



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Wanessa Felix Cabral

OS LANTANÍDEOS E O ENSINO MÉDIO: UMA PROPOSTA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Brasília – DF

1.º/2014



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Wanessa Felix Cabral

OS LANTANÍDEOS E O ENSINO MÉDIO: UMA PROPOSTA

Trabalho de Conclusão de Curso em Ensino de Química apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química.

**Orientadora: Renata Cardoso de Sá Ribeiro Razuck
Co-Orientadora: Maryene Alves Camargo**

1.º/2014

SUMÁRIO

Sumário	iii
Resumo	iv
Introdução	5
Capítulo 1	7
Capítulo 2 – Metodologia	20
Capítulo 3 – Análise da Possibilidade de Aplicação da Apostila “Os Lantanídeos e o Ensino Médio: uma proposta”	22
Considerações finais	26
Apêndices	29

RESUMO

A abordagem do desenvolvimento de novas tecnologias e a divulgação de temas científicos devem ser abordados em sala de aula. O interesse dos alunos pela ciência pode ser despertado pelo uso de temas do cotidiano e com experimentos que unam o conhecimento da ciência, seu caráter transitório e mutável. Os lantanídeos têm ganhado espaço no meio científico, apresentando diversas aplicações como em LEDs, lâmpadas fluorescentes, catalisadores industriais, agentes diagnósticos, sondas moleculares, catalisadores, dentre outras. São conhecidos também como terras raras, nome dado de forma equívoca, pois esses, apresentam abundância relativamente alta quando comparado a outros metais. As terras raras compreendem os 15 elementos da série a partir do Lantânio, número atômico 57 ao 71 (Lutécio). Esses elementos não recebem grande enfoque tanto no Ensino Médio quanto no Ensino Superior, sendo apenas citados, apesar da sua relevância no meio científico e de suas inúmeras aplicações. Com o intuito de promover uma nova abordagem dos Lantanídeos no Ensino Médio, de maneira a estimular o pensamento científico, o principal objetivo deste trabalho foi produzir um material didático auxiliar para professores da educação básica. Esse material foi criado como uma proposta alternativa de trabalhar as propriedades dos lantanídeos e a fluorescência apresentada por alguns elementos da série, por meio de um vídeo que poderá ser abordado de modo interdisciplinar com a Física e a Biologia.

Palavras-chaves: Lantanídeos, terras raras, fluorescência.

INTRODUÇÃO

No conteúdo sobre Tabela Periódica, abordado no Ensino Médio, os elementos do grupo dos Lantanídeos e dos Actinídeos são apenas mencionados pelos professores e pelos materiais didáticos. E, normalmente, as substâncias contendo átomos desses elementos passam despercebidas. Até mesmo alunos do Ensino Superior desconhecem as propriedades e aplicações dessas substâncias, não havendo disciplinas que abordem o tema especificamente.

Devido a dificuldade de extração dos lantanídeos puros de seus minerais, essas substâncias receberam o nome, dado pelos seus descobridores, de “Terras Raras”. Essa dificuldade de separação está ligada às propriedades químicas dos lantanídeos serem bastante semelhantes entre si. Além de ser uma nomenclatura equivocada, pois eles apresentam elevada abundância na crosta terrestre, podendo ser comparados com a abundância do ferro. Até os dias de hoje, alguns químicos acreditam na raridade desses metais.

A divulgação de temas científicos e de desenvolvimento de novas tecnologias deve ser abordada em sala de aula. O uso de temas do cotidiano que podem se unir ao conhecimento de química deve ser utilizado para promover o interesse dos alunos pela ciência, mostrando que todos podem, também, desenvolver coisas novas. Nesse sentido, as Terras raras têm ganhado grande espaço no meio científico. Com isso, o crescimento do número de pesquisas nessa área está relacionado às inúmeras aplicações, tais como marcadores ópticos, LEDs, monitores, lâmpadas fluorescentes, sistemas de rastreadores, eficientes agentes diagnósticos (agentes de contraste, por exemplo), catalisadores, entre outros (CAMARGO, 2008).

Além de abordar a aplicabilidade dos Lantanídeos é importante trabalhar a história de descoberta desses elementos. Segundo estudo realizado por Mehlecke et al (2012), o conteúdo da Tabela Periódica é parcialmente apresentado por uma perspectiva histórica, não apresentando de forma clara, para os estudantes, a evolução do conhecimento físico e químico da tabela periódica. Os livros e textos, em geral, abordam a tabela como algo que já surgiu pronto e não utilizam o próprio desenvolvimento da tabela periódica para explicá-la. Além

disso, é no módulo referente à tabela periódica que os elementos lantanídeos são citados. Ao trabalhar o contexto histórico dela, também poderia ser abordada a relevância histórica da descoberta das terras raras. Dessa forma, é possível desenvolver competências e habilidades de entendimento dos alunos, quanto ao desenvolvimento científico e tecnológico, como construção humana que estão relacionados com os contextos históricos e culturais da época.

A atividade de experimentação no Ensino permite articulação entre fenômeno e teoria, mas não tem como finalidade concretizar a teoria, e sim de testar a sua capacidade de generalização. Além disso, é possível unir os diversos conceitos relacionados às matérias de Física, Química, Biologia e História.

Com intuito de promover uma nova abordagem dos Lantanídeos no Ensino Médio de maneira a estimular o pensamento científico e o interesse por ciências, viu-se a necessidade de aliar a propriedade de luminescência dos lantanídeos e sua aplicabilidade. E com esse objetivo, o presente trabalho vem propor um material didático com a finalidade de propiciar ao professor uma fonte de pesquisa para trabalhar a temática das Terras Raras, e trabalhar as suas propriedades juntamente com conceitos da Física e da Biologia.

O ensino de Química atual muitas vezes não contempla uma discussão efetiva de como os modelos são construídos, dessa forma o objetivo da construção de uma proposta de experimento pode também trabalhar o ensino de estrutura atômica, mas especificamente relativa às transições eletrônicas advindas do modelo atômico de Bohr, a fluorescência de substâncias orgânicas e a dos íons Lantanídeos.

Nesse contexto, no Capítulo 1 será trabalhado o conceito e as propriedades dos Lantanídeos, suas aplicações em nosso cotidiano e as possibilidades de Ensino, seguido por uma relação entre a Física e a Química e a possibilidade de um ensino contextualizado. Em seguida, passamos para a descrição da Metodologia, que será desenvolvida no Capítulo 2. Na sequência tem-se a análise do material produzido (apostila “Os Lantanídeos e o Ensino Médio: Uma Proposta”) visando sua aplicabilidade no Ensino Médio. Por fim, apresentamos as Considerações Finais.

CAPÍTULO 1

1.1) Lantanídeos

Encontrar um lugar para os átomos dos elementos lantanídeos na organização da tabela periódica atormentou os químicos até boa parte do século XX (CHOPPIN; BUNZLI, 1989). Em 1869, poucos elementos lantanídeos além do céσιο eram conhecidos. E em 1908 todos eles tinham sido isolados e identificados, com exceção da substância promécio (número atômico 61). A cronologia da descoberta dos elementos lantanídeos pode ser resumida na Tabela 1.

Ano	Nome	Descobridores
1803	Céριο	M. H. Klaproth J. J. Berzelius W. Hisinger
1839	Lantânio	C. G. Mosander
1843	Térbio	C. G. Mosander
	Érbio	C. G. Mosander
1878	Ytérbio	J. C. G. Marignac
1879	Samário	L. De Boisbaudran
	Hólmio	P. T. Cleve
	Túlio	P. T. Cleve
1880	Gadolínio	J. C. G. Marignac
1885	Praseodímio	C. A. von Welsbach
1886	Disprósio	L. De Boisbaudran
1889	Európio	W. Crookes
1907	Lutécio	G. Urban C. A. Welsbach
1947	Promécio	J. A. Marinsky L. E. Glendenin C. D. Coryell

Tabela 1: Resumo cronológico do descobrimento das Terras Raras (CHOPPIN; BUNZLI, 1989).

A dificuldade encontrada tanto na organização quanto na identificação é justificada pela grande similaridade das propriedades desses metais, ou seja, há uma pequena variação nas propriedades físico-químicas à medida que aumenta o número atômico da série. A ambiguidade da exata posição das terras raras na tabela periódica persistiu até a formulação da teoria de Bohr que esclareceu a natureza desses metais, em que os elétrons de seus átomos eram adicionados aos orbitais mais internos, os orbitais $4f$.

As substâncias contendo os átomos dos elementos lantanídeos receberam o nome inicial de Terras raras, ‘terras’ devido a forma como são encontrados, em seus óxidos, e ‘raras’ pela dificuldade de extração encontrada na época. As terras raras estão presentes em cerca de 100 minerais conhecidos. O cério, por exemplo, é a 26ª substância mais abundante na terra, cinco vezes mais que o chumbo. Mesmo o lantanídeo natural mais escasso, o Túlio, ainda é mais abundante que o iodo (CHOPPIN; BUNZLI, 1989).

As terras raras compreendem os 15 elementos da série a partir do Lantânio, de números atômico do 57, ao Lútécio, 71. Seus átomos possuem configuração $[Xe] 4f^n$, com preenchimento gradativo dos orbitais f .

Como seus átomos possuem a camada f parcialmente preenchida, os íons que apresentam números ímpares de elétrons, podem possuir propriedades magnéticas, além de que esse preenchimento parcial das camadas também explicam as cores de seus vários compostos. (JONES, 2002).

Os orbitais f desses íons sofrem o efeito de blindagem das subcamadas mais externas ($5s^2$ e $5p^6$) de forma que suas capacidades espectrais são pouco perturbadas pelo campo externo gerado pelos ligantes, gerando, assim, bandas estreitas $f-f$ de emissão e absorção. Essas bandas estreitas, juntamente com longos tempos de vida radiativos conferem-se aos íons lantanídeos importantes características luminescentes (CAMARGO, 2008). Os raios dos lantanídeos diminuem (acentuadamente quando comparado aos outros elementos da tabela periódica) com o aumento do número atômico, devido a blindagem fraca de cada um dos elétrons f sobre os demais elétrons da subcamada, e, assim, o aumento da carga efetiva (contração lantanídica). (JONES, 2002).

Apresentam a forma iônica mais estável com número de oxidação +3 (Ln^{3+}). E possuem números de coordenação típicos igual a 8 e 9, mas podem formar complexos com número de coordenação que variam de 6 a 12. O caráter interno dos orbitais f induz pouca preferência direcional na ligação. Dessa forma, a coordenação aos íons Ln^{3+} ocorre

predominantemente via interação iônica. O número e poliedro de coordenação são determinados pela interação ligante-ligante (JONES,2002; CAMARGO, 2008).

1.2) Aplicações dos Lantanídeos no cotidiano

Os elementos lantanídeos presentes na tabela periódica, conhecidos como terras raras, não são comumente trabalhados, tanto no ensino médio quanto no ensino superior, apesar de sua presença ser marcante na tabela periódica. Os lantanídeos possuem enorme relevância no meio científico devido às suas aplicações, como, por exemplo, em marcadores ópticos, LEDs, monitores, lâmpadas, sistemas de rastreamento, sondas moleculares, agentes de contraste para imagem de ressonância magnética nuclear, catalisadores, dentre outras (CAMARGO,2008).

A história industrial dos elementos lantanídeos teve início com o desenvolvimento das camisas de lampiões a gás. Em 1800, Carl Auer Welsbach tendo consciência de que alguns óxidos brilhavam quando em aquecimento, pesquisou óxidos que se tornavam incandescentes quando em contato com a chama, verificando que a mistura de 99% de óxido de tório e 1% de óxido de cério foi a que apresentou melhores resultados. Isso gerou o surgimento de uma nova área industrial baseada na recuperação do tório presente na monazita. O subproduto formado dessa recuperação, o “mischmetal” (com composição de 25% de lantânio, 50% de cério, 6 % de praseodímio, 15% de neodímio, 3% de ferro e 1% das impurezas como chumbo e silício), foi o grande responsável pelo crescimento das aplicações dos elementos terras raras. O mischmetal era utilizado como pedra de isqueiro; nas ligas de magnésio, aumentando suas propriedades mecânicas, sendo utilizadas em motores de aviões a jato e em componentes de cápsulas espaciais e satélites; e, principalmente, como aditivo no aço eliminando as impurezas como enxofre e oxigênio devido a sua baixa afinidade com estes metais, este aço é utilizado na produção de chapas e encanamentos para fluidos e gases (MARTINS; ISOLANI, 2004).

Os óxidos de terras raras são comumente utilizados como co-catalisadores, em que sua adição melhora a seletividade do catalisador, bem como a sua estabilidade e atividade. Esses catalisadores têm aplicação no tratamento de emissões gasosas, de rejeitos líquidos, de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo (estabilização de zeólitas) (MARTINS; ISOLANI, 2004).

Vidros contendo praseodímio e neodímio são utilizados como filtros na calibração de equipamentos ópticos, pois eles absorvem bandas estreitas. Essa mistura também é empregada em óculos de proteção utilizados em trabalhos com solda e de fusão, eles absorvem na faixa da cor amarela. Têm presença marcante em imãs permanentes comerciais, como por exemplo, SmCo_5 e $\text{Nd}_2\text{F}_{14}\text{B}$, utilizados em motores, relógios, tubos de micro-ondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética, separação magnética, entre outras (MARTINS; ISOLANI, 2004).

São chamados de fósforos os materiais luminescentes constituídos por uma rede cristalina e um centro luminescente (o ativador) geralmente lantanídeos. Esses fósforos têm como aplicação o tubo de televisores, produzindo as três cores primárias: vermelho, azul e verde; utilizados também em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios gama e elétrons) (MARTINS; ISOLANI, 2004).

Alguns íons terras raras Ln^{+3} são introduzidos em cristais mistos de fluoretos e óxidos, chamados de matrizes hospedeiras. Eles funcionam como meios ativos responsáveis pela luz de lasers, os íons mais utilizados são: Er^{+3} , Nd^{+3} e Ho^{+3} . Cada tipo de íons gera um comprimento de onda específico. Esses lasers possuem aplicação na espectroscopia, no corte de semicondutores, em micro-soldas, em perfuração de áreas muito pequenas para a passagem de fios muito finos, em lasers usados no tratamento do deslocamento de retina, na correção de miopia, e outras cirurgias, além de ser utilizado na dermatologia no esfoliamento da pele (MARTINS; ISOLANI, 2004).

Inicialmente, o lantânio foi obtido na forma impura por meio da redução do seu cloreto com o potássio. Atualmente, ele é obtido pela redução do fluoreto de lantânio (LaF_3) com cálcio metálico. É separado por meio das técnicas de extração com solventes ou troca iônica. O lantânio é um metal mole, dúctil e maleável. É utilizado na fabricação de vidros para a produção de lentes e equipamentos óticos de precisão, também utilizados como catalisadores em síntese orgânica e craqueamento de petróleo, como também em produtos para a remoção de fosfatos de água.

O cério (Ce) é o lantanídeo mais abundante, reage com água e ácidos despreendendo gás hidrogênio (H_2). A liga de cério e lantânio (Mischmetal) é utilizada como pedras de isqueiro, pederneiras e na produção de ferro e aço. O sulfato cérico amoniacal é

frequentemente empregado em sínteses orgânicas como agente oxidante, pois o Ce é o lantanídeo com maior atividade redutora.

As soluções de praseodímio e o seu óxido possuem coloração verde. Esse lantanídeo reage com água e ácidos produzindo uma solução também esverdeada. É separado das outras terras raras pelo processo de troca iônica e é obtido pela reação de redução do cloreto de praseodímio (PrCl_3) com cálcio ou pela eletrólise deste sal fundido. O praseodímio é utilizado na fabricação de máscaras de soldas, devido a sua capacidade de absorção de radiações luminosas nocivas para os olhos. O óxido de praseodímio, mistura dos óxidos de praseodímio e de neodímio, é adicionado em vidros com a finalidade de produção de filtros para a calibração de comprimentos de onda.

O neodímio foi inicialmente separado do praseodímio por cristalização fracionada do nitrato duplo de amônio. Apenas em 1975 foi obtido como metal puro e corresponde a cerca de 18% dos lantanídeos. Apresenta brilho metálico, mas por ser um dos mais reativos das terras raras, ele oxida em contato com o ar formando um óxido escuro. Esse metal é empregado na fabricação de lentes de óculos para filtrar a luz e na produção de super ímãs permanentes de neodímio, ferro e boro (Nd Fe B), que são usados na fabricação de fones de ouvido e de autofalantes.

O promécio não existe na natureza como substância simples, além disso seus átomos são radioativos. Foi descoberto como um dos produtos de fissão do Urânio. Pode ser obtido pela desintegração do Neodímio-147 e pelo bombardeamento de nêutrons no átomo de Nd. O isótopo de promécio mais estável possui meia vida de 17,7 anos, e o seu óxido mais conhecido é o Pm_2O_3 . As substâncias contendo promécio-147 foram usadas em tubos eletrônicos e starters de lâmpadas fluorescentes. Também é utilizado como fonte de raios-X em equipamentos portáteis e em pigmentos de sulfeto de zinco para a fabricação de relógios e mostradores luminosos.

A substância simples do elemento samário é prateada, brilhante e relativamente estável em contato com o ar, mas quando na forma de pó e à temperatura de 150°C entra em combustão com o ar formando um óxido branco. Esse metal reage com ácidos formando soluções incolores. O isótopo-143 do samário é utilizado na medicina nuclear para o tratamento do câncer nos ossos. Esse metal é empregado na fabricação de vidros óticos e lentes com a finalidade de absorver raios infravermelhos.

O Európio se oxida rapidamente em contato com o ar. Reage com a água formando $\text{Eu}(\text{OH})_3$ e liberando H_2 . Pode formar sais em que seu número de oxidação é +2,

como, por exemplo, o EuSO_4 . É altamente dúctil e tão duro quanto o chumbo. Além de possuir caráter magnético elevado. As suas propriedades únicas luminescentes ajudaram a combater a falsificação do papel-moeda, inicialmente na Europa, de onde seu nome foi originado, e é utilizado até hoje na fabricação de tintas fluorescentes. É utilizado também na fabricação de tubos de imagem para televisão e na obtenção de um pigmento de Térbio e Európio (triphosphor) utilizado em lâmpadas fluorescentes. O Eu pode emitir luz nas cores vermelha, verde ou azul. (KEAN, 2010)

O Gadolínio, diferentemente dos demais lantanídeos, é estável no ar seco, mas no ar úmido perde seu brilho devido a formação de uma camada de óxido que se adere fracamente a superfície do metal. Ele reage fracamente com a água e com ácido diluído. Ele é usado em exames de ressonância magnética, em cintiladores de aparelhos de raios-X e em câmeras de raios-X. O sal $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Tb}$ absorve raios-X e transforma em luz visível. O fato de ele apresentar 7 elétrons distribuídos nos 7 orbitais f , todos desemparelhados, permite que esse elemento possa ser magnetizado, o que confere a ele uma característica de grande relevância para imagens de ressonância magnética. Os aparelhos de ressonância magnética funcionam ao magnetizar o tecido do corpo com imãs, quando este campo é aliviado, os tecidos se relaxam se orientando aleatoriamente e ficando ‘invisíveis’ ao campo magnético. Parte que contém gadolínio demoram mais tempo para relaxar e o aparelho capta esta diferença. Dessa forma, ao fixar este elemento em substâncias que aderem apenas a tumores, agentes rastreadores de tumores, os médicos conseguem detectar tumores com maior facilidade. Além disso, ele pode também propiciar aos médicos uma forma de matar esses tumores com radiação intensa (KEAN, 2010).

O T érbio (Tb) possui número atômico 65, massa molar de $158,9 \text{ g.mol}^{-1}$ que funde a 1356°C e ferve a 3230°C . É um metal maleável, dúctil e macio. Quando comparado com os demais lantanídeos apresenta relativa estabilidade em contato com o ar, apesar de ser um metal que oxida facilmente e bastante reativo. O hidróxido de térbio é uma base mais fraca e menos solúvel que a dos demais lantanídeos. Os compostos de térbio trivalente (Tb^{+3}) geralmente apresentam fluorescência quando estão sob luz ultravioleta e emitem na frequência da cor verde. Suas propriedades são mais semelhantes às do ítrio do que as do lantânio. Apresentam-se na forma de íon trivalente quando em solução. O térbio tetravalente (Tb^{+4}) é um poderoso agente oxidante e oxida a água à O_2 , existe na forma de tetrafluoreto (TbF_4), de dióxido (TbO_2) e na composição do óxido misto Tb_4O_7 . O Tb é utilizado para geração de fluorescência em alguns materiais, como aditivo em fosfóreo para gerar luz verde

amarelada, utilizado nos pixels de TV, nas lâmpadas fluorescentes para iluminação e na geração de ligas em circuitos eletrônicos, por exemplo.

O Disprósio (Dy) é um metal que possui número atômico 66, massa atômica de 162, apresenta temperatura de fusão de 1407°C e de ebulição 2562°C. Seu nome, “sem rosto” é devido a dificuldade de separação dos outros elementos do grupo. A sua forma trivalente é a mais estável Dy^{+3} , é paramagnético, seus compostos são geralmente incolores ou amarelados. O óxido de disprósio é básico e a base formada desse metal é de moderada a fraca. É facilmente oxidado e reage facilmente com a água formando o hidróxido $Dy(OH)_3$. O óxido Dy_2O_3 é um sólido branco altamente magnético, mais magnético que a magnetita (Fe_3O_4). O disprósio, juntamente com o vanádio, é utilizado como componente de alguns lasers e em iluminação comercial. Pode ser utilizado também como agente de captura de nêutrons em usinas nucleares; em aparelhos emissores de radiação infravermelha, na forma de calcogenetos de Dy e cádmio; em discos rígidos e em ligas magnéticas especiais.

O átomo do elemento Hólmio possui número atômico 67 e massa atômica 165. Reage facilmente com a água. O íon mais estável é o seu íon no estado trivalente (Ho^{+3}) e apresenta propriedades fluorescentes. O elemento é paramagnético, o seu óxido (Ho_2O_3) possui coloração amarela a rosa, dependendo da fonte de luz e tem caráter básico. Soluções de sais de hólmio em ácido perclórico ($HClO_4$) são usadas para calibrar espectroscópios. Ele é muito utilizado em algumas ligas magnéticas juntamente com o ítrio, devido a propriedades magnéticas incomuns; na produção de aparelhos de micro-ondas, superímãs, lasers; na produção de vidros coloridos e também, possui aplicações na indústria nuclear, devido a sua elevada captura de nêutrons.

O Érbio (Er) possui número atômico 68 e massa atômica de 167,26. Possui estabilidade no ar. O elemento ocorre somente no estado trivalente (Er^{+3}), é paramagnético e possui absorção na região do ultravioleta, infravermelho e na região da luz visível. O óxido Er_2O_3 é totalmente básico. Por apresentarem cores variadas, os sais de Er são utilizados na fabricação de alguns objetos de decoração. Esse metal tem aplicação na produção de lasers, na fabricação de vidros coloridos, porcelanas e cristais dopados (como óxido), na produção de superímãs, lentes de óculos de sol e na fabricação de ligas especiais.

O Túlio (Tm) apresenta uma massa atômica de 168,9 e número atômico 69, se funde a 1545°C e é o menos abundante lantanídeo de ocorrência natural. Existe apenas na forma trivalente em seus compostos. Os seus sais são de incolores a verdes, e são paramagnéticos. O seu óxido Tm_2O_3 serve de base para a química deste elemento. Devido a

sua raridade os compostos desse elemento são pouco disponíveis na indústria e possuem preços elevados, e, dessa forma, são pouco utilizados nessa área. O túlio reage com os halogênios formando haletos solúveis, seu sulfato é pouco solúvel e o oxalato é insolúvel, assim como os oxalatos de todos os lantanídeos. Das poucas aplicações industriais do Túlio, pode-se destacar a produção de lasers especiais, de alguns supercondutores de alta temperatura e de compostos magnéticos para produção de micro-ondas. Os isótopos radioativos desse elemento são usados em alguns aparelhos de emissão de raios X.

O Itérbio (Yb) é o penúltimo lantanídeo. Ele apresenta número atômico 70 e massa atômica de 173. O estado mais estável é o trivalente (Yb^{+3}), mas também pode ser encontrado na forma divalente (Yb^{+2}) que é facilmente oxidável. O metal itérbio é pirofórico e entra em combustão espontaneamente quando em contato com o ar, formando uma chama de cor verde-esmeralda. O estado divalente do itérbio apresenta, assim como Eu^{+2} e Sm^{+2} , propriedades químicas semelhantes às dos metais alcalino terrosos, especialmente à do bário. O Yb é utilizado na área da metalurgia, onde traços de itérbio são adicionados ao aço inox com a finalidade melhorar o refinamento de grãos o que ajuda a aumentar a integridade e, principalmente, a resistência do aço. Além disso, o itérbio trivalente é usado como um dopante em materiais ópticos, como por exemplo, lasers e fibras ópticas.

O Lutécio é o último lantanídeo cujos átomos apresentam seu subnível 4f totalmente preenchido. Possui número atômico igual a 71 e massa atômica de 174,9. O hidróxido de lutécio, assim como todos os hidróxidos de lantanídeos, é insolúvel em água. Os sais de lutécio são todos trivalentes Lu^{+3} , este íon é incolor e diamagnético, já que não possui elétrons desemparelhados. Os complexos de Lu possuem número de coordenação elevado, geralmente 9, e são bastante estáveis. O elemento apresenta a maior dureza, densidade, temperaturas de fusão e ebulição quando relacionadas aos demais lantanídeos, e possui um raio atômico menor. Devido a sua raridade e alto preço, o Lu apresenta baixa aplicabilidade comercial. Uns dos seus principais usos são: na forma de granada de alumínio-lutécio ($\text{Al}_5\text{Lu}_3\text{O}_{12}$), utilização na fabricação de dispositivos de alto índice de refração, em dispositivos de memória de bolha de computadores. Os isótopos radioativos são usados como traçadores geológicos e biológicos. O ocreatato de lutécio-177 é utilizado experimentalmente no tratamento de tumores neuroendócrinos. O tantalato de lutécio (LuTaO_4) é o material branco não-radioativo que possui maior densidade conhecido e pode ser utilizado como suporte para fosfóreos que apresentam fluorescência sob os raios X.

Ao demonstrar aos alunos a aplicabilidade dos lantanídeos no dia a dia, permite-se destacar a importância desses lantanídeos, e, assim, desmistificar o ponto de vista negativo de produtos químicos, ou da química relacionada à vida. Agora que descrevemos brevemente cada um dos Lantanídeos, passaremos a verificar como essa temática permite uma interface entre a química e a física e abordaremos a possibilidade de um ensino mais contextualizado.

1.3) Interface entre a Física e a Química e a possibilidade de um ensino contextualizado

A quantização proposta pelo modelo de Bohr tem como ideia principal que os elétrons nos átomos se apresentam em valores definidos de energia, ou seja, os elétrons, quando no estado fundamental dos átomos de um elemento, possuem valores de energia característicos referentes às órbitas as quais pertencem. Para que esses elétrons sejam excitados para um nível de maior energia é necessário o fornecimento de uma quantidade de energia referente à diferença entre os níveis de energia inicial e final. Esse valor de energia deve coincidir com a correspondente transição eletrônica. Devido o fato do estado excitado ser termodinamicamente instável quando comparado ao estado fundamental, o elétron pode dissipar a energia absorvida retornando às órbitas de menor energia e emitindo energia na forma de radiação eletromagnética, que possui uma determinada frequência. (NERY; FERNANDEZ, 2004)

As ondas eletromagnéticas podem ser descritas por meio de um modelo de onda senoidal, que, dessa forma, relaciona características como comprimentos de onda, velocidade, frequência e amplitude. E para compreensão dos fenômenos associados à absorção e emissão de energia radiante se faz necessário o uso de um modelo de partícula em que a radiação eletromagnética é vista como um fluxo de partículas discretas de energia, ou fótons, pacotes de onda. A energia de um fóton está relacionada diretamente com a frequência da radiação (equação 1). A frequência da onda consiste no número de oscilações do campo que acontecem por segundo. O comprimento de onda é a distância linear entre quaisquer dois pontos equivalentes em ondas sucessivas (SKOOG, 2009). O espectro eletromagnético compreende uma faixa muito ampla de frequências e de comprimentos de onda, como pode ser observado na Figura 1.

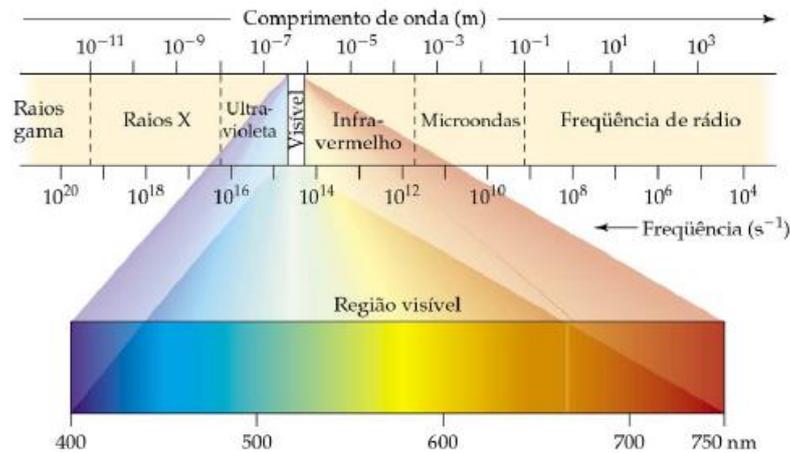


Figura 1- Faixa de comprimentos de onda e de frequências do espectro eletromagnético.

(Fonte: <http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/?author=1&paged=2> - acessado em 22/05/2014)

O efeito fotoelétrico pode ser explicado por meio do modelo quântico no qual a radiação é vista como um fluxo de pacotes discretos de energia (SKOOG, 2009). Os átomos, os íons e as moléculas podem existir somente em estados com quantidades de energias definidas. O estado de menor energia é o estado fundamental. Para que essa espécie altere seu estado é necessário que ela absorva ou emita uma quantidade de energia igual à diferença de energia entre esses estados. E quando isso acontece, quando elas realizam essa transição de estado (E_0 para E_1), a frequência e o comprimento de onda se relacionam com a diferença de energia entre esses estados por meio da Equação 1.

$$E_1 - E_0 = h\nu \text{ (Equação 1)}$$

Nessa equação, a frequência da onda eletromagnética ν é dada por, $\nu = c/\lambda$, h é a constante de Planck, λ o comprimento de onda e c a velocidade da luz no vácuo. Para que ocorra uma transição para um estado de energia maior, estado excitado, e por conseguinte produção de radiação eletromagnética quando essas partículas excitadas relaxam para um nível de menor energia, se faz necessário o uso de uma fonte de radiação eletromagnética externa.

A definição de luminescência consiste na emissão de luz na faixa do visível, com comprimentos de onda que vão de 400 a 700 nm, do espectro eletromagnético. Esse fenômeno engloba a fluorescência e a fosforescência. Para obter emissão de energia na forma de fluorescência e de fosforescência, visível a olho nu, é necessário fornecer energia com

comprimento de onda adequado, nesse caso uma radiação do tipo ultravioleta (NERY; FERNANDEZ, 2004).

Existem diversos processos de relaxação que permitem o retorno de um átomo ou de uma molécula para o seu estado fundamental, o que pode acarretar em um tempo de vida no estado excitado curto.

Na fluorescência, o retorno dos elétrons para o estado fundamental acontece instantaneamente com emissão de luz. Nesse caso, ambos os estados, excitado e fundamental, apresentam a mesma multiplicidade de spin. A fluorescência acontece após cerca de 10^{-5} s da excitação. (SKOOG, 2009)

Diferentemente, na fosforescência, o retorno do elétron excitado acontece em um intervalo maior de tempo, devido o fato da multiplicidade de spin do estado excitado ser diferente da do estado fundamental, em que deve haver um processo de inversão de spin no relaxamento para o estado fundamental (NERY; FERNANDEZ, 2004).

Por possuírem bandas de emissão estreitas e longos tempos de vida radiativos (na ordem de milissegundos), os íons lantanídeos possuem características luminescentes únicas. (JONES, 2002). Muitos dos íons Ln^{3+} podem emitir luminescência, com exceção, por exemplo, dos íons La^{3+} (que possui o orbital f vazio) e o íon Lu^{3+} (com o orbital f totalmente preenchido). Os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} se destacam em suas luminescências. Mas como a probabilidade de transição eletrônica é baixa, pode-se coordenar ligantes cromóforos a esses metais, ou seja, ligantes que apresentam forte caráter de absorção, transferindo energia por meio de excitação indireta (efeito antena) (CAMARGO, 2008; JONES, 2002).

A excitação direta envolve a excitação de um elétron do ligante para um dos seus níveis vibracionais de um estado excitado para formar um estado singleto localizado no ligante. Esse singleto relaxa rapidamente para um nível vibracional de menor energia do estado excitado e pode sofrer cruzamento intersistemas para o estado tripleto de menor energia do qual pode ocorrer transferência de energia para um dos orbitais localizados sobre o íon Ln^{3+} . Observa-se luminescência se a relaxação desse estado excitado para um estado de menor energia, ou para o estado fundamental, for acompanhada de emissão de radiação, o esquema desse efeito antena pode ser representado na Figura 2.

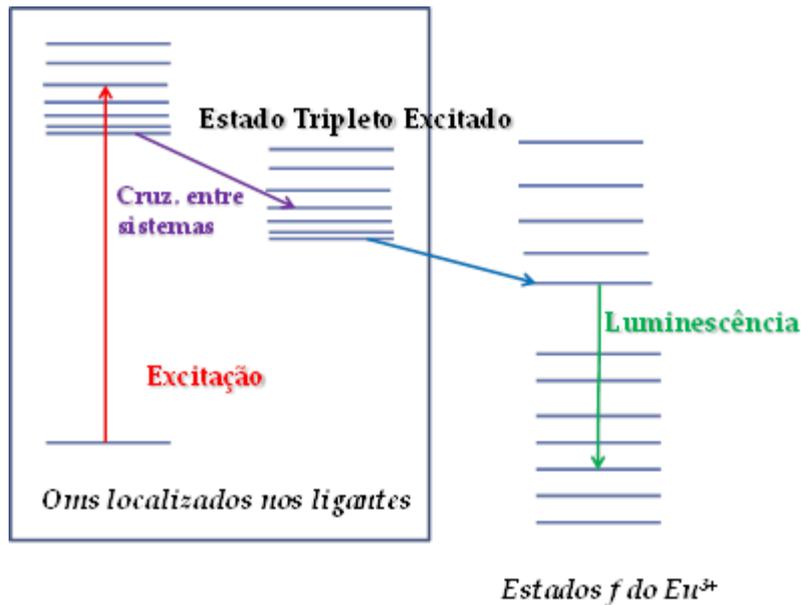


Figura 2- Diagrama de níveis de energia mostrando a origem da luminescência de um íon Lantanídeo através da excitação indireta (Jones, 2002).

Cabe ressaltar que não há a necessidade de serem trabalhados os tipos de excitação direta ou indireta. Ela foram explicadas neste tópico com intuito de informar o professor. Lembrando que deve-se abordar em sala de aula apenas o efeito fotoelétrico e diferenciar a fosforescência da fluorescência.

1.4) A experimentação por meio de recursos áudio visuais

A presença da tecnologia no cotidiano tem se tornado irreversível. É inevitável a sua inserção também no cotidiano das escolas. Dessa forma, muitas pesquisas têm sido feitas com a utilização das inovações tecnológicas no processo de ensino e aprendizagem, ainda mais no ensino de ciências, visto que essa é a área provedora e utilizadora de conhecimentos científicos utilizados pela tecnologia. (PAIM, 2006)

Pode-se definir material didático “todo e qualquer recurso de apoio às interações pedagógicas no contexto de uma relação educativa, tenha sido ele desenvolvido com fins educativos ou não” (PAIM, 2006, p. 22). Sendo assim, pode-se considerar que qualquer vídeo que sirva para ensinar algo a alguém pode ser considerado um vídeo didático, ou seja, um vídeo didático não precisa ter como caráter principal o educativo. A diferença de um vídeo didático para um vídeo educativo não está apenas em sua característica de ensinar, mas também em sua capacidade de julgar valores, unir um trabalho de boa qualidade

mantendo a ética profissional, ou seja, garantindo que este trabalho tenha contribuição social além das informações contidas nele.

Nesse sentido, cabe ressaltar o conceito de educação bancária proposto por Freire (1970), que critica o método em que o educador faz “depósitos” de informação e o educando age como se fosse um “fundo bancário”, tornando-os, assim, meros objetos. Ele defende a educação libertadora, constituída por meio do diálogo. Sendo assim, o vídeo educativo vai além do plano didático, e, considera todos os valores aprendidos e ensinados, gerando uma interação entre o espectador e o vídeo apresentado. Para tal fim, as informações devem ser negociadas e não apenas transmitidas para o receptor. Deve-se trabalhar não apenas a metodologia, como também o estudo sobre da ciência. O caráter transitório da ciência deve ser abordado nos vídeos, ou seja, tratar a ciência como algo passível de erros e de mudanças (PAIM, 2006).

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA

Como já foi observado, os Lantanídeos não são efetivamente abordados no ensino Médio, são elementos apenas citados superficialmente durante o conteúdo de Tabela periódica. Além disso, esse tema não é aprofundado em livros didáticos tanto de ensino médio quanto do ensino superior. Este trabalho tem como objetivo propor um material didático opcional destinado a professores do Ensino Médio que desejam trabalhar o tema.

Este material didático será feito no formato de uma apostila, aprofundando as características das terras raras e elencando cada elemento, suas propriedades e, principalmente, suas aplicações no cotidiano.

O material será dividido em apresentação, referencial teórico, apresentação do vídeo e contexto interdisciplinar.

Na apresentação será frisada a importância do desenvolvimento do tema em sala de aula. Será uma parte voltada para o professor, e para que ele entenda o objetivo de se trabalhar a temática das terras raras e o contexto em que pode ser aplicada em sala de aula.

No referencial teórico constarão os conceitos necessários para o entendimento do tema para os professores. Assim, serão elencados todos os lantanídeos abordando as características e aplicações das substâncias que contêm lantanídeos, como também a localização destes elementos na tabela periódica.

Com relação à possibilidade de experimentação, devido à dificuldade de obtenção de complexos contendo lantanídeos, no material será disponibilizado um link com uma reportagem de um grupo de pesquisa da UnB (Weber et. Al.) que trabalha com a luminescência de complexos contendo lantanídeo relacionados a aplicação forense.

As disciplinas de Física e Biologia serão abordadas de forma interdisciplinar. Para trabalhar com a Física, o conceito de onda eletromagnética poderá ser abordado a partir do

fenômeno de luminescência visualizado, e os conceitos relativos a ondas eletromagnéticas, como comprimento de onda, frequência, cor da onda característica, entre outros, também serão desenvolvidos. Na área de Biologia poderão ser abordados temas como proteínas luminescentes e a bioluminescência encontrada em diversos animais.

CAPÍTULO 3 – ANÁLISE DA POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO DA APOSTILA “OS LANTANÍDEOS E O ENSINO MÉDIO: UMA PROPOSTA”

Este trabalho teve como foco o professor e a sugestão de uma proposta de tema, visto que o ensino de ciências não deve ter o objetivo de vencer conteúdos nem de cumprir programas (SANTOS; MALDANER, 2010), mas de abranger a temática que o professor julga coerente com a vivência dos alunos e da sociedade em que estes estão inseridos.

Nessa perspectiva, os fundamentos e princípios da Pedagogia de Freire (2000) destacam que o ato de ensinar exige pesquisa, respeito aos saberes dos educandos, criticidade, ética, estética, risco autonomia, humildade, tolerância, alegria, esperança, bom senso, apreensão da realidade, curiosidade, liberdade, autoridade, comprometimento, disponibilidade para o diálogo e convicção de que a mudança é possível (SANTOS, MALDANER, 2010, p.148).

Baseado-se nisso o professor precisa a todo momento aprender, aprofundar-se, estudar, tanto sozinho quanto com os alunos e também com os outros professores, ampliando sua visão, principalmente, de interdisciplinaridade.

Como já citado, os livros didáticos não discorrem o assunto dos elementos lantanídeos. Dessa forma, foi observada a necessidade de um meio de estudo e de auxílio ao professor que tem interesse de conhecer e de levar essa temática para dentro de sala de aula. Então, foi proposto um material didático complementar, durante a elaboração do presente

trabalho. Aspectos importantes das terras raras foram destacados, como o histórico de cada elemento que compõe a série dos lantanídeos, as propriedades das substâncias que contém esses elementos, aplicações destas substâncias no cotidiano e as relações que podem ser feitas com a Física e a Biologia, além de um vídeo mostrando a fluorescência de alguns compostos que apresentam em sua composição substâncias que contém lantanídeos.

Cabe ao professor juntamente com os alunos decidir tanto a temática quanto o momento em que ela será abordada.

[...] o trabalho em sala de aula no qual o tema a ser abordado fica a critério de decisão do professor em conjunto com os alunos. O professor não perde a responsabilidade e a sua autoridade, mesmo sendo mediador da aprendizagem. “Há sempre uma intencionalidade que caracteriza o movimento, ainda que com flexibilidade e procurando atender às necessidades dos alunos e professores”. (ibid., p.266). Ambos irão executar o papel de construtores do conhecimento e assim, ao escrevê-la, tornando-se os próprios autores da proposta (SANTOS, MALDANER, 2010, p.150).

Geralmente, o conceito de Lantanídeos é citado durante o ensino do conteúdo de Tabela Periódica, que pode ser mantido caso seja o melhor momento para o professor. Vale ressaltar, que serão necessárias pelo menos duas aulas para o uso completo do material sugerido.

Podem, enfim, ajudar os estudantes a vislumbrarem um pouco da complexidade da ciência. Isso somente será possível se os professores se convencerem de que seu objetivo não deve ser apenas ensinar os *conteúdos* da ciência, mas também auxiliar seus alunos a entenderem o que o conhecimento científico tem de peculiar e característico [...] (SANTOS, MALDANER, 2010, p.172).

O trabalho experimental é considerado um recurso didático bastante poderoso (LÔBO,2012). Segundo a autora:

aprender ciência significa se apropriar das suas teorias, princípios e modelos; aprender sobre a ciência requer o conhecimento do seu processo de produção, dos aspectos metodológicos e de validação de suas teorias; fazer ciência, por sua vez, corresponde a desenvolver no aprendiz a prática investigativa, própria da atividade científica (LOBO, 2012, p. 430).

Observando que a fluorescência é um fenômeno atraente e comum no cotidiano dos alunos, o vídeo que é sugerido utiliza deste atrativo para provocar discussões em sala de aula, facilitando, assim, a mediação do professor. Neste trabalho, deseja-se utilizá-lo com o intuito de promover o interesse do aluno quanto às propriedades dos lantanídeos, relacionando, também, com a estrutura de seus átomos e sua aplicação. Acontece que, no caso dos lantanídeos, a excitação que gera a luminescência exige uma explicação bastante complexa e de difícil entendimento para os alunos do Ensino Médio. Portanto, não há necessidade de aprofundamento no tipo de excitação, e, sim, na contextualização das propriedades das substâncias destes elementos, da aplicação da luminescência e, principalmente, a relação com a Física, feita por meio dos conceitos relacionados às ondas eletromagnéticas.

Como citado no material didático, mesmo sendo metais com abundância relativa alta, apresentam dificuldades em seus processos de extrações/purificações, o que tornam os óxidos de lantanídeos de custos elevados, sendo pouco acessíveis para professores de educação básica. Com o intuito de facilitar o acesso do professor ao experimento, foi disponibilizado no material didático, presente no apêndice, um vídeo com uma reportagem mostrando a luminescência e sua aplicação. Ressaltando que, “Um vídeo deve aproveitar de seus recursos para ilustrar e estimular melhor a aprendizagem, sem ser cansativo ou taxativo ao aluno” (PAIM, 2006, p. 60).

Na primeira aula o professor poderá iniciar com a utilização do vídeo. Cabe ao professor um estudo prévio, organizando-se com antecedência e preparando questionamentos a serem feitos durante a apresentação, estando aberto aos possíveis questionamentos dos alunos durante a aula, que podem servir de engrandecimento da temática trabalhada. São sugeridos alguns questionamentos no apêndice, que podem auxiliar a estruturação da aula, bem como um possível relatório para avaliação posterior dos alunos. O professor deve estar consciente do seu caráter mediador, e observar para direcionar o caminho da aula no sentido e

conhecimento dos elementos lantanídeos e suas propriedades, pois por se tratar de um vídeo que aborda um fenômeno bastante atrativo, se o professor não tiver o domínio, ele poderá se perder na explicação do fenômeno e fugindo excessivamente da dinâmica proposta. Nessa aula o professor deverá salientar a importância do fenômeno no cotidiano dos alunos, citar as propriedades principais dos elementos da série e com o auxílio do vídeo que poderá ser feito o uso da interdisciplinaridade com os conceitos da física.

Ao final da primeira aula, como sugestão, o professor poderá dividir os alunos em 15 grupos, dividindo os quinze elementos em um por grupo. Cada grupo deverá pesquisar o histórico, propriedades e as aplicações do elemento que ficar responsável. A apresentação será realizada na aula posterior e poderá ser no formato de cartaz, com uso de imagens, ou de outra forma que o professor achar conveniente. Cada grupo terá 5 minutos, aproximadamente, para apresentar, com uma apresentação com menor tempo de duração favorece que os alunos estudem o que pesquisaram e selecionem os itens de maior importância que devem ser citados. Além do que apresentações com duração menores são, muitas vezes, mais agradáveis diminuindo a dispersão dos demais alunos.

Esta é apenas uma sugestão de forma de abordagem e uso do material didático disponibilizado. O professor deve ter o discernimento da melhor maneira que este pode ser utilizado em sala de aula, levando sempre em consideração a vivência e o contexto dos alunos, conhecendo suas limitações e necessidades. O intuito da proposta é fornecer ao educador mais uma opção de tema a ser trabalhado em sala de aula que permite observar a aplicação tecnológica da química e seu caráter mutável, aumentar a percepção dos alunos de que o conhecimento químico não é engessado, mas que está em constante mudança, e como estas mudanças influenciam, na maioria das vezes, de forma positiva no cotidiano da sociedade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O foco deste trabalho está no auxílio aos professores de educação básica disponibilizando um material didático que auxilie a temática das terras raras. A demanda de tempo para a criação do material didático e do vídeo não permitiu que esta pesquisa fosse aplicada juntamente a uma turma do ensino médio. Portanto, o foco principal foi na produção. Deixa-se a critério dos professores, aos quais se destinam este trabalho, a aplicação do material nos locais e turmas em que lecionam.

Durante a realização do estudo para a pesquisa foi possível observar tamanha a importância dos Lantanídeos no cotidiano e no desenvolvimento de tecnologias para melhoria da vida das pessoas. A presença desses metais em substâncias que compõem nosso cotidiano é desconhecida em sua maioria. Além de visualizar uma possibilidade de ensino que desmistifique o caráter imutável da ciência e utilizando essa temática além do ensino de química, mas aliado a outras disciplinas.

As pesquisas realizadas, principalmente, na área de educação permitiram observar a importância do caráter mediador do professor, a flexibilidade se faz necessária na profissão. Além da necessidade de constante aperfeiçoamento e aprendizagem dentro e fora de sala de aula. Na maioria das vezes, o professor encontra-se enraizado em apenas passar o conteúdo aos alunos e cumprir metas, e se esquecem do verdadeiro aprendizado, do crescimento mútuo. O professor deve ter a sensibilidade de análise, observar o contexto em que ele e os alunos estão inseridos, utilizando sempre temas que despertem o interesse e tenha aplicação na vida dos educandos.

Os lantanídeos foram escolhidos como tema por ser atual e não ter o destaque suficiente tanto na educação básica quanto para no ensino superior. O estudo das suas propriedades despertou o interesse de conhecer mais as suas aplicações. Na realização deste trabalho de conclusão, obteve-se grande aprendizado durante a realização de pesquisas necessárias para a contextualização dos conceitos, de aplicações, bem como trabalhar com um vídeo didático.

O uso do vídeo teve caráter essencial, permitindo uma abordagem com maior liberdade para o professor, menos expositiva, indo além da temática dos elementos dos lantanídeos, mas podendo ser utilizado para trabalhar outros aspectos, como estruturas atômicas, ondas eletromagnéticas, entre outros. Além do que no vídeo é possível observar grupos de alunos pesquisadores da Universidade e ver que são eles os envolvidos em uma pesquisa de uma das formas de aplicação da luminescência dos lantanídeos. Aplicação hoje de muito interesse, visto que está ligada à química forense, presente nas séries de tv que os alunos costumam assistir

Foi possível alcançar o objetivo principal a que este trabalho se destina, a criação de um material didático auxiliar e opcional, como fonte de pesquisa e de informação para professores do ensino médio, com a finalidade de aumentar a divulgação da temática, lantanídeos e luminescência.

REFERÊNCIAS

- CAMARGO, M. A.: Desenvolvimento de novos modelos funcionais para hidrolases-nucleases baseado em complexos com íons lantanídeos. Florianópolis, 2008.
- CHOPPIN, G. R.; BUNZLI, J. –C. G. *Lanthanide Probes in life, Chemical and Earth Sciences*. Nova Iorque: Elsevier, 1989.
- JONES, C. J.; *A química dos elementos de transição dos blocos d e f*. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- KEAN, S. *A colher que desaparece. E outras histórias reais de loucura, amor e morte a partir de elementos químicos*. Rio de Janeiro: Zahar, 2011.
- LOBO, S. F. O Trabalho Experimental no Ensino de Química. *Química Nova*, vol.35, p.430-434, 2012.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova*, Vol. 28. São Paulo, 2005.
- MEHLECKE, C. M., ECHLER, M. L., SALGADO, T. D. M., DEL PINO, J. C. A abordagem histórica a cerca da produção e da recepção da tabela periódica em livros didáticos brasileiros para o Ensino Médio. *Revista Eletrônica de Ensenanza de las Ciencias*, Vol. 11, nº3, 2012.
- NERY, A. L. P., FERNANDEZ, C.: Fluorescência e estrutura atômica: Experimento simples para abordar o tema. *Química Nova*, N.9, 2004.
- PAIM, P. G.: A história da borracha na Amazônia e a Química orgânica: produção de um vídeo didático-educativo para o ensino médio. Brasília, 2006.
- SANTOS, W.L.P. e MALDANER, O.A. (Orgs). *Ensino de química em foco*. Ijuí: Ed. Unijuí, 2010.
- SILVA, M. C.; PIRES, A. M.; CIRQUEIRA, S. S. R.; AMERICO, F. G.; CORRÊA, R. G.; SILVA, C. S. Estudo Sobre Terras Raras No Ensino Médio: Uma Análise Em Livros Didáticos. In:XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto. ANAIS. São Paulo: CGB/PROPe UNESP, 2009. p.09401 – 09404
- SKOOG, D. A.; JAMES, H. F.; TIMOTHY, A. *Princípios de Análise Instrumental*. São Paulo: Bookman, 2009.
- WEBER, I. T.; MELO, A. J. G.; ALVES JR, S.; MELO, M. A.; RODRIGUES, M. O. PCT/BR2010/000105 – Processo de obtenção de munição luminescente e processo de detecção de resíduo de tiro. 2009, Brasil.

APÊNDICES



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Wanessa Felix Cabral

OS LANTANÍDEOS E O ENSINO MÉDIO: UMA PROPOSTA

Material didático proposto no Trabalho de Conclusão de Curso em Ensino de Química apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química.

**Orientador: Renata Cardoso de Sá Ribeiro Razuck
Co-Orientador: Maryene Alves Camargo**

1.º/2014

SUMÁRIO

Apresentação	32
Os Lantanídeos	33
Lantânio.....	34
Cério.....	35
Praseodímio	36
Neodímio	37
Promécio	38
Samário	39
Európio	40
Gadólínio	41
Térbio	42
Disprósio	43
Hólmio	44
Érbio	45
Túlio	46
Itérbio	47
Lutécio	48
Apresentação do Vídeo.....	49
Aliando à Física	51
Aliando à Biologia	52
Referências	53

APRESENTAÇÃO

Caro professor,

O ensino em química deve ser pautado no estudo de determinados conceitos, visto a relevância de cada tema, e sua utilidade no cotidiano. A aplicação tecnológica é um fator que merece enfoque, com a finalidade de divulgar a ciência, abordando sempre o caráter transitório dela. A divulgação de temas científicos e de desenvolvimento de novas tecnologias deve ser abordada em sala de aula. O uso de temas do cotidiano que podem se unir ao conhecimento de química deve ser utilizado para promover o interesse dos alunos pela ciência, mostrando que todos podem, também, desenvolver algo novo.

Durante o Ensino Médio os elementos do grupo dos Lantanídeos (como também dos Actinídeos) não têm recebido enfoque suficiente, principalmente quanto a presença em materiais didáticos (SILVA, 2009). Assim, normalmente, as substâncias contendo átomos desses elementos passam despercebidas.

Os lantanídeos receberam, inicialmente, o nome de “terras raras” devido a dificuldade de extração de suas substâncias puras a partir dos minerais que as contém. Essa dificuldade de separação está ligada às propriedades químicas dos lantanídeos serem bastante semelhantes entre si. Apesar dessa ser uma nomenclatura equivocada, pois estes elementos apresentam elevada abundância na crosta terrestre, podendo ser comparados com a abundância do ferro, alguns químicos ainda acreditam na raridade desses metais.

As terras raras têm ganhado grande espaço no meio científico. O crescimento do número de pesquisas nesta área está relacionado às inúmeras aplicações, tais como marcadores ópticos, LEDs, monitores, lâmpadas fluorescentes, sistemas de rastreadores, eficientes agentes diagnósticos (agentes de contraste, sondas luminescentes), catalisadores em inúmeras reações, entre outros (CAMARGO, 2008).

Com intuito de promover uma nova abordagem dos Lantanídeos no Ensino Médio de maneira a estimular o pensamento científico e o interesse por ciências, este material didático foi produzido como sugestão de abordagem da temática das terras raras. Ressaltando suas características e aplicações atuais e aliando às propriedades luminescentes de alguns compostos orgânicos cromóforos com a dos lantanídeos, é proposto um experimento. A partir deste material, poderão ser trabalhados tópicos além das propriedades dos lantanídeos, mas também, a estrutura atômica, ondas eletromagnéticas, bioluminescência, tabela periódica, entre outros.

OS LANTANÍDEOS

Os lantanídeos são identificados como os 14 elementos que seguem o Lantânio, de números atômicos do 58 (Cério) ao 71 (Lutécio). Seus átomos possuem configuração $[\text{Xe}] 4f^n$, com preenchimento gradativo dos orbitais f. Devido o preenchimento parcial dos orbitais da camada f, íons que apresentam números ímpares de elétrons, podem possuir propriedades paramagnéticas, além de que estes orbitais parcialmente preenchidos também justificam as cores de seus vários compostos (JONES, 2002).

Apresentam a forma iônica mais estável com número de oxidação +3 (Ln^{3+}). E possuem números de coordenação típicos iguais a 8 e 9, mas podem formar complexos com número de coordenação que variam de 6 a 12. O caráter interno dos orbitais f induz pouca preferência direcional na ligação. Dessa forma, a coordenação aos íons Ln^{3+} ocorre predominantemente via interação eletrostática. O número e poliedro de coordenação são determinados pela interação metal-ligante (JONES, 2002; CAMARGO, 2008).

LANTÂNIO



Figura 1: Lantânio bruto (Fonte: <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/lantanio/> - acessado em 30/03/2014)

Símbolo: La **T.f.:** 920°C

Massa atômica: 138,91 u **T.e.:** 3460°C

Número Atômico: 57 **Nox.:** +3

Configuração Eletrônica: $1s^2$

$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^0$

Histórico:

Derivado do Grego *Lanthano* que significa estar escondido. Foi descoberto por C.G. Mosander em 1839 na Suécia no mineral Cerita de Bastnas. Inicialmente foi obtido na forma impura pela redução do seu cloreto com potássio.

Obtenção: substância simples Lantânio geralmente é obtida a partir da redução de LaF_3 com Ca metálico.

Suas aplicações: Substâncias que contém o elemento Lantânio são utilizadas como catalisadores no craqueamento¹ do petróleo e em sínteses orgânicas.

Outras como componentes absorventes de infravermelho na manufatura de vidros especiais e ópticos em forma de La_2O_3 e/ou $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

Compostos com La é ainda utilizado na fabricação de pedras de isqueiro, artefatos de iluminação para projetores cinematográficos, eletrodos de baterias em função da sua alta emissão de elétrons, lentes telescópicas. Utilizado na fabricação de lentes de binóculos, câmeras e telescópios. Na fabricação de ferro fundido. É adicionado ao aço no processo de fabricação, para aumento da resistência mecânica.

O carbonato de lantânio é uma substância composta presente no medicamento Fosrenol, que é utilizado para reduzir o nível de fosfatos no sangue de pacientes com doença renal crônica. Esta substância também é utilizada no tratamento de água para a remoção de fosfatos da água.

O hexaboreto de lantânio (LaB_6) é usado em microscópios eletrônicos de varredura (SEM).

Usado na liga Mischmetal (Liga de La-Ce) empregada na produção de ferro silício e ferro ductil.

¹craqueamento: s.m. Química. Processo de refinação que altera a composição do petróleo, através de processos combinados de temperatura e de pressão; e, em alguns casos, de um catalisador; transformando suas frações hidrocarbônicas pesadas em mais leves. (<http://www.dicio.com.br/craqueamento/> -acessado em 05/04/2014)

CÉRIO



Símbolo: Ce

T.f.: 798°C

Massa atômica: 140,12 u

T.e.: 3424°C

Número Atômico: 58

Nox: +4

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^1$

Histórico: Substâncias contendo esse elemento foram descobertas em 1803, por Klaproth e também por J.J. Berzelius e W. Hisinger, presentes em um mineral de Bastnas, Suécia. Berzelius chamou o mineral de Cerita e obteve o Ce na forma de mistura de óxidos Ce_2O_3 e CeO_2 .

Figura 2: Cério Metálico (Fonte: http://www.quimlab.com.br/guia_doselementos/cerio.htm - acessado em 30/03/2014)

Obtenção: Sua principal fonte é a Monazita, um mineral composto de fosfatos de lantanídeos (Ce, La, Pr, Nd, Th, Y), encontrada principalmente em praias na forma de areia monazítica. Sua obtenção industrial é através da eletrólise do cloreto de cério ou por redução do fluoreto de cério fundido com cálcio. É um metal abundante na natureza em virtude de estar presente em vários minérios.

Suas aplicações: Na forma de mischmetal (liga Ce-La) é usada como pedras de isqueiro e pederneiras².

O óxido cérico (CeO_2) é bastante utilizado para polimento de vidros, lentes e pedras preciosas; em conversores catalíticos de escapamentos para redução de emissão de óxidos de nitrogênio; em mantas (camisas) de lampiões à gás; emergindo como catalisador de hidrocarbonetos em fornos auto-limpantes, incorporado nas paredes do forno; começando a ser utilizado como catalisador no craqueamento e refinamento do petróleo; quando inserido na composição do vidro, o óxido de cério permite a absorção da luz ultravioleta.

O sulfato cérico é usado extensivamente como agente oxidante em análises quantitativas volumétricas (titulação volumétrica).

Compostos de cério são usados para a coloração de esmalte.

Compostos de cério III e cério IV são usados para catalisar sínteses orgânicas.

O elemento cério é um dos componentes do cristal de cintilação em câmara gama de última geração em medicina nuclear.

O sal sulfato cérico amoniacal é muito empregado em sínteses orgânicas como agente oxidante.

²pedrneira: s.f. Pedra que se fere com o fuzil para produzir fogo. (<http://www.dicio.com.br/pederneira/> - acessado em 05/04/2014).

PRASEODÍMIO



Figura 3: Praseodímio metálico (Fonte: <http://www.quimlab.com.br/guidadoselementos/prasedimio.htm> - acessado em 13/04/2014)

Símbolo: Pr

T.f.: 931°C

Massa atômica: 140,91 u

T.e.: 3510 °C

Número Atômico: 59

Nox: +3

Configuração Eletrônica: $1s^2$

$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2$

Abundância: 9,2mg/Kg

Histórico: Derivado do Grego em que Prasios significa verde e Didymos, gêmeo. Este elemento é considerado gêmeo do Lantânio por ter sido separado deste e por suas soluções serem verdes. Em 1885, Foi descoberto pelo Barão Auer von Welsbach no óxido de didímio, que achavam ser um óxido de um elemento puro. Ele provou que este se tratava de uma mistura de óxidos de neodímio e praseodímio.

Obtenção: Atualmente é obtido por meio da redução do PrCl_3 ou PrF_3 com cálcio ou por eletrólise do PrCl_3 fundido.

Suas aplicações: Usado na fabricação de vidros de máscaras de solda, na fabricação de filtros fotográficos, pois absorve tanto radiações luminosas nocivas aos olhos quando luz nas cores indesejadas. Assim, como a mistura de óxidos de praseodímio e neodímio, óxido de didímio, é adicionada em vidros para produzir filtros de calibração de comprimento de onda.

É adicionado ao magnésio para produzir ligas metálicas de alta resistência que são utilizadas em motores de aviões.

Está presente no núcleo nas lâmpadas de arco de carbono para a indústria cinematográfica, para iluminação de estúdios e projetores; e também, no metal Misch na quantidade de 5% para a produção de pedras de ignição de isqueiros.

NEODÍMIO



Figura 4: Neodímio metálico 99,9% em forma de moeda. (Fonte: <http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/neodimio.htm> - acessado em 13/04/2014)

Símbolo: Nd

T.f.: 1010,2°C

Massa atômica: 144,24u

T.e.: 3027 °C

Número Atômico: 60

Nox: +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^3$

Abundância: 41mg/Kg

Histórico: Derivado do Grego Neo, novo e Didymos, gêmeos recebeu esse nome por ser considerado o novo gêmeo do Lantânio por ter sido separado do óxido de didímio pelo Barão von Welsbach em 1885. Foi obtido como metal puro em 1925.

Obtenção: É encontrado associado aos outros elementos “terras raras” e pode ser separado por técnicas de troca iônica e extração com solventes. Hoje é obtido por redução do NdF_3 anidro com cálcio ou eletrólise do $NdCl_3$ fundido.

Suas aplicações: Substâncias contendo este elemento são adicionadas ao vidro empregados na fabricação de filtros fotográficos que filtram a luz visível, quando adicionado ao vidro na forma de óxido, este adquire a coloração roxa.

É utilizado também na produção de super ímãs permanentes de Neodímio, Ferro e Boro ($NdFeB$). Os ímãs de neodímio são usados na fabricação de autofalantes, fones de ouvido e em pulseiras magnéticas.

O vidro de neodímio pode ser empregado em lâmpadas comerciais. É acrescentado a esses vidros em lâmpadas incandescentes com a finalidade de filtrar a luz amarela.

Pode ser utilizado também na fabricação de filtros óticos de didímio (mistura de óxidos de praseodímio e neodímio) e na fabricação de lentes de óculos.

Na fabricação de lasers para corte preciso e de lentes usadas na astronomia para obtenção de bandas nítidas.

O óxido de Neodímio é incorporado em vidros para telas de TV, devido a sua propriedade de absorver luz perto de 580nm, no pico de sensibilidade do olho humano, bloqueando a luz amarela incômoda do ambiente. (MARTINS; ISOLANI, 2004).

PROMÉCIO



Figura 5: Óxido de Promécio (Pm_2O_3) (Fonte: <http://www.quimlab.com.br/guidadoselementos/promecio.htm> - acessado em 13/04/2014)

Símbolo: Pm

T.f.: 1042°C

Massa atômica: 145 u

T.e.: 3000°C

Número Atômico: 61

Nox: +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^4$

Histórico:

Em 1902 Branner suspeitou da existência de um elemento intermediário entre o Nd e o Sm, que foi confirmada por Moseley em 1914. Então, iniciou-se uma série de pesquisas na tentativa de obter o metal. Então pesquisadores bombardearam o núcleo do praseodímio e do neodímio com nêutrons e partículas alfa oriundas do deutério, obtendo o elemento massa atômica 145 u e número atômico 61. Quando no ano de 1945 os cientistas Marinsky, Glendenin, Coryell confirmaram a existência do elemento.

Obtenção: As pesquisas que têm como objetivo encontrar o metal na crosta terrestre não têm sido satisfatórias. Pode-se concluir, então, que o elemento está completamente ausente na superfície terrestre. De forma que só é obtido através de sínteses laboratoriais e não possui isótopos estáveis, ou seja, tem um tempo de meia vida muito curto, de no máximo 17 anos. A sua obtenção se dá através do bombardeio do urânio com nêutrons de neodímio identificando-o posteriormente por cromatografia de troca iônica, obtendo a prova química da existência do elemento, ao passo em que a descoberta desse fora-lhe atribuída.

Suas aplicações: O promécio é utilizado como emissor de raios beta, em medidores de espessura. Esses raios quando absorvidos pelo fósforo e seus compostos produzem luz. Essa luz é utilizada em dispositivos para operações de medição precisa e em baterias de propulsão nuclear que captam a luz emitida através de células fotovoltaicas, transformando-a em energia elétrica. As pesquisas têm demonstrado que o promécio promete ser uma excelente fonte de energia e de raios-X.

É adicionado em pigmentos de sulfeto de zinco para fabricação de relógios e mostradores luminosos.

SAMÁRIO



Figura 6: Samário metálico. (Fonte: <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/samario/> - acessado em 13/04/2014)

Símbolo: Sm **T.f.:** 1074,2°C

Massa atômica: 144,24u **T.e.:** 1794 °C

Número Atômico: 62 **Nox:** +2 e +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^5$

Abundância: 7,05 mg/Kg

Histórico: Este elemento foi descoberto em 1879 pelo químico francês Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, que isolou o metal a partir do mineral samarsquita ((Y, Ce, U, Fe)₃(Nb, Ta, Ti)₅O₁₆). Recebeu este nome em homenagem ao coronel russo Samarsk.

Obtenção: Existem 21 isótopos conhecidos deste elemento, em que 17 são radioativos e somente 4 ¹⁴⁴Sm, ¹⁵⁰Sm, ¹⁵²Sm e ¹⁵⁴Sm são estáveis. O samário não ocorre na natureza na forma de substância simples. É encontrado na monazita e bastnazita na forma de samarskita. Mineral esse do qual é isolado e obtido industrialmente.

O elemento é obtido na sua forma de substância simples por meio de extração por solventes, colunas de troca iônica, eletrodeposição em solução de citrato de lítio e por redução com o óxido de lantânio.

Suas aplicações: O óxido de samário é utilizado na fabricação de vidros capazes de absorver a luz infravermelha, na dopagem de cristais de fluoreto de cálcio para produção de lasers ópticos e comuns.

A sua mistura com outros terras-raras e carbono forma ligas utilizadas na indústria de equipamentos cinematográficos, para fabricar o arco de carbono.

É utilizado, também, na fabricação de revestimento absorvedor de nêutrons em reatores nucleares.

Substâncias compostas desse elemento estão presentes em catalisadores utilizados na desidrogenação e desidratação do etanol em sínteses orgânicas. Seu isótopo radioativo ¹⁵³Sm é utilizado juntamente com cálcio e fósforo na medicina para o tratamento de dores ósseas em pacientes com câncer e em sensores de absorção de espectroscopia no infra vermelho.

A liga de samário com o cobalto é um potente imã, proporcionando um alto desempenho magnético e difícil desmagnetização.

Representa cerca de 2% da liga de metal Misch, utilizado na fabricação de pedra de isqueiros.

EURÓPIO



Figura 7: Óxido de Európio (Eu_2O_3 que apresenta fluorescência. (Fonte: <http://www.quimlab.com.br/guidadoselementos/europio.htm>- acessado em 13/04/2014)

Símbolo: Eu

T.f.: 822 °C

Massa atômica: 151,96u

T.e.: 1529 °C

Número Atômico: 63

Nox: +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^6$

Abundância: 2 mg/Kg

Histórico: Em 1890 iniciou-se a descoberta do európio com o cientista Boisbaldran, quando ao analisar uma amostra composta por samário e gadolínio, através de espectrometria observou um espectro diferente. Isto levou Demarcay a pesquisar a origem deste espectro, descobrindo e isolando o metal no ano de 1901. O elemento európio recebeu este nome em homenagem ao continente europeu.

Obtenção: O európio ocorre com maior abundância na monazita e bastnazita, É obtido a partir da redução térmica sob vácuo do seu óxido com o lantânio metálico catalisado por tântalo.

Suas aplicações:

O Európio é capaz de emitir fluorescência. Devido a esta propriedade, íons de európio são utilizados em tintas, que são usadas nas confecções de papel moeda na União Europeia. O uso destas tinturas fluorescentes é escolhido de forma que o Európio pareça opaco a luz visível, mas ao utilizar-se de uma luz ultravioleta partes da nota irá apresentar luminescência, um método de identificar falsificações. Cada parte do papel-moeda recebia uma tinta com uma mistura diferente de íons európio, o desenho do mapa da Europa adquiria cor verde; uma grinalda pastel ganhava a coloração vermelha e amarela; monumentos assinaturas e selos brilhavam em azul-marinho. Desta forma os funcionários do governo conseguiam identificar as notas falsas devido à ausência de algum desses sinais.

É utilizado em substâncias para a dopagem de vidros e plásticos para lasers, O óxido de európio é usado como componente do fósforo vermelho que é utilizado em tubos de raios catódicos para televisores e laser de infravermelho, e na fabricação de cristal líquido para tela de computadores. Além de ser utilizado como agente dopante para filmes de óxido de zinco.

GADOLÍNIO



Figura 8: Gadolínio metálico 99,95%. (Fonte: <http://www.quimlab.com.br/guidaselementos/europio.htm> - acessado em 17/04/2014)

Símbolo: Gd

T.f.: 1310 °C

Massa atômica: 151,96u

T.e.: 3000 °C

Número Atômico: 64

Nox: +2 e +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7$

Abundância: 2 mg/Kg

Histórico: Em 1880, foi descoberto de maneira independente pelos cientistas Boisbaldran e Marignac. Mas Monsander que o isolou do minério de ítrio em 1886. O gadolínio recebeu este nome em homenagem ao químico finlandês Johan Gadolin (1760-1852), que descobriu o ítrio em 1792.

Obtenção: O gadolínio está presente frequentemente na monazita, bastnazita e gadolinita. É encontrado na forma de minérios, possui 17 isótopos, onde 7 desses dão origem a mistura isotópica que origina o metal.

A sua substância simples é obtida através da redução de seus fluoretos anidros com cálcio metálico a vácuo e alta temperatura, mas também pode ser obtida por meio de troca iônica e a extração por solvente.

Suas aplicações:

Os isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd são utilizados como absorvedores de nêutrons e reatores nucleares.

Suas ligas com ítrio são utilizadas na fabricação de forno de micro-ondas. Compostos contendo gadolínio e fósforo são utilizados na fabricação de televisores e telas para computadores.

É adicionado 1% deste metal às ligas de Fe + Cr com objetivo de conferir resistência química, mecânica e térmica.

Apresenta caráter de metal ferromagnético em virtude de possuir 7 elétrons desemparelhados e em baixas temperaturas é um metal supercondutor.

O sulfato de gadolínio é utilizado na fabricação de amplificadores de som, CDs e memórias de computador.

Atualmente, o íon gadolínio é o único íon lantanídeo utilizado como agente de contraste, mesmo que os demais estejam sendo estudados para tal fim. Complexos de Gd foram os primeiros agentes de contraste utilizados para imagem de Ressonância Magnética Nuclear e ainda continuam sendo os mais utilizados para esse fim. Essa propriedade é conferida pelas suas propriedades paramagnéticas e seu

momento magnético alto. Pelo fato de o gadolínio possuir apenas um estado de oxidação disponível em potenciais acessíveis biologicamente, o que é caracteriza uma vantagem, visto que o metabolismo pela oxidação ou redução tem tendência para produzir baixa tolerância in vivo. A forma livre deste íon é muito tóxica e apresenta baixa tolerância, e se ingerido dessa forma pode ser retido no fígado, pois o tempo de meia vida do gadolínio livre é muito diferente de seus complexos; enquanto o tempo de meia vida de um determinado complexo de gadolínio é aproximadamente 10 minutos, o tempo de meia vida do íon livre é maior que sete dias. Devido a esse fato há a necessidade de incorporar este íon a macromoléculas biológicas e quelatos, pois desta forma são eliminados rapidamente na urina (MARTINS; ISOLANI, 2004).

TÉRBIO



Figura 9: Óxido de Térbio (Tb_4O_7). (Fonte: <http://www.quimlab.com.br/guidadoselementos/terbio.htm> em 17/04/2014)

Símbolo: Tb

T.f.: 1310 °C

Massa atômica: 158,93u

T.e.: 2500 °C

Número Atômico: 65

Nox: +3

Configuração Eletrônica: $1s^2$

$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^8$

Abundância: 1,2 mg/Kg

Histórico: Foi descoberto em 1943 pelo cientista Monsander, estava presente no minério de ítrio juntamente com o érbio. Recebeu o nome em homenagem à cidade de Ytterby na Suécia.

Obtenção: É encontrado principalmente na bastnasita e monazita, mas está presente também no mineral Euxenita. A substância simples contendo o elemento térbio é obtida através da reação do fluoreto de térbio com cálcio sob alta temperatura utilizando como catalisador da reação o tântalo. A substância simples é purificada posteriormente por meio de fusão a vácuo. Existem, também, outros métodos de obtenção do metal como troca iônica e extração por solventes.

Suas aplicações:

O térbio é usado na produção de pigmentos fluorescentes de coloração verde, utilizados em lâmpadas fluorescentes; na liga Terfenol-D, liga esta que se deforma em presença de campos magnéticos (Liga de Tb-Dy-Fe); na coloração de vidros, principalmente da cor azul.

Fósforos juntamente com sais, óxidos e hidróxidos de térbio são utilizados na fabricação de tubos de imagem de televisores, na dopagem de dispositivos para computadores e na fabricação de lasers.

A união de térbio metálico, zircônio e ferro forma ligas metálicas resistentes, que são utilizadas na fabricação de equipamentos refratários e revestimento para reatores nucleares. Na união com o borato de sódio é utilizado em dispositivos de estado sólido, com óxido de zircônio tem aplicação como estabilizador refratário em células catalíticas para fabricação de combustíveis. Apresenta uma importante fluorescência verde o que o promove a promissoras sondas luminescentes.

DISPRÓSIO



Figura 10: Disprósio metálico com 99,9% de pureza.
(Fonte: <http://www.quimlab.com.br/guidadoselementos/disprosio.htm> em 25/04/2014)

Símbolo: Dy

T.f.: 1410 °C

Massa atômica: 162,50u

T.e.: 2562 °C

Número Atômico: 66

Nox: +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^9$

Abundância: 5,2 mg/Kg

Histórico: Foi descoberto em 1886 pelo cientista francês Boisbaldran, entretanto, só foi possível isolar a sua substância simples de forma pura em 1950 pela Speeding & Associados, com o desenvolvimento de técnicas metalográficas através da redução e troca iônica. O seu nome tem origem na palavra grega “dysprositos” que significa ‘difícil de chegar’.

Obtenção: O disprósio está presente nos minerais como xenotima, fergusonite, gadolinita, policrase, euxenite e blomstrandine, mas, assim como, na maioria das terras raras é encontrado, na maioria das vezes, na monazita e bastnasita. A redução do fluoreto de disprósio com cálcio metálico produz o disprósio metálico com maior índice de pureza.

Suas aplicações:

Sua alta seção eficaz de absorção de nêutrons térmicos e seu alto ponto de fusão sugerem sua utilidade para uso em barras de controle nuclear.

Um óxido misto de disprósio e níquel forma materiais que absorvem os nêutrons, não se contraem e não se dilatam sob bombardeio prolongado de nêutrons, por isso são usados em barras de esfriamento em reatores nucleares. A liga de Fe+Nd+B forma uma liga especial com alto poder magnético e uso em cerâmicas especiais.

O disprósio é usado, em conjunto com o vanádio e outros elementos, como componente de materiais para lasers. Algumas substâncias contendo disprósio, cádmio e elementos calcogênios são fontes de radiação infravermelha para o estudo de reações químicas, além de ser utilizado na fabricação de discos compactos.

HÓLMIO



Figura 11: Hólmio metálico com 99,9% de pureza. (Fonte: <http://www.quimlab.com.br/guiaoselementos/holmio.htm> em 25/04/2014)

Símbolo: Ho **T.f.:** 1460 °C

Massa atômica: 164,93u **T.e.:** 2720 °C

Número Atômico: 67 **Nox:** +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{10}$

Abundância: 1,3 mg/Kg

Histórico: O cientista sueco Cleve descobriu o metal durante sua pesquisa com a érbia. Esta descoberta foi comprovada em 1911 quando Homberg obteve o óxido de hólmio, que é um composto amarelo intenso. O elemento recebeu este nome em homenagem a cidade de Cleve, Hólmia, na Suécia.

Obtenção: O hólmio é obtido a partir da reação de redução do seu fluoreto com cálcio sob alta temperatura, e o tântalo é utilizado como catalisador. Após a reação de obtenção do metal é feita uma purificação através da fusão a vácuo. Entretanto, existem outros métodos de obtenção do metal tais como troca iônica e extração por solventes, como comumente tem acontecido no processo de purificação dos lantanídeos.

Suas aplicações:

Os sais e outros compostos de hólmio são utilizados na fabricação de vidros especiais, de cerâmicas; na dopagem de granadas para fabricação de lasers; como catalisadores na produção de combustíveis e sínteses orgânicas. A mistura de compostos contendo fósforo, haletos metálicos e haletos de hólmio é utilizada na fabricação de lâmpadas especiais e tubos de televisores.

O hólmio metálico pode ser utilizado como chapas, discos, esferas entre outras formas. Este metal é adicionado às ligas que são capazes de suportar altas temperaturas. Sua substância simples também pode ser utilizada na fabricação de supercondutores presentes em equipamentos que operam em temperaturas elevadas, como também no revestimento de reatores nucleares. Além de ser adicionado também em ligas para fabricação de super ímãs, em virtude de sua extraordinária característica de proporcionar campos magnéticos superiores aos existentes.

ÉRBIO



Figura 12: Óxido de érbio (Er_2O_3). (Fonte: <http://www.quimlab.com.br/guiaoselementos/erbio.htm> em 04/05/2014)

Símbolo: Er **T.f.:** 1460 °C

Massa atômica: 167,26u **T.e.:** 2720 °C

Número Atômico: 68 **Nox:** +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{11}$

Abundância: 1,3 mg/Kg

Histórico: Em 1877 Monsander após isolar o metal inverteu os nomes dos metais térbio e érbio devido às semelhanças entre os metais. Esta confusão foi desfeita em 1905 pelos químicos, Urbain e James, eles conseguiram obter o metal na forma de óxido de érbio, determinado, desta forma, as suas propriedades. Em 1934 os cientistas Klemm e Bommer obtiveram o metal em seu estado relativamente puro através da redução do cloreto de érbio com vapor de potássio sob vácuo.

Obtenção: O érbio é encontrado na monazita, na bastnazita e na gadolinita. São conhecidos 15 isótopos de érbio, dentre eles, 6 formam a mistura isotópica que dá origem a sua substância simples e 9 são radioativos. Sua substância simples é obtida por redução de seu fluoreto com cálcio a altas temperaturas, ou também, pela extração por solvente.

Suas aplicações:

O óxido de érbio é utilizado na dopagem de vidros, porcelanatos e cerâmicas para adquirir coloração rosa. Substâncias contendo érbio em sua composição são utilizadas na fabricação de fibra ótica EDF (Erbium Doped Fiber), de minerais sintéticos conhecidos como Granadas (Garnets) de Érbio Er-YAG usadas em laser, de lasers (Er-YAG) de alta potência para corte de tecido ósseo, de lasers Er-YAG empregados em cirurgias estéticas e oftálmicas, na fabricação de amplificadores óticos EDFA (Erbium Doped Fiber Amplifier), de tubos para televisores coloridos, na dopagem de dispositivos em estado sólido, de lâmpadas fluorescentes.

O metal forma ligas especiais com ítrio e alumínio utilizadas na fabricação de equipamentos de raio-X e aparelhos de projeção com o objetivo de aumentar a intensidade das ondas

emitidas; ligas com o Tb, Te, Fe e Co usadas em filmes de gravação óptico-magnética. É utilizado, também, em usinas nucleares pra absorção de nêutrons em reatores nucleares.

TÚLIO



Figura 13: Túlio metálico com 99,9% de pureza. (Fonte: <http://www.quimlab.com.br/guiado-selementos/tulio.htm> acessado em 04/05/2014)

Símbolo: Tm **T.f.:** 1545 °C

Massa atômica: 168,93u **T.e.:** 1946 °C

Número Atômico: 69 **Nox:** +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{12}$

Abundância: 0,52 mg/Kg

Histórico: Em 1879 Per Teodor Cleve o descobriu ao tentar remover impurezas de outras terras raras e obteve duas substâncias sendo uma com coloração marrom e outra verde. A marrom foi identificada como óxido de hólmio e a verde era um óxido desconhecido que recebeu o nome de túlia composto pelo elemento túlio, nome de origem romana que significa uma terra mítica ao norte e habitada podendo ser a Escandinávia.

Obtenção: A utilização do túlio se tornou inviável devido à sua baixa abundância na natureza. Como o surgimento da técnica de troca de íons e de metalotérmica por volta dos anos 50 possibilitou sua melhor obtenção.

Suas aplicações:

O túlio provavelmente nunca terá um bom aproveitamento a preços razoáveis, pois sua abundancia é muito baixa na natureza, mas uma aplicação fora de seu preço é a de produção dos raios-X portáteis sendo útil em consultórios odontológicos e médicos. Substâncias contendo este elemento também pode ser utilizadas para dopar vidros para a coloração verde, em irradiadores portáteis de sangue extracorpóreo, em fósforos de lâmpadas fluorescentes, na produção de Granadas tipo Tm, Ho,Cr-YAG usada em Lasers, na dopagem de fibras óticas.

ITÉRBIO

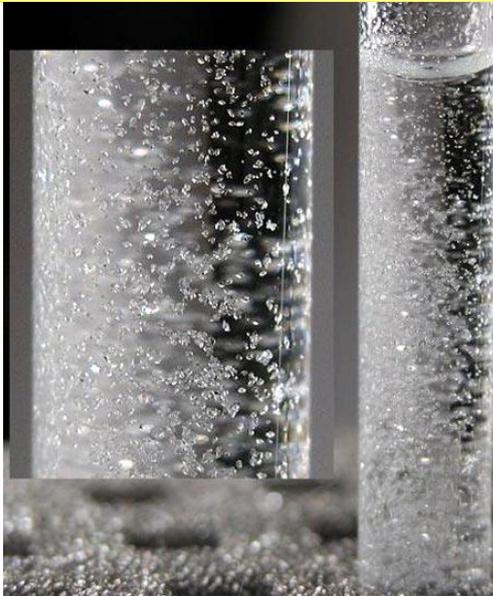


Figura 14: Sulfato de Itérbio ($Yb_2(SO_4)_3$) em cristais.
(Fonte:

<http://www.quimlab.com.br/guiaoselementos/iterbio.htm> acessado em 04/05/2014)

Símbolo: Yb **T.f.:** 824 °C
Massa atômica: 173,05u **T.e.:** 1194 °C
Número Atômico: 70 **Nox:** +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{13}$

Abundância: 3,2 mg/Kg

Histórico: Foi descoberto por Jean-Charles Marignac em 1878 na Suíça. Recebeu o nome de terra iterbia (atualmente chamado de érbia) que acreditava-se ser constituída de um metal puro. Em 1907 o químico francês Georges Urbain na tentativa de purificar a iterbia obteve a neoiterbia e lutécia, atualmente chamados de itérbio e lutécio, respectivamente. Em 1937, Daane Dennilson e Sedding conseguiram obter o metal suficientemente puro e determinar as características físico-químicas da substância simples do elemento e catalogá-lo, com o nome atual de itérbio que é uma derivação de Ytterby da Suécia.

Obtenção: Substâncias deste elemento são encontradas em pequenas concentrações na areia monazítica (cerca de 0,03%) de onde pode ser obtido, e na Samarskita $(Y,Ce,U,Fe)_3(Nb,Ta,Ti)_5O_{16}$.

Suas aplicações:

Um isótopo do itérbio tem sido utilizado como fonte de radiação alternativa para uma máquina de raios-X portátil. Sua substância simples pode ser usada no melhoramento do refinamento dos grânulos, no aumento da resistência e de outras propriedades mecânicas do aço inoxidável. Algumas ligas metálicas de itérbio são usadas em odontologia.

É utilizado na produção de granadas sintéticas (garnets) tipo Yb-YAG que são usadas em lasers, em laser para gravação e abrasão, para fundir, soldar materiais e em corte de materiais.

LUTÉCIO



Figura 15: Lutécio metálico 99,9%. (Fonte: <http://www.quimilab.com.br/guiadoselementos/lutecio.htm> em 08/05/2014)

Símbolo: Lu

T.f.: 1663 °C

Massa atômica: 174,97u

T.e.: 3393 °C

Número Atômico: 71

Nox: +3

Configuração Eletrônica:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14}$

Abundância: 0,8 mg/Kg

Histórico: Foi descoberto juntamente com o itérbio em que acredita-se que a terra itérbia, hoje conhecida por érbia, era constituída por um metal puro. E um químico francês na tentativa de purificá-la obteve dois outros compostos dando o nome de neoiterbia e lutécia, atualmente chamados de itérbio e lutécio, respectivamente.

Obtenção: Até os finais do século XX não havia sido obtido o metal puro, devido à baixa concentração do metal na monazita. É obtido atualmente por meio de troca iônica, resultando na separação do lutécio.

Suas aplicações:

Devido a sua raridade e alto preço, o lutécio apresenta baixa aplicabilidade comercial. Uns dos seus principais usos são: na forma de granada de alumínio-lutécio (Al₅Lu₃O₁₂), utilização na fabricação de dispositivos de alto índice de refração, em dispositivos de memória de bolha de computadores. Os isótopos radioativos são usados como traçadores geológicos e biológicos. O ocreatato de lutécio-177 é utilizado experimentalmente no tratamento de tumores neuroendócrinos. O tantalato de lutécio (LuTaO₄) é o material branco não-radioativo que possui maior densidade conhecido e pode ser utilizado como suporte para fosfóreos que apresentam fluorescência sob os raios X.

APRESENTANDO O VÍDEO



Figura 16: Compostos de Terras Raras que emitem luminescência. (Fonte: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2009/07/01/marcador-colorido/> - acessado em 25/05/2014)

Considerando a fluorescência um fenômeno atraente, sabe-se que alguns compostos contendo átomos de lantanídeos apresentam fortes luminescências. Sendo utilizados atualmente em lâmpadas luminescentes, como marcadores, entre outras aplicações. Como, por exemplo, compostos contendo íons európio (Eu), Térbio (Tb) ou Túlio (Tm) quando submetidos a radiação ultravioleta apresentam luminescência e emitem nas cores vermelho, verde e azul, respectivamente.

Sabe-se que para um composto emitir luz é necessário que ele absorva quantidade suficiente de energia de uma fonte externa. Esse fenômeno acontece pois os elétrons deste composto recebem esta energia externa e a acumula, quando acaba o estado de excitação desses elétrons eles relaxam e retornam ao seu estado fundamental, liberando o excesso de energia adquirida na forma de fótons, que compõem a luz eletromagnética.

Luminescência consiste na absorção de energia e na sua posterior emissão na forma de energia eletromagnética, que no caso destes compostos ocorre na maioria dos casos na região do visível. A luminescência abrange a fluorescência e a fosforescência. No caso de certas substâncias, a excitação dos seus elétrons pode emitir de duas formas: rápida, que recebe o nome de fluorescência, em que todo o processo acontece e se encerra quando desliga-se a fonte de energia, e outra mais lenta, a fosforescência, que pode persistir por um período muito longo, permanecendo durante um tempo após desligada a fonte de excitação. Podemos usar como exemplos de compostos fluorescentes: os vegetais verdes, a água tônica, a vitamina B2, a casca dos ovos marrons e até mesmo sabão em pó. Já os ponteiros de alguns relógios, enfeites de quartos interruptores exibem o fenômeno da fosforescência (NERY; FERNANDEZ, 2004).

No entanto, os lantanídeos apresentam baixa probabilidade de absorção de energia externa. Dessa forma, utiliza-se de moléculas orgânicas ligadas a estes metais, com a finalidade de ampliar a intensidade da luminescência dos lantanídeos. Essas moléculas orgânicas são chamadas de cromóforos

(contendo ligações duplas conjugadas), que funcionam como uma “antena”, absorvendo a energia de excitação e transferindo para o íon lantanídeo, que, então, libera essa energia na forma de luz colorida.

Este processo de obtenção do composto do íon lantanídeo ligado às moléculas orgânicas é dispendioso, além dos valores elevados encontrados para os sais de lantanídeos necessários na síntese. Observando a realidade do professor do Ensino Médio, este material sugere um vídeo que pode ser utilizado com a finalidade de despertar o interesse dos alunos, que mostra a propriedade luminescente dos lantanídeos unindo à aplicação na química forense.

Link do vídeo proposto: <https://www.youtube.com/watch?v=Zj0Wb3HXi6o>

Alguns questionamentos podem ser trabalhados com os alunos. Como estes que seguem, retirados do artigo de NERY e colaboradores (NERY; FERNANDEZ, 2004) com algumas adaptações para abordar também a luminescência dos elementos lantanídeos.

Sugestão de Questionamentos:

1. O que os alunos puderam observar durante o vídeo?
2. Existe diferença entre a luminescência apresentada pelos compostos orgânicos e da emitida pelos compostos de lantanídeos?
3. Por que sob a luz negra das boates discotecas (luz UV-A), as roupas brancas parecem brilhar com uma tonalidade azulada?
4. Qual a diferença da emissão da luz observada no experimento e na que é observada em interruptores elétricos e enfeites de parede.
5. Qual a necessidade dos modelos para explicar os fenômenos?
6. É possível explicar o fenômeno da luminescência observado por meio do modelo atômico de Dalton e de Thomson? Por quê?
7. Em que medida o modelo de Bohr explica a luminescência?
8. Qual a funcionalidade da luminescência? É possível observar esse fenômeno no dia-a-dia? Na natureza?

ALIANDO À FÍSICA

Este experimento permite trabalhar de forma interdisciplinar com a Física por meio de diversos questionamentos. Como o processo de excitação indireta que ocorre com os lantanídeos é complicado para ser explicado para alunos do Ensino médio, este pode ser relacionado com o efeito fotoelétrico, se necessário. Pode-se relacionar as diferentes cores de luzes emitidas com os diferentes comprimentos de onda que as caracterizam. E os diferentes tipos de energia nos permite unir o conceito de energia eletromagnética, conceito que pode ser trabalhado juntamente com a Física.

As ondas eletromagnéticas podem ser descritas por meio de um modelo de onda senoidal, que, dessa forma, relaciona características como comprimentos de onda, velocidade, frequência e amplitude. A energia dessa radiação eletromagnética pode ser calculada por meio da equação de Planck, $E = hv$ (equação 1), em que h é a constante de Planck e v a sua frequência. Assim, a energia depende apenas da frequência. Resumindo, quanto maior a frequência menor o comprimento de onda e maior é a energia.

E para a compreensão dos fenômenos associados à absorção e emissão de energia radiante, faz-se necessário o uso de um modelo de partícula em que a radiação eletromagnética é vista como um fluxo de partículas discretas de energia, ou fótons, pacotes de onda. A energia de um fóton está relacionada diretamente com a frequência da radiação (equação 1). Essas duas formas de observação da onda, tanto como radiação quanto partícula (dualidade onda-partícula), são complementares.

A frequência da onda consiste no número de oscilações do campo que acontecem por segundo. O comprimento de onda é a distância linear entre quaisquer dois pontos equivalentes em ondas sucessivas (SKOOG, 2009). O espectro eletromagnético compreende uma faixa muito ampla de frequências e de comprimentos de onda, como pode ser observado na Figura 17.

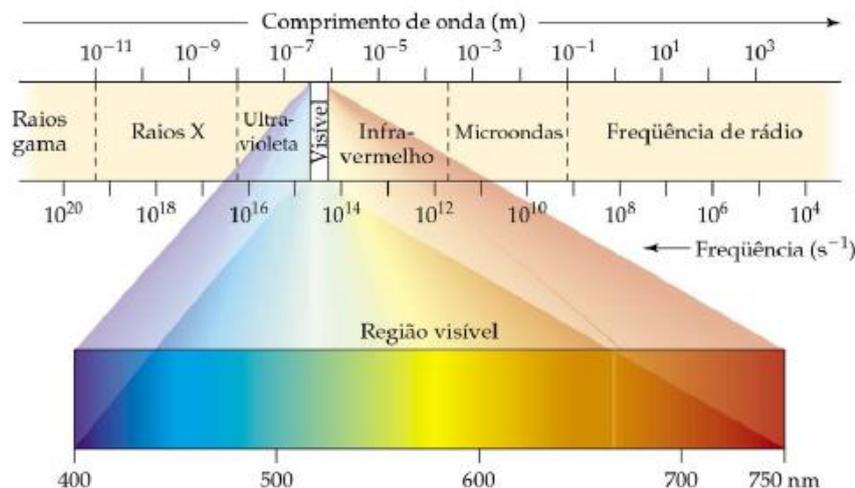


Figura 17- Faixa de comprimentos de onda e de frequências do espectro eletromagnético.

(Fonte: <http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/?author=1&paged=2> - acessado em 22/05/2014)

ALIANDO À BIOLOGIA

“A bioluminescência é o processo de emissão de luz fria e visível por organismos vivos com função de comunicação biológica.” (VIVIANI; BECHARA, 2008) Pode-se observar a bioluminescência em organismos como bactérias, algas, águas vivas, peixes, vagalumes e fungos.

A produção desse tipo de luminescência se dá por meio de uma reação química altamente exotérmica durante a oxidação de uma molécula orgânica, genericamente chamada de luciferina. Ela libera energia na forma de luz visível. Essa reação é catalisada por enzimas chamadas de luciferases (VIVIANI; BECHARA, 2008).



Figura 18: Águas vivas do gênero *Aequorea*. (Fonte: <http://artsbeat.blogs.nytimes.com/2012/03/> em 25/05/2014.)



Figura 19: Vagalume *M. omissa*. Fonte: <http://www.iq.usp.br/stevani/stevanis-lab/trabalho-de-campo-field/parque-das-emas/vagalume-m-omissa-3.html#previous-photo> em 25/05/2014)

REFERÊNCIAS

CAMARGO, M. A.: Desenvolvimento de novos modelos funcionais para hidrolases-nucleases baseado em complexos com íons lantanídeos. Florianópolis, 2008.

JONES, C. J.; *A química dos elementos de transição dos blocos d e f*. Porto Alegre: Bookman, 2002.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova*, Vol. 28. São Paulo, 2005.

NERY, A. L. P., FERNANDEZ, C.: Fluorescência e estrutura atômica: Experimento simples para abordar o tema. *Química Nova*, N.9, 2004.

SILVA, M. C.; PIRES, A. M.; CIRQUEIRA, S. S. R.; AMERICO, F. G.; CORRÊA, R. G.; SILVA, C. S. Estudo Sobre Terras Raras No Ensino Médio: Uma Análise Em Livros Didáticos. In:XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto. ANAIS. São Paulo: CGB/PROPe UNESP, 2009. p.09401 – 09404

SKOOG, D. A.; JAMES, H. F.; TIMOTHY, A. *Princípios de Análise Instrumental*. São Paulo: Bookman, 2009.

VIVIANI, V. R.; BECHARA, E. J. H. Um Prêmio Nobel por uma Proteína Brilhante. *Química Nova*, Vol. 9. São Paulo, 2008.

<http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/lantano.htm/> - acessado em 25/05/2014

<http://revistapesquisa.fapesp.br/2009/07/01/marcador-colorido/> - acessado em 25/05/2014