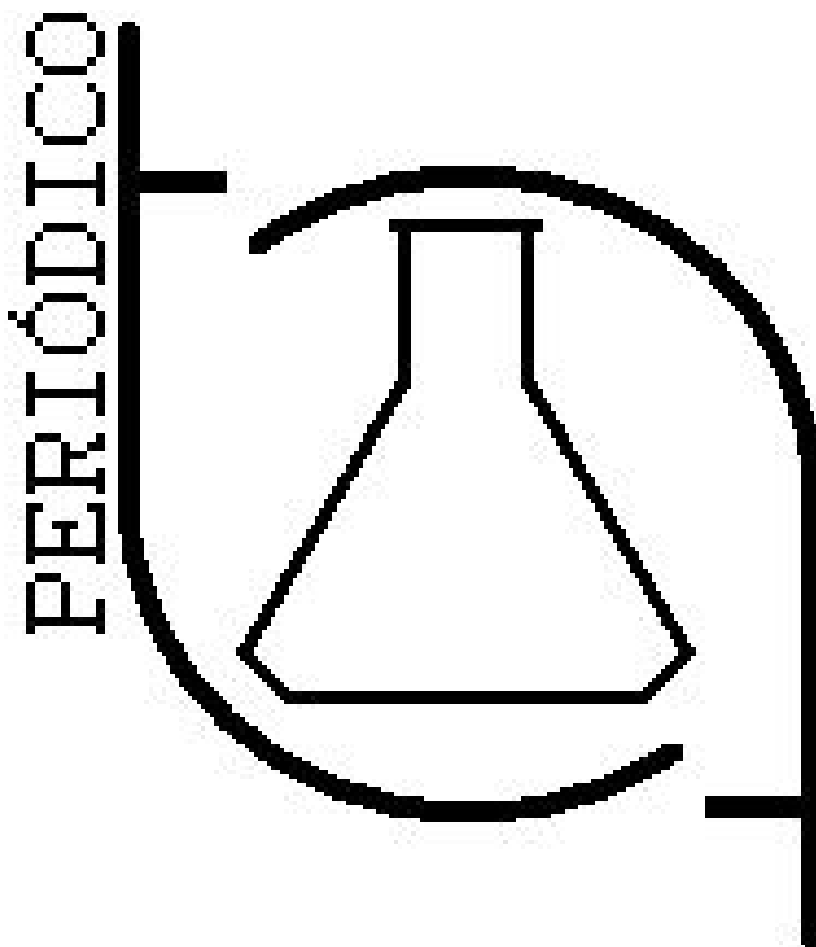


# Tchê Química

Volume 0? - Número 0? - 200? ISSN 1806-0374

PREVIEW



Órgão de divulgação científica e informativa

[www.tchequimica.tk](http://www.tchequimica.tk)

PERIÓDICO  
**Tchê Química**

Volume 01 – Número 03 – 2005

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Periódico tchê química: órgão de divulgação científica e informativa [recurso eletrônico] / Grupo Tchê Química – Vol. 1, n. 3 (Jan. 2005)- . – Porto Alegre: Grupo Tchê Química, 2005 - Semestral.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

<<http://www.tchequimica.tk>>

Descrição baseada em: Vol. 1, n. 1 (jan. 2004).

ISSN 1806-0374

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

**Bibliotecário Responsável**

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262

PERIÓDICO  
**Tchê Química**

Volume 01 – Número 03 – 2005

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

**Comissão Editorial**

Eduardo Goldani

Luis Alcides Brandini De Boni

**Periódico Tchê Química**

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

Divulgação *on-line* em [www.tchequimica.tk](http://www.tchequimica.tk)

**Missão**

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

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Solicitam-se alterações, quando necessário.

**Correspondências e assinaturas**

[www.tchequimica.tk](http://www.tchequimica.tk)

**PREVIEW**

## Índice



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



Entrevista / Interview  
Benoit B. Mandelbrot  
Página



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



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

**PREVIEW**

# Agenda

## **XLV Congresso Brasileiro de Química**

Data: à confirmar (setembro ou outubro) de 2005

Local: Belém/PA

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/cbq/index.htm>  
E-mail: [abqnacional@abq.org.br](mailto:abqnacional@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480 e Fax: (0XX21) 2224-6881

## **2º Simpósio Brasileiro de Educação Química**

Data: 06 a 08 de julho de 2005

Local: Rio de Janeiro/RJ

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/simpeq/index.htm>  
E-mail: [abqnacional@abq.org.br](mailto:abqnacional@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480 e Fax: (0XX21) 2224-6881

## **XV Simpósio Nacional de Bioprocessos**

Data: 02 a 05 de Agosto de 2005

Local: Recife/PE

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

Informações: [www.ufpe.br/sinaferm2005](http://www.ufpe.br/sinaferm2005)  
E-mail: [sinaferm2005@ufpe.br](mailto:sinaferm2005@ufpe.br)

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

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

Local: Grand Hotel Mercure - São Paulo/SP

Realização: IBC

Informações: <http://www.ibcbrasil.com.br/licenciamento>  
E-mail: [licenciamento@ibcbrasil.com.br](mailto:licenciamento@ibcbrasil.com.br)  
Telefone: (0XX11) 3017-6888

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

Data: 08 a 09 de março de 2005

Local: Pestana São Paulo Hotel - São Paulo/SP

Realização: IBC

Informações: <http://www.ibcbrasil.com.br/residuos2005>  
E-mail: [ambiental@ibcbrasil.com.br](mailto:ambiental@ibcbrasil.com.br)  
Telefone: (0XX11) 3017-6888

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

Data: 06 a 10 de março de 2005

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

Realização: Faenquil - Faculdade de Engenharia Química de Lorena

Informações: <http://www.fauenquil.br/sipal>  
E-mail: [sipal@fauenquil.br](mailto:sipal@fauenquil.br)  
Telefone: (0XX12) 3159-5005

## **I Fórum Mineiro Sobre Química e Sociedade**

Data: 16 a 18 de junho de 2005

Local: Belo Horizonte/MG

Realização: CRO-MG

Informações: <http://www.crqmg.org.br>  
E-mail: [crq@cramg.org.br](mailto:crq@cramg.org.br)  
Telefone: (0XX38) 32231519

## **7º World Congress of chemical Engineering**

Data: 10 a 14 de julho de 2005

Local: SECC - GLASGOW – SCOTLAND

Informações: <http://www.chemengcongress2005.com>  
E-mail: [info@chemengcongress2005.com](mailto:info@chemengcongress2005.com)  
Telefone: +44(0) 141 331 0123

## **8ª COTEQ - Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos**

Data: 07 a 10 de junho de 2005

Local: Bahia Othon – Salvador/BA

Realização: ABENDE

Informações: <http://www.abende.org.br>  
E-mail: [coteq@abende.org.br](mailto:coteq@abende.org.br)  
Telefone: (0XX11) 5586-3171 ou 5586-3172

## **1st International Conference on Diffusion In Solids And Liquids**

Data: 06 a 08 de julho de 2005

Local: Aveiro – Portugal

Realização: Universidade de Aveiro

Informações: <http://event.ua.pt/dsl2005>  
E-mail: [DSL-2005@mec.ua.pt](mailto:DSL-2005@mec.ua.pt)

## **10th International Seminar on Elastomers**

Data: 05 a 08 de abril de 2005

Local: Rio de Janeiro/RJ

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

## **X International Macromolecular Colloquium**

Data: 10 a 13 de abril de 2005

Local: Gramado/RS

Informações: [www.iq.ufrgs.br/colloquium](http://www.iq.ufrgs.br/colloquium)

# BIODIESEL – ASPECTOS GERAIS

\* Especialista em Motores e Combustíveis pela PUC-PR



Renata C. Boccardo

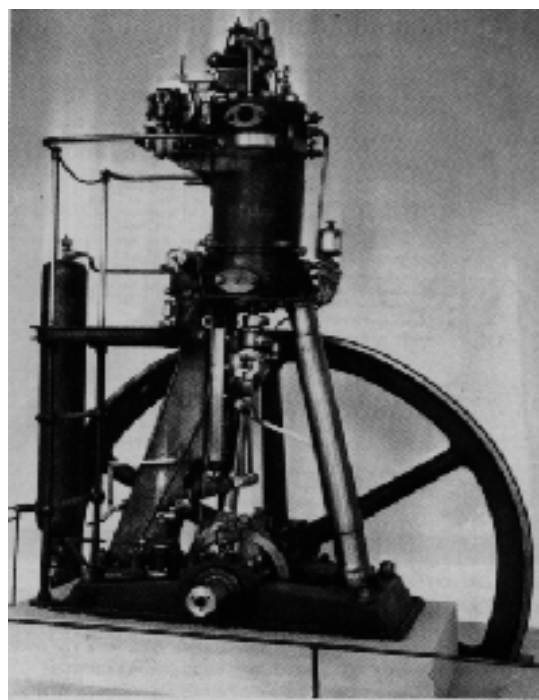
## INTRODUÇÃO

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

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

## HISTÓRICO

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



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

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

- ◆ Em 1982, foi realizado o 1º Congresso Internacional sobre Óleos Vegetais Combustíveis, nos Estados Unidos;
- ◆ 1997, foi realizada em Quioto (Japão) a Terceira Sessão da Conferência das Partes, foi proposto por decisão consensual um Protocolo segundo o qual os países industrializados reduziram as emissões de CO<sub>2</sub>.
- ◆ 2002, dias 24 a 26 de outubro, foi realizado em Curitiba o Seminário Internacional de Biodiesel
- ◆ 2003, dias 14 a 16 de abril, foi realizado em Ribeirão Preto o 1º Congresso Internacional de Biodiesel “Um salto para o futuro dos combustíveis fósseis aos Bio-combustíveis”.



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

Deputados para nova votação.

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

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

## OS ÓLEOS VEGETAIS E O BIODIESEL

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



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

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

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

nos próprios locais de utilização, o que permitiria reduzir substancialmente os custos de transporte que hoje oneram significativamente os derivados de petróleo.

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

### **VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL**

O biodiesel pode ajudar o Brasil a reduzir a sua dependência do petróleo importado. Ele também pode ajudar na redução da emissão do gás CO<sub>2</sub>, que é um dos causadores do efeito estufa, bem como amenizar os riscos associados com a poluição do ar. É um combustível atóxico, biodegradável e que não possui enxofre ou compostos aromáticos em sua composição. É também um combustível de manuseio, transporte e armazenamento seguros, e que apresenta ponto de fulgor maior que o do óleo diesel. Um veículo originalmente movido a óleo diesel poderá operar com biodiesel sem necessidade de efetuar qualquer modificação no motor e sem que isto provoque a alteração significativa de sua capacidade de carga ou de sua autonomia. Além disso, o biodiesel se mistura prontamente com o óleo diesel em qualquer proporção e a mistura permanece estável, podendo ser armazenada ou distribuída em qualquer instalação que já trabalhe com óleo diesel.

O biodiesel é um combustível oxigenado, portanto tem uma queima mais completa, o que permite reduzir as emissões poluentes do motor. No caso de misturas biodiesel/diesel, verifica-se

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

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

## PRODUÇÃO DE BIODIESEL

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

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



Se o álcool metanol for utilizado na reação acima ela será chamada metanólise ao passo que

se o álcool escolhido for o etanol a reação será denominada etanólise. Para aumentar a velocidade da reação são utilizados catalisadores. Os ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos assim obtidos são então o que se denomina de biodiesel.

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

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

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

A terceira variável importante para se obter bons rendimentos na reação de transesterificação é o tipo de catalisador utilizado. A catálise pode ser ácida ou alcalina. Na catálise ácida podemos utilizar uma solução de ácido clorídrico anidro a 5% em volume em metanol absoluto, com meio de reação totalmente isento de água para evitar a hidrólise dos triacilgliceróis. Uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

concentrado a 1,5% em volume com metanol anidro também pode ser utilizada. Na produção industrial os catalisadores ácidos são evitados, pois corroem os equipamentos utilizados.

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

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

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



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

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

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

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

## CONCLUSÕES

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

Foram colocados em evidência os benefícios que podem ser obtidos com a redução do uso de combustíveis derivados do petróleo, destacando-se a possibilidade de estabilizar ou até mesmo de reduzir a produção de CO<sub>2</sub> de origem fóssil no setor de transportes. Dessa maneira, se torna mais fácil atender às

determinações do protocolo de Quioto.

## REFERÊNCIAS

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

Almeida, N.H., 2001, "Produção de Ésteres Etilícos, Biodiesel a Partir de Óleos Vegetais e Álcool Etilíco", INPI Pedido nº0104107-0.

Bailey, B. et al., 1997, "Diethyl Ether (DDE) as a Renewable Diesel Fuel", Society of Automotive Engineers, Inc., 972878.

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

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

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

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

## Benoit B. Mandelbrot



Varsóvia, Polônia

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

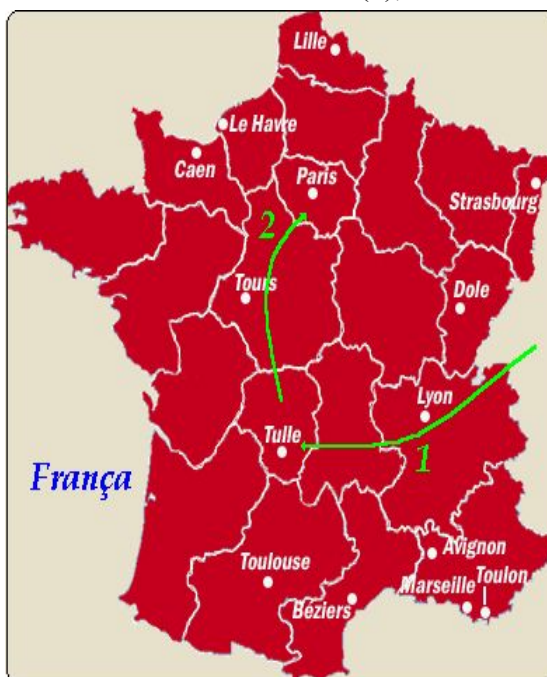
Em Varsóvia Mandelbrot terminou os seus estudos de nível fundamental, porém devido aos problemas causados pela segunda guerra mundial Mandelbrot teve que se mudar para a França, onde terminou os estudos de nível médio na cidade de Tulle (1), uma cidade no interior da França. Concluindo mais tarde a sua formação superior na Ecole Polytechnique de Paris (2) em 1947. Mandelbrot obteve o seu grau de mestre no Caltech (California Institute of Technology – EUA) em 1949, e o seu doutorado em Ciências Matemáticas na Université de Paris, em 1952.

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

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

*E além de coisas aparentemente incompreensíveis as pessoas mais comuns para que servem os fractais?*

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



Mapa da França

Procurando por mais respostas, nós (Grupo Tchê Química) fomos entrevistar Benoit B. Mandelbrot, o ser humano que percebeu os fractais. Veja o que ele respondeu as nossas questões:

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

I was born in Warsaw (Poland), 1924.

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

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

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

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

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

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

5. *What was your first job?*

Junior Professor Université de Genève.

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

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

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



Benoit B. Mandelbrot

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

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

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

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

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

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

Nothing that I recall. Amusingly, the legend of Newton's apple makes concrete the fact that one tends to expect a theory to proceed from top down, from a principle to its consequences. To the contrary, fractal geometry

grew from bottom to top, very slowly, over very many years.

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

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

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

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

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

The equations that represent fractals are very simple. For example, the main part of the equation of the Mandelbrot set is  $z \cdot z + c$ . This formula only requires five symbols! But even the most skilled mathematician could not conceivably have expected the complexity of the set it defines.

*14. We are used to realize only objects that represent entire dimensions, like 1, 2, and 3. What is an object that does not represent a complete dimension (1, 2 or 3), or so, that represent a fractal dimension, 1,85 for example?*

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

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

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

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

In general, yes, but not always.

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

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

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

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

**19.** Is it possible to study fractals for some practical application (in viable time) without the use of computers?

Now it has become easier but computers are becoming unavoidable in almost every field.

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

*better chance of winning the race?*

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

**21.** *Have you ever considered the possibility of using the fractal geometry to place bets in casinos? Have you ever heard of someone who has done that?*



No.

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

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

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

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

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



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



Licia Zimmermann

## Resumo

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

## Abstract

In this work was proposed an activity that relate a color light (Physics's content) and a color pigment (Arts's content), indicating its similarities and differences to the students of seventh and eighth grade of an elementary private school of Porto Alegre. To the realization of this activity was very important the utilization of the structure Physics's laboratory of the school.

## Introdução

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

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

Este trabalho foi construído a partir de várias circunstâncias favoráveis. A primeira delas foi a facilidade de um local para aplicá-lo, uma vez que estávamos realizando um estágio no Colégio Farroupilha, escola da rede privada de ensino, localizada em Porto Alegre. Por ser uma escola particular, freqüentada por alunos em sua maioria de classe média e alta, preocupada com a aprendizagem significativa dos alunos, possui laboratórios de ensino de Ciência muito bem equipados que nos permitiram desenvolver uma atividade prática que referenciasse os conceitos envolvidos. A idéia de trabalhar os tipos de cores com os alunos já havia surgido um ano antes da realização desta atividade, quando este assunto foi apresentado aos alunos, sem muita preparação ou aperfeiçoamento do professor e, também, sem os materiais adequados. O resultado, naquela oportunidade, não foi satisfatório, nem para

os alunos, nem para o professor.

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

## Fundamentação Teórica

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

### Cor Luz

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

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

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

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

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

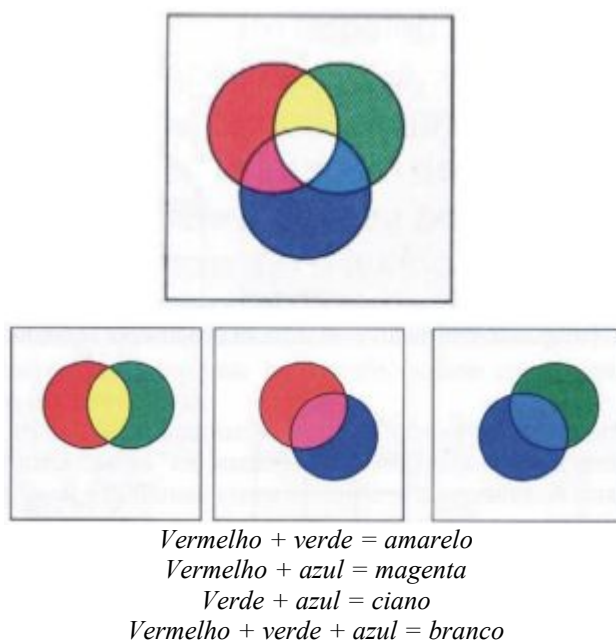


Figura 1 - As cores primárias da luz são incididas em um anteparo branco onde os feixes se superpõem. (Nicolau et.al.,2001, p.355)

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

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



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

Chamamos de cores complementares às cores que superpondo-se à outra produzem a luz branca (como mostra a figura 15). Assim, podemos dizer que o amarelo e o azul, o magenta e o verde e o ciano e o vermelho são cores complementares.

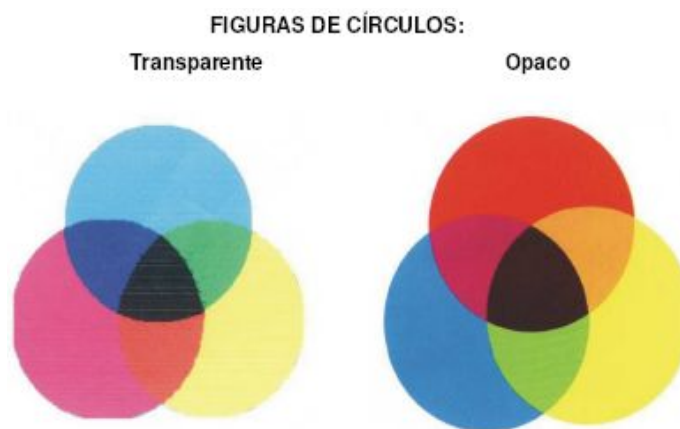
### Cor Pigmento

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

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

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

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



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

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

### **Metodologia**

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

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

Inicialmente a discussão foi sobre as cores.

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

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

As atividades iniciaram com uma discussão sobre a cor luz. Foram apresentadas as três cores primárias da luz ( verde, vermelho e azul). Então a experiência com um prisma, como a realizada por Newton no século XVII, foi proposta e discutida com os alunos. Foi questionado o que aconteceria se um feixe de luz branca incidisse em um prisma transparente. Neste momento foi explicado bem resumidamente o que é luz branca e o que é um prisma. O prisma eles já conheciam das aulas de Matemática, e a luz branca, alguns já haviam ouvido falar.

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

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

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

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

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

- A cor luz e a cor pigmento não são a mesma coisa;
- Ao misturarmos duas cores primárias da luz obteremos uma cor secundária da cor pigmento transparente;
- Ao misturarmos duas cores primárias da

cor pigmento transparente obteremos uma cor secundária da luz;

- A mistura das três cores primárias da luz resulta na cor branca;
- A mistura das três cores primárias da cor pigmento (opaca ou transparente) resulta na cor preta.

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

### **Análise dos Resultados**

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

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

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

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

Em seguida foram utilizados os filtros. Quando a demonstração foi realizada, os alunos ainda não tinham visto os filtros, estes foram utilizados enquanto a luz estava apagada. A maioria dos alunos respondeu que o feixe de luz ficaria da cor do filtro, mas muitos responderam que o filtro

vermelho, por exemplo, absorveria a cor vermelha e apareceriam todas as cores menos o vermelho na parede. Quando o filtro foi colocado na frente do feixe de luz não houve muita discussão, pois a maioria previu corretamente, e os alunos que não haviam acertado não questionaram a respeito. O filtro preto quando posicionado da mesma forma que os outros na frente do feixe de luz, não deixou passar luz alguma, foi perguntado aos alunos qual era a cor do filtro e todos os alunos em todas as aulas responderam preto. Após acendermos a luz, os filtros foram mostrados aos alunos para se certificarem de suas cores.

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

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

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

Após a atividade sobre a cor luz iniciou-se a discussão sobre a cor pigmento. No início, a cor transparente e suas cores primárias foram apresentadas aos alunos. Assim como na atividade com a cor luz, os alunos também tiveram que escrever suas opiniões sobre a mistura das cores.

Na mistura do amarelo com o ciano todos os

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

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

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

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

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

Iniciando pelo comportamento dos alunos, pode-se dizer que mesmo parecendo bem interessados no assunto da aula faziam uma gritaria quando a luz era apagada, mas em seguida se acalmavam. Fizeram muitas perguntas no decorrer da aula, as mais freqüentes foram: “Existe prisma na atmosfera para o arco-íris ser formado?” “Se o preto absorve todas as cores, é verdade que uma camiseta preta é mais quente do que as outras?” “Qual é a cor do vidro?” Por outro lado percebeu-se também que alguns alunos apagavam suas opiniões quando a resposta correta era apresentada e não coincidia com a que haviam previsto. Aparentemente estes alunos temiam receber uma nota baixa por terem “errado”.

Isso ocorreu com certa frequência mesmo tendo sido bem frisado que o que importava era a concepção deles e que as opiniões, corretas ou não, eram muito importante para o professor avaliar a atividade e a participação deles.

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

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

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

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

### **Conclusão**

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

Da minha parte, atribuo aos materiais disponíveis na escola grande parte deste sucesso. Por outro lado, penso que a motivação do professor para realizar qualquer tarefa com seus alunos é fundamental para transmitir-lhes a importância do conhecimento em suas vidas. Por isso, esta atividade também pode ser aplicada em uma escola que não possui material adequado, mas isso pode ser contornado por meio da criatividade e

vontade do professor.

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

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

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

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

### **Bibliografia**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- ANDRADE, Cláudia, Estudo das Cores. Disponível na Internet. [http://www.if.ufrgs.br/mpef/mpef04/20021/ claudia/paginainicio/html](http://www.if.ufrgs.br/mpef/mpef04/20021/claudia/paginainicio/html). 19 junho 2002.

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

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

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

Licia Zimmermann  
[liciazim@hotmail.com](mailto:liciazim@hotmail.com)

## PECHINI SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Eu}^{3+}$ DOPED $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ SPINELS

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

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

### Abstract

Spinel oxides with the composition  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  have been synthesized by the Pechini method and characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermal analysis and scanning electron microscopy. IR spectroscopy revealed the presence of  $\nu_1$  and  $\nu_2$  bands, typical of spinel structures. The formation of monophasic cubic spinel structure was confirmed by X-ray diffraction patterns. Extra lines corresponding to other phase has been observed in the powders calcined at 900 °C. The results showed the extremely lower synthesis temperature than those presents in conventional methods.

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

### Introduction

A large group of compounds with general formula  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , where A and B are different cations and X is an anion (usually oxygen), crystallize in the (Sp) spinel structure. In this structure, the cation distribution may be quantified using the degree of inversion,  $\delta$ , which is the fraction of A ions on octahedral sites. Therefore, two extreme types of behavior may be distinguished resulting in normal ( $\delta = 0$ ) and inverse ( $\delta = 1$ ) spinel.  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  is a normal spinel containing  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  ions on its tetrahedral and octahedral sites, respectively. These compounds are important in many branches of solid state science [West, A. R, 1991; Smart et al., 1996; Jendrzewska, I., 2000]. Mixed oxides with spinel structure have been studied for decades, due to its wide applications such as ceramic pigments with high thermal and chemical stability [Strek et al., 2000], in addition to the production of refractory [Candeia, 2004], magnetic [Yan et al., 2000; Jani et al, 2001], and catalytic materials [Omata et al., 1996; Jacobs et al., 1994; Jalowiecki et al., 1987; Ghorpade et al., 1998] and others [Chokkaram et al., 1997].

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

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



## Experimental

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

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

## Results and discussion

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

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

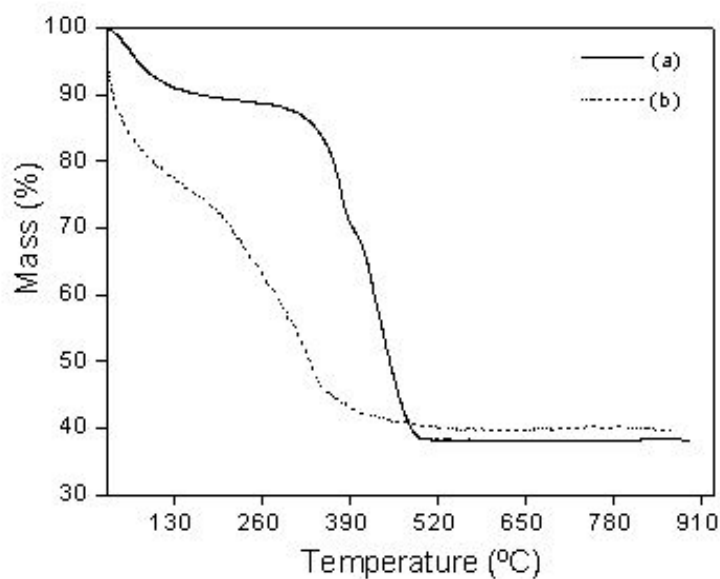


Figure 1. Thermogravimetric curves of precursor powders for (a) ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (b) ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>

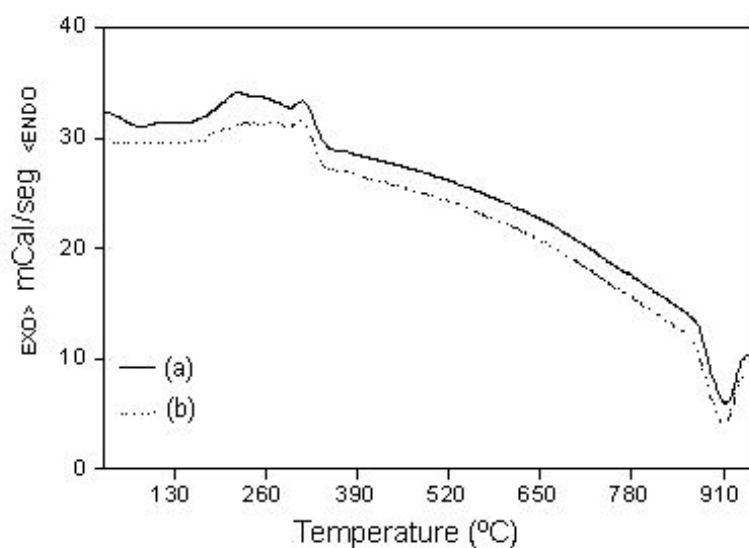


Figure 2. Differential thermal analysis curves of precursor powders for (a) ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (b) ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>

X-ray diffraction patterns of the powders calcinated at different temperatures are shown in Figure 3a and 3b for ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>, respectively. The presence of the spinel phase could be observed at relatively low calcination temperatures. It is possible to visualize the increase in the crystallinity with increasing the heat treatment temperature.

It is also noticeable that the peaks of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were detected in the powders calcinated at 500 °C. All powders consist of single-phase materials with spinel type structure except for a small

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

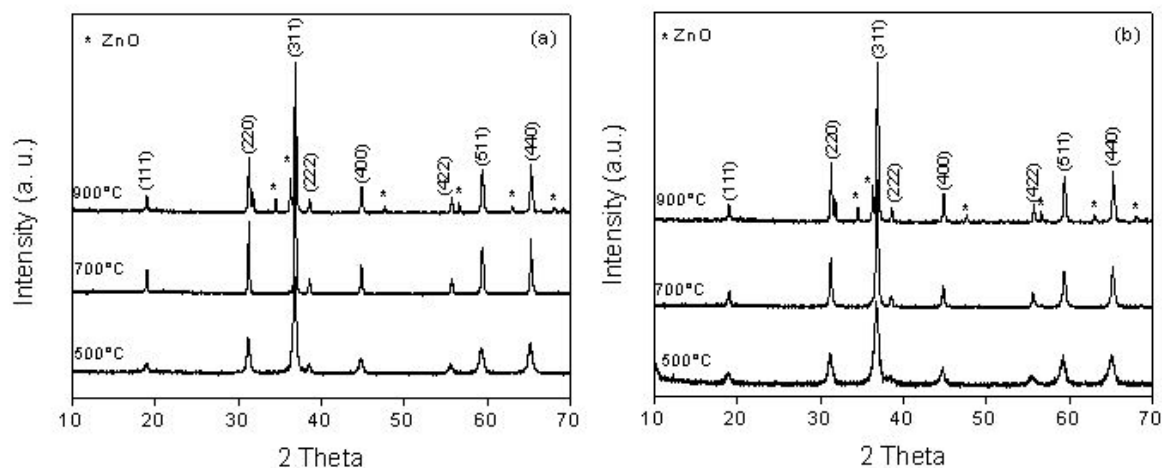


Figure 3. X-ray diffraction pattern for (a)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  powders calcined at different temperatures.

FTIR spectra for  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  calcined at different temperatures are shown in Figure 4. The spectra shows two bands characteristic of spinel structures: one in the 590-560  $\text{cm}^{-1}$  region ( $\nu_1$ ) and another one in the 685-665  $\text{cm}^{-1}$  interval ( $\nu_2$ ). According to group theory, spinel type oxides should exhibit four IR bands  $\nu_1$ - $\nu_4$  [Lefez et al, 1996]. In the present study, however, measurements were carried out up to 500  $\text{cm}^{-1}$  thus limiting the discussion to the high frequency bands ( $\nu_1$  and  $\nu_2$ ) of the IR spectrum. The frequencies  $\nu_1$  and  $\nu_2$  are assigned to  $F_{1u}$  vibrations of the octahedral groups of the  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  spinel [Lefez et al, 1996; Basak and Ghose, 1994; Kustova et al, 2000; Preudhomme et al, 1971]. The FTIR spectrum should not show any changes in the frequencies  $\nu_1$  and  $\nu_2$  resulting from the presence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the doped spinel oxides.

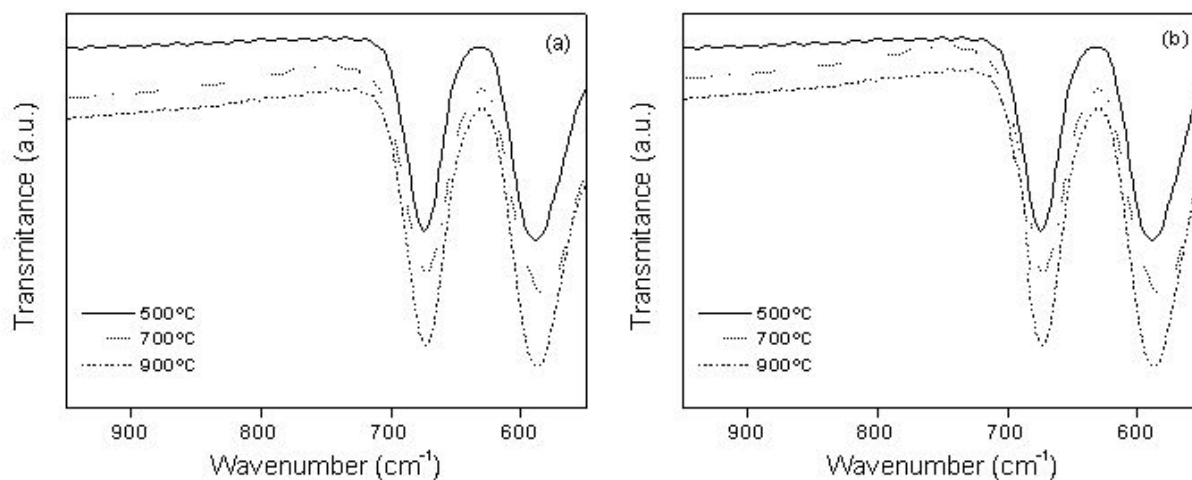


Figure 4. FTIR spectra for (a)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  powders calcined at different temperatures.

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

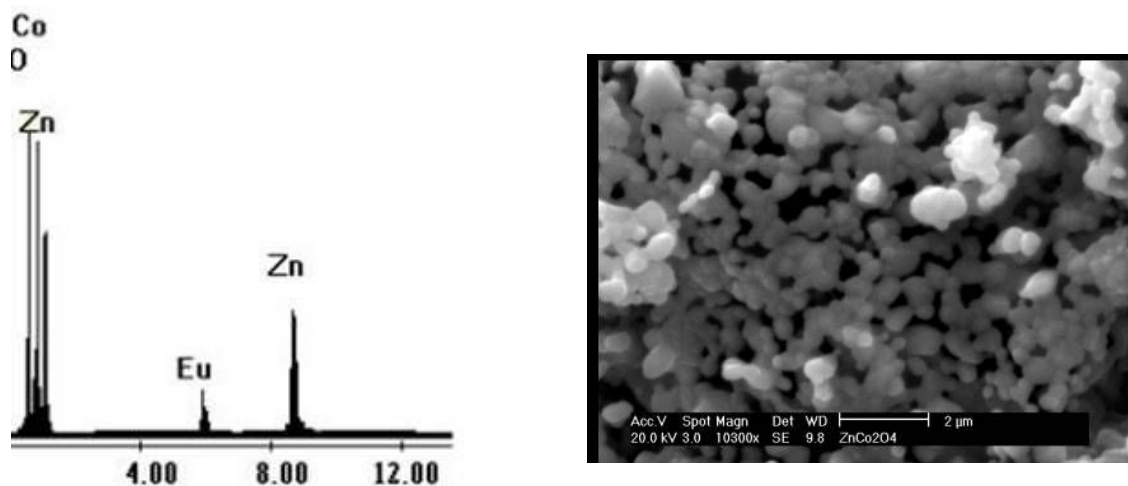


Figure 5. EDS (left) and SEM (right) micrographs for  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$  powder calcined at  $900^\circ\text{C}$ .

## Conclusions

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

## Acknowledgments

The authors acknowledge CNPq for the financial supports.

## References

- [1] Basak, D. and Ghose, J., *Infrared studies on some substituted copper chromite spinels*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 50 (1994) 713.
- [2] Candeia, R.A., Bernardi, M.I.B., Longo, E., Santos, I.M.G., Souza, A.G., *Synthesis and characterization of spinel pigment  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  obtained by the polymeric precursor method*, Materials Letters 58 (2004) 569.
- [3] Chokkaram, S., Srinivasan, R., Milbrun, D. R., Davis, B. H., *Conversion of 2-octanol over nickel-alumina, cobalt-alumina, and alumina catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A:

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

## O MODELO ATÔMICO DE THEODORO AUGUSTO RAMOS

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

### ABSTRACT

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

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

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

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

### RESUMO

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

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

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

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

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

## O MODELO ATÔMICO BRASILEIRO



*Theodoro Augusto Ramos  
(1895-1935)*

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

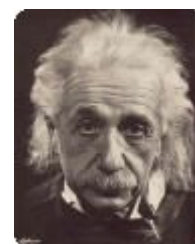
Este Brasileiro chamava-se Theodoro Augusto Ramos (foto ao lado). Numa época em que sequer existiam computadores, Theodoro Ramos foi o primeiro a utilizar a Teoria da Relatividade Geral de Albert Einstein para explicar as raias espectrais do átomo de hidrogênio, através de uma série de complexos cálculos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

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

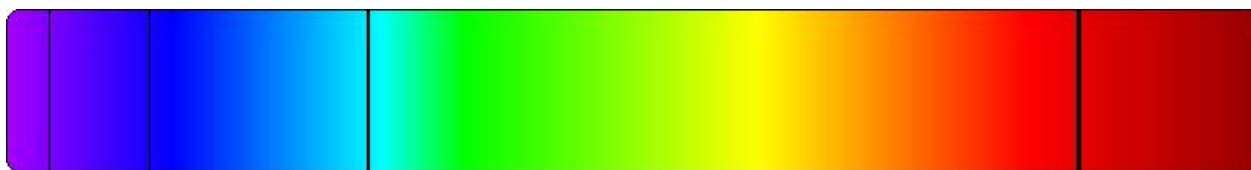
No ano seguinte, Theodoro Ramos, obteve o grau de Doutor em Ciências Física e Matemáticas pela mesma Instituição ao defender a tese intitulada Sobre as Funções de Variáveis Reais. Em março do 1918 foi nomeado Professor Substituto na Escola Politécnica de São Paulo. Dentre outras das grandes realizações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

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

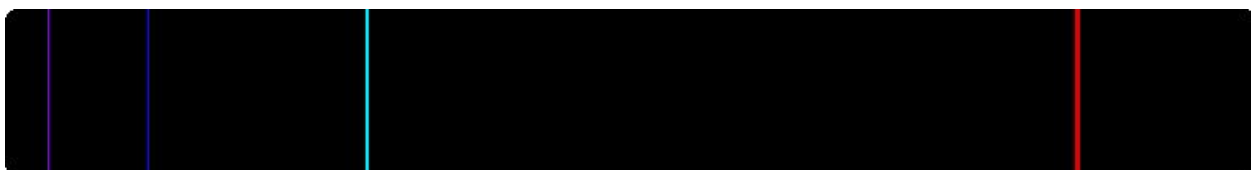
Em março de 1929, Theodoro Ramos publicou nos Annaes da Academia Brasileira de Ciências um artigo chamado "A Theoria da Relatividade e as Raias Espectraes do Hydrogenio" (note que o título esta de acordo com o português de época - 1929) Neste artigo as raias do espectro do átomo de hidrogênio foram pela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



*Albert Einstein  
(1879-1967)*



*Espectro de absorção do átomo de hidrogênio.*

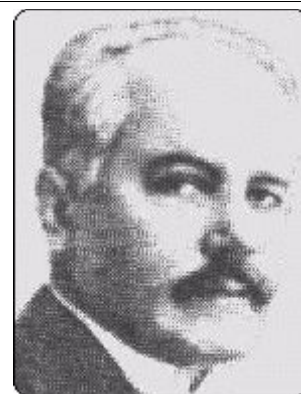


*Espectro de emissão do átomo de hidrogênio.*

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

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

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



Arnold Sommerfeld  
(1868-1951)

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

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

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

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

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

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

em que

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

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

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

Ponhamos

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

em que

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

#### COLUNA DE COMENTÁRIOS

#### LINHAS DE BALMER

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

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

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

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

#### VELOCIDADE DA LUZ

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

Carl F. Gauss (1777-1855). Nascido na Alemanha, em 1777, acredita-se que juntamente com Newton e Arquimedes, é um dos três maiores matemáticos que já viveram. Aos 10 anos de idade, Gauss teve um professor exigente que um dia, visando manter a classe ocupada, pediu que os



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

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

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

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

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

As equações diferenciais do movimento serão obtidas

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

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

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

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

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

e mais quatro equações análogas para  $\varphi$  e  $\theta$ , e também

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

Como W não depende explicitamente de  $\varphi$  e de t, tira-se imediatamente

$$\frac{dp_\varphi}{dt} = 0, \quad dW = 0$$

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

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

que desenvolvida da

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

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

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

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

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

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



HERMANN MINKOWSKI  
(1864-1909)

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



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

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

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

Tem-se, também,

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

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

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

Desenvolvendo em série

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

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

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

As condições de estabilidade do trajetória são

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

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

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

Quanto à segunda, tem-se

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

e que

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



Max Planck  
(1858-1947)

Considerado por muitos um cientista maior que Albert Einstein

Em 14 de dezembro de 1900, Max Planck apresentou um artigo intitulado de "Sobre a Teoria da Lei de Distribuição de Energia do Espectro Normal", em uma reunião da Sociedade Alemã de Física. A princípio este artigo atraiu pouca atenção, e foi praticamente ignorado, porém foi o início de uma revolução na física.

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

vale  $6,63 \times 10^{-34}$  joule.seg. Foi uma hipótese revolucionária. Não havia nenhuma razão para adotá-la, a não ser o ajuste ao espectro do corpo negro. Planck chamou esses pacotes de "quanta" de luz, hoje eles são conhecidos como fótons, as "partículas" de luz.

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

Encontra-se

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

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

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

Obtém-se a relação aproximada

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

Com em grande aproximação pode-se que escrever

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

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

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

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

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

Desenvolvendo em série os radicais, vem

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

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

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

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

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

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

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

Equação de Plank-Einstein,  
 $E = h\nu$ , onde  
 $\nu$  = frequência,  
 $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$  J.s e  
 $E$  = energia.

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

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

Vem

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

em que

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

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

Vê-se que o termo achado por Sommerfeld

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

sofre uma diminuição cuja parte principal é dada pela quantidade

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

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

A correção do termo principal representa, para o hidrogênio, uma fração do termo de Sommerfeld da ordem de grandeza

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

de  $\gamma c/h\alpha^3$  ou  $10^{-7}$  (6), e não pode, portanto, ser, atualmente, submetida ao "controle" experimental.

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

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

Terminando esta nota assinalar temos que o estudo da órbita do elétron pode ser efetuado com o auxílio das equações elípticas. A variável  $\phi$  é dada em função de  $r$  por uma integral que contém um radical de quarto grau em  $1/r$  (7).

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

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

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

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

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

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

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

#### **TRABALHO ORIGINAL SOBRE MODELO ATÔMICO**

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

#### **OUTROS TRABALHOS DE THEODORO RAMOS**

