https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

# TERRAS RARAS NO ENSINO DE QUÍMICA: ESTUDO DE CONCEITOS QUÍMICOS A PARTIR DA APRENDIZAGEM COOPERATIVA

DOI: 10.5281/zenodo.17479781

Francisco José Mininel<sup>1</sup>
Silvana Márcia Ximenes Mininel<sup>2</sup>

#### **RESUMO**

A Aprendizagem Cooperativa (AC) é uma estratégia educacional que visa potencializar o aprendizado dos participantes por meio da colaboração e do trabalho em grupo. No contexto educativo, essa abordagem é uma maneira eficaz de melhorar o desenvolvimento dos estudantes, promover a troca de conhecimentos e abordagens e enfrentar desafios conceituais mais complexos. As "Terras Raras" (TR) se constituem em um grupo de 17 elementos (os 15 lantanídeos, mais o escândio e o ítrio), são minerais estratégicos e críticos para a tecnologia moderna. Dada a complexidade de sua química e o vasto leque de suas aplicações, o aprendizado sobre esses elementos se beneficia enormemente de atividades cooperativas e interdisciplinares. A natureza multifacetada das Terras Raras exige a integração de conceitos de química, física, engenharia, economia e geopolítica. As atividades cooperativas são cruciais para dominar a complexidade Química, uma vez que as TR apresentam uma química

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

semelhante (devido ao preenchimento da subcamada 4f), o que dificulta sua separação, mas gera propriedades ópticas e magnéticas únicas. A discussão em grupo ajuda a diferenciar e memorizar as configurações eletrônicas incomuns e as variações de estado de oxidação (predominantemente +3). Esse trabalho permitiu que as equipes pudessem entender e simular a complexa e dispendiosa cadeia de produção, desde a mineração e separação (processos que exigem alta tecnologia e preocupações ambientais) até a fabricação de compostos de alto valor agregado, como ímãs e catalisadores. Palavras-chave: Aprendizagem Cooperativa. Estratégia educacional. Tecnologia moderna. Integração de conceitos.

#### **ABSTRACT**

Cooperative Learning (CL) is an educational strategy that aims to enhance student learning through collaboration and group work. In the educational context, this approach is an effective way to enhance student development, promote the exchange of knowledge and approaches, and address more complex conceptual challenges. Rare Earths (RAEs) are a group of 17 elements (the 15 lanthanides, plus scandium and yttrium) and are strategic and critical minerals for modern technology. Given the complexity of their chemistry and the vast range of their applications, learning about these elements benefits greatly from cooperative and interdisciplinary activities. The multifaceted nature of RAEs requires the integration of concepts from chemistry, physics, engineering, economics, and geopolitics. Cooperative activities are crucial to mastering the chemical complexity, since RAEs have similar chemistry (due to the filling of the 4f subshell), which makes their separation difficult but generates unique optical and magnetic properties.

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

Group discussion helps to differentiate and memorize unusual electron configurations and oxidation state variations (predominantly +3). This work allowed teams to understand and simulate the complex and costly production chain, from mining and separation (processes that require high technology and environmental concerns) to the manufacture of high-value compounds, such as magnets and catalysts.

Keywords: Cooperative Learning. Educational Strategy. Modern Technology. Concept Integration.

#### INTRODUÇÃO

A aprendizagem colaborativa é fundamental para o ensino de Química nas engenharias, pois desenvolve não só a assimilação de conceitos, mas também habilidades essenciais como comunicação, trabalho em equipe, pensamento crítico e resolução de problemas. Ao promover a interação entre os alunos, a metodologia prepara melhor os futuros engenheiros para o mercado de trabalho, onde a colaboração é constante, e torna a disciplina mais relevante e engajadora. Uma variedade de métodos cooperativos de aprendizagem vem sendo desenvolvida por muitos pesquisadores. Para COHEN (1994), a essência desses métodos envolve o trabalho de alunos, em pequenos grupos, para que todos tenham oportunidade de participar da tarefa coletiva designada. Além disso, é esperado que os alunos consigam realizar a tarefa sem uma supervisão direta e imediata do professor. KUTNICK (1990), por sua vez, argumenta que a eficiência dos métodos cooperativos depende do tipo de interação dentro do grupo. Por exemplo, se a interação ocorrer em situações que não causem inibição nos alunos, como dominação ou controle específico de professores ou pares autoritários, conduzirá à cooperação. O

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

trabalho em grupo pode proporcionar um aprendizado necessário para os alunos, para participarem das investigações colaborativas. Um número variado de técnicas talvez conduza ao uso de outras. Os professores podem empregar os vários modelos ou combinações dos mesmos para atingir seus objetivos. Assim sendo, novos meios de ensinar foram pensados e aplicados de forma gradual e crescente nos ambientes de ensino, com o objetivo de influenciar diretamente a formação de um aluno que não fosse capaz apenas de repetir as informações trabalhadas, como também e, principalmente, fosse capaz de criar associações, gerar um novo conhecimento a partir do que já sabe previamente, possibilitando a discussão e a reflexão sobre tal. Este é o aluno cidadão e crítico que se pretende formar nessa nova era da tecnologia, segundo Chassot (2006). Um aluno que, mais do que saber o conhecimento científico, seja capaz de conduzir processos investigativos e compreender assuntos científicos e tecnológicos, bem como a natureza da Ciência (SCHWARTZ, 2007). Ou seja, buscou-se então a aplicação contextualizada do conhecimento científico, de forma a propiciar que os processos cognitivos em andamento dos alunos auxiliassem no processo de internalização e na (re)construção do conhecimento científico (SASSERON & CARVALHO, 2011).

Este trabalho teve como objetivo principal fazer com que os alunos do curso de Engenharia Química compreendam o que são os elementos químicos denominados "Terras Raras" (TRs), suas propriedades químicas, aplicações tecnológicas e impactos socioambientais, por meio da Aprendizagem Colaborativa, estimulando o trabalho em equipe, a troca de conhecimentos, e a resolução conjunta de problemas, de modo que os estudantes desenvolvam

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

competências científicas, críticas e socioambientais relacionadas ao uso sustentável desses elementos.

#### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A química das terras raras originou-se com a descoberta de um mineral preto de aspecto pouco convencional, em 1787, pelo sueco Carl Axel Arrhenius, em Ytterby, localidade próxima a Estocolmo. A partir daí, muitos pesquisadores envolveram-se com a descoberta de vários minerais e a separação dos novos elementos que possuíam aspecto e características semelhantes. Os principais minerais descobertos foram a cerita e a gadolinita que, a princípio, eram tidos como compostos simples (DOS SANTOS, 1997; MOELLER, 1975). O termo "terra rara" remonta à época do descobrimento desses elementos entre 1750 e 1800. O emprego do adjetivo "raro" não é claro na literatura, mas há quem considere que raro se referia, em épocas passadas, a objetos estranhos ou surpreendentes e, não necessariamente, escassos ou singulares. Assim, o adjetivo raro refere-se ao comportamento dos compostos desses metais e não a sua ocorrência natural. O termo "terra", por sua vez, foi amplamente empregado para designar óxidos no século 19 (LIMA & LEAL FILHO, 2016). Esses elementos caracterizam-se pelo preenchimento sucessivo dos elétrons 4f adicionados à configuração do La, que é considerado como um elemento protótipo (ABRÃO, 1994). Todos os elementos, exceto o Yb, são paramagnéticos, sendo que o Gd é ferromagnético até 290 K. Os íons  $La^{3+}(4f^0)$ ,  $Ce^{4+}(4f^0)$ ,  $Yb^{2+}(4f^{14})$  e  $Lu^{3+}$ (4f<sup>14</sup>) não são paramagnéticos, os demais íons de Ln são todos paramagnéticos e possuem momento de orbital e momento de spin

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

(HESLOP & JONES, 1976). Os metais de TR são empregados industrialmente como catalisadores, agentes polidores, metalurgia, materiais cerâmicos, ligas para baterias e ímãs permanentes (CHARALAMPIDES et al., 2015), conforme já dito anteriormente (Figura 1). O consumo estimado dos produtos industriais à base de TR de acordo com a aplicação a que se destina, em 2011, é mostrado na Figura 3. O consumo industrial é de cerca de 1,5 mil t/ano e o de produtos de uso diário maior do que 2 mil t/ano. O consumo mundial é de 130 mil t/ano, sendo quase 70 % na própria China, que vem aumentada em quase 10 % ano e produz aproximadamente 95 % das terras raras. Com a entrada da Molycorp (EUA) e da Lynas (Austrália-Malásia) já em 2013, espera-se um acréscimo de 20 mil toneladas devendo crescer até 40 mil t/ano. No Brasil, MBAC e Serra Verde anunciam para 2016 cerca de 20 mil t de óxidos (mistura). A MBAC constituiu, neste ano, em Araxá (MG), uma empresa que deve produzir supermagnetos. Para tanto, deverá isolar óxidos de neodímio e praseodímio e reduzi-los aos respectivos metais (SERRA, 2013).

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672



Figura 1. Aspecto dos óxidos de terras raras separados após extração com solvente. Fonte: <a href="https://sgbeduca.sgb.gov.br/jovens\_geociencias\_elementos\_terrasraras.html">https://sgbeduca.sgb.gov.br/jovens\_geociencias\_elementos\_terrasraras.html</a>.

#### **METODOLOGIA**

O trabalho foi executado em uma sala do Curso de Engenharia Química, 4º semestre letivo na disciplina de Química Inorgânica. A sala em questão contava com um total de 20 alunos. Em vista da atual discussão sobre o processo de exploração das Terras Raras pelo Brasil, buscou-se trabalhar os conceitos de Química a partir desse tema. A Aprendizagem Cooperativa segue uma série de passos e pode ser implementada, conforme indicado no fluxograma abaixo (Figura 2):

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

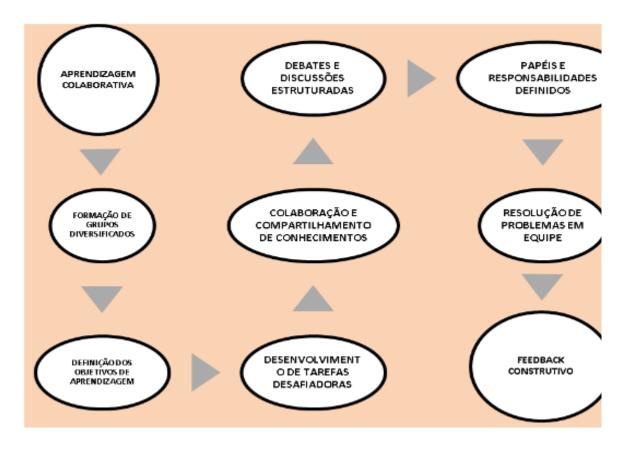


Figura 2. Etapas da metodologia Aprendizagem Colaborativa (AC). Fonte: Os autores.

Atendendo as etapas acima, inicialmente, selecionou-se participantes com habilidades, experiências e perspectivas diversas. Essa diversidade enriquecerá as discussões e a abordagem dos desafios propostos. Na sequência, a partir do diálogo, identificou-se claramente quais habilidades, competências ou conhecimentos os estudantes querem desenvolver por meio da aprendizagem cooperativa dentro do tema "Terras Raras".

A seguir, buscou-se criar tarefas ou desafios que exigissem a colaboração dos grupos para serem resolvidos. Esses desafios devem ser complexos e

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

relevantes para motivar os estudantes. Dentro dos grupos, os estudantes compartilham suas experiências, conhecimentos e abordagens. Isso permite a aprendizagem mútua e a exposição a diferentes maneiras de pensar sobre o tema abordado. Dessa forma, as atividades cooperativas frequentemente envolvem debates e discussões estruturadas sobre os desafios propostos. Isso incentiva a exploração aprofundada dos problemas. A atribuição de papéis e responsabilidades claros dentro dos grupos é importante para garantir que todos contribuam de maneira significativa. Os grupos trabalham juntos para encontrar soluções para os desafios. A diversidade de perspectivas pode levar a abordagens inovadoras e criativas. Promoveu-se uma cultura de feedback construtivo, onde os membros dos grupos avaliam as ideias uns dos outros e oferecem sugestões de melhoria nos trabalhos executados. Cada grupo deve apresentar suas soluções ou abordagens aos outros. Isso promove a comunicação eficaz e a disseminação do conhecimento. A aprendizagem cooperativa enfatiza o aprendizado social, ajudando os estudantes a desenvolver habilidades de comunicação, trabalho em equipe, resolução de conflitos e liderança.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foram montados quatro grupos com cinco alunos cada. Para começo das discussões, o professor orientou que os alunos deveriam traçar objetivos para buscar informações sobre as "Terras Raras" (Figura 3). A formação de grupos na perspectiva desenvolvimentista implica no conhecimento prévio dos professores sobre o nível de competência atingido por cada aluno nas atividades de sala de aula ou em disciplinas anteriores. Dessa forma são estruturados grupos contemplando alunos de diferentes

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

níveis de conhecimento, uma vez que este é um requisito importante para que os alunos com mais dificuldades beneficiem-se do suporte dos colegas mais adiantados. Após traçarem os objetivos, deveriam buscar as informações em fontes diversas (livros, revistas, jornais e internet) e que houvesse discussão entre os membros dos grupos e entre grupos sobre os assuntos pesquisados.



Figura 3. Elementos químicos "Terras Raras (TR)".

Para dar início aos trabalhos, a professora fez uma explanação geral sobre os "Terras Raras", colocado que deve-se entender que elementos denominados "Terras Raras" não podem ser considerados raros e tampouco são terras. Com exceção do lantânio – que é muito instável e, portanto, raro – o TR

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

mais raro, o túlio, é mais comum na crosta terrestre que o mercúrio e a prata (Figura 4).

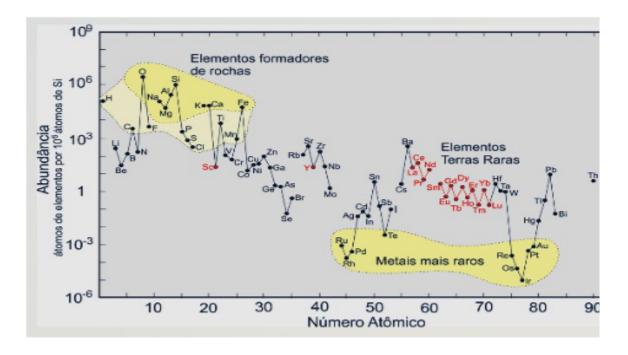


Figura 4. O quadro da abundância dos elementos químicos na crosta continental mostra que os não são assim tão raros em relação a outros.

Fonte: Modificado de HAXEL et al. (2002).

Dessa forma, foram traçados objetivos por cada um dos grupos e esses objetivos, por serem comum a todos, estão dispostos no Quadro 1, abaixo:

Quadro 1. Traçando os objetivos de aprendizagem.

OBJETIVOS DE APRENDIZAGEM

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

1	Entender o que são elementos químicos denominados "Terras Raras" e para que servem.
2	Buscar informações sobre os elementos "Terras Raras" encontrados no Brasil e no mundo.
3	Entender como esses elementos químicos são extraídos e processados.
4	Compreender as configurações eletrônicas dos elementos "Terras Raras", compostos formados e importância industrial.

Definido os objetivos, os alunos foram estimulados e desafiados (tarefa desafiadora) a buscar o maior número de informações possíveis sobre os elementos químicos denominados "Terras Raras", incluindo informações recentes sobre o tema (pesquisas atualizadas). Assim, cada um dos grupos trouxeram importantes informações sobre esses elementos químicos "Terras Raras", de modo que serviram de ponte para a explicação do professor sobre diversos conceitos químicos.

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

Definiu-se os elementos "Terras Raras" (TR), indicando que a comissão de nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (BASSET et al., 1960) denomina metais das TR<sup>3+</sup> os elementos que compreendem todos aqueles com número atômico de 57-71 (do Lantânio ao Lutécio), além do Escândio (Z=21) e Ítrio (Z=39) em um total de 17 elementos. A configuração eletrônica destes elementos baseia-se na configuração do Xenônio [Xe]4f<sup>n</sup>5s<sup>2</sup> e [Xe]4f<sup>n</sup>5d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup> com n variando entre 1 a 14. Todos os TR<sup>3+</sup> absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos. O estado trivalente é observado em todos os TR<sup>3+</sup>, formando óxidos do tipo TR<sub>2</sub>O (JUDD, 1962). Alguns lantanídeos como o Ce<sup>4+</sup>, Pr<sup>4+</sup>, Tb<sup>4+</sup>, Eu<sup>2+</sup> e Yb<sup>2+</sup> podem apresentar os estados de oxidação 2+ e 4+, contudo estes estados são menos estáveis comparados aos trivalentes. Os íons TR<sup>3+</sup> mais estáveis são: La<sup>3+</sup>, por apresentar a configuração do Xe; seguido do íon Gd<sup>3+</sup>, por apresentar os orbitais 4f parcialmente preenchidos (4f<sup>7</sup>); e o íon Lu<sup>3+</sup> que apresenta os orbitais totalmente preenchidos. Os íons terras raras que não apresentam elétrons 4f ou que apresentam a camada 4f completa (Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, e Lu<sup>3+</sup>) não possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de excitação e de emissão de luminescência. Por outro lado, os íons  $TR^{3+}$  do  $Ce^{3+}$  ao  $Yb^{3+}$  possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos e assim apresentam níveis de energia característicos de cada um dos íons TR<sup>3+</sup>, exibindo uma variedade de propriedades luminescentes na região do UV-Vis e infravermelho (ADACHI, 1980). Muitos desses íons são usados como emissores, principalmente substituindo os íons Y<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> e Lu<sup>3+</sup> em várias matrizes inorgânicas. À medida que iam entendendo a importância dos elementos "Terras Raras",

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

os estudantes buscaram quais seriam as aplicações dos mesmos no setor produtivo. Trouxeram informações de que os elementos químicos terras raras são usados em diversas tecnologias de alta performance, incluindo ímãs permanentes para turbinas eólicas e carros híbridos, catalisadores para a indústria de petróleo e química, fósforos para lâmpadas e telas, e em aplicações médicas como contraste em ressonância magnética. Eles também são empregados na fabricação de vidros especiais, cerâmicas, fibras ópticas e baterias recarregáveis. Dessa forma, elaboraram uma Tabela (Tabela 1) com as aplicações dos mesmos, conforme segue:

Tabela 1. Setores e aplicações dos elementos Terras Raras no setor produtivo.

Aplicações						
Energia e transporte:	São essenciais para a fabricação de ímãs permanentes usados em motores de carros elétricos e híbridos, além de geradores de turbinas eólicas.					
Tecnologia de alta performan ce:	Seus usos incluem baterias miniaturizadas, lasers, repetidores de sinal e fósforos para lâmpadas e telas de alta qualidade.					

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

Indústria química e petroquími ca:	Atuam como catalisadores em processos como o craqueamento do petróleo e em diversas outras reações químicas.
Saúde:	São usados como sondas luminescentes em estudos biomédicos, em testes de diagnóstico (como imunologia) e como agentes de contraste em exames de ressonância magnética.
Outras aplicações :	Incluem o polimento de vidros e cerâmicas, a produção de cerâmicas de alta resistência e a criação de ligas metálicas com propriedades específicas.

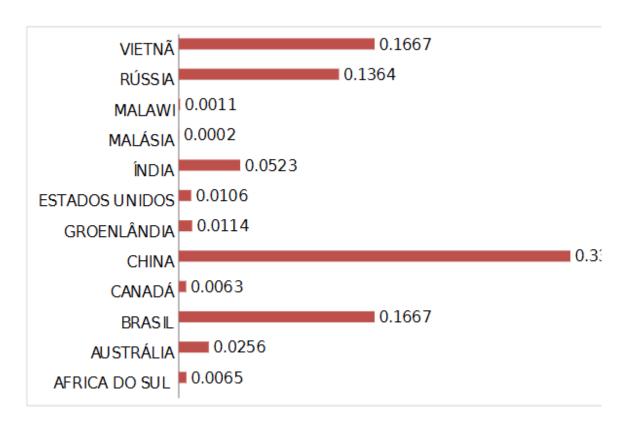
Fonte: <a href="https://jornal.usp.br/ciencias/valiosas-e-versateis-pesquisas-com-terras-raras-mostram-caminho-para-criar-cadeia-produtiva-no-brasil/">https://jornal.usp.br/ciencias/valiosas-e-versateis-pesquisas-com-terras-raras-mostram-caminho-para-criar-cadeia-produtiva-no-brasil/</a>

Outro objetivo elencado pelos estudantes era entender quais elementos "Terras Raras" eram encontrados no Brasil. Dessa forma, os grupos trouxeram informações de que o Brasil tem a segunda maior reserva mundial de terras raras, com cerca de 21 milhões de toneladas (23% do total global), mas a exploração em escala industrial ainda é limitada, principalmente por

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

falta de tecnologia para refino e processamento. O potencial está distribuído em diversos estados, com as maiores reservas associadas a rochas alcalinocarbonáticas em Araxá e Tapira (MG), Catalão (GO) e Poços de Caldas (MG). Outros estados com potencial incluem Goiás, Tocantins, Bahia, Paraná, São Paulo, Santa Catarina, Pará, Rondônia, Roraima, Amazonas e Piauí. A exploração e o processamento são concentrados na China, que domina o mercado, enquanto o Brasil exporta principalmente matéria-prima bruta (Figura 5).

Figura 5. Estimativas das principais reservas de TR (em termos de óxidos) ao redor do mundo e respectivas percentagens em termos do total mundial (132.000.000 ton).



https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

Fonte: <a href="https://www.scielo.br/j/qn/a/rTyGfYXTkyyQB8QgQcmtJZy/?format=html&lang=p">https://www.scielo.br/j/qn/a/rTyGfYXTkyyQB8QgQcmtJZy/?format=html&lang=p</a>

Após se certificarem que as TRs são produzidas no Brasil, os estudantes buscaram conhecer como é feito o processamento desses minérios. Portanto fizeram uma ampla pesquisa sobre a extração das TRs, conforme indica o Grupo 1:

"O processamento de terras raras envolve a extração do minério, que é seguido por processos químicos complexos e poluentes para separar os elementos individuais, já que são quimicamente muito semelhantes. As etapas incluem a dissolução do minério com ácidos fortes, seguido pela extração seletiva com solventes e outros métodos como a troca iônica, que são necessários para isolar cada elemento em alta pureza".

#### Etapas do processamento

- Extração inicial e beneficiamento: O minério é extraído da jazida e passa por processos de britagem e moagem para reduzi-lo a um material mais fino.
- Extração química (refino): Esta é a etapa mais difícil e custosa, que utiliza processos hidrometalúrgicos.
  - Lixiviação: O minério moído é tratado com ácidos fortes, como o sulfúrico ou clorídrico, para dissolver os óxidos de terras raras.
  - Separação com solventes: Após a dissolução, o processo de extração com solventes é usado para separar os elementos um por

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

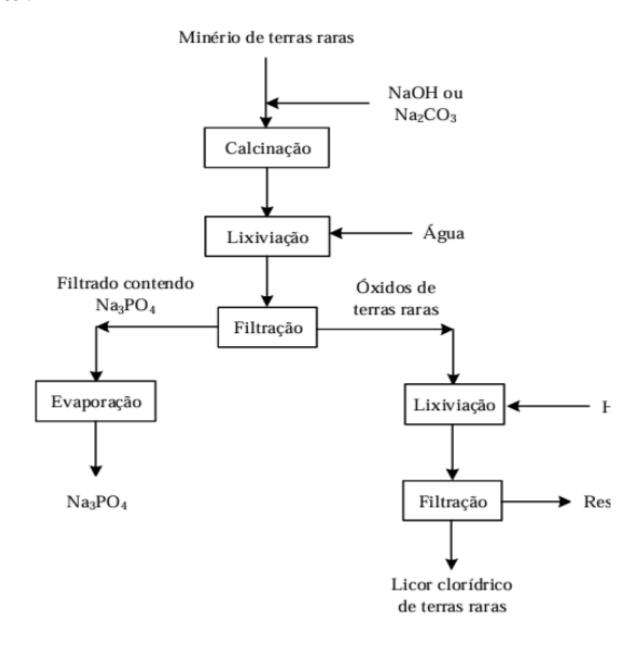
um, explorando as pequenas diferenças em suas propriedades químicas.

- Outras técnicas: Métodos como a troca iônica e a cristalização também são utilizados para purificar os elementos.
- Produção de produtos de valor agregado: Após a separação, os elementos podem ser processados para criar produtos de maior valor, como os ímãs de terras raras, em vez de serem exportados em seu estado bruto. Os seguintes desafios deverão ser enfrentados: a semelhança química entre os elementos de terras raras torna sua separação extremamente desafiadora, demorada e cara. Muitas das técnicas de processamento são poluentes, exigindo gerenciamento ambiental cuidadoso. Ainda há poucos centros de processamento de terras raras fora da China, o que gera dependência do país para a produção de produtos finais de alto valor.

O Grupo 4, traz para a aula um slide indicando as estapas do processamento das TRs. O slide da Figura ilustrou o processo e complementou a explicação do Grupo 1. Segundo dados trazidos pelo Grupo 4, os pesquisadores Kumari et al. (2015b) propuseram uma rota de processo (Figura 6) para decomposição térmica da monazita e remoção do fosfato, usando os reagentes NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nas temperaturas de 900°C e 400°C, respectivamente. Após 120 minutos, houve conversão total dos fosfatos em óxidos de terras raras. Esses óxidos foram lixiviados com solução de HCl 6 M por 2 horas, teor de sólidos de 30 gL<sup>-1</sup> e temperatura de 80°C. Nessa condição, foi recuperado 90% das terras raras. O licor clorídrico poderá ser

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

processado pela técnica de extração por solvente para separação das terras raras individuais ou em grupos específicos. O subproduto da rota de processo é o fosfato de sódio (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) obtido por evaporação forçada do respectivo licor.



https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

Figura 6. Diagrama de blocos da rota de processo proposta por KUMARI et al. (2015b) Fonte: Tese Doutorado, UFMG, Ruberlan Gomes da Silva.

O Grupo 2, complementa as informações acima com o processo elaborado por Beltrani et al. (2015), os quais descreveram uma rota de processo para precipitação do fosfato de terras raras, usando como reagente o fosfato de sódio, um licor sulfúrico contendo baixa concentração de terras raras (230  $mgL^{-1}$ ) e altas concentrações de íons  $Fe^{2+}$  (32300  $mgL^{-1}$ ) e íons  $SO_4^{2-}$ (75000 mgL<sup>-1</sup>). Os autores citam que essas soluções são geralmente descartadas e o seu reaproveitamento, com precipitação das terras raras na forma de sal duplo de sódio e terras raras usando como reagente o sulfato de sódio, é uma opção. Foi possível precipitar 95% das terras raras, temperatura de 70°C, pH igual a 4, tempo de residência menor que 60 minutos e com consumo de reagente de 5 mol de íons ETR<sup>3+</sup> para 1 mol de PO4<sup>3-</sup>. Nessa condição, a precipitação de ferro foi de apenas 1%. O pequeno tempo de residência evitou a oxidação dos íons Fe<sup>2+</sup> para íons Fe<sup>3+</sup> e a sua precipitação como fosfato de ferro, conforme mostrado nas reações descritas nas Equações da Figura 7. Os ensaios com adição de sulfato de alumínio à solução de terras raras, variando a concentração de 30 mgL<sup>-1</sup> até 1000 mgL<sup>-1</sup>, mostraram que a eficiência de precipitação das terras raras diminui para 30%, devido à grande afinidade química dos íons  $\mathrm{Al^{3^+}}$  com os íons  $\mathrm{PO_4^{3^-}}$  e precipitação do fosfato de alumínio. Os fosfatos de terras raras foram convertidos para hidróxidos de terras raras e depois lixiviados com ácido clorídrico. Foi proposto um diagrama de blocos englobando primeiro a precipitação das terras raras na forma de sal duplo de sódio e terras raras e depois a precipitação dos ETRs restantes com fosfato de sódio (Figura 8).

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

$$\begin{split} \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 1/2O_{2(g)} + 2\text{H}^{+}_{(aq)} & \to 2\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{H}_2O_{(l)} \\ \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3\text{H}_2O_{(l)} & \to \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}^{+}_{(aq)} \\ \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{PO}_4{}^{3-}_{(aq)} & \to \text{FePO}_{4(s)} \end{split}$$

Figura 7. Equações de formação de fosfato de ferro.

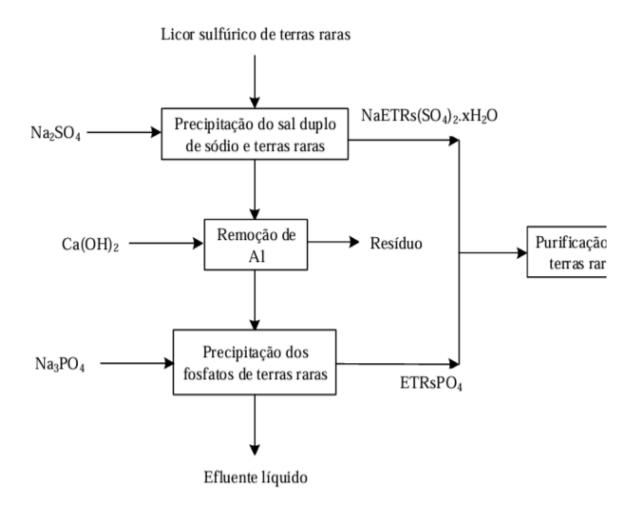


Figura 8. Diagrama de blocos da rota de processo proposta por Beltrani et al. (2015).

O entendimento das configurações eletrônicas constitui-se como um conhecimento fundamental em Química, pois permite explicar e prever

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

diversas propriedades atômico-moleculares da matéria. A determinação da configuração eletrônica de átomos se apresenta como um conhecimento fundamental em Química e um conceito básico para a compreensão: a) das propriedades periódicas dos elementos; b) da reatividade; c) das ligações químicas (SALEHZADEH, MALEKI, 2016; ROZENTALSKI, PORTO, 2018; SCERRI, 2019a). Além disso, Pauling (1982, p. 53), em seu livro de Química Geral, afirmou que o estudo da Química pode ser simplificado a partir de uma boa compreensão da estrutura eletrônica dos átomos, isto é, que "a Química seja mais fácil de entender e de lembrar".

Nesse sentido, a partir desse momento o professor buscou levar os alunos a entenderem a configuração eletrônica das "Terras Raras", sendo esse também um dos objetivos que foram levantados pelos diferentes grupos inicialmente. Para um entendimento da pesquisa que iriam fazer, o professor relembrou na lousa o processo de distribuição eletrônica através da aplicação do Diagrama de Linus Pauling. Essa retomada foi importante para recordarem o que seriam elementos representativos e de transição, orbitais atômicos, níveis e subníveis, números quânticos entre outros conceitos importantes.

O Grupo 3 ficou encarregado de explicar sobre a configuração eletrônica dos "Terras Raras", conforme segue na Tabela 2.

Tabela 2. Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico, momento de spin (S), momento angular orbital (L), momento angular total (J) e níveis de energia <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub>.

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

Íon TR <sup>3+</sup>	Raio iônico (Å)	Elétrons 4f	S Σ s	L Σ ℓ	J Σ(L +S)	Conf. Eletrônica níveis $^{2S+1}L_J$ )
21. SC3+	0.68		0	0	0	[Ar]3d <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )
39. Y3+	0.89		0	0	0	[Kr]4d <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )
57. LA3+	1.03		0	0	0	[Xe]4f <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )
58. CE3+	1.03	1	1/2	3	5/2	[Xe]4f <sup>1</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> )
59. PR3+	1.01	1 1	1	5	4	[Xe]4f <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>4</sub> )

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

60. ND3+	0.99	<b>↑ ↑ ↑</b>	3/	6	9/2	[Xe]4f <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )
61. PM3+	0.98	<b>↑ ↑ ↑ ↑</b>	2	6	4	[Xe]4f <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>4</sub> )
62. SM3+	0.96	1 1 1 1	5/	5	5/2	[Xe]4f <sup>5</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> )
63. EU3+	0.95	1 1 1 1 1 1	3	3	0	[Xe]4f <sup>6</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )
64. GD3+	0.94	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	7/	0	7/2	[Xe]4f <sup>7</sup> ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> )
65. TB3+	0.92	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	6	[Xe]4f <sup>8</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>6</sub> )

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

66. DY3+	0.91	1	5/	5	15/2	[Xe]4f <sup>9</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> )
67. HO3+	0.89	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	8	[Xe]4f <sup>10</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )
68. ER3+	0.88	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3/	6	15/2	[Xe]4f <sup>11</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )
69. TM3+	0.87	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	1	5	6	[Xe]4f <sup>12</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>6</sub>
70. YB3+	0.86	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	1/2	3	7/2	[Xe]4f <sup>13</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> )
71. LU3+	0.86	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	0	0	0	[Xe]4f <sup>14</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub>

Fonte: PUC-Rio - Certificação Digital  $N^{o}$  0922005/CA

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

Um dos alunos do Grupo 3, traz a seguinte informação: "Vanquickenborne, Pierloot & Devoghel (1989, 1994) investigaram o problema da inversão 3d-4s, para os metais de transição, utilizando métodos teóricos baseados em mecânica quântica e mostraram que a configuração mais estável, para o escândio, corresponde àquela obtida experimentalmente, por técnicas espectroscópicas. Os autores mostraram que, para qualquer átomo de metal de transição, as repulsões eletrônicas nos subníveis variam na sequência: (4s, 4s) < (4s, 3d) < (3d, 3d), isto significa, que a ordem energética, para as possíveis configurações do escândio, varia na sequência: [Ar]  $3d^1$ ,  $4s^2$  < [Ar]  $3d^2$ ,  $4s^1$  < [Ar]  $3d^3$ ".

A informação trazida suscitou debate e discussões estruturadas entre os grupos e exigiu a mediação do professor para esclarecimentos de dúvidas sobre a problemática da inversão do subnível mais energético em átomos de elementos de transição.

As emissões dos íons TR<sup>3+</sup> surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas 4f<sup>N</sup> (Figura 9). Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis se apresentariam degenerados, mas devido às interações coulombianas, a degenerescência é removida e os níveis desdobram-se, podendo atingir valores próximos a 20000 cm<sup>-1</sup>.

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

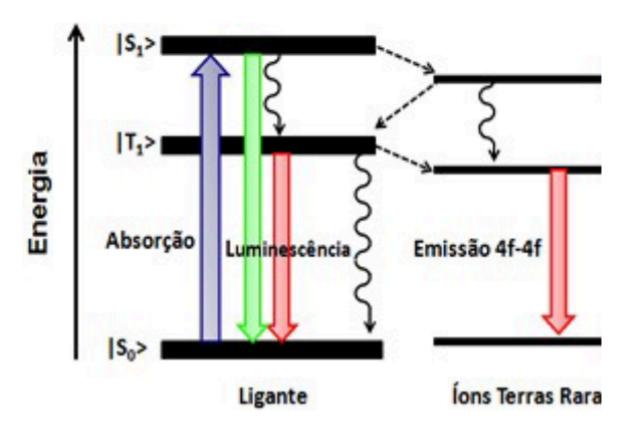


Figura 9. Diagrama dos níveis de energia

O Grupo 4 trouxe informações sobre Diagrama dos níveis de energia para os íons terras raras e actinídeos trivalentes baseado nas energias do campo cristalino para os TR<sup>3+</sup> dopados na matriz LaF<sub>3</sub>. A estrutura dos níveis de energia dos íons TR<sup>3+</sup> é apresentada na Figura 10, que é também conhecida como diagrama de Dieke, que foi obtido experimentalmente considerando o espectro óptico de cada um dos íons dopados em matrizes cristalinas de LaF<sub>3</sub>.

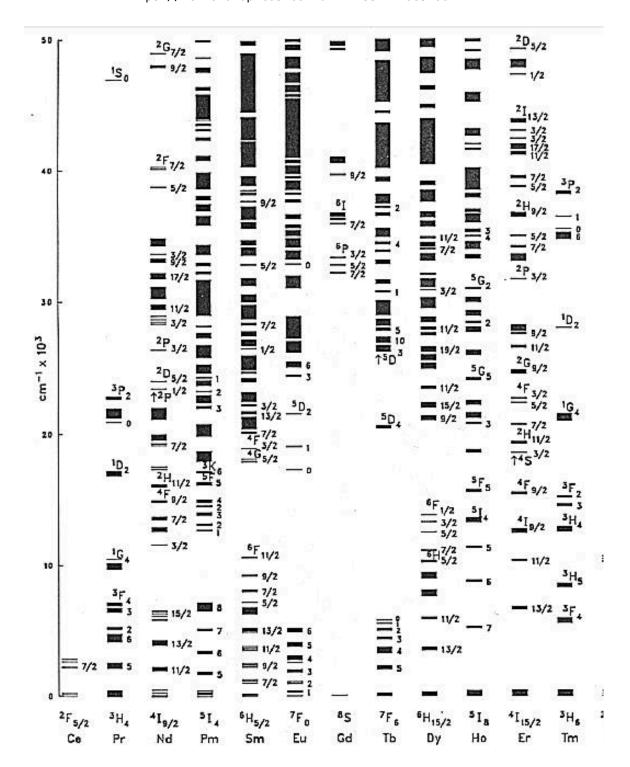
A grande vantagem deste diagrama é que pode ser tomado como referência para íons TR<sup>3+</sup> em quase todos os ambientes, considerando que a variação

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

máxima dos níveis de energia é da ordem de algumas centenas de cm<sup>-1</sup> que também apresenta um pequeno deslocamento das transições eletrônicas.

Cada nível designado pelo número quântico de momento angular total J na Figura 10 se desdobra em um número de subníveis pelo efeito Stark devido à interação de campo ligante. O número de subníveis desdobra no máximo em (2J + 1) ou (J + ½) componentes para valores J inteiro ou semi-inteiro, respectivamente. O número de níveis é determinado pela simetria do campo cristalino gerado pelo ambiente químico em torno do íon TR<sup>3+</sup> e a largura de cada nível mostrada na Figura 10 indica a faixa dos desdobramentos dentro de cada componente J.

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672



https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

Figura 10. Diagrama dos níveis de energia para os íons terras raras e actinídeos trivalentes baso nas energias do campo cristalino para os  $TR^{3+}$  dopados na matriz  $LaF_3$ .

Fonte: PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA.

Com o intuito de que os alunos buscassem informações sobre compostos formados a partir dos elementos "Terras Raras", o professor orientou os alunos para que buscassem informações sobre complexos metálicos formados e sua aplicabilidade no setor produtivo. Assim, os diferentes Grupos buscaram informações trazendo algumas novidades interessantes na área. O Grupo 3, trouxe informações de como eram formados complexos metálicos, indicando que Complexos metálicos de terras raras são compostos formados por um metal de terra rara (um dos 17 elementos lantanídeos, mais o escândio e o ítrio) ligado a um ou mais ligantes. Essas combinações exploram as propriedades ópticas, magnéticas e redox únicas das terras raras, resultando em aplicações de alta tecnologia em diversas áreas, como displays de alta resolução, lasers, agentes de contraste em ressonância magnética e células solares. Composição e formação:

- Metal de terra rara: O centro do complexo é um íon de um metal de terra rara, como o európio ( $\operatorname{Eu}^{3+}$ ), érbio ( $\operatorname{Er}^{3+}$ ) ou neodímio ( $\operatorname{Nd}^{3+}$ ).
- Ligantes: São moléculas que se ligam ao metal, formando o complexo. Esses ligantes podem ser orgânicos ou inorgânicos.
- Estrutura: Os complexos de terras raras frequentemente possuem números de coordenação altos (8, 9 ou mais) devido ao tamanho dos íons metálicos.

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

As características inerentes para compostos químicos que sejam candidatos promissores para novos materiais fluorescentes com aplicabilidade em "Dye-Sensitized Solar Cells" (DSSC) e "Organic Light Emitting Diodes" (OLED) são as propriedades foto-físicas e fotoeletrônicas relacionadas à excitação óptica e/ou elétrica. Assim, entre os fotossensibilizadores investigados, os complexos de metais de transição têm sido os melhores materiais até o presente momento. De fato, ainda hoje entre todas as tecnologias de captação de energia solar, as células fotovoltaicas são os dispositivos mais apropriados para converter energia solar diretamente em energia elétrica, e desempenham um papel vital para o setor energético de vários países, pois em 2017, a tecnologia solar estava no topo de todas as outras tecnologias alternativas. O desenvolvimento de materiais orgânicos com propriedades ópticas não lineares otimizadas (NLO-"Non-Linear Optical materials") atraiu a atenção de vários pesquisadores em diversos campos tais como: ciência dos materiais, biofísica, energia, dinâmica química, setor de telecomunicações, óptica, dispositivos optoeletrônicos, e ciências da interface atômica, molecular e de superfície devido às suas propriedades específicas, flexibilidade e baixo custo de produção em comparação com materiais inorgânicos. Assim, com o aperfeiçoamento dos materiais, desenvolvimento tecnológico e com intuito de aumentar a eficiência dos dispositivos eletroeletrônicos em geral, surgiram os diodos orgânicos emissores de luz, OLED ("Organic Light Emitting Diodes"). A partir dessas informações, os alunos do Grupo 1 trouxeram a informação de que os pesquisadores Chunhui Huang e colaboradores sintetizaram complexos bimetálicos de Ir(III) com Eu(III) (Figura 11). Inicialmente, foi produzido complexo [Ir(dfppy)<sub>2</sub>(cbphen)] que apresenta luminescência na região verde do

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

espectro eletromagnético. Além disso, este complexo de Ir(III), possui um nível excitado tripleto apropriado para sensibilizar o complexo do íon Eu(III). O experimento demonstrou que o cromóforo ciclometalado de Ir(III) perde sua luminescência, enquanto o complexo de Eu(III) ao se coordenar com o cromóforo tem sua luminescência intensificada na região do vermelho (Figura 12). Os dados de rendimento quântico de emissão comprovam: Eu (TTA) 3.2  $H_2O$  ( $\phi$  = 0,11);  $Ir_3$ -Eu ( $\phi$  = 0,10) e Ir-Eu ( $\phi$  = 0,44).

Figura 11. Síntese do complexo [Ir(dfppy)2(cbphen)] e dos complexos bimetálicos de Ir(III) Eu(III).

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

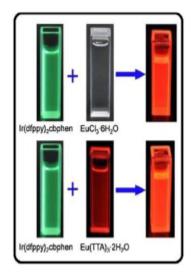


Figura 12. Fotografia das soluções dos complexos de Ir(III) e Eu(III) sob excitação de lâmpada de 365 nm.

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os alunos foram avaliados, tanto individualmente quanto em grupo, por meio de sua participação no desenvolvimento das atividades (trabalhos em grupo, relatórios, apresentação de resultados e testes escritos). Os resultados mostraram-se bastante animadores. No desenvolvimento de conteúdos posteriores, os alunos demonstraram perfeito domínio dos pré-requisitos trabalhados conforme descrito Além anteriormente. disso, compartilhamento de ideias desenvolveu nos alunos a autoconfiança, o espírito cooperativo, o respeito mútuo e a motivação, tornando-os mais participativos. Quanto ao professor, possibilitou um trabalho efetivo mesmo com turmas grandes, porque, ao subdividir a turma em grupos menores, o professor pôde mais plausivelmente atender mais eficientemente os grupos formados do que a cada aluno individualmente. Ao observar dificuldades em

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

algum membro do grupo, o professor solicitava o auxílio dos que já se tinham apropriado do conteúdo para ensiná-lo ao colega.

Dessa forma, a análise dos dados coletados durante as atividades realizadas, sugere que o trabalho cooperativo pode ser uma alternativa importantíssima no processo ensino-aprendizagem, ao estimular valores como solidariedade, responsabilidade, iniciativa e criatividade, ao mesmo tempo em que reduz o nível de ansiedade e propicia uma aprendizagem significativa.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, G. In Rare Earths—Their Properties and Applications. V1, p. 173, 1980.

BASSET, H. et al. Nomenclature of Inorganic Chemistry. Journal of the Americam Chemical Society, 82, p. 5523-5544, 1960.

BELTRANI, D., DEBLONDE, G. J. P., BÉLAIR, S., WEIGEL, V. Recovery of yttrium and lanthanides from sulfate solutions with high concentration of iron and low rare earth content. Hydrometallurgy, p. 356-363, 2015.

COHEN, E. G. Restructuring the classroom: conditions for productive small groups. Review of Educational Research, v. 64, n. 1, p. 1-35, 1994.

CHARALAMPIDES, G. et al. Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe. Procedia Economics and Finance, v. 24, p. 126-135, 2015.

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

CHASSOT, Attico. Alfabetização Científica: questões e desafios para a educação. 4ª edição, Ijuí: Editora UNIJUÍ, 2006.

DOS SANTOS, Celia Aparecida Lino; PANOSSIAN, Zehbour. Revisão bibliográfica sobre metais de terras raras. Revista IPT: Tecnologia e Inovação, v. 1, n. 4, 2017.

HAXEL, Gordon. Elementos de terras raras: recursos críticos para alta tecnologia. Departamento do Interior dos EUA, Serviço Geológico dos EUA, 2002.

HESLOP, R. B.; JONES, H. Química inorgânica. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1976.

JUDD, B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. Physical Review, 127, p. 750-761, 1962.

KUMARI A., PANDA, R., JHA M. K., LEE, J. Y. Thermal treatment for the Separation of phosphate and recovery of rare Earth metals (REMs) from Korean monazite. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, p. 696-703, 2015b.

KUTNICK, P. J. A social critique of cognitively based science curricula. Science Education, v. 74, n. 1, p. 87-94, 1990.

LIMA, I. B.; LEAL FILHO, W. (Ed.). Rare earths industry technological, economic, and environmental implications. Amsterdam: Elsevier, 2016.

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

MOELLER, T. The chemistry of the lanthanides: Chapter 44 of Comprehensive Inorganic Chemistry. [S.l.]: Pergamon Press, 1975.

PAULING, L. Química Geral. Rio de Janeiro: Técnicos e Científicos, 1982.

ROZENTALSKI, E.; PORTO, P. A. Diagramas de energia de orbitais em livros didáticos de Química Geral: uma análise sob o viés da semiótica Peirceana. Ciência & Educação (Bauru), v. 24, n. 2, p. 449-466, 2018.

SALEHZADEH, S.; MALEKI, F. The 4s and 3d subshells: Which one fills first in progressing through the periodic table and which one fills first in any particular atom? Foundations of Chemistry, v. 18, p. 57-65, 2016.

SASSERON, L. H.; CARVALHO, A. M. P. Alfabetização científica: uma revisão bibliográfica. Investigações em Ensino de Ciências, Porto Alegre, v.16, n.1, p. 59-77, 2011.

SERRA, O. A. Terras raras. Química Viva, 12 jun. 2013.

SCERRI, E. R. Happy 150th birthday to the periodic table. CHEMISTRY: A European Journal, v. 25, p. 1-7, 2019a.

SCHWARTZ, A. T. Chemistry education, science literacy, and the liberal arts. Journal of Chemical Education, Tucson, v.84, n.11, p. 1750-1756, 2007.

VANQUICKENBORNE, L. G.; PIERLOOT, K.; DEVOGHEL. D. Electronic configuration and orbital energies: the 3d-4s problem. Inorganic Chemistry, v. 28, p. 1805-1813, 1989.

https://revistatopicos.com.br - ISSN: 2965-6672

VANQUICKENBORNE, L. G.; PIERLOOT, K.; DEVOGHEL. D. Transition Metals and the Aufbau Principle, Journal of Chemical Education, v. 71, n. 6, p. 469-471, 1994.

<sup>1</sup> Docente do Curso Superior de Farmácia da Universidade Brasil, Campus de Fernandópolis-SP. Doutor em Química pelo Instituto de Química UNESP, Campus de Araraquara-SP. E-mail: <a href="mailto:kmininel17@gmail.com">kmininel17@gmail.com</a>

<sup>2</sup> Docente do Curso Superior de Farmácia da Universidade Brasil, Campus de Fernandópolis-SP. Mestre em Química (PPGQUIM/UNESP - Araraquara-SP). E-mail: <a href="mailto:silvana.mininel@ub.edu.br">silvana.mininel@ub.edu.br</a>