

André Luiz Rainho Teixeira

**FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ESPONGIOLITO  
VISANDO À OBTENÇÃO DO MATERIAL PARA ANCORAGEM  
DOS ÍONS DE TERRAS RARAS**

**Campo Grande – MS**

**2007**

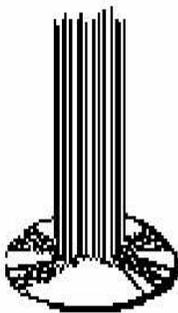
# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

André Luiz Rainho Teixeira

FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ESPONGIOLITO  
VISANDO À OBTENÇÃO DO MATERIAL PARA ANCORAGEM  
DOS ÍONS DE TERRAS RARAS



Dissertação apresentada para a  
obtenção do título de Mestre em Física  
Experimental, Universidade Federal de  
Mato Grosso do Sul, Centro de  
Ciências Exatas e Tecnologia,  
Departamento de Física.

Orientador: Prof. Dr. Petr Melnikov.

Campo Grande – MS.

2007

*Dedico este trabalho aos meus pais Sergio Rainho Teixeira e Rosa de Andrade Rainho Teixeira, a minha Irmã Ana Leticia Rainho Teixeira e ao grande cientista Professor Doutor Petr Melnikov.*

## **AGRADECIMENTOS**

Durante a realização deste trabalho eu contei com a colaboração direta ou indireta de um grupo muito grande de pessoas, as quais sou profundamente grato. Sendo assim, gostaria de agradecer.

Ao Prof. Dr. Petr Melnikov, pelo incentivo nos momentos de dificuldades e, principalmente, pela plena dedicação e profissionalismo na execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Francisco José dos Santos do IQ-UNESP, por ter registrado as imagens de microscopia eletrônica do espongiolito.

À Prof. Dr. Silvia Benedito Santagnelli, por ter realizado as medidas de ressonância magnética nuclear.

Ao Prof. Dr. Onofre S. Siqueira, por fornecer as amostras do espongiolito.

A todos os professores do Departamento de Física da UFMS que, de algum modo, contribuíram para minha formação e desenvolvimento como acadêmico.

Ao técnico de laboratório Evaldo de Souza Saraiva, pela amizade e dedicação na manutenção de equipamentos e realização de medidas.

Ao colega Taynã, por auxiliar na formatação da dissertação.

Aos colegas do curso de mestrado Marcos, Marcelo, Geocris e Débora, pelo grupo de estudos formado e pelo apoio no cumprimento dos créditos.

Aos meus pais, minha irmã, meu cunhado e minha namorada que sempre estiveram ao meu lado nos momentos de ausência.

A PROPP/UFMS que me deu a oportunidade e o apoio material para a realização deste trabalho.

E a todas as pessoas que, embora não relacionadas aqui, também contribuíram para a realização desta pesquisa.

# ÍNDICE

<b>1. ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>8</b>
<b>2. ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>10</b>
<b>3. RESUMO</b>	<b>11</b>
<b>4. ABSTRACT</b>	<b>12</b>
<b>5. INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>6. RESUMO BIBLIOGRÁFICO</b>	<b>14</b>
6.1 ESPONGIOLITO	14
6.2 TERRAS RARAS	27
<b>7. OBJETIVOS</b>	<b>35</b>
7.1 OBJETIVO GERAL	35
7.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
<b>8. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
8.1 REAGENTES E MATERIAIS	36
8.2 PREPARAÇÃO DE REAGENTES NÃO COMERCIAIS.	37
8.2.1 CLORETOS DE TERRAS RARAS	37
8.2.2 SOLUÇÃO TAMPÃO DE ACETATO	37
8.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.	37
8.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	37
8.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	38
8.3.3 ANÁLISE DA ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)	38
8.3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).	38

<b>8.4</b>	<b>TENTATIVA DE FIXAÇÃO DE TERRAS RARAS NA SUPERFÍCIE DO ESPONGIOLITO SEM TRATAMENTO</b>	<b>39</b>
<b>8.5</b>	<b>FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ESPONGIOLITO</b>	<b>39</b>
<b>8.6</b>	<b>ABSORÇÃO DE TERRAS RARAS NA SUPERFÍCIE FUNCIONALIZADA DO ESPONGIOLITO</b>	<b>40</b>
<b>8.7</b>	<b>QUANTIFICAÇÃO DAS TERRAS RARAS NÃO FIXADAS NA SUPERFÍCIE FUNCIONALIZADA DO ESPONGIOLITO</b>	<b>40</b>
<b>9.</b>	<b><u>RESULTADOS</u></b>	<b>41</b>
9.1.1	MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE MODIFICADA	41
9.1.2	ANÁLISE E CONSIDERAÇÕES ESEÇUFUCAI	

## 1. ÍNDICE DE FIGURAS



## 2. ÍNDICE DE TABELAS

### **3. RESUMO**

O espongiolito de Mato Grosso do Sul (Brasil) é um composto inorgânico

## 4. ABSTRACT

Spongiolite from Mato Grosso do Sul (Brazil), natural inorganic composite constituted of silica needles possesses a large superficial area but cannot be directly used for absorption processes because of its chemical inertness. In order to augment affinity in relation to the ions of rare earth elements, its surface was functionalized by treating with concentrated phosphoric acid at high temperatures. Superficial coating of the needles, previously covered by silica-gel, was proved to be constituted of silicon diphosphate, a compound offering six-coordinated silicon sites. At the same time occurs a partial crystallization of amorphous silica with quartz formation. Owing to the attraction of three-charged ions to phosphate groups, this coating acts as specific adsorbent for the rare earth elements, preferably those with octahedral coordination (starting from samarium, yttrium included). The uptakes of lanthanum and neodymium were shown to be significantly lower due to different coordination tendencies. Rare earth fixation upon modified silica may be useful in the primary separation of the elements belonging to different subgroups of the lanthanide series and manufacturing special phosphate-silicate glasses.

Keywords: spongiolite, functionalization, rare earths, absorption

## 5. INTRODUÇÃO

O espongiolito é um mineral proveniente de esqueletos de esponjas fósseis, associado a restos de algas diatomáceas, areia quartzosa, argila e material orgânico. É encontrado em várias partes do mundo, incluindo o Brasil. As espículas ocas, tipo bastonetes, são constituídas de sílica natural de alta pureza, cuja superfície está hidratada com a formação de sílica-gel. Até o presente momento, este material é usado de forma primitiva para a fabricação de tijolos, embora possa ser aproveitado em tecnologia de ponta, particularmente na obtenção de vidros especiais.

Uma propriedade importante do espongiolito, que até agora passava despercebida, é sua grande área superficial. Os materiais deste tipo são geralmente propensos para a realização de processos catalíticos e preparação de absorventes específicos. Contudo, a própria sílica, mesmo junto com a sílica-gel que a recobre, é relativamente inerte para a maioria dos compostos, não permitindo uma adsorção direta na sua superfície. Este inconveniente pode ser contornado através da modificação ou funcionalização da camada superficial, depositando um composto ou compostos que possuem afinidade às espécies a serem absorvidas.

Um dos problemas que aparentemente pode ser resolvido, fazendo uso dos processos da ancoragem, é a absorção seletiva dos íons de Terras Raras sobre diferentes superfícies quimicamente modificadas. Contudo, os processos existentes nem sempre são econômicos e suficientemente eficientes.

Sem pretender elaborar uma técnica de separação tecnologicamente aplicável, este trabalho verifica, em princípio, a possibilidade de funcionalização da superfície do espongiolito com a posterior absorção de íons trivalentes de Terras Raras.

## 6. RESUMO BIBLIOGRÁFICO

### 6.1 Espongiolito

O espongiolito é um mineral originado pela deposição de esqueletos de esponjas fósseis, associado a restos de algas diatomáceas, areia quartzosa, argila e material orgânico. Encontra-se nos mais diferentes ambientes geológicos. Em Mato Grosso do Sul, na região de Paranaíba, existe a lagoa de Araré que é a principal reserva de espongiolito da região, com aproximadamente 132000 m<sup>3</sup>. Popularmente o mineral é conhecido como “pó de mico”, devido ao fato de provocar uma coceira intensa após penetrar na camada epitelial da cutis [1].

Quanto à terminologia, vale a pena ressaltar que o nome espongiolito refere-se à rocha sedimentar, quando a maior parte desta é formada pelo mineral de origem animal. Caso a quantidade de restos de algas diatomáceas seja predominante, recebe o nome de diatomito. O espongiolito, no seu estado puro, é formado apenas pelos restos dos animais pré-históricos. Os dados geológicos indicam que é formado principalmente a partir de restos fossilizados de seis espécies de esponja de água doce conhecidas, que são as seguintes: *Metania Spinata*; *Dosilia Pydanieli*; *Trochospongilla Variabilis*; *Corvomeyenia Thumi*; *Radiospongilla Amazonensis*, e *Heterorotula fistula* [2]. Uma das maiores coleções dessas e outras esponjas, mundialmente conhecidas, está exibida no Museu da História Natural no Rio de Janeiro.

O espongiolito é encontrado em várias partes do mundo: Brasil, Canadá, Nova Zelândia e outras. No Brasil, existem duas áreas importantes. Uma, sem entrar em detalhes das diferenças locais, está localizada no sudoeste do país e abrange os estados de Goiás, Minas Gerais, São Paulo e Mato Grosso do Sul. Outra área fica no litoral nordestino brasileiro, atrás do cinturão de dunas. Pequenas jazidas também foram encontradas nos estados do Amazonas,

Roraima, Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul. Verificou-se que as jazidas na região sudoeste do Brasil e no nordeste caracterizam-se por morfologia diferente ou pelo menos por proporção variável dos seus componentes morfológicos, o que não é estranho devido às diferenças geográficas [2].

As algas diatomáceas geralmente exibem formas circulares, apresentando rugas na sua estrutura. As espículas são formadas de microtubos pontiagudos, originados dos esqueletos fossilizados que provêm das esponjas. São justamente essas formações pontiagudas que provocam a irritação cutânea ao contato com a pele.

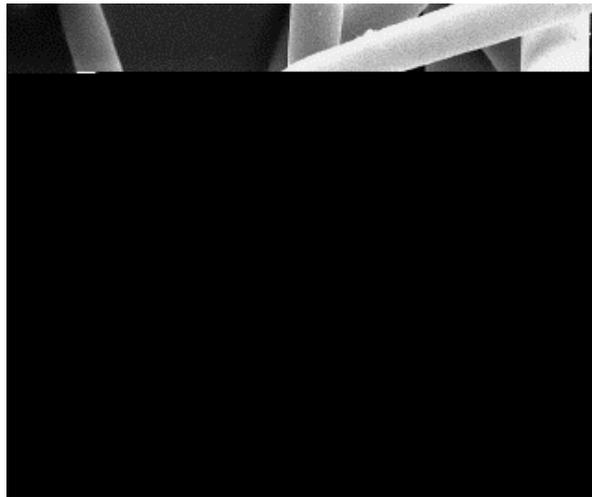
Na literatura foram publicadas algumas propriedades físicas do espongiolito [3]:

- Densidade média:  $2,258 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ ;
- Índice de refração no clorofórmio: 1,444;
- Índice de refração no dimetilsulfoxido: 1,470;
- Área de superfície:  $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- Potencial elétrico Z:  $-2,40 \text{ V}$ .

Devido às pequenas dimensões dos objetos, durante muitos anos, o método de seu estudo foi o microscópico óptico. Foi realizada a classificação dos organismos e descrita a sua morfologia, porém nem sempre foi possível chegar a maiores detalhes. Nos últimos 20 anos, a microscopia eletrônica tornou-se a principal técnica de estudo. Assim, chegou o momento quando a

revista técnica *Microscopy Research and Technique* se permitiu publicar estudos sobre o espongiolito.

As investigações, utilizando microscopia eletrônica de varredura, permitiram em um nível mais detalhado esclarecer a estrutura do espongiolito. Na Fig.1 observa-se um grupo de agulhas ocas tipo bastonetes. Uma das suas extremidades é pontiaguda. Podem ser vistas também algumas seções laterais e transversais. O material do qual as agulhas são formadas é depositado em camadas, no formato de três regiões ao longo do eixo central. Isto reflete o processo de crescimento dos organismos, quando a sílica precipita periodicamente sob os efeitos de pH, conforme o funcionamento das enzimas produtoras. É fácil de se perceber que as regiões mais claras são as circunferências internas e externas, o que corresponde às partes das espículas expostas ao meio ambiente. As regiões intermediárias são mais escuras.



*Fig.1 – Imagem mostrando o grupo de espículas do espongiolito.*

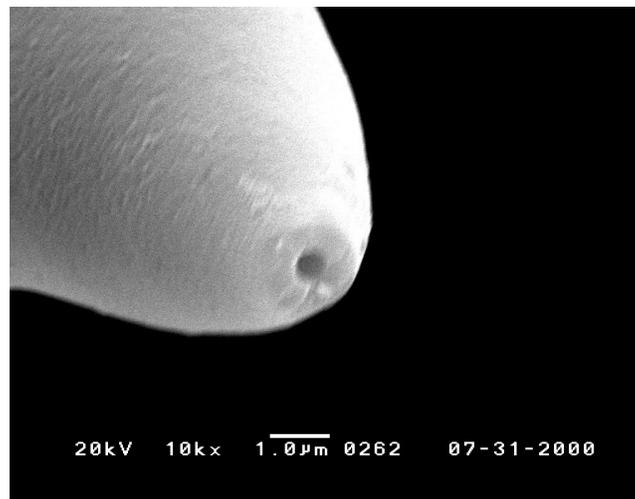
A espícula representada pela Fig.2 mostra a deposição de camadas consecutivas de sílica sobre sua superfície em forma de anéis, sendo nítida a diferença visual das camadas mais exteriores das camadas interiores.



*Fig.2 – Imagem mostrando as camadas da sílica.*

*Cortesia do Prof. Dr. F. Sanford Coe College, Cedar Rapids, Iowa, EU*

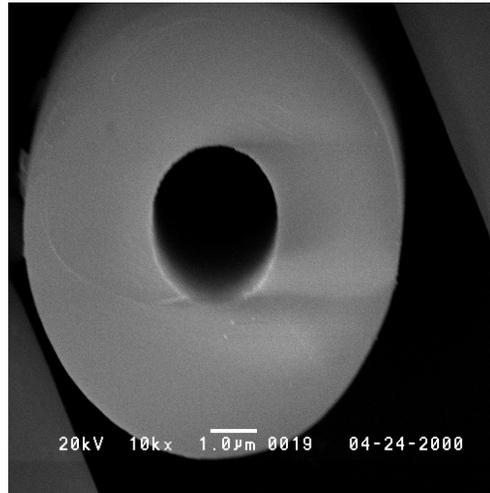
Como mostra a Fig.3, nas extremidades pontiagudas do espongiolito também pode ser observado o orifício indicando a localização do canal central do organismo, às vezes este canal fica obturado. Nestes casos a cavidade central pode conter gás metano.



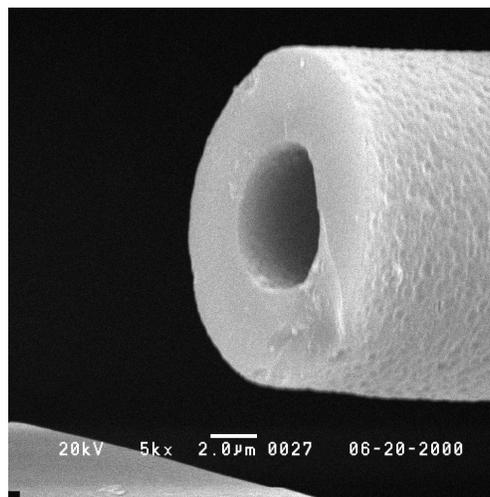
*Fig.3 – Imagem mostrando a extremidade de uma agulha típica.*

A Fig.4 mostra a secção transversal de uma agulha típica. Como pode ser avaliado, a razão entre o diâmetro dessa agulha e do seu canal central

varia entre 10/1 e 5/1. No entanto, verificou-se que na extremidade pontiaguda, essa razão é maior. Essas proporções tendem a variar em diferentes agulhas ocas. Os anéis claros e escuros não podem ser visualizados mais, pois o material foi tratado a 1000 °C, alterando a morfologia pré-existente.



*Fig.4 – Imagem mostrando o orifício na região central do espongolito, tratado termicamente a 1000 °C.*



*Fig. 5 – Imagem enfatizando a rugosidade na superfície do espongolito.*

A superfície das espículas sempre tem uma leve rugosidade, visível na Fig.5, consistente com a morfologia de um material esquelético, porém o “osso” é de sílica e não de hidroxiapatita.

A análise de EDX (Espectroscopia de energia dispersiva de raios - X) identifica pontualmente o elemento químico que constitui o corpo. No caso do espongiolito de Mato Grosso do Sul (Fig.6), existe uma dominante linha  $K\alpha$  do silício. As menores linhas detectadas são as do ferro, titânio e níquel, como também se vê no *box* da mesma figura. O ferro, possivelmente, é proveniente do ambiente mineralógico onde foi formado o material. A presença do titânio é possível pela incorporação na matriz de sílica por substituição do silício. O sinal de níquel é devido à capa do detector e não da amostra. O oxigênio não foi encontrado, pois esta técnica dificilmente o detecta. O alumínio pode estar presente, pois existe aluminossilicato no ambiente geológico, mas não é detectado por causa da sua baixa concentração [3].

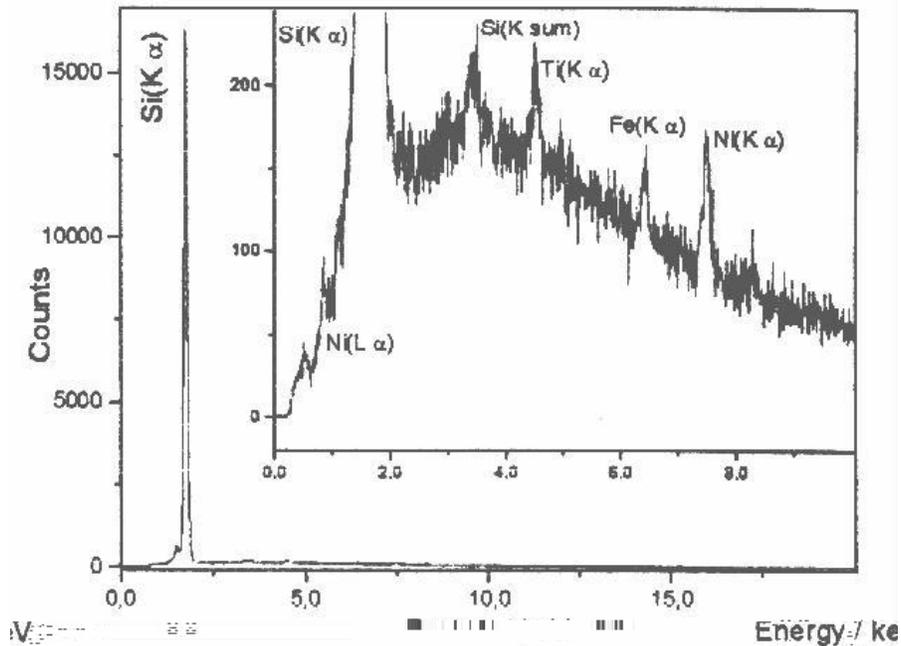
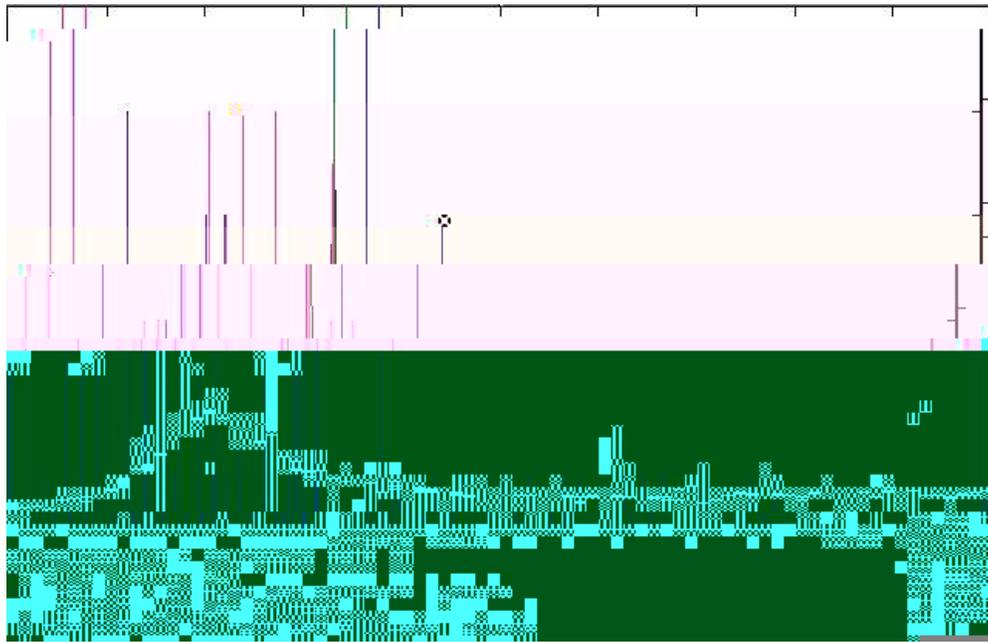
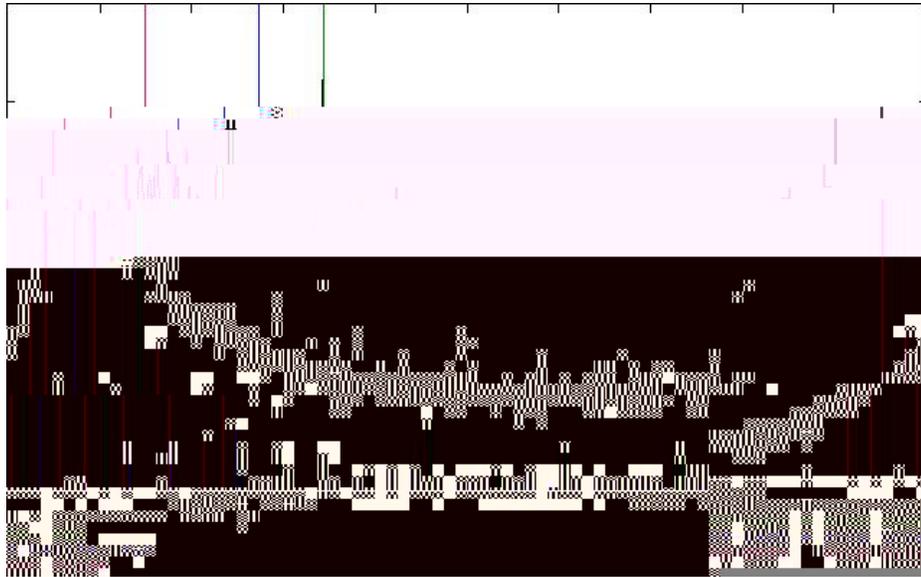


Fig.6 – EDX do espongiolito de Mato Grosso do Sul.

A difratometria de raios-X do espongiolito de Mato Grosso do Sul permitiu confirmar o seu caráter amorfo (Fig. 7). Também foi verificada a presença de quartzo, que é uma variedade do óxido de silício. No entanto foi detectada uma pequena quantidade de sílica hidratada cristalina. Também são encontrados ácidos poliosilícicos: tetragonal  $H_8Si_8O_{20}$  e hidrato  $H_4Si_8O_{18}.H_2O$ . Porém, na sílica sintética, o leque dos ácidos polisilícicos pode variar em composição, dependendo da velocidade de aquecimento, volume da amostra e até da umidade ambiental. Além disso, ácidos de maior peso molecular podem ser formados durante o aquecimento a partir de seu monômero (ácidos ortosilícicos mais simples). O fato é que, em menor ou maior quantidade, esses ácidos sempre estão presentes na superfície do espongiolito, e sua quantidade diminui bruscamente quando o material é aquecido (Fig 8). Os quadros de raios X podem variar dos quadros mais simples, contendo uma ou duas fases até os quadros de difícil interpretação das amostras polifásicas [4].



*Fig.7 -Quadro de difração de raios-X do espongiolito/MS, tratado a 620°C*



*Fig.8 – Quadro de difração de raios-X do espongiolito/MS, tratado a 1000°C por 3 h.*

Embora a maioria das sílicas naturais encontradas não sejam significativamente hidratadas, o caso do espongiolito de Mato Grosso do Sul é totalmente diferente. A Fig.9 representa as análises térmicas do espongiolito de Mato Grosso do Sul (TGA e DTA). Verifica-se, no DTA, que não ocorrem as transições de fases da sílica, conhecidas na literatura (quartzo, tridimita, cristobalita). A explicação deve-se a um tratamento térmico rápido, pois como a cristalização demora, os picos exotérmicos da cristalização não têm tempo para se revelar. Por outro lado, o tratamento prolongado do espongiolito leva à cristalização, formando as fases quartzo e cristobalita (Fig. 8), já que o tempo permite um arranjo cristalino que pode ser detectado por difratometria de raios -X [4].

A comparação das propriedades térmicas do espongiolito, procedente de Mato Grosso do Sul com as propriedades do produto chamado sílica gel (Fig. 9 e 10), mostrou uma clara similaridade entre elas. Como os esqueletos das esponjas ficaram imersos em água por muitos e muitos anos, em temperatura ambiente, supõe-se que o espongiolito reagiu com água, principalmente em suas superfícies interna e externa. Assim, pouco a pouco,

formou-se um compósito natural, contendo sílica hidratada. Normalmente qualquer sílica contém, na sua superfície, grupos silanóis, como resultado da hidratação superficial. Todavia quando a hidratação da sílica é abundante, o material torna-se sílica gel. É por isso que as curvas TG do espongiolito e sílica gel são quase idênticas [4,5].

Vale a pena ressaltar que a sílica gel não é um composto, mas um material de composição alternada, contendo quantidades diferentes de água. Frequentemente, na sua superfície, podem-se cristalizar os ácidos poliortossilícicos e, neste caso, pode haver uma falsa impressão de que o material é cristalino. Na verdade, apenas uma pequena parte que recobre a superfície da sílica gel é cristalina; o resto é amorfo, como evidenciam os “halos” nos difratogramas. Portanto não se pode atribuir a composição dos ácidos polisilícicos ao material como um todo.

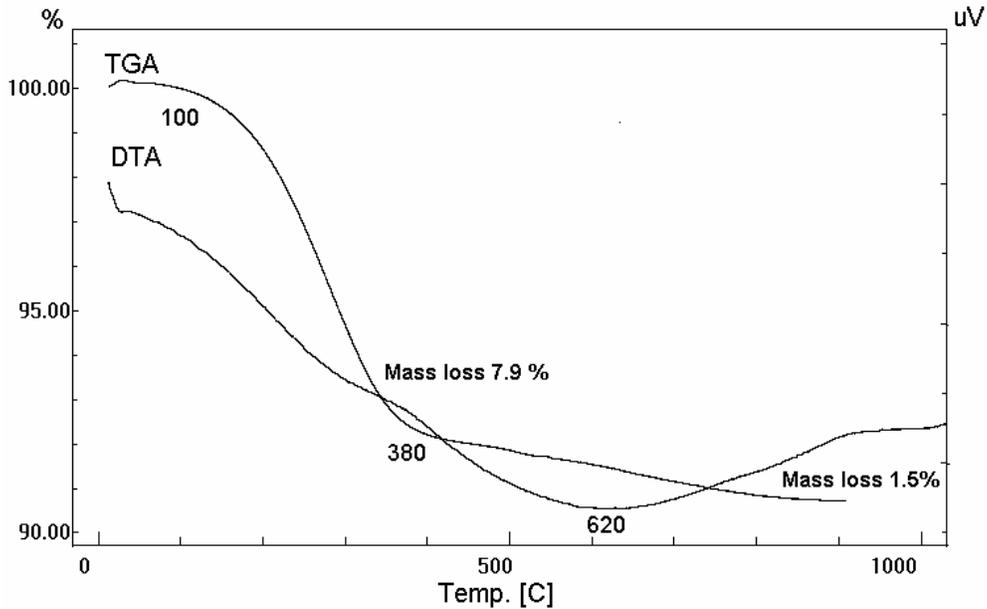
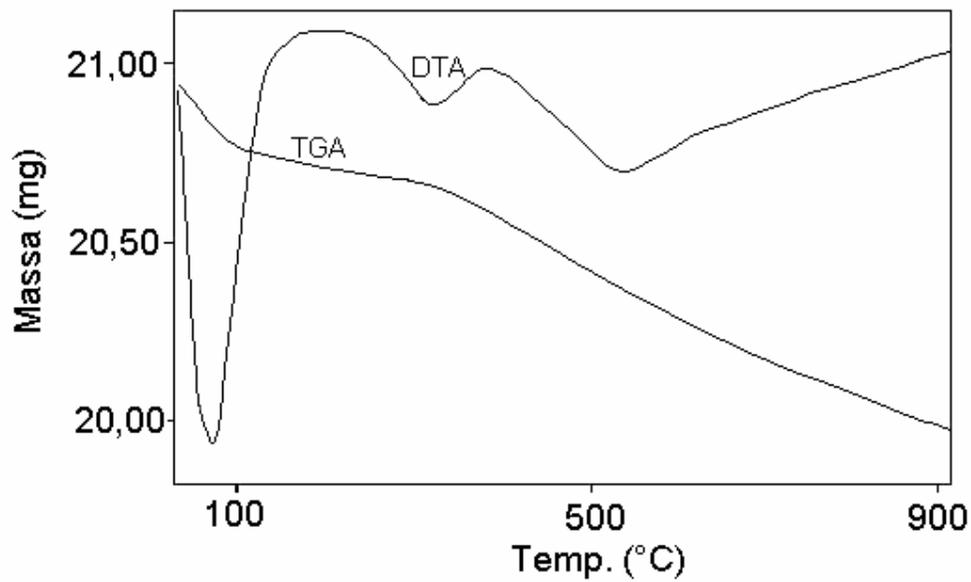
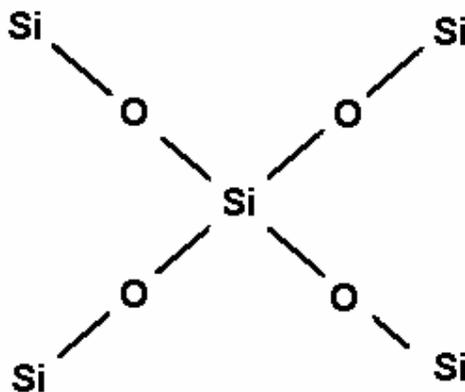


Fig.9– Curvas de DTA e TGA do espongiolito de MS.



*Fig.10 – Curvas TGA e DTA da sílica gel [5].*

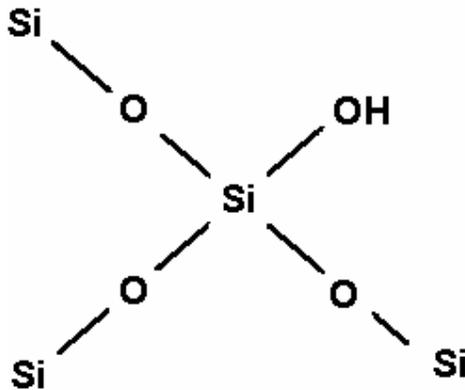
Para compreender essa interação da água com a sílica inicial, deve-se considerar as formas de ligação no caso da sílica pura. Um átomo de silício forma quatro ligações com o oxigênio, que por sua vez, estão ligados com átomos de silício, (Fig.11).



*Fig.11- Arranjo das ligações na sílica pura.*

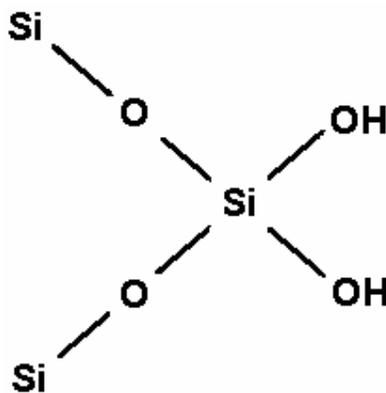
Podem ser consideradas três situações para a fixação da água no espongiolito [6]:

- Um dos silícios periféricos é substituído por átomos de hidrogênio, formando um grupo silanol, (Fig.12).



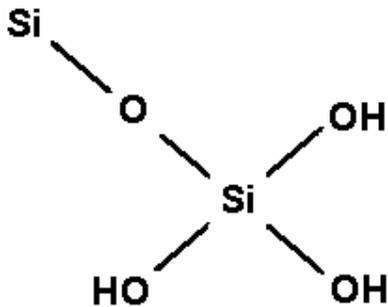
*Fig. 12. Arranjo da sílica, contendo o grupo silanol.*

- Uma maior hidratação leva à situação na qual dois silícios são substituídos pelo átomo de hidrogênio, (Fig.13), formando dois grupos silanóis.



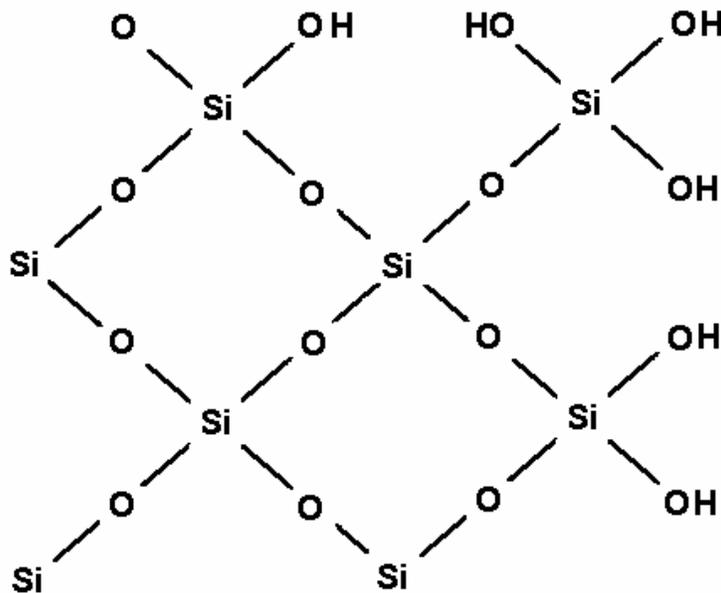
*Fig. 13. Arranjo da sílica contendo dois grupos silanóis.*

- Embora rara, pode existir a seguinte situação (Fig 14).



*Fig 14. Arranjo das ligações na sílica hidratada.*

Na realidade, todas as situações coexistem na sílica gel real como se vê na Fig.15, e isto explica a sua variabilidade em composição. As ligações de água com a sílica são de pouca força, portanto as reações de hidratação e desidratação são reversíveis. Às vezes, os fragmentos cristalinos dessa rede se separam, formando compostos conhecidos como ácidos polissilícicos.



*Fig15. Arranjo das ligações na sílica gel.*

Agora, fica evidente na imagem da microscopia eletrônica (Fig. 1) que os anéis mais claros correspondem às áreas de sílica gel, pois ficaram expostos diretamente à água, ao passo que os anéis intermediários mais escuros apontam para a sílica amorfa com minúsculas partículas do quartzo intercaladas.

Essa afirmação está condizente com a ausência dos anéis na Fig.4, pois após um tratamento térmico a 1000°C, a água não se encontra mais no espongiolito, só os óxidos de silício: quartzo, cristobalita e óxido de silício tetragonal como foi mostrado no difratograma (Fig. 8).

Existem várias possibilidades no campo de aplicações. A primeira é o uso do espongiolito para absorção de materiais orgânicos ou até orgânicos. Sua superfície externa é rica em sílica hidratada, capaz de fixar partículas carregadas que tenham afinidades com óxidos de silício. A segunda possibilidade do uso do espongiolito é o seu emprego como material bioativo, pois a falta de silício em humanos altera o crescimento, danifica a pele, cabelos e unhas. Infelizmente a suplementação direta de silício orgânico apresenta resultados negativos, e somente os ácidos ortosilícicos estabilizados podem oferecer bons resultados na suplementação. Deste modo, a presença desses ácidos na superfície do espongiolito sugere aplicações médicas.

## 6.2 Terras Raras

As Terras Raras (TR), assim definidas pela Comissão de Nomenclatura de Química Inorgânica da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), são constituídas por dezessete elementos da Tabela Periódica, que são: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio, ítrio e escândio. Os quinze primeiros elementos das Terras Raras são pertencentes ao grupo III-B da Tabela Periódica, que formam a série dos lantanídeos, de números atômicos  $Z = 57$  até  $Z = 71$ , os dois últimos, de números atômicos  $Z = 39$  e  $Z=21$ , são incluídos nesta lista devido as suas propriedades químicas semelhantes e, também, por estarem associados na natureza aos outros elementos da série [7].

Classificar as Terras Raras em grupos é uma prática de muitos anos. Existem inúmeros esquemas adotados. Um dos conhecidos é a subdivisão em três grupos, conforme o estado de oxidação: o do lantânio, o do samário e do érbio. Outra subdivisão é em dois grupos: o primeiro é denominado elementos leves das Terras Raras ou grupo do cério; e o segundo refere-se aos elementos pesados das Terras Raras ou grupo do Ítrio. O grupo dos elementos leves é formado por lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário e európio. No grupo dos elementos pesados, encontram-se gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio, ítrio e escândio. Por último, a classificação baseada na solubilidade dos sulfatos duplos de Na e K. Os elementos pertencentes ao grupo de cério (La, Ce, Pr Nd e Sm) possuem sulfatos insolúveis; os do grupo do térbio (Eu, Gd e Tb) são poucos solúveis; já o grupo do ítrio (Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb e Lu) apresenta os compostos solúveis [8]. Nesta pesquisa utiliza-se a primeira subdivisão, conforme os estados de oxidação que também correspondem à cristalografia dos compostos. Na tabela I são representadas as principais características dos 17 elementos que compõem as Terras Raras.

*Tabela I.: Características básicas de elementos de Terras Raras*

Elementos	Símbolo	Raios iônicos de valência III, pm	Número atômico	Subgrupo
Lantânio	La	117,2	57	1
Cério	Ce	115,0	58	
Praseodímio	Pr	113,0	59	
Neodímio	Nd	112,3	60	
Promécio	Pm	111,0	61	
Samário	Sm	109,8	62	2
Európio	Eu	108,7	63	
Gadolínio	Gd	107,8	64	
Térbio	Tb	106,3	65	
Disprósio	Dy	105,2	66	
Hólmio	Ho	104,1	67	

loparita, gadolinita, allanita, euxenita e apatita. As reservas mundiais são de aproximadamente 112.6 milhões de toneladas. Na tabela II apresentam-se as reservas mundiais e sua distribuição percentual.

*Tabela II.: Reservas mundiais de minérios de Terras Raras.*

País	Reservas t .10 <sup>3</sup>	% por país
China	48.000	42,6
Rússia	21.000	18,6
Estados Unidos	14.000	12,4
Austrália	5.800	5,1
Índia	1.300	1,2
Canadá	1.000	0,8
África do Sul	400	0,4
Brasil	93	0,1
Malásia	35	<0,1
Sri-Lanka	13	<0,1
Tailândia	1	-
Zaire	1	-
Outros países	21.000	18,6
<b>TOTAL</b>	<b>112.643</b>	<b>100,0</b>

No Brasil, as principais reservas estão localizadas nos estados: Rio de Janeiro (São José da Barra), Espírito Santo (Itapemirim, Anchieta, Guarapari e Aracruz), Bahia (Alcobaça, Prado e Porto Seguro), Minas Gerais (São Gonçalo do Sapucaí, Araxá, Poços de Caldas), Goiás (Catalão) e Amazonas (Pitinga) [9].

É preciso lembrar que, em épocas passadas, o patrimônio brasileiro de Terras Raras era levado para o exterior, principalmente aos Estados Unidos, como pretexto de equilibrar os navios cargueiros que regressavam vazios do Brasil. De fato, a areia que era usada para esta operação foi areia monazítica, constituída pelos fosfatos de Terras Raras.

Os maiores produtores mundiais de Terras Raras são os Estados Unidos e a China, cada um com cerca de 30000 t/ano. Na tabela III seguem as produções mundiais em ordem decrescente [10].

Tabela III.: Produção mundial de Terras Raras

Pais	Produção, t	% por país
China	30000	35,0
EUA	28700	35,0
Rússia	6000	13,9
Austrália	3000	7,0
Índia	2500	4,8
África do Sul	400	1,3
Malásia	250	0,8
Tailândia	150	0,6
Sri-Lanka	120	0,2
Zaire	30	0,1
Outros países	5	1,3
Total	71,155	100,0

É bom ressaltar que os produtos de procedência chinesa não são de boa qualidade, pois em seu processo de fabricação não se tomam medidas contra a absorção do anidrido carbônico, que faz parte do ar. Como resultado formam-se os carbonatos básicos de composição alternada. Por causa da basicidade das Terras Raras do primeiro terço da série, estes elementos absorvem com maior intensidade o CO<sub>2</sub> e, portanto, o desvio na composição dos óxidos fica mais pronunciado [11].

Todos os elementos neutros possuem em comum a configuração eletrônica 6s<sup>2</sup> e uma ocupação variável do nível 4f (à exceção do La, Sc e Y, que não possuem nenhum elétron f no seu estado fundamental). Porém, para os íons trivalentes, esse efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração 4f<sup>n</sup> (n = 1-14). A configuração eletrônica desses elementos é: [Xe] 4f<sup>n</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> 5d<sup>0-1</sup> 6s<sup>2</sup>. Pode-se observar que os orbitais 4f são protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s e 5p e ainda 5d 6s<sup>3-7</sup> [12].

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da maioria dos compostos de Terras Raras, sendo o mais estável termodinamicamente. No estado de oxidação (+III), são retirados três elétrons do átomo neutro, deixando a configuração 4f<sup>n</sup> (n = 0 a 14). O estado de

oxidação (+II), embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em soluções e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+III). O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV), que é suficientemente estável em solução, é o íon  $Ce^{4+}$ , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Os elementos do segundo subgrupo (térbio, európio, gadolínio, disprósio) podem formar compostos com estado de oxidação (+IV) no estado sólido, mas são facilmente reduzidos até o estado de oxidação (+III). Óxidos de térbio e praseodímio formam uma série de soluções sólidas em base de oxigênio, com as composições no intervalo  $LnO_2 - Ln_2O_3$  [12].

Outra propriedade muito importante é a contração lantanídica, que é uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico na série. Como é do conhecimento geral, a passagem de um elemento ao outro por unidade do número atômico corresponde à captura de um elétron, “elétron de valência”, que se situa geralmente numa órbita externa. No grupo das Terras Raras, o aumento ocorre em uma camada mais profunda 4f, permanecendo constante nas camadas superficiais. Isso provoca o aumento da carga nuclear relativa com o aumento do número atômico, fazendo crescer a atração sobre os elétrons periféricos. Isto resulta na diminuição das órbitas eletrônicas. Como consequência dessa contração, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série [13].

Com relação ao arranjo espacial, os íons  $Ln^{3+}$  são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons  $Ln^{3+}$  são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar entre 6 a 12, sendo os números de coordenação 6 e 9 os mais comuns [7].

Muitas substâncias exibem mais de uma fase sólida. Diferentes fases sólidas contêm estruturas cristalinas diferentes. As transformações de uma fase sólida em outra são, com freqüência, muito lentas, mas, por outro lado, são comuns. Os compostos que exibem mais de uma fase sólida são

chamados polimórficos. No caso das Terras Raras, verificou-se que na divisa entre dois subgrupos, ocorre o polimorfismo. Por exemplo, no caso dos fosfatos de Terras Raras os compostos do segundo subgrupo são monoclinicos e os do terceiro são tetragonais, já o fosfato de disprósio ( $\text{DyPO}_4$ ), que está na divisa desses subgrupos, pode ser encontrado nas formas tanto monoclinica como tetragonal [14].

Os elementos constituintes das Terras Raras apresentam acentuada semelhança de comportamento físico e químico, o que dificulta muito a separação de cada um deles. Os processos clássicos mais usados para a separação são cristalização fracionada, precipitação fracionada, óxido-redução, formação de complexos e precipitação posterior. Atualmente, são utilizados métodos associados de extração com solventes e troca iônica para a obtenção de lantanídeos de alta pureza. Aqui, faz-se uma breve explanação sobre alguns métodos de separação das Terras Raras [8].

A separação por precipitação é usada para a separação de compostos insolúveis ou pouco solúveis, principalmente hidróxidos e oxalatos. A idéia consiste em que as soluções contendo vários íons de lantanídeos comecem a precipitar aqueles hidróxidos ou sais cujo produto de solubilidade (PS) seja menor. Supõe-se que o PS do oxalato de um elemento seja  $10^{-28}$  e do oxalato de outro elemento  $10^{-40}$ , evidentemente que o PS do segundo sal será atingido antes que o do primeiro caso. Deste modo, o segundo sal se precipitará preferencialmente. No entanto, a mesma concentração do lantanídeo para o primeiro sal pode não chegar ao produto  $[\text{Ln}^+].[\text{OH}^-]^3$  e, assim, o elemento ficará em solução. Repetindo a operação várias vezes faz-se possível separar as Terras Raras.

Por outro lado, a separação por cristalização sugere as diferenças na solubilidade dos compostos solúveis. Supondo-se que o sulfato duplo  $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2$  de um elemento Terras Raras tenha solubilidade 5%, ou seja, 5g por 100 g da solução, se a solubilidade do sal duplo do outro elemento de

Terras Raras for 10%, ocorrerá o seguinte: sob aquecimento, a solução que contém ambos os sais, cristalizará o sal que tem a menor solubilidade, aquele de 5%. Por ser mais solúvel, o segundo sal ficará ainda em solução. Por filtração, é possível separar os dois elementos de Terras Raras.

A separação das Terras Raras também é possível baseando-se nos estados de oxidação dos seus elementos. Imaginando-se que um par de Terras Raras contenha um elemento que seja facilmente oxidável, até o estado de oxidação + IV e outro tenha o estado de oxidação estável + III. Colocando essa mistura em um ambiente oxidante como, por exemplo, água oxigenada, é possível oxidar o primeiro elemento dessa dupla e o segundo não. Deste modo as propriedades químicas dos dois elementos se fazem totalmente diferentes. Usando métodos químicos, por exemplo, adicionando o íon oxalato, é possível precipitar o segundo elemento da dupla, ficando o outro em solução.

Usando separação pela mudança da valência, os métodos modernos incluem métodos eletroquímicos, em que a oxidação se alcança, aplicando um potencial previamente calculado para a transição  $\text{Tr}^{3+} \longrightarrow \text{Tr}^{4+}$ . Já que o potencial aplicado pode ser rigorosamente controlado, o método permite altos graus de separação.

Outro método também utilizado é a extração por solventes orgânicos. Esse método é largamente usado devido sua rapidez, ausência de adsorção no processo, trabalho em temperatura ambiente, processo repetitivo de fácil operação. Por exemplo, se tivermos uma mistura contendo cloreto de lantânio com solubilidade 3 g/100 ml em tetrabutílfosfato e cloreto de lutécio com solubilidade de 30 g/100 ml, neste mesmo solvente, e se agitarmos estas misturas, o elemento de maior solubilidade na fase orgânica, que neste caso é o lutécio, será incorporado ao solvente. Como o solvente é imiscível em água e tem a densidade diferente de 1, torna-se fácil a separação mecânica das duas camadas: orgânica e inorgânica. Às vezes, as extrações têm que ser repetidas para alcançar a alta pureza dos componentes iniciais.

Por último, a troca iônica é virtualmente o melhor método capaz de resolver uma mistura de Terras Raras completa e quantitativamente, em micro e macro quantidades. Historicamente, o método foi desenvolvido para a separação das Terras Raras na indústria nuclear e pode, também, ser usado para concentrá-los com fins analíticos, quando seus níveis estão abaixo do limite da determinação instrumental direta.

Simplificadamente, pode-se dizer que o grau de absorção ou afinidade das Terras Raras numa resina trocadora de íons depende das propriedades destes, isto é, da carga e tamanho do íon hidratado. Íons tetravalentes são mais fortemente retidos que os trivalentes, estes mais retidos que os divalentes e estes melhor fixados que os monovalentes. Para cada grupo de mesma carga, a fixação aumenta com a diminuição do tamanho dos íons hidratados (aumento do raio iônico). As diferenças nas constantes de adsorção, neste caso, já são suficientes para permitir uma separação nítida dos íons. Para as Terras Raras, a ordem de afinidade pela resina trocadora é: La > Ce > Pr > Yb > Lu. Contudo, as diferenças são tão pequenas, que apenas o carregamento da coluna de resina não produz fracionamento satisfatório. Assim, torna-se necessária a introdução de um segundo fator, isto é, a formação de íons complexos. A separação se torna, então, uma função da diferença na estabilidade dos íons complexos, e a coluna de resina quase que funciona apenas como um conveniente leito ou grade para suportar esta.

De um modo bem simples e resumido, pode-se concluir que, se a coluna carregada com a mistura das Terras Raras for tratada com solução de EDTA a pH 8 em quantidade suficiente para remover da resina cerca de 50% das Terras Raras retidas e, se forem analisadas as Terras Raras eluídas e as que ainda ficaram fixadas na coluna, o eluído ficou enriquecido em Terras Raras pesadas e a resina ficou enriquecida em Terras Raras leves. Ainda mais, o grau de enriquecimento é diretamente proporcional à razão das constantes de complexação (fator de separação). Todo ligante capaz de formar complexos aniônicos com as Terras Raras tem a propriedade de eluí-las do leito da resina catiônica, permitindo seu fracionamento [8].

## **7. OBJETIVOS**

### **7.1 Objetivo Geral**

- Funcionalização da superfície do espongiolito visando à obtenção do material para ancoragem dos íons de terras raras

### **7.2 Objetivos específicos**

- Elaborar a metodologia para o tratamento superficial do espongiolito com ácido fosfórico concentrado.
- Estudar a composição do revestimento obtido.
- Verificar a possibilidade da fixação dos íons de terras raras na superfície funcionalizada.
- Realizar testes de absorção de terras raras para três subgrupos da série lantanídea.

## 8. PARTE EXPERIMENTAL

### 8.1 Reagentes e materiais

Na tabela IV estão representadas as principais características dos reagentes utilizados, tanto na modificação da superfície do espongiolito como nos procedimentos analíticos, envolvendo a determinação das Terras Raras não fixadas na superfície funcionalizada do espongiolito.

*Tabela IV – Relação dos reagentes usados e suas características.*

Reagente	Composição	Grau de pureza (%)	Procedência
Acetato de Sódio Anidro	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	99,9	Fisher
Ácido Fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	99,999	Aldrich
Ácido Acético Glacial	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	100	Merck
Ácido Clorídrico	HCl	99,99	Merck
EDTA	$[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$	99	Carlo Erba
Óxido de Lantânio	$\text{La}_2\text{O}_3$	99,99%	Ultrafunction
Óxido de Neodímio	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	99,9%	Sigma
Óxido de Ítrio	$\text{Y}_2\text{O}_3$	99,999%	Aldrich
Óxido de Itérbio	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	99,999%	Acros
Óxido de Európio	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	99,99	Sigma
Óxido de Samário	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	99,9%	Sigma
Oxido de Túlio	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	99,9%	Aldrich
Xilenol Laranja	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	---	Ricca Chemicals

O espongiolito utilizado, procedente da lagoa de Araré, região de Paranaíba, Estado de Mato Grosso do Sul, foi fornecido pelo Prof. Dr. Onofre Salgado Siqueira. A amostra é um material natural que, conforme os testes qualitativos, não contém argila, nem carbonato de cálcio.

## 8.2 Preparação de reagentes não comerciais.

### 8.2.1 Cloretos de Terras Raras

Coloca-se a quantidade necessária de óxido de Terra Rara para obter uma solução 0,1 M em balões volumétricos de 50 ml e, então, se acrescenta o ácido clorídrico (1:1) suficiente para dissolver o óxido. Leva-se o balão em banho maria e agita-se até ocorrer a dissolução. Esfria-se naturalmente o balão e completa-se o volume com água destilada. Dilui-se, posteriormente, até atingir a concentração 0,001 M.

### 8.2.2 Solução tampão de acetato

Pesam-se 7,78 g de acetato de sódio anidro, que é dissolvido em água e colocado em um balão volumétrico de 500 ml. Adicionam-se aproximadamente 0,4 ml de ácido acético glacial e completa-se o volume com água destilada.

Transfere-se a solução para um becker e verifica-se o pH, que deve ser

6. Para aumentar o pH, se for necessário, r trs[(8)2.80015(s)13.44Tm [(3)2.8102511(

### 8.3.2 Difractometria de raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X possibilita a identificação dos produtos obtidos, assim como a verificação das fases cristalina e amorfa. Se os sistemas obtidos forem complexos como, por exemplo, soluções sólidas ou compostos mistos, a difratometria de raios-X aponta as fases individualmente, o que permite uma análise semi-quantitativa e qualitativa do processo de obtenção. A partir do difratograma de raios-X, em alguns casos, podem ser calculados os parâmetros de rede dos compostos individuais. A difração por raios-X foi registrada em equipamento Siemens Kristalloflex, com radiação CuK, monocromador de grafite e filtro de Ni, com intervalo de ângulos  $2\theta$  de 4° a 70°.

Para a indexação dos difratogramas e refinamento dos parâmetros cristalinos, foi usado o pacote de programas computacionais que se baseia na interpretação de imagens e no método dos mínimos quadrados (Diffrac, AFPAR, DHKL e outros).

### 8.3.3 Análise da energia dispersiva de raios-X (EDX)

Permite caracterizar a composição elementar da amostra pontualmente e, ao mesmo tempo, caracterizar a distribuição dos elementos químicos. A distribuição uniforme também pode confirmar a homogeneidade da amostra como um todo. Essa avaliação dos elementos não tem alta resolução quantitativa, é apenas qualitativa. O instrumento utilizado foi um modelo Princeton Gamma Tech PGT, munido de detetor de SiLi, sem depositar o filme de ouro.

### 8.3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

Para estudar a esfera de coordenação dos átomos de Si e P no composto, foi usada a espectroscopia de ressonância magnética nuclear em estado sólido, através do aparelho MAS-NMR. A amostra é triturada até se

transformar em um pó e colocada no interior de um tubo de zircônio. Para Si o espectro é gravado em um espectrômetro INOVA Varian-300, com o aparelho trabalhando em 51,595 MHz ( $^{29}\text{Si}$ ), numa frequência de rotação de 5000 Hz, pulso de  $\pi/2$  e período de 30 s. O  $\text{SiMe}_4$  foi tomado como referência para 0 ppm. Já no caso do P, o aparelho trabalha em 121,442 MHz ( $^{31}\text{P}$ ), numa frequência de rotação de 5000 Hz, pulso de  $\pi/2$  e período de 90s. O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 85% foi tomado como referência para 0 ppm.

#### **8.4 Tentativa de fixação de Terras Raras na superfície do espongiolito sem tratamento**

Primeiramente foi realizada a tentativa da fixação de Terras Raras no espongiolito sem tratamento. Com essa finalidade uma coluna de troca iônica de 50 ml foi preenchida com lã de vidro misturada com 5 g de espongiolito. A solução do cloreto de Terra Rara (0,001M) foi colocada na coluna deixando-a escorrer com uma velocidade de 10 gotas por minuto.

#### **8.5 Funcionalização da superfície do espongiolito**

A idéia principal do tratamento do espongiolito com ácido fosfórico (85%) é preparar um revestimento superficial com os sítios correspondentes à coordenação 6. Isto favorece a absorção para a maioria dos elementos de Terras Raras. Os ingredientes espongiolito (5,0g) com ácido fosfórico (0,5g) são misturados em um almofariz de ágata, na presença de aproximadamente 5 ml de água destilada para obter uma melhor homogeneização. Posteriormente tritura-se bem a mistura até a consistência de uma pasta fina. Após a moagem, a amostra é transferida para um cadinho de platina que contém 5 ml de água destilada que é levado para uma chapa de aquecimento para evaporar a água, tomando o cuidado para não provocar um aquecimento excessivo e, assim, uma ebulição tumultuada.

Após quatro horas, a água já evapora e a fração sólida está totalmente seca. Finalmente, o cadinho contendo o produto do tratamento é transferido para uma mufla. Realiza-se o aquecimento conforme a seguinte programação: aquecer até 800 °C a uma razão de 15 °C/min e deixar à esta temperatura durante quatro horas, resfriando naturalmente. A massa porosa obtida depois deste tratamento é moída e caracterizada por MEV, EDX, DRX e RMN.

## **8.6 Absorção de Terras Raras na superfície funcionalizada do espongiolito**

A amostra do espongiolito (0,5 g), tratada com ácido fosfórico é colocada em um balão volumétrico de 100 ml. Adiciona-se o cloreto de Terra Rara (0,001 M) até completar o volume. Agita-se e deixa descansar. Após 24 h, 48 h e às vezes até 72 h, respectivamente, foi medida a quantidade de Terras Raras livres.

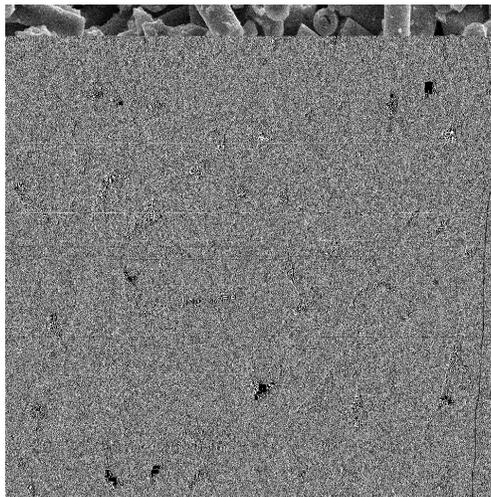
## **8.7 Quantificação das Terras Raras não fixadas na superfície funcionalizada do espongiolito**

Adiciona-se em um coletor de 50 ml, 2 ml de cloreto de Terras Raras, que ficaram em contato com o espongiolito tratado, 10 ml da solução tampão de acetato e completa-se o volume com água destilada. Logo após, acrescenta-se uma pequena quantidade do indicador Xilenol Laranja. Usando a solução de EDTA 0,001 M, titula-se essa amostra até ocorrer a mudança de cor de roxa para amarela. Assim, determina-se a concentração de Terra Rara não absorvida.

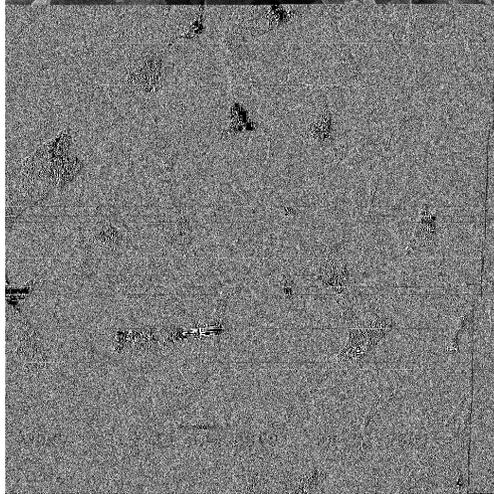
## 9. RESULTADOS

### 9.1.1 Morfologia da superfície modificada

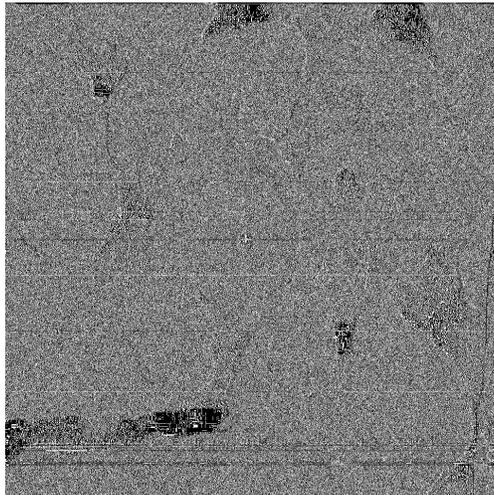
A comparação das imagens eletrônicas antes (Fig.1-5) e depois do tratamento com ácido fosfórico (Fig.16-19) mostra que as superfícies das espículas tornam-se recobertas de uma camada adicional (Fig.16 e ampliação desta – Fig.17). Este recobrimento, em princípio, é uniforme, mas levando em conta a rugosidade natural das espículas, pode parecer alterado, como se observa no centro e no quadrante superior direito da Fig. 18, onde uma espícula está uniformemente recoberta, e a vizinha não. Já na Fig. 19, que é a ampliação da anterior, ficam evidentes outros elementos presentes, isto é, o detrito das espículas mecanicamente alteradas. Estes últimos podem aderir às espículas e obstruir o tratamento. Em compensação, eles próprios ficam funcionalizados e, sendo de tamanhos menores, proporcionam o produto da reação em maior quantidade. Medições aproximadas mostram que a espessura do recobrimento é de ordem de 1/10 a respeito do diâmetro da espícula.



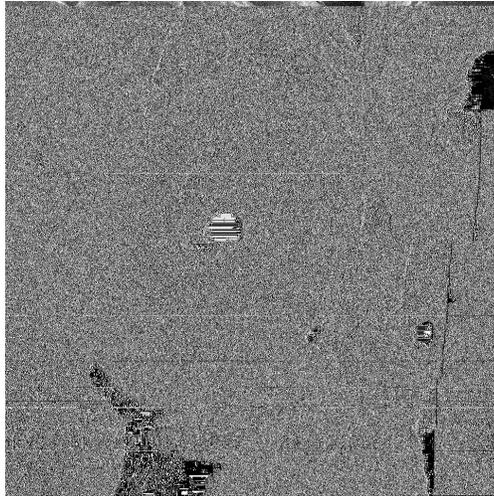
*Fig. 16 - Imagem mostrando o grupo de espículas com tratamento.*



*Fig. 17 - Imagem mostrando o grupo de espículas com tratamento.*



*Fig.18 - Imagem mostrando o grupo de espículas com tratamento.*



*Fig.19 - Imagem mostrando o grupo de espículas com tratamento.*

Supõe-se que a camada tratada é mais ativa aos elementos de Terras Raras do que a camada sem o tratamento. Contudo, para maior segurança, a sua composição deveria ser identificada.

#### 9.1.2 Composição e considerações estruturais

O espectro de raios-X, no caso do espongiolito de Mato Grosso do Sul (Fig. 20), é dominado pela linha  $K_{\alpha}$  do silício. A linha  $K_{\alpha}$  do fósforo é fraca, como se vê no *box* desta figura. Nota-se também a presença do alumínio, titânio, níquel, ferro e só traços de oxigênio, já que este último é dificilmente identificado. A presença do ferro, titânio e alumínio são devidos ao ambiente geológico e o níquel provém do porta-amostra.

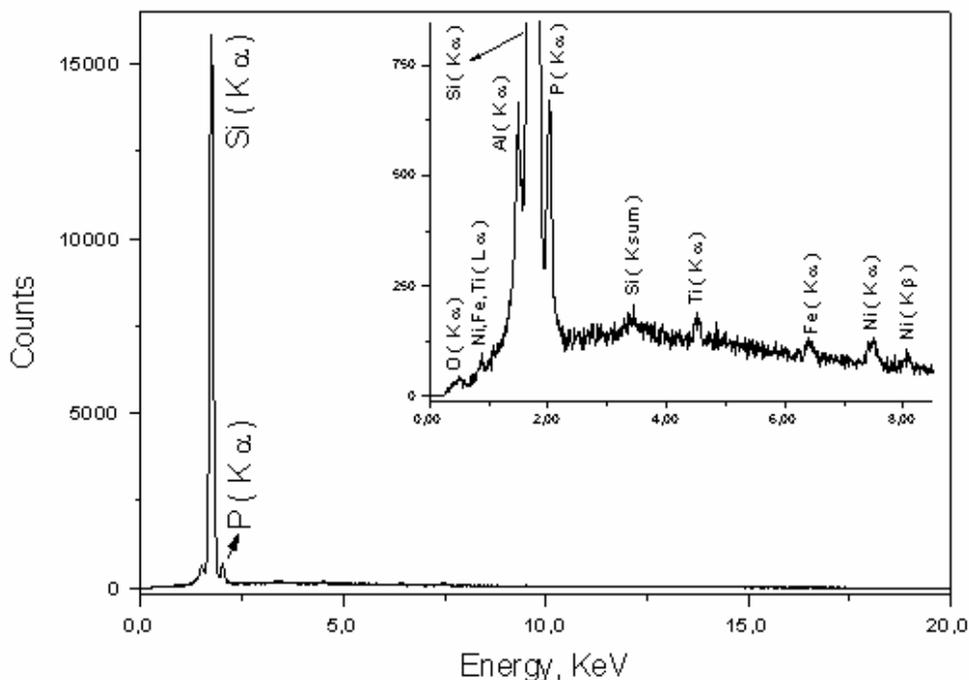
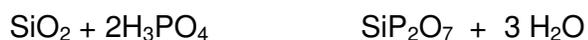


Fig 20 - EDX do espongiolito com ácido fosfórico.

Realmente, a difratometria de raios-X permitiu estabelecer que a modificação da superfície foi realizada com sucesso, sendo o difosfato de silício o composto depositado sobre as espículas.

A formação de difosfato ocorre conforme a seguinte reação:



Na literatura, existem múltiplos dados cristalográficos referentes a este composto, devido a seu polimorfismo; assim, foram descritas as variedades cúbica, tetragonal e monoclínica e, a cada uma delas, correspondem várias

difratogramas com o conteúdo do banco de dados indica que o composto depositado na superfície pode ser atribuído à fórmula  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  (Fig.21).

Porém, como ocorre na química dos fosfatos condensados, nenhuma variedade polimórfica das mencionadas anteriormente pode ser considerada preferencial. É sabido que durante 24 horas de aquecimento as transições de fases nem sempre têm tempo de acontecer.

Naturalmente, está presente o quartzo. A presença abundante dessa forma da sílica é devida à cristalização da sílica amorfa em altas temperaturas. Este fenômeno é observado na Fig.21. Notou-se também os seguintes polifosfatos de silício:  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$  e  $\text{Si}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$ . A indexação completa está representada em um único(s)-10.6383(e)2.80762( )-445.1.40381(a)[9(cn)2.80762(.62( )-445.1.9 7.5

onformada aali

O espectro de RMN do  $^{29}\text{Si}$  (Fig.22) mostra uma linha estreita em -215.7 p.p.m. e ombros, centrados em -219.4 e -224.8 p.p.m. Esses valores são similares aos característicos espectros do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  puro, como caracterizado em um recente estudo do sistema de  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  [15]. Também estão de acordo com os dados de RMN dos vidros de silício, onde este elemento encontra-se na forma hexo-coordenada [16].

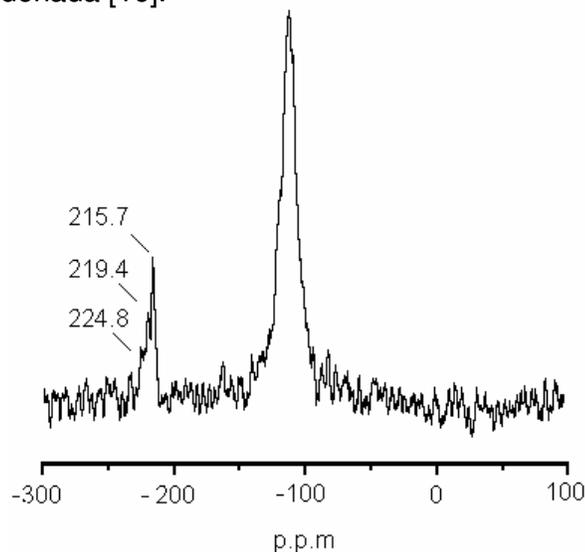
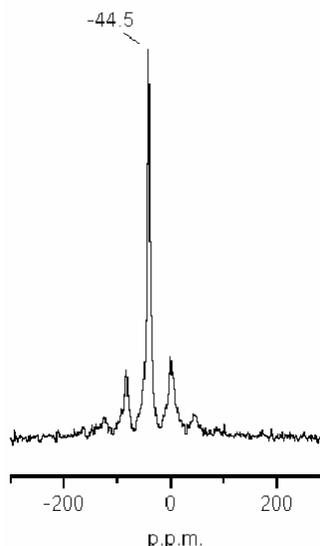


Fig. 22 –Espectro RMN do  $^{29}\text{Si}$  no espongolito tratado.

Posto que os espectros de silício exibem múltiplos componentes, pode-se pensar, seja na distorção do grupo  $[\text{SiO}_6]$ , seja na presença de variedades polimórficas do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , sendo que cada forma contribui com sua componente.

O espectro de RMN do  $^{31}\text{P}$  (Fig.23) mostra um pico em -44,5 p.p.m. que corresponde ao fósforo no ambiente do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  [16].



*Fig. 23 –Espectro RMN do <sup>31</sup>P no espongolito tratado*

### 9.1.3 Absorção de íons de Terras Raras no espongolito sem tratamento

Infelizmente, ao tratar a fase sólida (espongolito sobre lâ de vidro), com a solução de Terras Raras, a quantidade dessas ao atravessar a coluna de troca iônica foi a mesma que havia sido introduzida inicialmente na coluna. Conclui-se que o espongolito puro não retém os íons de Terras Raras na sua superfície. Do ponto de vista do mecanismo isto quer dizer que os ácidos polisilícicos da sílica gel superficial não formam compostos estáveis que possam ser retidos na superfície do material. É por isso que precisou-se realizar a funcionalização da superfície

### 9.1.4 Absorção de íons de Terras Raras no espongolito funcionalizado

Já que o recobrimento superficial das agulhas tratadas é constituído, na sua maior parte, por difosfato de silício  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , este oferece sítios de coordenação com CN 6. Graças à afinidade dos íons trivalentes aos grupos fosfato, este recobrimento pode atuar como fixador para os íons de Terras Raras que preferem coordenação octaédrica (lantanídeos da terceira parte da série, incluindo o ítrio). Outra possibilidade é oferecida pela troca iônica com os

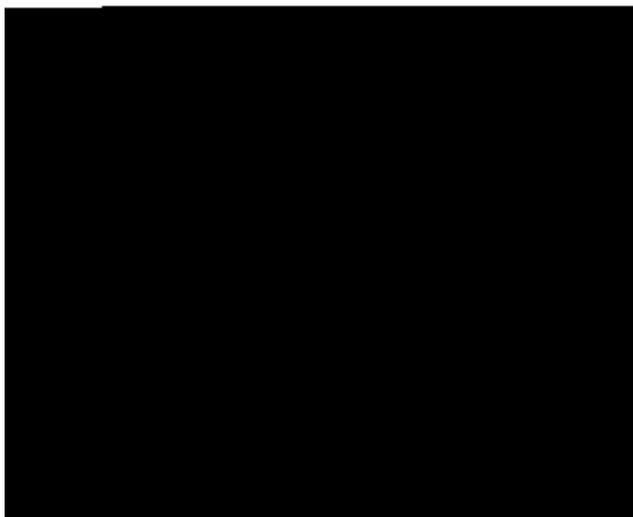
hidrogênios dos ácidos formados na superfície a partir da hidrólise do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ . Infelizmente, é difícil confirmar com certeza a existência de tais processos. Com esta finalidade, deveria ser realizado um projeto de pesquisa particular.

Na tabela V estão resumidos os dados da absorção dos íons de Terras Raras. Não foi a intenção deste trabalho obter dados detalhados sobre o processo da sua fixação, isto é, construir isotermas de absorção em diferentes condições. Os testes foram realizados apenas para comprovar a capacidade da superfície modificada em fixar os íons trivalentes, cuja separação apresenta dificuldades laboratoriais e tecnológicas.

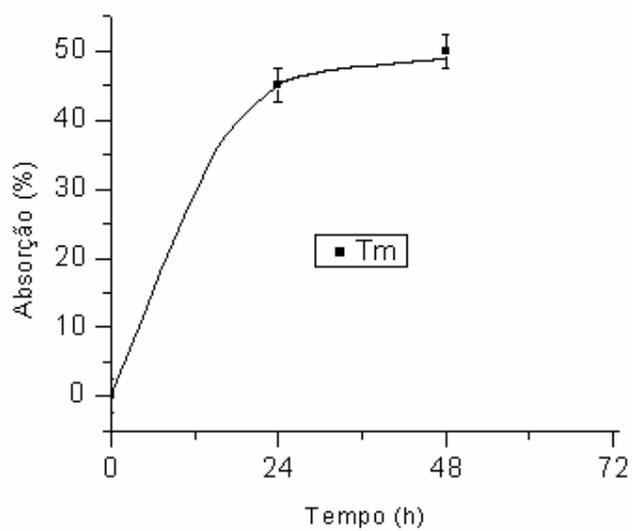
Tabela V – Absorção de Terras Raras pelo espongíolito funcionalizado.

Elemento	Absorção, % ( $\pm 2,5\%$ )
Túlio	50,7
Samário	46,9
Itérbio	46,3
Ítrio	31,5
Európio	19,7
Neodímio	6,5
Lantânio	2,3

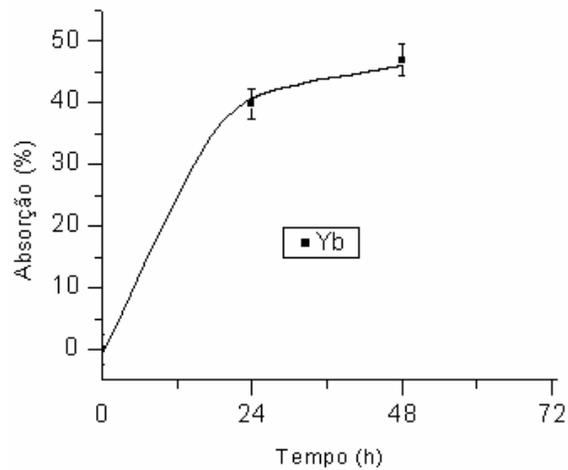
Pode-se notar que a maior absorção ocorre nos casos dos elementos da segunda e terceira parte da série dos lantanídeos, sendo sua extração da ordem de 50% (Fig 24 –26).



*Fig 24- Absorção de samário (%) pelo espongiolito com a superfície funcionalizada.*

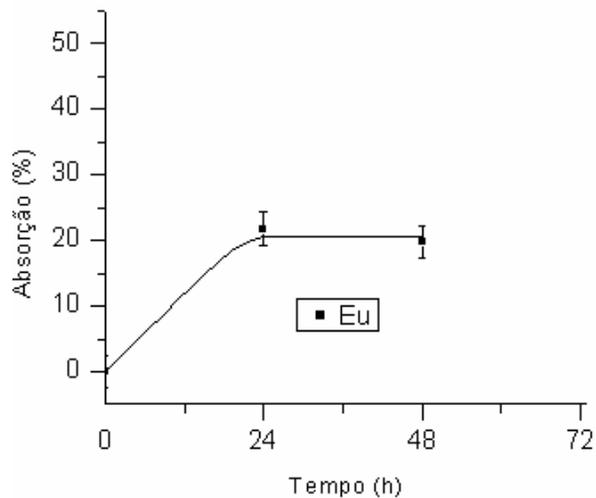


*Fig. 25- Absorção de túlio (%) pelo espongiolito com a superfície funcionalizada.*

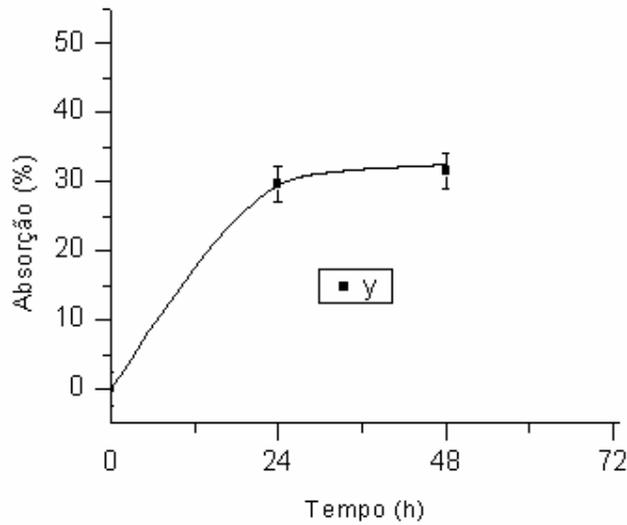


*Fig.26- Absorção de itérbio (%) pelo espongiolito com a superfície funcionalizada.*

Apesar de pertencerem ao segundo e terceiro grupo a remoção do európio (~20%) e do ítrio (~30%) são significativamente menores. O que pode ocorrer pelas condições nem sempre controláveis do experimento (Fig. 27 e 28).

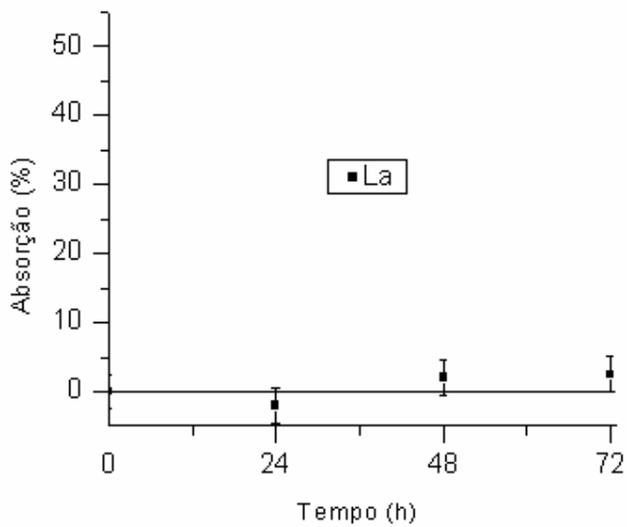


*Fig.27- Absorção de európio (%) pelo espongiolito com a superfície funcionalizada.*

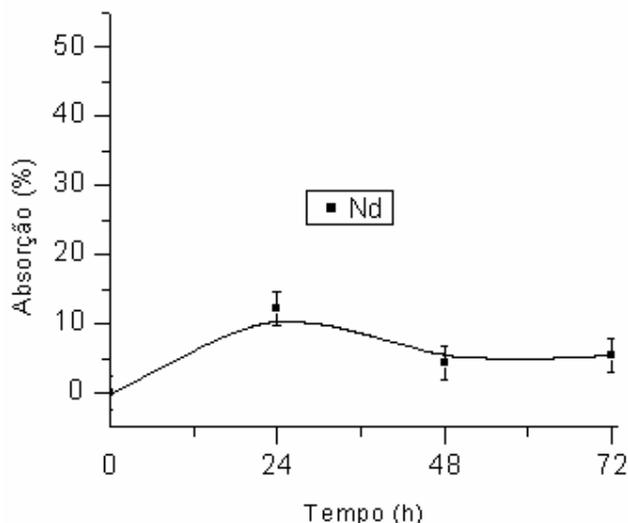


*Fig.28- Absorção de ítrio (%) pelo espongólito com a superfície funcionalizada.*

A baixa ou praticamente nenhuma absorção ocorre no caso de lantânio e neodímio, com resultados pouco reprodutíveis (Fig. 29 e 30).



*Fig. 29 - Absorção de lantânio (%) pelo espongólito com a superfície funcionalizada.*



*Fig. 30 - Absorção de neodímio (%) pelo espongiolito com a superfície funcionalizada.*

Os resultados obtidos podem ser explicados, levando em conta as tendências de coordenação dos elementos em questão, já que para lantânio e neodímio o número de coordenação é preferentemente 7, pelo menos nos ambientes tetraédricos de fosfatos, arsenatos e vanadatos. Pelo contrário o Sm, Tm, Yb e Y são hexacoordenados o que faz com que se encaixem perfeitamente no sítios com CN 6, existentes no difosfato de silício. Isto explica sua maior absorção, a qual, com certeza, pode ser melhorada ao otimizar as condições do experimento.

A fixação de Terras Raras sobre a superfície de sílica com grupos  $\text{PO}_4$  pode ser útil na separação preliminar dos elementos que pertencem a subgrupos diferentes da série dos lantanídeos.

O fato de que as Terras Raras estejam ancoradas na superfície do espongiolito leva à idéia de uma aplicação no campo dos vidros. Realmente, aquecendo o espongiolito com Terras Raras na superfície junto com óxidos alcalinos terroso ou carbonatos dos metais alcalinos terrosos é possível obter

vidros que, ao mesmo tempo, contenham silício, fosfato e Terra Rara. A realização deste processo a partir de óxidos seria menos eficiente.

## 10. CONCLUSÕES

Elaborou-se a metodologia do tratamento do espongiolito com ácido fosfórico concentrado, a altas temperaturas, que conduz à formação de um revestimento superficial estável, constituído principalmente de difosfato do silício.

Mostrou-se que este revestimento é capaz de ancorar os íons de Terras Raras.

Comprovou-se que os melhores resultados da absorção com as Terras Raras ocorre com a segunda e terceira parte da série lantanídea.

Os resultados deste estudo constituem base para a elaboração de um método de separação de subgrupos de Terras Raras ao nível tecnológico.

Finalizado-se o processo de absorção, o espongiolito pode ser usado como matéria prima para a obtenção de vidros silicofosfatos, contendo Terras Raras.

## 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sandford F., Physical and Chemical Analysis of the Siliceous Skeletons in Six Sponges of Two Groups (Demospongiae and Hexactinellida), *Microscopy Research And Technique*, 62 (2003) 236-355
2. Ribeiro C. V., Motta J. F. M., Callegaro V. L. M., Taxonomy and Distribution of Brazilian Spongilites
3. Santos F.J., Siqueira O.S., Delben A. A. S. T., Delben J. R. J., Melnikov P., Spongolite: a hollow fibrous mineral from Mato Grosso do Sul State, Brazil, *Clay Minerals*, 37 (2002) 249-253.
4. Melnikov P., Santagnelli S. B., Santos F. J., Delben A., Delben J. R., Teixeira A. L. R., Rommel B.R., Physicochemical Properties and Morphology of Spongolite from Mato Grosso do Sul (Brazil), *Materials Chemistry and Physics*, 78 (2003) 835-839
5. R.P.W. Scott, *Silica Gel and Bonded Phases*, Wiley, New York, 1993.
6. Ravasco R. B., *Propriedades Físico-Químicas do espongiolito de Mato Grosso do Sul*, Dissertação de Mestrado, UFMS, 2003
7. Moeller T, *Química inorgânica*, Reverte, Barcelona, 1962.
8. Abrão A., *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.
9. Loureiro L., Francisco E. de V., *Terras-Raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas*, CETEM, Rio de Janeiro, 1994.

10. Viera, E.V., Lins F. F., Concentração de Minérios de Terras-Raras: uma revisão, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1997.
11. Guirardi A. L., Comunicação particular, dados da dissertação de mestrado a ser defendida em 28 de março de 2007, DFI/UFMS
12. Martins T.S., Isolani P.C., Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas, Química Nova, 28 (2005) 111-117.
13. Russell J. B., Química Geral, vol.1, Afiliada, Rio de Janeiro, 1994.
14. N.N. Greenwood, Chemistry of Elements, Butterworths/Heinemann, 1998.
15. Weeding T.L., Jong W.S., Veeman W.S., Aitken B.G., Nature, 318 (1985) 352-353
16. Dupree R., Holland D., Mortuza M.G., Nature, 328 (1987) 416-417

## **12. ANEXO 1**

**ARTIGOS PUBLICADOS NA REVISTA  
*MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS***

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)