Universidade Federal de São João del-Rei
Coordenadoria do Curso de Química

A química das terras raras e suas potencialidades

Guilherme Bettio Braga

São João del-Rei – 2014

A QUÍMICA DAS TERRAS RARAS E SUAS POTENCIALIDADES

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado no 2º semestre do ano de 2014 ao Curso de Química, Grau Acadêmico Bacharelado, da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para obtenção do título Bacharel em Química.

Autor: Guilherme Bettio Braga

Docente Orientador: Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari

Modalidade do Trabalho: Dissertação

São João del-Rei – 2014

RESUMO:

Elementos terras raras são definidos como os elementos com propriedades físico-químicas e características de ocorrência semelhantes, correspondentes do lantânio La (Z = 57) ao lutécio Lu (Z = 71). De acordo com a IUPAC quando incluídos ítrio e escândio, tem-se os chamados elementos terras raras que são: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu, além de Sc e Y. Eles são encontrados em diversos minerais, tais como: Monazita, Xenotímio, Bastnaesita, dentre outros. São de grande importância para o desenvolvimento e manutenção de tecnologias em diversos segmentos, tais como: matriz energética, eletroeletrônico, medicinal, industrial, dentre outros. Nos anos 80 os óxidos de terras raras eram utilizados como catalisadores, se destacando na indústria petroleira e automotiva. Os vidros são outro segmento da indústria que emprega os elementos terras raras, sendo essencial para materiais com propriedades ópticas. Os imãs permanentes, os quais apresentam alta magnitude do campo magnético, exigem o uso de elementos terras raras, sendo empregados em microcomputadores, sensores e instrumentos de análise. Alguns materiais luminescentes são constituídos por elementos terras raras, sendo aplicadas em televisores, lâmpadas e até mesmo tintas. O Brasil desponta em níveis internacionais com um território rico desses elementos, apresentando quantidades consideráveis em reservas minerais em varias regiões do país. Porém, observa-se claramente a falta de investimento na separação/purificação de elementos terras raras no país. O desenvolvimento de novas tecnologias de separação/purificação, contribuem com o desenvolvimento de técnicas laboratoriais para exploração da cadeia mineralógica produtiva. Ressalta-se ainda que o Brasil é carente de conhecimento aplicado às terras raras, fazendo com que não seja detentor de tecnologias para a exploração, separação, produção deste segmento. Nesse sentido o objetivo deste trabalho é a contextualização do Brasil, demonstrando o potencial geográfico existente, o conteúdo científico disponível e o campo tecnológico para a aplicação do segmento industrial e mineralógico.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Posição dos ETR na tabela periódica de acordo com a IUPAC..... 2

Figura 2. Abundância dos ETR na crosta terrestre..... 8

Figura 3. Reservas mundiais de minerais contendo ETR. Fonte: Mineral Commodity Summaries 2014, USGS (U.S. Geological Survey)..... 9

Figura 4. Reservas nacionais de minerais contendo ETR..... 10

Figura 5 . Relação evidenciando a contração lantanídea..... 15

Figura 6. Etapas de uma separação de ETR..... 20

Figura 7. Publicações indexadas de acordo com o método de separação..... 20

Figura 8 . Publicações indexadas de acordo com países. Portal de base de dados: Scopus. (a) Extração solvente. (b) Precipitação. (c) Cristalização. (d) Troca iônica..... 21

Figura 9. Rota de separação segundo Sayed..... 23

Figura 10. Cromatograma para a separação de ETR para ICP-MS..... 25

Figura 11. Fator de retenção de diferentes lantanídeos para diferentes pH's..... 25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais minerais contendo OTR, suas fórmulas moleculares, densidade e tipo de ETR predominante..... 6

Tabela 2. Porcentagem de OTR em diferentes minerais de acordo com a localização..... 7

Tabela 3. Composição de OTR no mineral xenotima, abundante em Pitinga-AM..... 11

Tabela 4. Recursos de ETR de acordo com o teor de corte em Catalão I..... 11

Tabela 5 . Produção e reservas de minerais contendo ETR, de acordo com o ano e o país. Dados em toneladas..... 12

Tabela 6. Dados Comparativos entre; o faturamento brasileiro com a exportação de monazita e a exportação idealizada de OTR..... 13

Tabela 7. Coloração dos íons terras raras trivalente..... 17

Tabela 8. pH de precipitação e –log de produtos de solubilidade para hidróxidos de ETR.. 18

Tabela 9. Perspectiva do crescimento e demanda de ETR de acordo com as aplicações.. 19

Sumário

INTRODUÇÃO 1

DEFINIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETR) 2

HISTÓRICO CIENTÍFICO E INDUSTRIAL 2

OCORRÊNCIA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ABUNDÂNCIA DOS MINERAIS 5

ESTATÍSTICAS; RESERVAS E PRODUÇÕES INTERNACIONAIS E NACIONAIS..... 8

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS ETR.....13

APLICAÇÕES DOS ETR.....18

MÉTODOS DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE ETR.....18

BREVE CONSIDERAÇÃO SOBRE MÉTODOS ANALÍTICOS 25

CONSIDERAÇÕES FINAIS 25

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 26

INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como objetivo descrever sobre os chamados elementos terras raras (ETR). Diante de um enfoque acadêmico, são abordados conceitos químicos deste tema recorrente, relevante e atual para a sociedade. Além disso, foi elaborada uma visão crítica e alternativa sobre o tema.

Na primeira seção (página 2) define-se o termo “elementos terras raras”, demonstrando a posição dos mesmos na tabela periódica. Na segunda seção (página 2); uma contextualização histórica, tanto para um cenário científico, quanto para o de produção industrial. Foi destacada também a participação do Brasil no desenvolvimento deste segmento industrial e científico. Na terceira seção (página 5) é feita uma abordagem mineralógica dos elementos, assim como a abundância deles na crosta terrestre, visando estabelecer informações da composição química dos minerais que contém estes elementos.

A quarta seção (página 8) descreve uma visão estatística, nacionais e internacionais, envolvendo elementos terras raras, enfatizando as reservas e produção de tais elementos. Dessa forma são apresentadas as potencialidades geográficas e a baixa capacidade industrial que o Brasil apresenta nesse segmento. Demonstrando a necessidade de reformulação política/econômica que tange essa questão. A quinta seção (página 13), faz-se uma breve discussão a respeito da configuração eletrônica e sua relação com o número atômico dos ETR, seguido da apresentação das demais propriedades dos elementos, tais como: estados de valência e espectroscopia. Com base nisso, faz-se uma breve discussão sobre as aplicações dos elementos terras raras, as quais são relatadas na sexta seção (página 18). Dentre as aplicações são destacados os catalisadores, baterias, Imãs permanentes e materiais luminescentes.

Na sétima seção (página 18), é apresentada uma breve revisão bibliográfica dos métodos químicos de separação de elementos terras raras, com base em algumas publicações com as metodologias atuais. Na oitava seção (página 25) são apresentados algumas metodologias analíticas que são empregadas nas separaçãoes de elementos terras raras. O trabalho então é finalizado com suas devidas considerações e as referências bibliográficas adotadas.

Destacando os objetivos presentes ao decorrer do texto, tem-se: Elucidação da necessidade de uma indústria no segmento de elementos terras no Brasil, seja para a exploração e produção, seja para a aplicação. Destaque de algumas bibliográficas que se referem ao tema. Demonstração da potencialidade em reservas do país.

DEFINIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETR)

Os ETR são denominados e/ou classificados ainda como “metais terras raras”, compreendendo uma série de elementos químicos entre o La e Lu (57 a 71); denominados lantanídeos. Somado a esses elementos estão os metais Sc e Y. Tanto os ETR quanto a série dos lantanídeos estão representados na Figura 1. Por fim, os 17 ETR são apresentados a seguir com seus respectivos números atômicos: Lantânio (La; 57), cério (Ce; 58), praseodímio (Pr; 59), neodímio (Nd; 60), promécio (Pm; 61), samário (Sm; 62), európio (Eu; 63), gadolínio (Gd; 64), térbio (Tb; 65), disprósio (Dy; 66), hólmio (Ho; 67), érbio (Er; 68), túlio (Tm; 69), itérbio (Yb; 70), lutécio (Lu; 71), escândio (Sc; 21), ítrio (Y; 39)[1-6] .

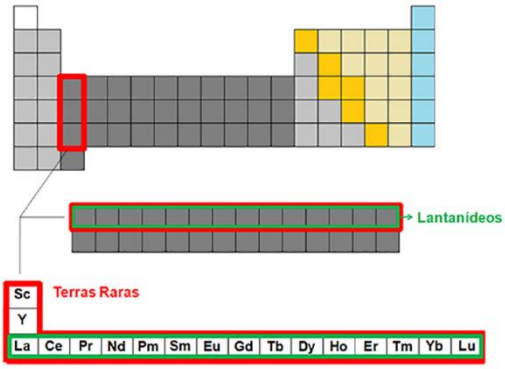

Figura 1. Posição dos ETR na tabela periódica de acordo com a IUPAC[1,5].

Mesmo a IUPAC recomendando o termo “terras raras” para a classificação desses elementos é sabido que o termo não é fiel à realidade. A denominação está ligada a uma questão histórica e até mesmo didática. A questão a ser levantada é: Por que é empregado o termo “terras raras”? Ao longo dos séculos XVIII e XIX esses elementos foram sendo descobertos, assim como seus minerais. Porém, devido à dificuldade de separação eram encontrados na forma de mistura de óxidos de ETR. A nomenclatura vigente da época definia uma relação imediata entre óxidos metálicos e “terras”, análogo às denominações: Terras alcalinas ou metais alcalinos terrosos. Com isso, os óxidos de lantanídeos foram nomeados terras. O adjetivo “raras” refere-se a ocorrência e abundância prevista na época. Atualmente sabe-se o quão inválido é esse termo, pois há uma crescente descoberta de jazidas de minerais de ETR pelo mundo, além de estatísticas envolvendo ETR terem quantias maiores quando comparados a outros metais. Na crosta terrestre o Tm (0,5 ppm) e o Lu (0,8 ppm) que são os ETR menos abundantes, estão presentes em maior concentração que prata (0,07 ppm) e bismuto (0,008 ppm). Ce, La e Nd são mais abundantes do que cobalto, níquel e chumbo [1,2,6-8].

HISTÓRICO CIENTÍFICO E INDUSTRIAL

Não há um consenso a respeito do início de estudos abrangendo ETR, os relatos históricos indicam que houve no ano de 1751 a descoberta, pelo sueco Axel Frederik Cronstedt (1722 - 1765), da “pedra pesada de Bastnäs” posteriormente chamada de cerita, a qual era uma novidade para a mineralogia instaurada nas proximidades de Estocolmo. Os métodos analíticos de outrora vieram a falhar, colaborando para uma confusão de ETR com

silicatos de cálcio. Em 1787 curiosamente e novamente na cidade de Estocolmo, outro sueco, Carl Axel Arrhenius (1757 - 1824), descobre o mineral iterbita que com o passar dos anos foi classificado como mineral gadolinita.[9,10] Com as contribuições de Cronstedt e Arrhenius, o segmento da ciência mineralógica passou a um novo patamar de pesquisas. O enfoque para época era o emprego de métodos analíticos satisfatórios e favoráveis a separação dos minerais, cerita e iterbita, em seus constituintes. Passou haver uma "corrida científica" em torno dos lantanídeos, havendo variados relatos em torno da separação da cerita e iterbita. Porém os cientistas que obtiveram sucesso nessa jornada empregaram métodos clássicos, tais como: Cristalização fracionada, precipitação e dissolução fracionada. Uma técnica que foi de grande importância para diferenciar a mistura de óxidos de terras raras dos próprios constituintes foi à espectrometria em chama.[1,2,10]

Em 1803 o sueco Jöns J. Berzelius (1779-1848) junto de seu colaborador; outro sueco, Wilhelm Hisinger (1766-1852); descobriram e isolaram o que seria para eles um constituinte da cerita, um óxido com o nome de "céria" (homenagem feita ao asteroide Ceres). Porém, sabe-se que Berzelius estava errado quando afirmava que a "cérita" era um óxido do que chamamos hoje de cério; quando na verdade a cérita apresentava uma mistura de óxidos, dentre eles os de cério, európio, neodímio e samário. De forma errônea e análoga o finlandês Johann Gadolin (1760-1852), chamou de "ítria" o que seria para ele um óxido de ítrio puro. Na realidade sabemos que a "ítria" é uma mistura de óxidos de gadolínio, térbio, érbio, dentre outros. A descoberta de Gadolin feita em 1794, foi para muitos o início da ciência envolvendo ETR.[1,6,10]

A descoberta de ETR e/ou lantanídeos foi bastante ampla, com cerca de 16 novos elementos químico (desconsiderando a descoberta do Pr em 1945) em curto tempo, ou seja, em aproximadamente 60 anos a ciência foi gratificada com novos 16 elementos. Paralelamente a isso, a química dos elementos e a classificação periódica, estavam em crescentes discussões e definições. Diante disso, químicos renomados como: O britânico John Hall Gladstone (1827-1902); o francês Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois (1820 –1886); o britânico John Alexander Reina Newlands (1837 – 1898); o britânico William Odling (1829-1921); o alemão Julius Lothar Meyer (1830 -1895); o russo Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907), participaram ativamente ao longo dos anos na organização da tabela periódica e em uma questão específica: Como organizar os ERT e /ou lantanídeos na classificação periódica dos elementos químicos ?

A problemática girava em torno das propriedades, abundância e dificuldade de separação desses elementos. Inclusive, na atual tabela periódica é normalizado que as propriedades químicas e físicas dos elementos estão atreladas as famílias que os mesmos pertencem, exceto para os lantanídeos que têm suas propriedades de acordo com o período. No contexto, Mendeleev em 1905 propôs classificar os lantanídeos em uma série a

parte do restante da tabela, dando início à série que veio a se chamar série dos lantanídeos. Ele teve o ilustre apoio do suíço Alfred Werner (1866-1919) que recomendou a Mendeleev que deixasse uma lacuna de 17 elementos entre o bário e o tântalo, haja vista que háfnio e promécio ainda não tinham sido descobertos. Somente em 1913, de fato, a classificação periódica dos elementos envolvendo também os lantanídeos, proposta por Mendeleev, foi aceita no meio científico. Isso porque na época o dinamarquês Niels Henrick David Bohr (1885-1862) definiu um modelo atômico considerando a mecânica quântica como fundamento, previu níveis de energia para o átomo, assim como prováveis subníveis energéticos. Diante dessa nova teoria, os lantanídeos passaram a ser considerados elementos com orbitais *4f.*[10-12]

As descobertas, assim como todas as pesquisas científicas para obtenção de ETR, ocorreram em sua maior parte na Europa. O Brasil, apesar de não participar da construção científica inicial, foi um importante pilar no desenvolvimento industrial do segmento de produção e exploração de ETR. Em 1885 foi iniciada a exploração de monazita (mineral contendo ETR) na cidade de Prado, no litoral da Bahia. Devido à informalidade do governo brasileiro, esta exploração foi feita de forma tendenciosa e sem qualquer retorno financeiro ou científico para o país. Era depositado o mineral em navios para serem transportados diretamente para Europa; mais especificamente Áustria e Alemanha, países pioneiros na tecnologia de ETR. Essa exploração ao Brasil se deu até 1896, quando a partir de então eram cobrados míseros 10 US$ por tonelada de monazita. Estima-se que entre os anos de 1885 a 1890, a exportação de cerca de 1500 toneladas do mineral pela E.Johnston & Co, empresa de mineração norte americana. A aplicação direta da monazita brasileira foi em camisas para iluminação a gás, sendo uma empresa em Viena a responsável pelo consumo de cerca de 1.300 toneladas de monazita brasileira até 1897, quantia essa avaliada em 75.000 francos da época.[8,13]

Do ano de 1885 até meados de 1940, o Brasil foi única e exclusivamente um fornecedor de matéria prima bruta, não havendo qualquer apoio político para a mudança desse panorama, ou seja, incentivos ao surgimento de um segmento industrial para a produção de ETR através de recursos minerais próprios. Nesse contexto, o setor privado toma iniciativa por meio da empresa ORQUIMA. Essa foi capaz de levar o Brasil a um desenvolvimento tecnológico considerável no segmento de ETR, conseguindo aliar capacitação profissional, desenvolvimento científico e produção. Atualmente as principais entidades que se envolvem em pesquisa e produção de ETR no Brasil são: DNPM (departamento nacional de produção mineral); CETEM (centro de tecnologia mineral); IPEN (instituto de pesquisas energéticas e nucleares); CBMM (companhia brasileira de metalurgia e mineração) e ainda podemos incluir universidades que atuam na pesquisa científica e tecnológica envolvendo ETR.[1,7,8]

OCORRÊNCIA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ABUNDÂNCIA DOS MINERAIS

A química dos ETR mostra-se bastante atrelada às demais áreas afins, tais como: Geografia, física, engenharia, geociência e principalmente mineralogia.[13] Essa última, contribui com pesquisas relativas a vários minerais contendo ETR em sua composição química, ou seja, estes elementos não são encontrados separados e purificados em forma natural. Há um "protocolo científico" a ser seguido para a obtenção desses elementos, e é considerado como um patamar inicial os estudos elaborados sobre os minerais. Nesse contexto, são previstos em torno de 250 tipos de minerais, que apresentam como constituintes os ETR. Deste montante, cerca de 55 são de maior ocorrência na crosta terrestre, podendo apresentar alguma viabilidade de exploração. Geralmente esses minerais são encontrados em formações rochosas nas formas químicas de fosfatos, óxidos, fluoratos, silicatos e carbonatos; tendo uma concentração média de 10 a 300 ppm. A partir dessas formações rochosas temos vários minerais, dentre eles os mais explorados industrialmente e que apresentam maior viabilidade comercial são: Monazita, bastnaesita, xenotíma, gadolinita, fluorita, perovskita, zircão alanita, loparita, euxenita e apatita; conforme a Tabela 1.[6,14,15]

Tabela 1. Principais minerais contendo óxidos de terras raras, suas fórmulas moleculares, densidade e tipo de ETR predominante.

Forma química	Mineral	Fórmula molecular	Tipo* de ETR predominante	Teor de OTR (%)	Densidade (g / cm^3)
Fosfatos	Monazita	$(R,Th)PO_4$	Leves	50-78	4,98–5,43
	Xenotima	RPO_4	Pesadas	54-65	4,40–5,10
	Apatita	$(Ca,R)_5(P,Si(O_4)_3(O,F)$	Leves	19	-
Carbonatos	Bastnaesita	$RFCO_3$	Leves	60-70	3,90–5,20
Silicatos	Gadolinita	$Be_2FeR_2Si_2O_{10}$	Pesadas	34-65	4,20–4,77
	Alanita	$(Ca,R_2)(Al,Fe^{+3})_3(SiO4)_3OH$	Leves	38	3,50–4,20
	Zircão	$(Zr,R)SiO_4$	Ambas	-	4,60–4,70
Óxidos	Perovskita	$(Ca,R)TiO_3$	Leves	37	3,98–4,26
	Loparita	$(R,Na,Ca)(Ti,Nb)O_3$	-	30	4,60–4,89
	Euxenita	$(Ca,R)(Nb,Ta,Ti_2)O_6$	Pesadas	15-43	5,30–5,90

*A classificação de acordo com o tipo será apresentada na quinta seção. R= ETR. Adaptada[6,14,15,17]

Por uma questão geológica as formações rochosas apresentam em suas composições constituintes fixos, mas não concentrações fixas. Diante disso, é de fundamental importância conhecer o teor de óxidos de terras raras (OTR) em determinada região, ou seja, para cada localidade tem-se um estudo químico e mineralógico específico. A Tabela 2 apresenta esta exata relação de mineral, OTR e sua localidade.[16]

Tabela 2. Porcentagem de óxidos de terras raras em diferentes minerais de acordo com a localização.

ETR	Xenotima		Monazita					Bastnaesita	
	Malásia	China, Guandong	Brasil, litoral	Australia, Capel	China, Guangdong	India	EUA, Green Cove Springs	EUA, Mountain Pass	China, Bayan Obo
La	0,50	1,20	24,00	23,90	23,35	23,00	17,50	33,2000	23,0000
Ce	5,00	8,00	47,00	46,02	42,70	46,00	43,70	49,1000	50,0000
Pr	0,70	0,60	4,50	5,04	4,10	5,50	5,00	4,3400	6,2000
Nd	2,20	3,50	18,50	17,38	17,00	20,00	17,50	12,0000	18,5000
Sm	1,90	2,20	3,00	2,53	3,0	4,0	4,9	0,7890	0,8000
Eu	0,20	0,20	0,0550	0,05	0,10	-	0,16	0,1180	0,2000
Gd	4,00	5,00	1,00	1,49	2,03	-	6,6	0,1660	0,7000
Tb	1,00	1,20	0,1	0,04	0,70	-	0,26	0,0159	0,1000
Dy	8,70	9,10	0,35	0,69	0,80	-	0,90	0,0312	0,1000
Ho	2,10	2,60	0,035	0,05	0,12	-	0,11	0,0051	traços
Er	5,40	5,60	0,07	0,21	0,30	-	0,04	0,0035	traços
Tm	0,90	1,30	0,005	0,01	traços	-	0,03	0,0009	traços
Yb	6,20	6,00	0,02	0,12	2,40	-	0,21	0,0006	traços
Lu	0,40	1,80	-	0,04	0,14	-	0,03	0,0001	traços
Y	60,80	59,30	1,4	2,41	2,40	Eu-Y: 1,50	3,20	0,0913	0,5000

Adaptada.[18]

Os minerais monazita, bastnaesita, xenotima são os mais representativos da indústria de ETR, pois cerca de 95% do óxidos obtidos são vindos destes minerais. A seguir, estes são apresentados com suas características físicas e químicas.[14]

MONAZITA

Como citados anteriormente a química dos ETR os enquadra em algumas classes de compostos. A monazita é classificada como um ortofosfato de ETR (ETR-PO_4), onde predominam compostos de baixa densidade, ou seja, os do tipo leves. Os ETR que apresentam maior interação e estabilidade com o íon fosfato são; Ce e La, mas também podem ser encontrados em quantidades significativas o Nd e Sm e Pr. Tratando-se ainda das interações químicas, uma característica importante da monazita é não apresentar teores

(quantidade em porcentagem) elevados de Y, podendo contribuir para exploração desse mineral e separação em seus OTR. Porém a monazita não se restringe a ETR ligados a íons fosfato, pois como constituinte deste mineral tem-se tório (Th) em quantidades bastante variáveis; em torno de 0,1 à 30 %; e tem-se o urânio (U), o qual se encontra em baixos teores, podendo atingir no máximo 1,5 %. De qualquer forma, esses dois últimos elementos citados são sempre levados em contas para a viabilização da exploração da monazita na obtenção de ETR.[6,14,15,18]

BASTNAESITA

A bastnaesita, assim como a monazita, é um grande atrativo para exploração e produção dos ETR. Dentre seus constituintes estão os ETR leves, ou seja, os quais apresentam mais baixa densidade. Este mineral caracterizado por possuir ETR ligados quimicamente a fluorcarbonato, com fórmula geral (ETR)(F,OH)CO_3, sendo o Ce, La, Nd e Pr os que se estabilizam mais na estrutura do mineral. Diferentemente da monazita, a bastnaesita se mostra em geral com baixos teores de Th e U sendo de 0,05 e 0,1 %, respectivamente. Por essas características, bastnaesita é considerada um mineral de alto potencial de exploração.[6,14,15,18]

XENOTIMA

A xenotima, diferentemente da monazita e bastnaesita, é composta por ETR de densidade mais alta, sendo considerado um mineral com ETR pesadas. Ainda de forma comparativa, a xenotima se encontra normalmente associada à monazita, mesmo em menor proporção. Com isso, um método recorrente para a separação destes minerais é o emprego de métodos magnéticos devido o forte paramagnetismo da xenotima. Sua ocorrência é na forma de fosfato, ETR(PO_4), apresentando como principal ETR constituinte o Y, sempre com altos teores, mas em menores teores tem-se Er, Dy, Yb e Gd.[6,14,15,18]

A formação de toda a crosta terrestre não é algo recente, pelo contrário, ocorreu a dezenas de milhões de anos. Diante desse fato se é capaz de explicar, para os ETR, a maior abundância de elementos químicos de números atômicos pares na crosta terrestre quando comparados com os ímpares. Com o início do “Big Bang”, a chamada grande explosão que deu início ao universo[19], a formação dos elementos pares se deu em maior proporção em relação ao ímpares, uma vez que a matéria inicial do universo era constituída em sua maioria por núcleos de He, e em minoria por núcleos de H. Consequentemente, várias fissões nucleares e principalmente fusões nucleares levaram a formação dos elementos. Como os núcleos de He radioativo são constituídos de 2 prótons e 2 nêutrons é esperado que sejam formados a partir desses núcleos elementos pares, em sua

maioria.[19,20]Diante disso, observamos que ETR como Ce e Nd, ambos com números atômicos pares, são mais abundantes que Tb e Ho, cujos os números atômicos são ímpares. Com a mesma justificativa podemos afirmar que o Eu é o de mais baixa abundância.

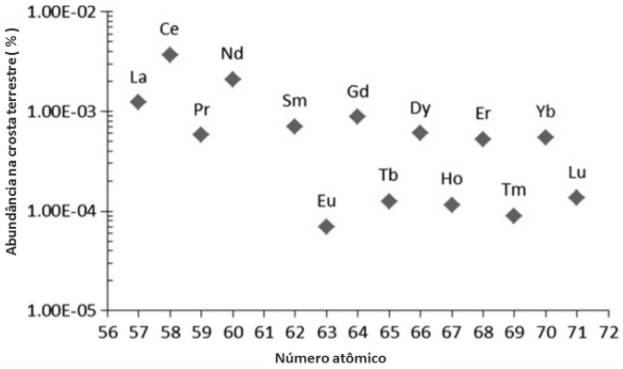

Figura 2. Abundância dos ETR na crosta terrestre.[15]

Para uma compreensão mais ampla sobre estabilidade e a abundância dos ETR (Figura 2), se mostra relevante à química de coordenação, envolvida neste conteúdo. Quando se tem as seguintes ligações entre ETR^{+3}(estado trivalente) e ânions; $ETR\text{-}O^{2-}$, $ETR\text{-}F^{-}$, $ETR\text{-}HO^{-}$; os ETR complexados apresentam números de coordenação variando entre 6 e 10, pois o centro de coordenação dispõe de elevados raios iônicos e elevado número de oxidação (3+ do estado trivalente). Com isso pode-se justificar a abundância e ocorrência de ETR em fosfatos, carbonatos, silicatos, dentre outros.[6,18,21]

A química de coordenação de ETR está intimamente relacionada com raios iônicos e ao estado trivalente que estes elementos apresentam; consequentemente são influenciadores na abundância de tais elementos.[15,22]

ESTATÍSTICAS; RESERVAS E PRODUÇÕES INTERNACIONAIS E NACIONAIS

RESERVAS

São documentadas descobertas de reservas de ETR de forma crescente ao longo dos anos em torno de todo o mundo. Há registros de minerais com potencial de exploração em vários continentes. Países como: Rússia, África do Sul, Canadá, Tailândia e até mesmo o Sri-Lanka já estiveram entre estatísticas de reservas em potencial de exploração. Para dados atuais; próximos dos últimos cinco anos pode-se destacar os seguintes países: China, Índia, EUA, Austrália e Brasil. São esses os detentores das maiores reservas de ETR, de acordo com dados apresentados na Figura 3.[23,24]

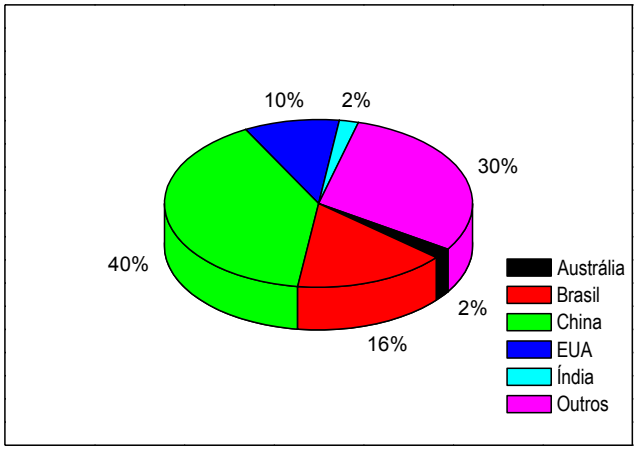

Figura 3. Reservas mundiais de minerais contendo ETR. Fonte: Mineral Commodity Summaries 2014, USGS (U.S. Geological Survey).

De acordo com o documento "*Mineral Commodity Summaries 2013*" da USGS (Serviço geológico dos Estados Unidos), o Brasil apresentava baixas quantias de reservas de minerais com cerca de 36.000 toneladas, se estabelecendo como a 5º maior reserva mundial; porém no final de 2012 foram aprovadas novas reservas pelo DNPM, contendo um total de aproximadamente 22,1 Mt (mega toneladas). Nesse contexto o Brasil obteve um verdadeiro "salto", ocupando a 2º posição, sendo o maior detentor de reservas de minerais contendo ETR do mundo. Mesmo com essa posição, o país ainda é um provável candidato a ser o de maior reserva mundial, isso devido a DNPM não ter aprovado totalmente. Algumas reservas como na província mineral de Pitinga, em Presidente Figueiredo - AM, Catalão - GO e na mineração de nióbio em Araxá- MG. As duas primeiras localidades serão evidenciadas a seguir, além de uma abordagem em relação a Araxá, a qual já apresenta algumas reservas recentemente aprovadas. A Figura 4 apresenta os principais pontos de reservas minerais para a exploração de ETR em todo território nacional.[14,25]

Figura 4. Reservas nacionais de minerais contendo ETR.[3,7]

<u>Pitinga, Presidente Figueiredo - AM</u>

O povoado de Pitinga foi criado para sediar a exploração de estanho, nióbio, zircônio e tântalo[26], porém foi visto neste local um grande potencial de extração de ETR por meio do

mineral xenotima. Desta forma, o Brasil não se limita somente a recursos viáveis de monazita, pois é previsto que cerca de 61,6 % do mineral seja constituído de OTR. Diante disso seriam 20 mil t de OTR contidos disponíveis em Pitinga .

O xenotima é um subproduto da mineração, que se empenha para a produção de cassiterita, apresentando baixa concentração de Y (42 %). Altas concentrações geralmente inviabilizam a mineração.[18] A Tabela 3 apresenta as concentrações de OTR para o mineral previsto na região de Pitinga.

Tabela 3. Composição de OTR no mineral xenotima, abundante em Pitinga-AM.[7]

ETR	Teor de OTR (%)	ETR	Teor de OTR (%)
La	---	Tb	1,41
Ce	0,07	Dy	10,64
Pr	0,01	Ho	3,27
Nd	0,04	Er	14,27
Pm	---	Tm	2,98
Sm	0,25	Yb	20,97
Eu	0,04	Lu	2,73
Gd	1,20	Y	42,13
TOTAL	1,61	TOTAL	98,40

Catalão – Go

Na cidade de Catalão é situado um complexo mineral dividido em: Catalão I e Catalão II. Este último não se tem muitas informações a respeitos de potencial de exploração de ETR. Porém o primeiro estava presente em variados estudos mineralógicos. Inicialmente na década de 70, da empresa METAGO (Metais de Goiás S/A) e posteriormente da empresa ULTRAFÉRTIL. A CETEM e até mesmo algumas pesquisas realizadas por universidades apresentavam estudos sobre a viabilidade de Catalão I.[7,27]

Para a exploração de ETR, Catalão I apresenta duas províncias de mineração: Depósito do Córrego do Garimpo, a qual é rica em 3 tipos de minérios, sendo: Carbonáticos, latéricos e silicioso. E o depósito da Lagoa Seca Norte composta por minério nelsonítico. Juntos estes depósitos somam um total de 119.722.996 t em recursos de ETR para um teor de corte de 2%. A Tabela 4 apresenta os recursos totais referentes à Catalão I.[13]

Araxá – MG

Nas proximidades da cidade de Araxá está situada uma das maiores jazidas de nióbio do mundo, porém o potencial de mineração em torno desse elemento não se mostra como único. Também há consideráveis possibilidades de exploração de fosfatos e ETR. A chamada “área zero” tem recursos minerais de ETR de 2,7 Mt, prevendo um total de OTR de cerca de 0,23 Mt e 0,038 Mt de Nb_2O_5, outro óxido de grande importância comercial.[23]

Tabela 4. Recursos de ETR de acordo com o teor de corte em Catalão I.

Categoria / Recursos	Teor de corte* 2% de terras raras		Teor de corte* 5% de terras raras	
	Pesagem estimada (t)	Teor médio de ETR(%)	Pesagem estimada (t)	Teor médio de ETR(%)
Medidos	41 406 880	5,39	6 789 050	8,20
Indicados	65 202 580	5,49	26 063 877	8,48
Inferido	13 113 720	5,98	13 211 034	9,27
TOTAL	**119 723 100**	**5,51**	**46 063 962**	**8,67**

* É o teor de metal ou mineral contido em um minério, abaixo do qual sua exploração se torna anti-econômica. Adaptada.[7]

Para recursos totais do complexo mineral de Araxá: São em torno de 8 Mt de minerais, destes, 0,47 Mt são de OTR totais. Inserido nesse contexto e considerando um potencial geológico do complexo tem-se: 28 a 34 Mt de minerais, prevendo teores entre 4 a 6% de OTR. Este dado se mostra ainda mais evidente se considerarmos o consumo nacional de composto químicos de terras raras em 2012 (1082 t).[14,16,23] O complexo de Araxá, se estiver operando para extração de ERT, com todo seu potencial geológico seria capaz de sustentar o Brasil por aproximadamente 1433 anos.

PRODUÇÃO

O conhecimento a respeito de minerais contendo ETR, composição química dos mesmos, e potenciais geológicos são complementados pelo contexto de produção industrial de ETR.

Assim como é difícil à caracterização mineralógica e o mapeamento de áreas de exploração, também é o processo de produção. De tal forma, a produção de ETR está ligada a:

I. Produção metais de terras raras de baixo grau de pureza e ligas metálicas.

II. Extração e separação de um mineral específico.

III. Compostos químicos, onde se destaca os OTR ou outros compostos de altíssimo grau de pureza.[28]

De modo geral, toda a produção mundial de ETR por país está apresentada na Tabela 5, sendo previsto uma produção de 91,4% do valor mundial em 2012 e 2013 para a China. O Brasil apresentou uma produção de 0,12 % do valor mundial.

A produção nacional é pautada na linha de manufaturados e minerais, destacando a exportação de monazita. Nesse contexto a Tabela 6 apresenta um panorama brasileiro, no qual a monazita é utilizada para a produção de OTR, ou seja, é idealizada uma nova linha de produção para o Brasil na indústria das terras raras.

Tabela 5. Produção e reservas de minerais contendo ETR, de acordo com o ano e o país. Dados em toneladas.

País	Produção		Reservas
	2012	2013	
Austrália	3 200	2 000	2 200 000
Brasil	155	155	22 002 200
China	107 000	107 000	55 220 000
EUA	800	4 000	13 120 000
Índia	2 955	2 956	3 172 000
Malásia	102	102	43 000
Rússia	2 400	2 400	IOP
Vietnã	220	220	IOP
Outros países	NA	NA	41 017 240
Total mundial	117 100	117 100	140 540 000

NA= não avaliado, IOP = incluso em outros países fonte: USGS

Tabela 6. Dados Comparativos entre o faturamento brasileiro com a exportação de monazita e a exportação idealizada de óxidos de terras raras (OTR)[2].

ETR[1]	OTR na monazita (%)	Valor médio[3] (US$ / t)	Grau de pureza OTR (%)	Exportação[2] (t) 2011	Exportação[2] (t) 2012	Faturamento (US$ milhões) 2011	Faturamento (US$ milhões) 2012
Y	1,40	165 000	99,99	21[#]	37,8[#]	3,465[#]	6,237[#]
La	24,0	100 000	99,99	360[#]	648[#]	36,00[#]	64,80[#]
Ce	47,0	100 000	99,50	705[#]	1 269[#]	70,50[#]	126,9[#]
Pr	4,50	225 000	96,00	67,5[#]	1 21,5[#]	15,19[#]	27,34[#]
Nd	18,5	270 000	95,00	277,5[#]	499,5[#]	74,91[#]	134,9[#]
Sm	3,00	118 000	99,90	45[#]	81[#]	5,310[#]	9,558[#]
Gd	1,00	239 000	99,99	15[#]	27[#]	3,585[#]	6,453[#]
Monazita	-	2 700*	-	1 500	2 700	7,290	4,050

[1]ETR; elementos terras raras. [2]OTR; óxidos terras raras. [3]Valor médio dos óxidos de terras raras em questão e do mineral monazita nos anos de 2011 e 2012.[#]Valores idealizados, não sendo fiéis a verdadeira economia brasileira.*O valor do ano de 2011 foi empregado também em 2012 para a estimativa econômica. Adaptado das *Fontes: Minerals Yearbook, USGS (U.S. Geological Survey) e sumário mineral 2013 DNPM*.

Os dados da Tabela 6 demonstram o quão necessário é a mudança na política econômica para ETR. Em 2012 o país consumiu cerca de 1080 t de compostos químicos de ETR, sendo esta quantidade toda importada. Têm-se atual potencial geográfico para sermos os maiores detentores de minerais de ETR, pois seria incoerente pensar num futuro de exportação de minerais e manufaturados, e importação de OTR. Os quais na Tabela 6 são apresentados com maior valor comercial agregado.

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS ETR

CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA

As configurações eletrônicas dos diversos elementos da tabela periódica refletem diretamente nas características químicas e aplicabilidade que estes vão apresentar.

Os lantanídeos, assim como os actinídeos, são os que apresentam em suas distribuições eletrônicas o subnível energético 4*f* e por possuírem essa característica são conhecidos como *elementos de transição interna*. Essa denominação é justificada pelo o nível mais energético não coincidir com o nível mais externo na distribuição eletrônica. As configurações eletrônicas, no estado fundamental, dos lantanídeos podem ser expressas das seguintes formas:[1,12]

I. [Xe] 4f, 6s, 5d (ordem energética crescente, segundo Pauling)
II. [Kr] 4d, 4f, 5s, 5p, 5d, 6s (ordem quântica crescente, segundo Bohr)

Como Sc e Y não são considerados lantanídeos, de acordo com a IUPAC, apresentam a seguinte configuração eletrônica (segundo Pauling) : [Ar] 3d 4s e [Kr] 4d 5s; respectivamente.[2]

BLINDAGEM E PENETRAÇÃO

Se tratando ainda de configuração eletrônica, os termos blindagem e penetração eletrônicas são de suma importância para o entendimento da distribuição espacial dos orbitais *f*, assim como os demais orbitais; *s*, *p*, *d*. Considerando um modelo mecânico clássico para um núcleo atômico multieletrônico qualquer, serão previstos dois tipos básicos de interação eletrostática; a atração núcleo-elétron e a repulsão elétron-elétron. Porém para um modelo mecânico quântico; não são consideradas atrações entre carga, e sim uma translação do elétron em campo médio repulsivo, resultante dos demais elétrons presentes no átomo, de tal forma a carga nuclear é blindada por uma nuvem eletrônica. Sendo assim se for considerado um único elétron presente no átomo, ele irá apresentar uma carga nuclear efetiva (Z_{ef}) proveniente da blindagem do núcleo. Nesse contexto utiliza-se do conceito de carga nuclear efetiva para compreender as interações anteriormente mencionadas. A Z_{ef} é definida como a carga elétrica resultante e representativa da interação

dos elétrons de um determinado orbital com o núcleo, ou seja, é a quantificação da magnitude em que os elétrons de cada orbital sentem o núcleo atômico. A Equação 1 é denominada equação de Rydberg e tem sua definição matemática em função de Z_{ef} a seguir.[20,29]

$$Z_{ef} = \sqrt{\frac{E_n^{z-1} \cdot n^2}{R_h}} \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que; Z_{ef} é a carga nuclear efetiva, Z a carga nuclear, E_n^{z-1} a (z-1) ésima energia de ionização, n o número quântico principal, R_h a constante de Rydberg

A Equação 1 é uma descrição para Z_{ef} baseada no átomo de hidrogênio de Bohr, no qual tem como base a mecânica quântica. De tal forma são considerados dados experimentais de energia de ionização para o cálculo da Z_{ef}. A partir dos valores de Z_{ef} obtidos na Equação 1 pode-se calcular o fator de blindagem pela Equação 2, previsto nas regras de Slater.[29]

$$Zef = Z - \sigma \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que; Z_{ef} é a carga nuclear efetiva; Z a carga nuclear e σ é a blindagem

De acordo com a Equação 2, define-se o termo blindagem como sendo a diferença entre a Z e Z_{ef}, ou seja, quanto maior essa diferença maior será o efeito de blindagem dos elétrons de um determinado orbital. Inicialmente, é esperado que quanto mais afastado do núcleo estiver o elétron de um orbital qualquer; menor será sua Z_{ef}, e consequentemente, maior será seu módulo de σ. Por fim, a blindagem passa ser inversamente proporcional a penetração. Isso significa que para números quânticos principais cada vez maiores a penetração é menor. A penetração é a capacidade que um elétron tem de penetrar na função radial de outro orbital. Em se tratando dos orbitais *f*, seus elétrons são de alta magnitude de blindagem e baixa penetrabilidade, podendo ser essa a justificativa para a distribuição eletrônica prevista.

Penetração e blindagem são duas propriedades capazes de explicar não só a distribuição eletrônica dos lantanídeos, mas como também o fenômeno chamado contração dos lantanídeos (Figura 5); pois o comportamento eletrônico previsto para os orbitais *f* reflete na diminuição do raio atômico ou ainda do raio iônico dos lantanídeos. De acordo, com o aumento do número de elétrons no orbital *f*, ou seja, ao longo do período ocorre um aumento na Z_{ef}, tem-se como consequência uma diminuição do raio ao longo do período.

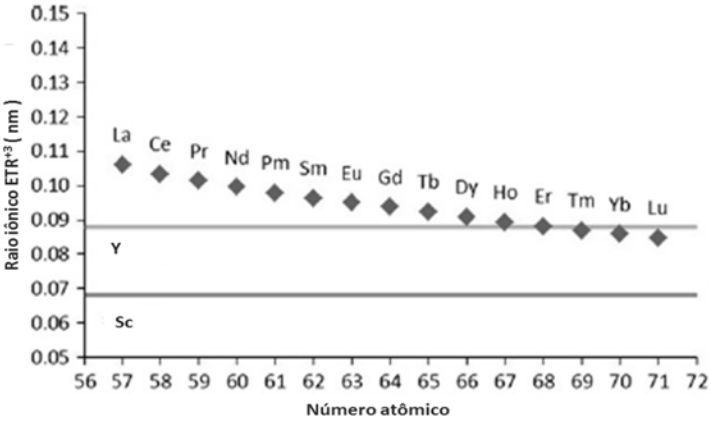

Figura 5. Relação evidenciando a contração lantanídea.[15]

Devido à distribuição espacial e simetria dos orbitias *f*, ocorre uma blindagem imperfeita entre os elétrons.[15,18,30]

ESPECTROSCOPIA

Além das definições atômicas como Z_{ef}, efeitos de blindagem e penetração, a definição de uma configuração eletrônica também é capaz de elucidar as propriedades espectroscópicas que envolve os lantanídeos, os quais são associados às transições eletrônicas na região visível do espectro eletromagnético, apresentando alguns comprimentos de onda características de acordo com a emissão de energia, as quais resultam em colorações, como apresentado na Tabela 7. A espectroscopia dos ETR ainda se mostra como base teórica importante para possíveis aplicações de ETR em fenômenos químicos de luminescência.[29,31]

As colorações apresentadas por alguns íons com estados trivalentes (Tabela 7) são atribuídas pelas transições *f-f*, pois a maioria das transições eletrônicas dos ETR em estado trivalente são consideradas de baixa intensidade. Isso é justificado pelas regras de seleção previstas para transições eletrônicas, em específico para as transições *f-f* é empregada a regra de Laporte, que define haver obrigatoriamente uma mudança de paridade durante uma transição eletrônica, ou seja, uma transição de estados energéticos de mesma paridade é proibida ($\Delta L = \pm 1$), demonstrando assim o porque as transições *f-f* são proibidas.[6,18,21]

Além da regra de seleção de Laporte, pode-se considerar na espectroscopia para metais de transição, inclusive ETR, a regra envolvendo transição spin. Sendo que para transições eletrônicas que envolvam alteração no número de elétrons desemparelhados são consideradas como proibidas ($\Delta S \neq 0$). Nesse contexto é levado em consideração o número quântico momento de spin, e, consequentemente, a multiplicidade ($2S + 1$) do campo cristalino que o íon trivalente está inserido.

Há uma diferença de propriedades químicas de um elemento de acordo com o ambiente químico que este está inserido. Em se tratando de metais de transição e especificando as propriedades espectroscopias, o comportamento de determinados íons metálicos é definido pelo seu estado de oxidação, número de coordenação e principalmente natureza do ligante. Para os lantanídeos a coloração apresentada, não está intimamente ligada ao ambiente químico que o íon terra rara se encontra. Como consequência, as

funções de onda dos orbitais 4f são fracamente afetadas pelo campo ligante ao redor do íon terra rara. É observado assim, que a transição eletrônica na região visível do espectro é similar para os lantanídeos, sejam eles inseridos em qualquer centro de coordenação.[18,20,21]

Tabela 7. Coloração dos íons terras raras trivalente.[6]

ETR^{+3}	Cor	ETR^{+3}	Cor
La	Incolor	Lu	Incolor
Ce	Incolor	Yb	Incolor
Pr	Verde	Tm	Verde
Nd	Lilás	Er	Lilás
Pm	Rósea / Amarelo	Ho	Rósea / Amarelo
Sm	Amarelo	Dy	Amarelo
Eu	Rósea claro	Tb	Rósea claro
Gd	Incolor	Gd	Incolor

ESTADOS DE OXIDAÇÃO

Os estados de oxidação dos ETR são, sem dúvida, a base para estudos e pesquisas de métodos de separação e até mesmo aplicação destes elementos. Nesse sentido, em termos de estados de oxidação, destacam-se neste texto 3 grupos: Estado divalente, trivalente e tetravalente.[6]

O estado trivalente é considerado o mais estável e representativo entre os demais, sendo justificado pela configuração eletrônica que os ETR apresentam. Para estabelecer uma relação imediata e indireta entre o estado trivalente e configuração eletrônica, vamos considerar a Equação 3 para a formação natural de um mineral contendo ETR.[18]

$$ETR_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow (ETR)_2O_{3(s)} \xrightarrow[CO_{2(g)}]{H_2O_{(g)}} ETR(CO_3) + ETR(OH)_3 \text{ (Equação 3)}$$

Na Equação 3 um ETR qualquer está sendo exposto a um meio com oxigênio molecular, consequentemente este é levado ao estado trivalente, sendo assim o OTR é formado. Em uma segunda etapa reacional ao reagir o OTR com a água e o dióxido de carbono, ambos presentes no ar na forma de vapor, é obtido como produtos reacionais os carbonatos e hidróxidos de ETR.

Para analisar a basicidade dos hidróxidos de ETR formados na Equação 3 pode-se prever uma ordem inversamente proporcional ao aumento do número atômico, ou seja, quanto maior o raio iônico trivalente maior será basicidade do ETR. Por fim, verifica-se que o raio iônico dos ETR é sempre descrito no estado trivalente, ou seja, partindo da basicidade possibilita-se evidenciar a consequência da configuração eletrônica e a estabilidade imposta

pelo estado trivalente. O comportamento eletrônico sendo refletido nas propriedades químicas também é prevista em compostos como haletos (cloretos e fluoretos, principalmente), sulfetos, nitrato e oxalatos. Para esse contexto, a propriedade analisada é a solubilidade dos compostos de ETR. A Tabela 8 apresenta uma relação entre basicidade e solubilidade, para diferentes hidróxidos de ETR.

Mesmo o estado trivalente sendo o de maior estabilidade, o Sm, Eu e Yb podem adquirir configuração eletrônica para o estado bivalente; já Ce, Pr e Tb podem adquirir o estado tetravalente. Desta forma, diversificando as propriedades químicas destes elementos.[6,18,28]

Tabela 8. pH de precipitação e –log de produtos de solubilidade para hidróxidos de ETR.[6]

$ETR(OH)_3$	**pH (meio com NO_3)**	**pK_{ps}**
$Sc(OH)_3$	-	29,4
$Y(OH)_3$	6,95	22,8
$La(OH)_3$	7,82	19,0
$Ce(OH)_3$	7,60	19,5
$Ce(OH)_4$	-	50,4
$Pr(OH)_3$	7,35	21,2
$Nd(OH)_3$	7,31	21,5
$Sm(OH)_3$	6,92	22,0
$Eu(OH)_3$	6,82	23,1
$Gd(OH)_3$	6,83	-
$Er(OH)_3$	6,76	23,4
$Tm(OH)_3$	6,40	23,5
$Yb(OH)_3$	6,30	23,6
$Lu(OH)_3$	6,30	23,7

TIPOS DE ETR

Além da classificação prevista na tabela periódica pelo número atômico, pode-se classificar os ETR dividindo-os em 3 grupos: Pesados; Lu, Yb, Tm, Er, Ho; médios; Dy, Tb, Gd, Eu, Sm; leves; Nd, Pr, Ce, La. Outra classificação considerando a solubilidade também costuma ser empregada sendo: Grupo do cério (La, Ce, Pr, Nd, Sm) sulfatos duplos de ETR insolúveis; grupo do térbio (Eu, Gd, Tb) sulfatos duplos de ETR pouco solúveis; e grupo do ítrio (Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu) sulfatos duplos de ETR solúveis.[6,18]

APLICAÇÕES DOS ETR

A seguir estão apresentadas na Tabela 9 as principais aplicações de ETR da atualidade, bem como suas projeções em termos de demanda e crescimento. Há relatos de que o consumo apresentava um crescimento anual em torno de 25% entre 1964 e meados de 1980, e que em 1972 os investimentos ultrapassavam 50% do faturamento proveniente do consumo.[22,28]

Tabela 9. Perspectiva do crescimento e demanda de ETR de acordo com as aplicações. #

Segmento	Crescimento 2012 – 2018 (%)	Demanda 2015 (%)	ETR
Baterias NiMH	10,1	11,0	La, Nd
Imãs permanentes	9,70	27,0	Nd, Pr, Dy
Catálise automotiva	5,90	8,00	Ce
Catálise de fluidos*	8,00	13,0	La
Materiais metalúrgicos	3,00	13,0	Ce, La
Fósforos	-1,20	7,00	Eu, Tb, Y, Ce, La
Polimentos	4,20	11,0	Ce, La
Vidros ópticos	5,00	3,00	La, Gd
Outros	6,00	5,00	La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Y
Demanda final	6,30	100	-

#A literatura demostra diversificação das aplicações. *Fonte: Documento de apresentação Lynas Corporation Rare Earths.**Tem foco majoritário na indústria petrolífera.

MÉTODOS DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE ETR

Como abordado em seções anteriores, à ocorrência dos ETR é consideravelmente abrangente, sendo estes elementos encontrados em diferentes minerais. Mesmo para um tipo específico de mineral as concentrações dos constituintes não são fixas quando se trata de ETR. Sabe-se, dessa forma, que estas características são justificadas pelas propriedades físicas e químicas dos ETR, as quais estão atreladas às configurações eletrônicas apresentadas por estes elementos. Devido a contração lantanídica, os valores dos raios iônicos entre eles são muito próximos, fazendo com que suas propriedades químicas sejam muito similares. Neste contexto, todo e qualquer método de separação se mostra com grandes dificuldades, e consequentemente, com uma eficácia limitada.[32,33]

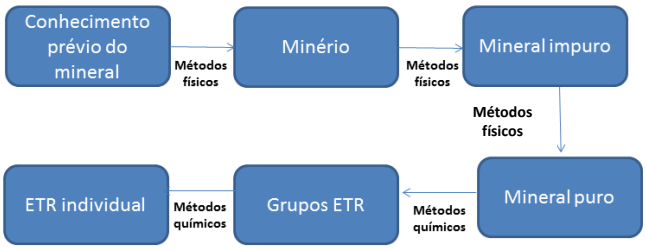

Figura 6. Etapas de uma separação de ETR Adaptada.[32]

Qualquer rota química de separação não emprega uma técnica específica, fazendo com que os métodos de separação de ETR não sejam exclusivos uns aos outros, e sim, muitas vezes, complementares. De tal forma, deve ser pensando uma maneira de separar os ETR primeiramente em grupos, seja por meio da basicidade, solubilidade, densidade ou por meio de outros grupos de classificação. Posteriormente, após o tratamento em grupos, é possível separar os ETR em grupos de elementos similares cada vez menores, até a obtenção do produto final contendo ETR de forma pura Anterior à definição da rota química a ser empregada para a separação, se faz necessário o conhecimento prévio do mineral a ser separado e os métodos físicos para eliminação de impurezas, as quais podem ser possíveis interferentes químicos, afetando o grau de pureza do produto final. A Figura 6 apresenta etapas genéricas para a separação e purificação.[18,34,35]

Os métodos de separação de ETR podem ser divididos basicamente em: métodos clássicos: Oxidação e redução seletiva, precipitação fracionada, cristalização fracionada e métodos atuais; extração solvente e troca iônica.[18,36] O primeiro método clássico citado não será abordado nos dados ao longo do texto pelo fato de ser um método mais restrito a Ce e Eu[6].

Uma forma de analisar as contribuições científicas, inclusive dos diferentes métodos de separação de ETR, pode ser por meio das publicações indexadas a portais de bases científicas. De acordo com pesquisas nos portais *Scopus* e *Web of Science*, utilizando como palavras-chaves na busca: "*separation of rare earth*" e posteriormente o método de separação, tem-se como apresentado na Figura 7 maior número de publicações dos métodos classificados como atuais. Isto ocorre pelo fato dos métodos atuais surgirem como alternativas bastantes viáveis aos métodos clássicos, abrangendo princípios de química verde e ainda alta eficiência química, ou seja, rendimento máximo dos

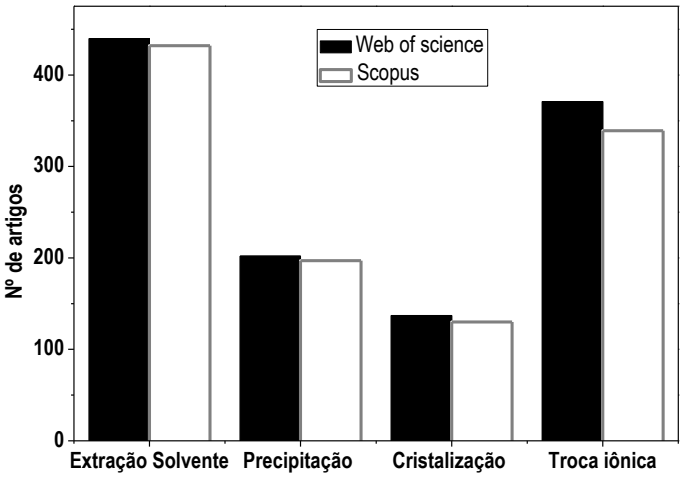

Figura 7. Publicações indexadas de acordo com o método de separação. Pesquisa feita em 10/09/14 em todo acervo.

métodos de forma menos impactante ao meio ambiente. É possível destacar uma redução em: Gasto energético e reagentes, tempo de separação, rigidez no controle reacional, além de um aumento no rendimento do produto obtido.[17,37]

Por meio, novamente, das bases de dados científicos, *Scopus* e *Web of Science*, pode-se analisar a Figura 8, a qual evidencia a contribuição de diferentes países no desenvolvimento científico de separação de ETR. Nesse contexto destaca-se a participação de China e EUA, sendo que ambos figuram como maiores produtores de terras raras. Com relação à China; pode-se considerar um monopolizador da produção destes elementos. Diante disso pode-se afirmar que os mesmos países que detêm a maior produção também detêm o desenvolvimento científico/tecnológico. Quanto ao Brasil, representamos parte das

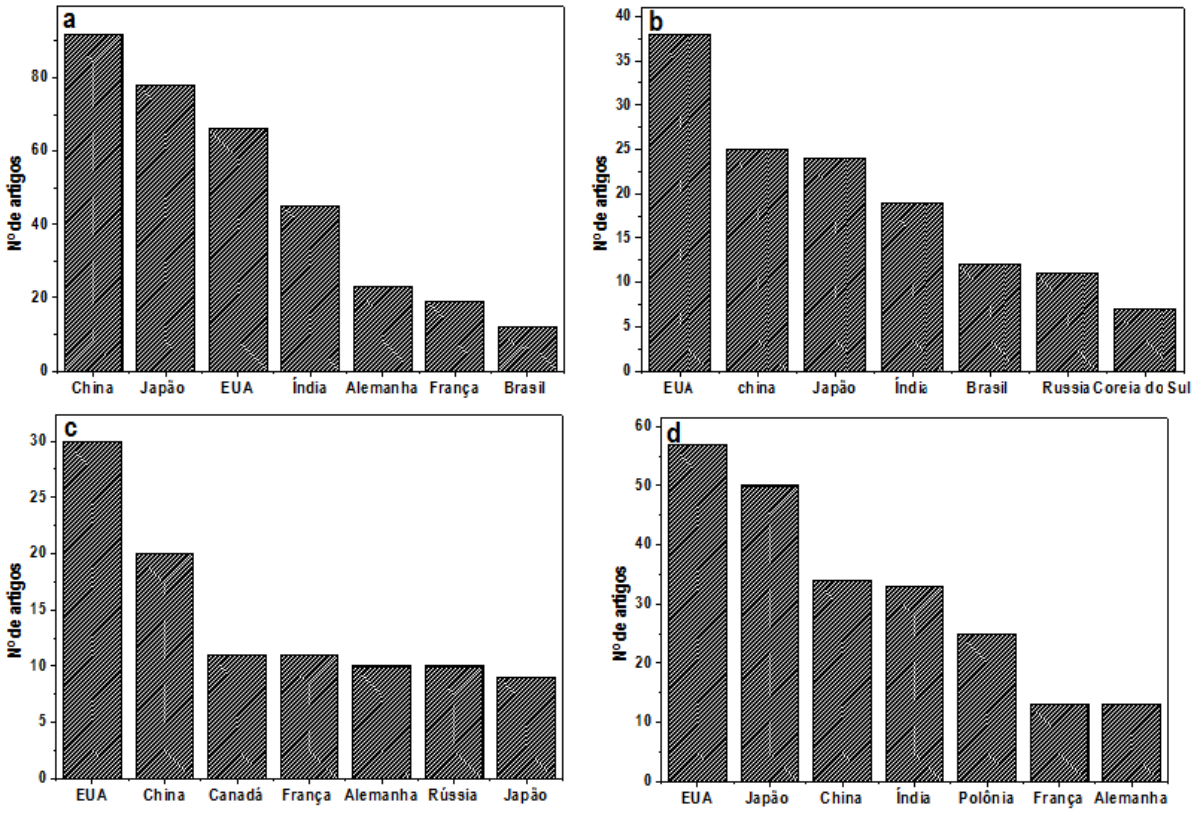

Figura 8. Publicações indexadas de acordo com países. Portal de base de dados: Scopus. (a) Extração solvente. (b) Precipitação. (c) Cristalização. (d) Troca iônica. Pesquisa feita em 10/09/14 em todo acervo.

estatísticas de produção científica, principalmente em extração solvente e precipitação. Diante do contexto do levantamento estatístico e de acordo com os portais de dados científicos; podem-se destacar como métodos principais de separação de ETR os atuais, por apresentarem um desenvolvimento científico com base em nova tecnologias, equipamentos mais sofisticados e, além disso, atender as demandas mundiais de ETR; produção e consumo.

Dentre os métodos atuais, destaca-se a extração solvente por apresentar maior número de publicações indexadas. De tal forma, a China desponta justamente em publicações relacionadas ao método de extração solvente, sendo assim uma reflexão pode-se ser levantada: A China, considerada a monopolizadora da produção de ETR, ao empregar este método de separação demonstra um real caminho de exploração científica e econômica da separação dos ETR.[8,38]

PRECIPITAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO

O método de precipitação ou precipitação fracionada; consiste na separação das soluções de ETR em frações sucessivas, com o intuito de se obter um grau de pureza maior do produto final, ou seja, uma separação eficaz de um mineral em seus constituintes de ETR.[4] De qualquer forma, todos métodos de separação podem ser considerados uma técnica de fracionamento, pois o processo químico empregado necessita, necessariamente, de frações dos subprodutos.[33,39]

A separação de ETR envolvendo precipitação consiste em dissoluções e precipitações sequenciais, de forma que a concentração dos ETR menos solúveis aumenta em fase sólida e, de acordo com parâmetros experimentais, decresce na fase aquosa.[18] Por outro lado, pode-se analisar a precipitação em termos da constante de produto de solubilidade (Kps), sendo que a formação do precipitado é a retirada de um dos produtos da reação entre um mineral e um reagente específico, sendo que este precipitado se mostra estável quando for totalmente insolúvel no meio. O princípio do método define que se o Kps não for atingido e superado a precipitação se mostra ineficaz.[6] Normalmente o objetivo primordial deste método é uma separação parcial de ETR, de forma que, o precipitado será composto em sua maior parte de ETR pesados (Lu, Yb, Tm, Er) tendo os leves (Nd, Pr, Ce, La) em solução.[40]

O método de separação por cristalização, ou ainda cristalização fracionada, assim como a precipitação, se baseia na diferença de solubilidades do ETR em devidas condições reacionais. A partir do Kps deve-se considerar sua dependência de acordo com a temperatura e a contração dos lantanídeos, a qual afeta a solubilidade dos ETR.[17]

Diante disto, verifica-se uma semelhança considerável entre os dois métodos, porém o que distingue a precipitação da cristalização é basicamente o tipo de sal empregado no processo de separação e as condições experimentais operacionais. A precipitação consiste na adição de dois ou mais sais solúveis, de acordo com a reação estabelecida tem-se como produto um sal de menor solubilidade, menor kps[35], do que qualquer outro constituinte da solução. Com isso os sais inicialmente presentes na mistura são retirados. O princípio da cristalização é o mesmo: Eliminar um sal da mistura de ETR, porém com variação de

propriedades físicas. Outra diferença também é a utilização, no método de cristalização, de sais iônicos simples e sais complexos.

Por outro lado uma característica específica do método de separação é a utilização de basicidade e reações de formações de sais.[6]

Em 2005 Sayed[40] propôs uma rota reacional para separação de Eu a partir da monazita egípcia, sendo um processo de separação desenvolvido para aplicação em escala industrial. Esta referência retrata ainda, o emprego simultâneo de dois métodos clássicos de separação: Oxidação e redução seletiva, e precipitação. A rota de separação baseia-se na redução do Eu ao estado divalente na presença de zinco metálico comercial, seguido da precipitação em meio de sulfato, formando sulfato de européio moderadamente solúvel. Sendo assim, foram otimizados ainda parâmetros, tais como: Tipo de zinco, tempo de precipitação, natureza do precipitante e sua concentração e, por fim, tempo de precipitação. As condições otimizadas foram: Zinco comercial; tempo de redução de 60 min; ácido sulfúrico 3 mol L^{-1}, como o agente de precipitação; tempo de precipitação de 2 h em atmosfera de nitrogênio molecular. A Figura 9 apresenta a rota de separação em questão.

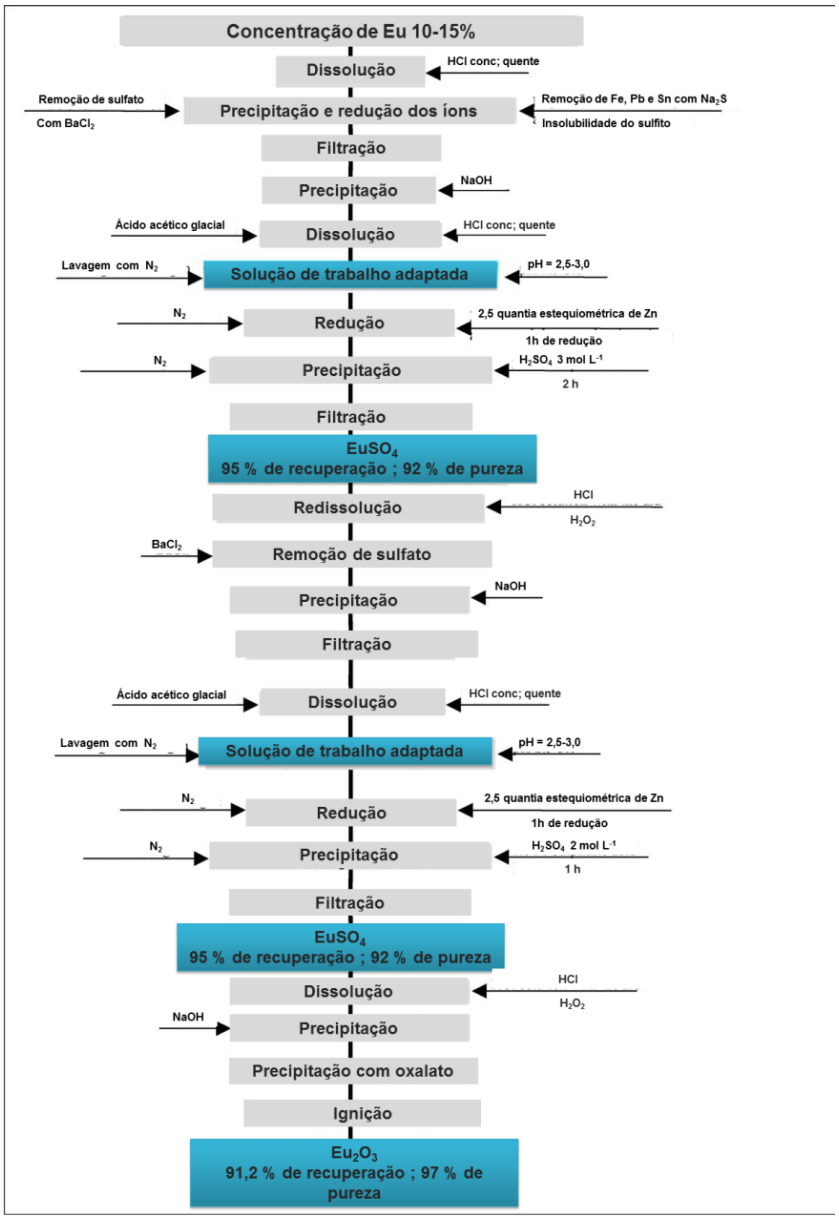

Figura 9. Rota de separação de Eu segundo Sayed.[40]

TROCA IÔNICA

O projeto Manhattan despontou no período da segunda guerra mundial (1939 a 1945) como uma linha de pesquisa voltada para indústria bélica; com isso devido a grandes incentivos financeiros houve legados científicos. Dentre eles a primeira separação por troca iônica envolvendo ETR em 1947.[42-44] Este consiste em um método rápido e eficiente, sendo que os íons trivalentes dos ETR de forma seletiva por difusão adsorvem ou fixam em composto orgânico sintético (polímeros)[45] ou até mesmo inorgânico (zeólitas)[46]. Ambos são trocadores de íons e que consequentemente há uma atração eletrostática ocorrendo durante o processo de eluição fazendo com que a separação seja sucedida. A natureza da atração, assim como sua intensidade, tem relação direta com o raio iônico de cada ETR em questão. A técnica pode ser representada por meio de reação química genérica entre a resina estudada e o ETR de interesse, como apresentado abaixo na Equação 4.

$$n\,HR + n'\,ETR \rightleftharpoons ETR\,R_n + n'\,H^+$$ (Equação 4); na qual "n" é a valência, "R" é a resina .

Como apresentado na reação, em geral, a troca iônica se mostra como um processo reversível, sendo que um íon da fase móvel contendo ETR, é adsorvido temporariamente na fase estacionária.[35] O equilíbrio químico deslocado em direção aos produtos representa a adsorção, já o equilíbrio químico deslocado em direção aos reagentes representa a dessorção. Porém, para este processo ser reprodutível, as resinas empregadas devem apresentar características, tais como: Insolubilidade no ambiente químico, estabilidade química, difusão e alta capacidade de troca iônica.[47]

Todo processo de separação deve ser otimizado de acordo com a resina e o eluente empregado. Quando é considerado esses dois fatores os parâmetros de otimização são geralmente: Seletividade de acordo com o ETR; concentração, velocidade, temperatura, tipo de solvente e pH do eluato, tamanho de partícula da resina, natureza da resina, número de pratos teóricos (medida de eficiência da coluna cromatográfica).[27]

Em 2007 Fernández e colaboradores[4] desenvolveram um método analítico por ICP-MS (plasma indutivo acoplado a espectrometria de massas) a partir da separação de ETR por cromatográfica isocrática de troca aniônica, a qual a composição da fase móvel não é alterada[35,47]. Sendo um método padronizado foram empregadas as colunas com resinas de troca iônica Dionex A AG9-HC (50 mm × 4 mm ID) e AS9-HC (250 mm × 4 mm ID). Como fase móvel foi empregada solução de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) apresentando os seguintes valores ótimos; concentração 5 mmol L^{-1} (pH 5,5-7,5) vazão de 1 mL min^{-1}. A Figura 10 apresenta um cromatograma relacionando; sinal mensurável e tempo de eluição. no cromatograma é perceptível a eficácia da separação dos ETR. Como um objetivo mais específico, os autores propuseram um mecanismo de formação de complexo

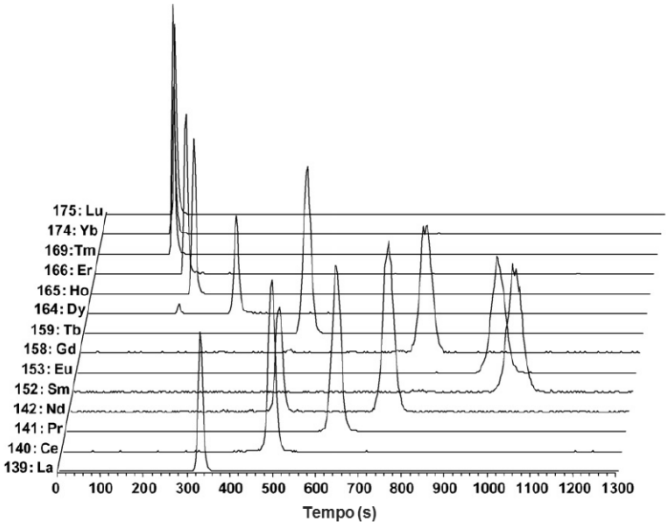

Figura 10. Cromatograma para a separação de ETR para ICP-MS.[4]

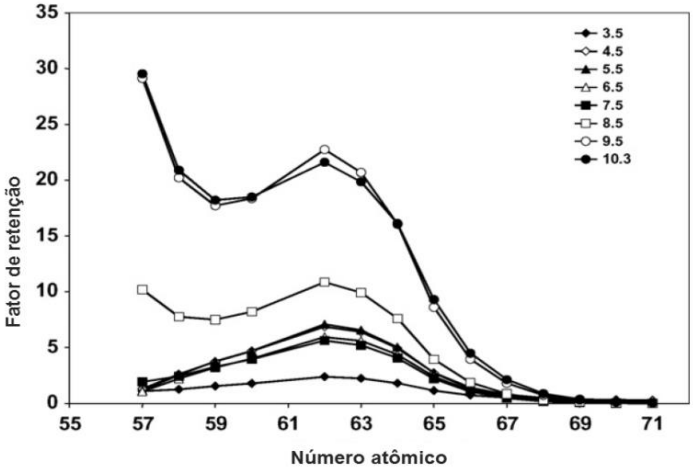

Figura 11. Fator de retenção de diferentes lantanídeos para diferentes valores de pH's.[4]

ETR-EDTA em função do pH. Isso pode ser observado na Figura 11, a qual demostra o fator de retenção ao longo dos ETR, sendo adotado diferentes pH's.

EXTRAÇÃO SOLVENTE

A extração solvente é uma técnica de separação de compostos amplamente usual, seja em química analítica para a determinação de analitos de interesse biológico e/ou ambiental,[48] seja em química orgânica para a extração de compostos orgânicos naturais ou sintéticos.[49] Quando se relaciona com a química inorgânica, esta técnica se mostra de grande valia para a separação de ETR em grande escala.[22] Nesse contexto, a técnica é definida como a migração ou transferência de um determinado soluto presente em fase aquosa para outra fase, denominada fase orgânica, sendo que primordialmente as fases devem ser imiscíveis. Isto possibilita uma distribuição do composto ou elemento de interesse ao longo das duas fases. Posteriormente com adequações experimentais se é capaz de proceder com a separação. São relatadas ainda técnicas alternativas a extração convencional, tais como: Extração por membrana, extração supercrítica e extração em fase sólida.[33,48]

De acordo com a composição química do mineral e seus ETR constituintes, a separação via extração solvente passa por um estudo minucioso do extrator empregado. Há vários destes disponíveis no mercado e também várias pesquisas na elaboração de novos extratores. Porém, se torna imprescindível a definição de dois termos: Fator de separação (Equação 5) e coeficiente de distribuição (Equação 6). As quais são básicas para demais otimizações da técnica.

$$\beta_{E1/E2} = {K_{E1}}/{K_{E2}} \quad \text{(Equação 5)}$$

$$K = \frac{Mo}{M_A} \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que; β é o fator de separação; "E" é o ETR; K é o coeficiente de distribuição; M_o e M_A são concentrações molares nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

A Equação 7 descreve uma reação química hipotética para extração, sendo empregado como solvente o fosfato de tri-n-butila (TBP).[30]

$$ETR^{+3}_{(aq)} + 3NO^{-}_{3\ (aq)} + 3\,TBP_{(org)} \rightleftharpoons ETR\,(NO_3)_3\,.TBP_{3\,(org)} \quad \text{(Equação 7)}$$

Em 2010 Nasab e colaboradores[30] desenvolveram um método para a extração de tório, porém com o intuito de aperfeiçoar a separação, se fez necessário incluir os ETR no componente da separação. Sendo assim, foram calculadas diferentes porcentagens de extração para o tório e fatores de separação para os seguintes ETR: La, Ce e Y. Foram estudadas as condições experimentais na faixa de concentração de 0,01-5 mol L^{-1} para os ácidos; HNO_3, H_2SO_4 e HCl, sendo empregado como extratores: Cyanex272, Cyanex302 e TBP (HA) em concentrações fixadas em 0,1 mol L^{-1}. Os experimentos de extração foram realizados a partir de soluções de metais mistos. Foram colocados volumes iguais (10,0 mL) de soluções orgânicas e aquosas, as quais foram agitadas por 10 minutos. Posteriormente foi feita a extração através de um funil de separação. Os parâmetros otimizados foram: Tipo de solvente foi o Cyanex302, em meio de ácido nítrico em uma concentração de 0,01 mol L^{-1}. Estes parâmetros obtiveram 97,4 % de extração de tório; β de 118,5, 226,6, 25,9, para La, Ce e Y, respectivamente.

BREVE CONSIDERAÇÃO SOBRE MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos envolvendo ETR são bastante abrangentes e ao longo do tempo são cada vez mais sensíveis e aperfeiçoados, porém os métodos mais robustos e maior uso são: Ativação neutrônica (INAA); espectrometria de fluorescência de raio X (XRF); espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).[50]

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com o conteúdo abordado, destacam-se três fatores de grande importância para o Brasil quando se trata de ETR: A potencialidade geográfica existente, o campo tecnológico para a aplicação dos mesmos e uma construção científica/industrial sólida para implementação de um novo segmento mineralógico no país. Absolutamente todas as estatísticas indicam um grande potencial do Brasil neste segmento. Em contrapartida, ao longo dos anos, somos um país exportador de minerais bruto e importador de compostos

químicos com alto grau de pureza. Essa realidade deve urgentemente ser mudada, de tal forma pesquisadores vinculados a órgãos IPEN, DNPM, CETEM, institutos federais, dentre outros, demonstram grande empenho para a mudança da política econômica com relação aos ETR.

O monopólio chinês é inquestionável, porém o mundo hoje, quando se trata de ETR necessita de mais destes elementos para sustentar o desenvolvimento tecnológico e industrial eminente. "***As terras raras não são raras, elas estão raras***" (frase de Eduardo Portela[1]). E se há um país que possa fornecer de forma constante a demanda mundial necessária, esse país é o Brasil.

Para uma consolidação de indústria de ETR, há de ter uma grande contribuição política e científica. Podendo ser comparada a uma estratégia administrava análoga ao petróleo brasileiro. Caso houver estaremos diante novamente de uma inatividade política. É verdade que não somos detentores de tecnologia necessária para ser empregada imediatamente no país, mas com tal potencialidade geográfica e uma política coerente; acordos científicos internacionais podem ser firmados, procurando o fortalecimento do segmento mineralógico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova,** v. 37, p. 753-760, 2014. ISSN 0100-4042.

[2] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova,** v. 28, p. 111-117, 2005. ISSN 0100-4042.

[3] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.

[4] GARCIA FERNANDEZ, R.; GARCIA ALONSO, J. I. Separation of rare earth elements by anion-exchange chromatography using ethylenediaminetetraacetic acid as mobile phase. **Journal of Chromatography A,** v. 1180, n. 1-2, p. 59-65, 2008. ISSN 0021-9673.

[5] BLAHA, K. Iupac Recommendation - Nomenclature of inorganic-chemistry (the red book) - revision of 2nd edition (1970). **Chemicke Listy,** v. 81, n. 2, p. 206-207, 1987. ISSN 0009-2770.

[6] ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

[1] Eduardo Mattos Portella, nascido em 8 de Outubro de 1932 em Salvador, crítico, professor, pesquisador, pensador política brasileiro. Professor emérito pela Universidade Federal do Rio de Janeiro em 1987.

[7] LOUREIRO. F. E. L. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM, 2013.

[8] SERRA, O. A. Rare Earths: Brazil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 22, p. 811-812, 2011. ISSN 0103-5053.

[9] WEEKS, M.E. Discovery of the Elements. 6. ed., **Journal of Chemical Education**: Easton, 1956.

[10] TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C.; CHAGAS, A. P. Alguns aspectos históricos da classificação periódica dos elementos químicos. **Química Nova,** v. 20, p. 103-117, 1997. ISSN 0100-4042.

[11] GODOI, T. F.; OLIVEIRA, H. P; CODOGNOTO, L. Tabela periódica: Um super trunfo para alunos do ensino fundamental e médio. **Química nova na escola**, v.32, p. 22-25, 2010.

[12] BROWN, T.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: a ciência central**. 9 ed. Prentice-Hall, 2005.

[13] SANTOS, R. V.; CHEMALE, L. Terras Raras no Brasil: Novas Perspectivas de Prospecção. **In: Segundo seminário brasileiro de terras raras**, CETEM, 2013.

[14] VIEIRA, E.V.; LINS, F. F. Concentração de Minérios de Terras Raras: uma revisão. **Série: Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997.

[15] JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering,** v. 41, p. 97-114, 2013. ISSN 0892-6875.

[16] ANDRADE, R. H. P.; ARCOVERDE, W. L. Reavaliação das reservas de terras raras no Brasil. **In: Segundo seminário brasileiro de terras raras**. Rio de Janeiro: CTEM, 2013.

[17] KUMARI, A. et al. Thermal treatment for the separation of phosphate and recovery of rare earth metals (REMs) from Korean monazite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2014.

[18] GUPTA, C .K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths**. CRC Press: Boca Raton, 2004.

[19] STEINER, J. E. A origem do universo. **Estudos Avançados,** v. 20, p. 231-248, 2006. ISSN 0103-4014.

[20] SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**, 3ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.

[21] FARIAS, R. F. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. 2ª ed. Campinas: Átomo, 2009.

[22] XIE, F. et al. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Minerals Engineering,** v. 56, p. 10-28, 2014. ISSN 0892-6875.

[23] ANDRADE, R. H. P. **Sumário mineral**. Departamento Nacional da Produção Mineral – DNPM. Brasília, 2013.

[24] GOTO. M. Mercado Internacional de Terras Raras - Visão da CRU International. **In: Segundo seminário brasileiro de terras raras**, CTEM, 2013.

[25] GUERRA. E. A. Políticas públicas para minerais estratégicos: Terras raras. **In: Segundo seminário brasileiro de terras raras**, CTEM, 2013.

[26] PREFEITURA MUNICIPAL DE PRESIDENTE FIGUEIREDO. Disponível em: <http://www.presidentefigueiredo.am.gov.br> Acesso em: 20 out. 2014.

[27] SERRA. O. A. Aplicações e oportunidades no uso de compostos e sistemas contendo terras raras. **In: Segundo seminário brasileiro de terras raras**, CTEM, nov., 2013.

[28] BINNEMANS, K. et al. Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production,** v. 51, p. 1-22, 2013. ISSN 0959-6526.

[29] DUARTE. H. A. Carga nuclear efetiva e sua consequência para a compreensão da estrutura eletrônica dos átomos. **Química nova na escola**, v.17, p. 22-26, 2003.

[30] NASAB, M. E.; SAM, A.; MILANI, S. A. Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction. **Hydrometallurgy,** v. 106, n. 3-4, p. 141-147, 2011. ISSN 0304-386X.

[31] WU, W. et al. Applications of X-ray fluorescence analysis of rare earths in China. **Journal of Rare Earths,** v. 28, p. 30-36, 2010. ISSN 1002-0721.

[32] NASCIMENTO. M.PD&I em Tecnologia de Processos para a Obtenção de Compostos de Terras Raras. **In: Segundo seminário brasileiro de terras raras**, CTEM, 2013.

[33] ALGUACIL, F. J.; RODRÍGUEZ, F. Separation processes in rare earths. **Revista de Metalurgia (Madrid),** v. 33, n. 3, p. 187-196, 1997.

[34] JIANG, J. Z. et al. Separation and recovery of rare earths via a dry chemical vapour transport based on halide gaseous complexes. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 260, n. 1-2, p. 222-235, 1997. ISSN 0925-8388.

[35] SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª ed. Norte-Americana, Thomson Learning Ltda: 2006.

[36] ZHU, L. et al. The preparation of supported ionic liquids (SILs) and their application in rare metals separation. **Science China-Chemistry,** v. 55, n. 8, p. 1479-1487, 2012. ISSN 1674-7291.

[37] PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova,** v. 26, p. 738-744, 2003. ISSN 0100-4042.

[38] LIMA. P. C. R. Mineração e materiais: a falta de um planejamento estratégico. **In: Segundo seminário brasileiro de terras raras**, CTEM, 2013.

[39] DE VASCONCELLOS, M. E.; QUEIROZ, C. A. D.; ABRAO, A. Sequential separation of the yttrium-heavy rare earths by fractional hydroxide precipitation. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 374, n. 1-2, p. 405-407, 2004. ISSN 0925-8388.

[40] SAYED, S. A.; RABIE, K. A.; SALAMA, I. E. Studies on europium separation from a middle rare earth concentrate by in situ zinc reduction technique. **Separation and Purification Technology,** v. 46, n. 3, p. 145-154, 2005. ISSN 1383-5866.

[41] OLIVEIRA CARMO RODRIGUES, L. E.; MANSUR, M. B. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries. **Journal of Power Sources,** v. 195, n. 11, p. 3735-3741, jun., 2010. ISSN 0378-7753.

[42] KETELLE, B. H,; BOYD, G. E. The Exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites IV the coordination chemistry of the yttrium group rare earths. **J Am. Chem. Soc**. v.69, p.2800-2811, 1947.

[43] TOMPKINS, E.R.; KHYM, J. K.; COHN, W. E. Ion-exchange as a separations method I the separation of fission-produced radioisotopes, including individual rare earths, by complexing elution from amberlite resin. **J Am. Chem. Soc**. v.69, p.2769-2773, 1947.

[44] MAYER, W. S.; TOMPKINS, E. R. Ion Exchange as a separations method IV theoretical analysis of the column separations process. **J Am. Chem. Soc**. v.69, p.2866-2874, 1947.

[45] MAO, X. et al. Effects of Rare Earth Samarium Oxide on the Properties of Polypropylene-Graft-Cardanol Grafted by Reactive Extrusion. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 131, n. 21, Nov 5 2014. ISSN 0021-8995.

[46] YU, S.; TIAN, H. Acidity characterization of rare-earth-exchanged Y zeolite using P-31 MAS NMR. **Chinese Journal of Catalysis,** v. 35, n. 8, p. 1318-1328, 2014. ISSN 0253-9837.

[47] FISCHER, D. C. H. Fundamentos de cromatografia. **Revista Brasileira Ciência Farmacêutica**, São Paulo , v. 42, n. 2, 2006.

[48] QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova,** v. 24, p. 68-76, 2001. ISSN 0100-4042.

[49] COSTA, C. L. S. D.; CHAVES, M. H. Extração de pigmentos das sementes de Bixa orellana L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. **Química Nova,** v. 28, p. 149-152, 2005. ISSN 0100-4042.

[50] VERMA, S. P.; SANTOYO, E.; VELASCO-TAPIA, F. Statistical evaluation of analytical methods for the determination of rare-earth elements in geological materials and implications for detection limits. **International Geology Review,** v. 44, n. 4, p. 287-335, 2002. ISSN 0020-6814.