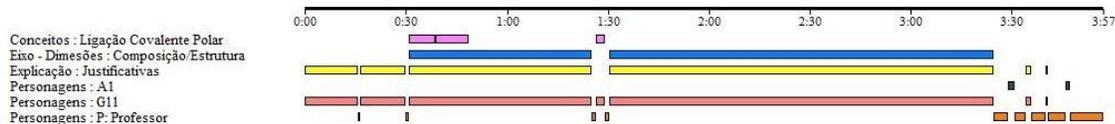
$$y = ax + b$$

$$\Delta H^\ddagger = a * 1,986 \text{ kcal. mol}^{-1} = 16,7 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 1,986(b - 23,76) \text{ kcal. mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -11,8 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = 17,6 - 298,15(-0,0118) = 21,1 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

7.2 Diagramas e Transcrições



001 G11: é que assim professor... eu pensei de dois jeitos... eu acho que o primeiro que eu pensei...()...tá mais errado...mas eu vou mostrar isso aí também.. (0:00:15.8)

002 P: não... mostra...(0:00:16.5)

003 G11: então...eu pensei assim... bom... da última vez né vai ter que tirar esse hidrogênio pra pôr um grupo::é etil...né?(0:00:30.0)

004 P: aham...(0:00:30.7)

005 G11: certo...então como é que eu pensei a primeira vez... eu pensei... bom aqui vai dar a diferença né de dipolo e aqui também... (0:00:38.7)só que pode ter um aqui e um aqui ó... eu comecei por aqui debaixo porque eu achei que era mais fácil de queb/... encaixava mais rápido né... não quer dizer que seja mais fácil...(0:00:48.7)então o que que acontece...(0:00:50.7) ele ataca aqui certo? (0:00:56.3) ai isso aqui ia dividir em ácido acético (0:01:00.5) e esse pedaço ia entrar aqui...(0:01:13.1) só que ai eu lembrei que o senhor falou no começo que se tem um grupo carbonila era mais fácil atacar a carbonila..."(0:01:23.3) geralmente iria acontecer um ataque na carbonila...(0:01:25.2)

006 P: Por que que ataca a carbonila?(0:01:26.5)

007 G11: porque também tem uma diferença grande aqui...(0:01:29.1)

008 P: ótimo...(0:01:30.3)

009 G11: aqui ó... se atacar por aqui...(0:01:34.5)ai a...()... ia fazer o seguinte... ia se transformar em::: (0:01:42.2)me perdi... daqui... por aqui também tem um delta menos ele é atraído agrupa...(0:02:27.9)()... isso aqui também tá estranho né?(0:02:30.8) vai abrir a dupla pra cá e isso aqui é um bom grupo abandonador né? (0:02:39.3)não? ESSE aqui é um bom grupo abandonador...(0:02:43.6) ai como ali ficou uma carga negativa quando fez isso aqui... (0:03:20.2)ele ia juntar aqui...(0:03:24.7)

010 P: ai ele... ()... você formou ali um...(0:03:28.7)

011 A1: um carbocátion...(0:03:30.9)

012 P: é... uma espécie de íon acílio né?(0:03:34.0)

013 G11: uhum...(0:03:35.7)

014 P: a estrutura canônica do íon acílio ai ele acopla...(0:03:39.9)

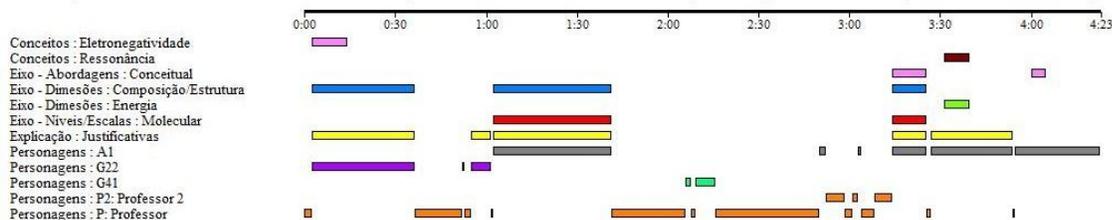
015 G11: isso...(0:03:40.8)

016 P: tá... o de vocês passa por aí também ou não? é bem diferente?(0:03:46.0)

017 A1: é diferente...(0:03:47.3)

018 P: então vamos fazer o seguinte antes da gente abrir uma discussão maior vamos pôr mais uma ideia e ai a gente vai discutir o do primeiro e o de vocês juntos tá bom?(0:03:57.1)

Figura 16: Mecanismo de acetilação, G1. Panorâma Geral.



(0:00:02.4)

002 G22: primeiro os elétrons vão... ()... ataca o carbono mais... menos eletronegativo que é um nucleófilo(0:00:14.1) ai a dupla sobe os elétrons do ... ()... (0:00:20.4)"ai depois os elétrons voltam pra dupla (0:00:24.6)e aí o hidrogênio se rearranja com esse oxigênio(0:00:29.2) e ai forma um grupo de saída bom e ai sai né e esse volta...sai o grupo de saída e ai fica..."(0:00:36.5)

003 P: e o que é que acontece primeiro? o primeiro fecha aquela carga negativa e o hidrogênio migra ou primeiro o hidrogênio migra e fecha a carga:::(0:00:48.5) entendeu a pergunta? o que é que acontece primeiro?(0:00:52.1)

004 G22: se ele vai primeiro ou se...?(0:00:52.8)

005 P: é... o que seria mais lógico?(0:00:55.2)

006 G22: ele ir primeiro iria favorecer o grupo de saída?(0:00:59.7) pra formar um...(0:01:01.6)

007 P: o que vocês acham?(0:01:02.4)

008 A1: eu discordaria porque a tendência daquele hidrogênio não seria ir praquele segundo hidrogênio...()... e sim pro primeiro ligado com carga mais negativa(0:01:12.6)...essa é a minha opinião eu faria um COH (0:01:17.7)e não seria para o outro...mas o que eu pensei... eu segui esse mesmo raciocínio... o que eu pensei é primeiro sai o grupo de saída que é o OC dupla OCH3 (0:01:32.4)com uma carga negativa no oxigênio...(0:01:35.2) essa carga negativa conseguiria abster esse hidrogênio e ai fica o que você tem ali no final...(0:01:41.5)

009 P: então... ai a gente já começou a pensar nas sutilizas da coisa né que evento acontece primeiro...(0:01:48.7) que dado a gente precisaria ter...dado físico-químico... (0:01:56.7)pra ajudar a gente a pensar que grupo seria protonado ou desprotonado inicialmente? um valor numerico...(0:02:05.7)

010 G41: pKa.(0:02:07.7)

011 P: por que o pKa?(0:02:09.3)

012 G41: porque...()...(0:02:15.9)

013 P: em outras palavras o pKa é um valor que... ligada acidez e basicidade de um ... ()...(0:02:27.3) então se a gente tem a ideia de/ se a gente soubesse cada pKa até ajudaria pra saber o que seria abandonado ou desprotonado preferencialmente né?"(0:02:37.4) mas::...sei lá...()... mas:: essas pequenas variações...()... são plausíveis..."(0:02:50.1)

014 A1: ah... com certeza...(0:02:52.2)

015 P2: precisa checar os dados de pKa...as estimativas de pKa...(0:02:58.5)

016 P: mas ai a gente não tem o...(0:03:00.9)

017 P2: por enquanto não tem nada absurdo... (0:03:02.7)

018 A1: concordo... não tem nada absurdo...(0:03:04.0)

019 P: mesmo que fosse feita uma proposta um pouquinho diferente...(0:03:08.2)

020 P2: é... isso aqui é os dados de pKa...(0:03:14.1)

021 A1: mas eu acho professor que mesmo assim o carbono:: (0:03:18.9)o hidrogênio ali... o hidrogênio ligado ao... aquele O positivo ele vai ser o hidrogênio mais ácido...(0:03:25.6)

022 P: possivelmente...(0:03:26.9)

023 A1: porque além dele estar próximo da carga positiva ali né..."(0:03:31.3) você está próximo de um grupo que consegue estabilizar ele que é a ressonância do anel aromático ali..."(0:03:39.8) então ele seria a tendência a sair com qualquer ataque nucleofílico nele...certo?"(0:03:47.4) o que ela pensou não tá errado na minha opinião... mas na minha opinião como eu falei eu acho que...(0:03:53.9)

024 P: você prefere o outro la/...(0:03:54.6)

025 A1: o hidrogênio teria atacado... (0:03:57.8) ele teria preferido se mover pra cá... (0:04:00.3) porque ele tem uma densidade positiva que é onde vai ter a maior quantidade de carga negativa... (0:04:05.0) ele moveria pra cá ficaria OH né? (0:04:08.3) tudo bem? ai um outro ataque nucleofílico entraria aqui... expulsaria isso entendeu? (0:04:17.3) pensando desse jeito ai teria mais passos pra no no mecanismo... (0:04:22.8)

Figura 17: Mecanismo de acetilação, G2 e A1. Panorama Geral.