

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

**ELEMENTOS TERRAS-RARAS: CARACTERÍSTICAS E  
APLICAÇÕES**

**Paola Rampelotto Ziani**

**Santa Maria, RS**

**2015**

Paola Rampelotto Ziani

ELEMENTOS TERRAS-RARAS: CARACTERÍSTICAS E  
APLICAÇÕES

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito final para obtenção do título de **BACHAREL EM QUÍMICA** da Universidade Federal de Santa Maria.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Santa Maria, RS

2015

Paola Rampelotto Ziani

## **ELEMENTOS TERRAS-RARAS: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito final para obtenção de grau de **Bacharel em química**, pela UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

10 de dezembro de 2015.

### **COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa  
(Orientador)

---

Carolina Bolssoni Dolwitsch

Santa Maria, RS

2015

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Veronete e Gilmar, que sempre tiveram paciência e confiança, apesar de todas as dificuldades.

Agradeço ao meu melhor amigo e companheiro, Stênio, por todo amor e compreensão.

Agradeço ao meu orientador, Barcellos, pelas oportunidades e aprendizado.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado!

## RESUMO

### ELEMENTOS TERRAS-RARAS: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

Autor: Paola Rampelotto Ziani

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

O presente trabalho trata da versatilidade dos elementos terras-raras, os quais são empregados em vários produtos de alta tecnologia. O desenvolvimento dos terras-raras tem sido rico em inovação e é alvo de estudo de muitos cientistas devido as suas propriedades químicas características. Neste estudo foi realizada uma revisão da literatura abrangendo conhecimentos gerais sobre os elementos, métodos analíticos, bem como aspectos econômicos. Inicialmente, foi exibida uma descrição básica sobre a natureza dos terras-raras, suas aplicações industriais e biológicas, inclusive sua toxicologia. Na sequência, foi relatado um breve histórico seguido do cenário econômico mundial, dando ênfase ao quadro brasileiro. Além disso, foi exposto um balanço de oferta e demanda dos minerais e seus preços. Finalmente, foram apresentados os métodos de separação comumente usados, dando destaque ao processo empregado no Projeto Araxá em Minas Gerais. Conclui-se que o estudo mostrou como as propriedades químicas estão associadas às características distintas destes elementos, bem como sua aplicação em produtos de tecnologia avançada vem crescendo a cada dia. Deste modo, foi possível verificar o grande potencial destes elementos.

Palavras-chave: Terras-raras, minerais, tecnologia.

## **ABSTRACT**

### **RARE EARTHS ELEMENTS: CHARACTERISTICS AND APPLICATIONS**

Author: Paola Rampelotto Ziani

Academic Advisor: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

The present work regards to the versatility of the rare earths elements, which are employed in several products of high technology. The development of rare earths has been rich in innovation and is target of study of several scientists due to their chemical properties features. In this study it was made a review of literature covering general knowledge about the elements, analytical methods, just like economic aspects. Firstly, it was exposed a basic description about the nature of the rare earths, their biological and industrial applications, including their toxicology. In sequence, it has been reported a brief historic followed of the world economic scenery, providing emphasis to Brazilian situation. Furthermore, it was exposed a balance of supply and demand of the minerals and their prices. Finally, it was presented the commonly used separation methods, giving featured to process employed on the Project Araxá in Minas Gerais. In conclusion, the study showed how the chemical properties are associated at distinct characteristics of these elements, just like their application in high technology products is growing every day. Thus, it was possible verify the big potential these elements.

Keywords: Rare-earths, minerals, technology.

## SUMÁRIO

1. <b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
2. <b>OBJETIVOS</b> .....	11
2.1 OBJETIVO GERAL .....	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	11
3. <b>METODOLOGIA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	12
3.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS.....	12
3.2 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS .....	14
3.3 APLICAÇÕES .....	16
3.4 CENÁRIO ECONÔMICO MUNDIAL .....	21
3.5 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE TERRAS-RARAS .....	26
4. <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	32
5. <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	33

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Minerais constituídos de terras-raras .....	13
Quadro 2: Toxicidade dos elementos terras-raras .....	15
Quadro 3: Aplicações dos compostos de terras-raras .....	17
Quadro 4: Distribuição do consumo de terras-raras de acordo com a aplicação (por região) .....	23
Quadro 5: Principais estatísticas brasileiras .....	25



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reserva e produção mundial de terras-raras em 2013 .....	22
Figura 2: Previsão de oferta e demanda de óxidos de terras-raras em 2014 .....	23
Figura 3: Processo de separação dos elementos terras-raras .....	31

## 1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras (ETR's) são um grupo de metais que possui ampla aplicação na alta tecnologia (OAKDENE HOLLINS, 2010). O grupamento é composto por elementos da série dos lantanídeos (número atômico 57 a 71), além de escândio (21) e ítrio (39), os quais apresentam propriedades químicas muito semelhantes. Estes elementos se encontram na natureza contidos em espécies minerais de grande interesse econômico como monazita, bastnaesita e xenotima (ABRÃO, 1994). Em virtude de os terras-raras apresentarem características físicas e químicas muito similares, sua separação torna-se complexa e seu uso foi pouco explorado durante anos. Somente a partir da década de 1970 os terras-raras tiveram aumento no valor agregado, o que permitiu o desenvolvimento de seu atual uso (SOUZA FILHO et al., 2014).

As várias aplicações dos terras-raras baseiam-se na exploração das propriedades magnéticas, ópticas ou redox características, associados a leveza, resistência e eficiência energética (SOUZA FILHO et al., 2014; SENADO FEDERAL, 2013). Se destaca a utilização na produção de energia renovável, metalurgia, fabricação de produtos de tecnologia de ponta, podendo, inclusive, atuar em sistemas biológicos (MARTINS et. al. 2005; SANTOS, 2015).

Além de possuir cerca de 40% das reservas mundiais, a China também é líder na produção mundial de terras-raras, com 89,1%. Porém, a partir de 2011 a política de exportação sofreu alterações e houve uma restrição de vendas, de forma inesperada (SENADO FEDERAL, 2013; DNPM, 2014; SANDRONI, 2011). A partir daí, os demais países, que visavam explorar e produzir, se posicionaram para enfrentar o poder de mercado da China. O Brasil, por sua vez, está desenvolvendo pesquisas, com propósito de viabilizar economicamente a produção de terras-raras em um futuro próximo (DNPM, 2014).

É sabido que o mercado de terras-raras tem grande potencial para investimentos porvir e sua pesquisa tem de ser aprofundada para tal.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O presente estudo tem por objetivo apresentar uma revisão da literatura sobre os aspectos químicos dos elementos terras-raras, bem como, cenário econômico mundial e separação analítica com intuito de salientar a relevância destes aspectos em estudos posteriores.

### **2.2 Objetivos Específicos**

2.2.1 Expor as características químicas, toxicológicas e formas de aplicações dos elementos terras-raras.

2.2.2 Apresentar uma avaliação sobre a produção versus reserva mundial e expor o balanço sobre preços, oferta e demanda dos elementos terras-raras.

2.2.3 Elucidar aspectos sobre determinação analítica de terras-raras.

### 3 METODOLOGIA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Propriedades Químicas

São denominados terras-raras os catorze elementos da série dos lantanídeos (bloco *f* - cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio), além de lantânio, escândio e ítrio pertencentes ao bloco *d*. Os lantanídeos tem como principal característica o preenchimento gradativo do antepenúltimo nível energético *4f* e são muito bem isolados do ambiente químico que se encontra o átomo, através dos elétrons *5s* e *5p*. Sendo assim, os elétrons *4f* não participam das ligações. Eles não são removidos para formar íons e nem se quer tem parte significativa na energia de estabilização do campo cristalino, em complexos. As distribuições eletrônicas dos lantanídeos neutros no estado fundamental têm a forma [Xe]  $4f^n, 6s^2, 5d^x$  (sendo  $0 \leq n \leq 14$  e  $x=1$  para lantânio, cério, gadolínio e lutécio, enquanto  $x=0$  para os demais elementos). É possível escrever as distribuições eletrônicas em ordem crescente de número atômico principal, sendo [Kr]  $4d^{10}, 4f^n, 5s^2, 5p^6, 5d^x, 6s^2$ , de modo que o elétron mais energético da distribuição não se encontra na camada mais externa do átomo (SOUZA FILHO et al., 2014).

Os potenciais de ionização são baixos, de forma que os terras-raras são altamente eletropositivos e seus compostos basicamente iônicos. Ítrio, escândio, lantânio e os elementos do bloco *f*, formam cátions trivalentes. A distribuição eletrônica permite explicar a diminuição dos raios atômicos/iônicos com o aumento do número atômico. Este fenômeno, denominado *contração lantanídica*, ocorre quando há o aumento do número atômico levando ao preenchimento dos orbitais *4f*. A blindagem de um elétron *4f* é imperfeita, de modo que, cada novo elétron adicionado aumenta a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons *4f*, resultando em uma atração mais intensa sobre os elétrons *5s* e *5p*, e conseqüentemente diminuindo os raios atômicos e iônicos. O efeito de blindagem dos elétrons diminui na sequência  $s > p > d > f$ . Como resultado da contração lantanídica se observa, também, mudanças no número de coordenação através dos elementos do bloco *f*. Devido ao fato de se apresentarem, predominantemente, no estado trivalente e por possuírem raios iônicos bastante próximos, a substituição de um terra-rara por outro é aceitável em diversos retículos cristalinos. Deste modo, é possível encontrar simultaneamente vários terras-raras em um mesmo mineral (ABRÃO, 1994; SOUZA FILHO et al., 2014; LEE, 2003). Apesar do nome, os elementos terras-raras são relativamente abundantes na

crosta terrestre, porém são encontrados em baixas concentrações quando comparados a maioria dos outros minerais (OAKDENE HOLLINS, 2010).

Os terras-raras estão presentes em mais de duzentas e cinquenta espécies minerais conhecidas, contudo são poucas as espécies que contém concentrações suficientes para legitimar sua exploração. Dos muitos minerais contendo estes elementos, aqueles que manifestam interesse comercial são: monazita, xenotima, gadolinita, alanita, bastnaesita, euxenita e apatita. O quadro 1 apresenta alguns minerais contendo terras-raras em sua estrutura (LIMA, 2012; ROSENTAL, 2008; SANTOS, 2015).

Quadro 1 - Minerais constituídos de terras-raras.

Mineral	Estrutura	Terras-raras Predominantes	Terras-raras %
Alanita	$(Ca,R)_2(Al,Fe,Ma,Mg)_3(SiO_4)_3(OH)$	Leves	
Apatita	$(Ca,R)_5(P,Si(O_4)_3(O,F))$	Leves	
Bastinaesita	$RFCO_3$	Leves	60-70
Branerita	$R(Ti,Si)O$		
Cerita	$CaRSi_3O_{13}$		
Euxenita	$(Ca,R)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	Pesados	15-43
Fergusonita	$(R,Ca)(Nb,Ta,Ti)O_4$		
Fluorocerita	$RF_3$		
Fluorita	$CaF_2$	Pesados	
Gadolinita	$Be_2FeR_2Si_2O_{10}$	Pesados	34-65
Loparita	$(Ca,R)(Ti,Nb)O$		
Monazita	$(R,Th)PO_4$	Leves	50-78
Perovskita	$CaTiO_4$	Leves	
Pirocloro	$(NaCaR)_2Nb_2O_6F$		
Samarskita	$(R,Ca)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$		
Xenotima	$RPO_4$	Pesados	54-65
Zircão	$ZrSiO_2$ R = Terras-raras	Leves e pesados	

Fonte: ABRÃO, 1994.

Segundo estudos da consultoria legislativa de recursos minerais, os lantanídeos são classificados como leves (lantânio, cério, praseodímio e neodímio), médios (promécio, samário, európio e gadolínio) e pesados (térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio). Apesar de o ítrio ser mais leve que os lantanídeos, ele é agrupado com os elementos pesados devido ao fato de ter associações químicas com elementos pesados. Já o escândio nem sempre tem uma classifi-

cação, pois seu potencial econômico é, relativamente, baixo e por ser encontrado apenas em traços minerais de urânio. Todos podem ser encontrados na natureza, exceto promécio, o qual é obtido por métodos sintéticos. Os terras-raras, inclusive, podem ser classificados como espécies críticas, segundo uma avaliação da produção versus demanda. Enquanto o consumo global de terras-raras tem registrado estabilidade, seu fornecimento tem diminuído drasticamente, condição que os conduz à lista dos elementos críticos (LIMA, 2012; ROSENTAL, 2008; MASSARU, 2013; U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2011).

Um dos grandes problemas envolvendo os elementos terras-raras está em sua associação com radioatividade. De acordo com o diretor geral do Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia, o mineral retirado das areias monazíticas no norte fluminense contém cerca de 8.000 ppm de tório. Devido a alta quantidade de material radioativo, desde a década de 1960, a exploração da monazita é feita, exclusivamente pela empresa estatal Indústrias Nucleares Brasileiras, com rígida supervisão, fiscalização e pesquisa científica da Comissão Nacional de Energia Nuclear (Cnen). O tório não tem aplicação, sua estocagem é bastante problemática e seu custo de armazenagem é muito alto, contando com a Cnen para definir um local para depósitos radioativos (MOUTINHO, 2013).

### **3.2 Aspectos toxicológicos**

Devido a expansão das aplicações dos terras-raras o risco desses elementos se incorporarem nos seres vivos aumentou consideravelmente. A exposição aos metais é uma contaminação silenciosa, a qual é possível estar exposto diariamente através da inalação de poeira em local de trabalho, ingestão de alimentos contaminados, contato com produtos industriais ou agentes medicinais. Estudos alegam que a ingestão oral de terras-raras não causa efeitos carcinogênicos, teratogênicos ou genotóxicos, mas quando a aplicação é intravenosa os resultados mostram o contrário. Alguns efeitos, como a indução de neoplasma ou as sequelas no trato intestinal e baço, podem não ser atribuíveis somente aos terras-raras e devem ser avaliados criticamente, devido ao fato de haver pouca informação sobre mecanismos de toxicidade dos mesmos. Muitos estudos sugerem que os terras-raras tem capacidade para se acumularem no aparelho respiratório. A exposição à poeiras destes elementos é considerada citotóxica para o tecido pulmonar, sendo assim estão intimamente relacionadas com o surgimento de enfisema, pneumonia, bronquite e fibrose

pulmonar. Em relação ao fígado, é um órgão que retém uma considerável quantidade de terras-raras, provocando efeitos hepatotóxicos. A lesão hepática mais evidente após injeção intravenosa é a acumulação de gordura nas células do fígado. A estrutura óssea também pode ser afetada pelo acúmulo de terras-raras, provocando alterações como aumento da taxa de micronúcleos e também alteração do material genético das células da medula óssea. Com referência ao sistema nervoso central, pode se dizer que os íons lantanídeos regulam o transporte e a liberação de transmissores sinápticos e bloqueiam alguns receptores de membrana (como receptores de GABA e glutamato), todavia, esses elementos não são capazes de atravessar a barreira hematoencefálica. É sabido que íons  $\text{La}^{+3}$  e  $\text{Gd}^{+3}$  bloqueiam diferentes canais de cálcio das células humanas e animais, bem como  $\text{Dy}^{+3}$  e  $\text{La}^{+3}$  bloqueiam transportadores de  $\text{Ca}^{+}$  ATPase e  $\text{Mg}^{+}$  ATPase e também pode se citar a ação inibidora de  $\text{Eu}^{+3}$  e  $\text{Tb}^{+3}$  frente a calcineurina (REDLING, 2006; PALASZ et. al. 2000; LEITE, 2014). Algumas questões de segurança e saúde ocupacional de cada elemento terra-rara são exibidas no Quadro 2.

Quadro 2–Toxicidade dos elementos terras-raras.

Número atômico	Símbolo	Nome	Questões de saúde e segurança
10	Sc	Escândio	É perigosa sua inalação.
39	Y	Ítrio	Exposição a compostos de ítrio pode causar falta de ar, tosse, dor no peito e cianose.
57	La	Lantânio	A aplicação em arcos de luz led expõe as pessoas a óxidos e fluoretos, que pode causar pneumoconiose.
58	Ce	Cério	Trabalhadores expostos relataram sensibilidade ao calor e lesões na pele.
59	Pr	Praseodímio	Apresenta respostas controversas em relação ao seu papel biológico.
60	Nd	Neodímio	Respirar a poeira pode causar embolismo pulmonar, enquanto a exposição acumulada pode causar danos no fígado.
61	Pm	Promécio	Não apresenta papel biológico.
62	Sm	Samário	Apresenta respostas controversas em relação ao seu papel biológico.
63	Eu	Európio	A poeira do composto metálico apresenta perigo de explosão.
64	Gd	Gadolínio	Há pouca informação sobre sua atividade biológica, entretanto seus compostos são componentes de agentes de contraste em ressonâncias magnética.
65	Tb	Térbio	Apresenta respostas controversas em relação ao seu papel biológico.
66	Dy	Disprósio	Não apresenta papel biológico.
67	Ho	Hólmio	Apresenta respostas controversas em relação ao seu papel biológico.

68	Er	Érbio	A poeira do composto metálico apresenta perigo de explosão.
69	Tm	Túlio	Apresenta respostas controversas em relação ao seu papel biológico.
70	Yb	Itérbio	A poeira do composto metálico apresenta perigo de explosão.
71	Lu	Lutécio	Não apresenta papel biológico conhecido.

Fonte: REDLING, 2006.

Apesar dos efeitos toxicológicos, os terras-raras permitem relatar atividades benéficas para o organismo animal. O potencial destas atividades tem sido explorado cada vez mais em aplicações medicinais e, para tal, é necessário compreender as ações bioquímicas e farmacológicas. A ampla gama de atividades biológicas torna os lantanídeos altamente atrativos em relação ao efeito terapêutico. Entretanto, o uso clínico destes elementos é fortemente dependente da possibilidade de contornar os efeitos colaterais. A partir destas considerações é possível citar várias ações biológicas dos elementos terras-raras, bem como, atividade antioxidante e prooxidante, promoção e inibição do crescimento de organismos, estabilização e desestabilização do citoesqueleto, aumento e inibição da permeabilidade da célula, positiva e negativa regulação do sistema de sinalização das células, promoção e inibição no crescimento dos ossos, aumento e decréscimo da afinidade do oxigênio com a hemoglobina, inibição da contração muscular, bloqueamento de transmissão nervosa entre outros (REDLING. 2006).

### 3.3 Aplicações

Além da área medicinal os terras-raras possuem uma ampla aplicação na alta tecnologia e não são conhecidos até o momento substitutos que proporcionem o mesmo desempenho. Até o início dos anos 1950 este grupo de elementos era, praticamente, curiosidade de laboratório e durante muitos anos não se verificou aplicabilidade. Entretanto, o desenvolvimento das técnicas de separação e purificação proporcionou um grande impulso nas pesquisas de usos industriais. Durante a Segunda Guerra Mundial, o projeto Manhattan foi um dos grandes contribuintes para o desenvolvimento da separação dos terras-raras (CGEE, 2013; GONÇALVEZ, 1987; SOUZA FILHO et. al. 2014). A ampla utilidade destes elementos consiste na exploração das propriedades magnéticas, ópticas ou redox características, associados a leveza, resistência e eficiência energética (SOUZA FILHO et al., 2014; SENADO FEDERAL, 2013). Os seus campos de aplicação são muito variados, englobam desde produtos corriqueiros do nosso dia a dia (pedra de isqueiro, po-



limento de vidro, cerâmicas) até produtos de alta tecnologia (supercondutores, ímãs permanentes, baterias) (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). O Quadro 3 expõe as áreas em que cada elemento terrarara atua.

Quadro 3 – Aplicações dos compostos de terras-raras.

<b>Elemento</b>	<b>Aplicação</b>
<b>Lantânio</b>	<p>Componente do Mischmetal</p> <p>Agente redutor na metalurgia</p> <p>Aditivo de liga para melhorar a resistência a oxidação</p> <p>Adição de lantânio reduz a dureza e a sensibilidade à temperatura de molibidênio metálico</p> <p>Cátodos de alta qualidade para geração de elétrons livres</p> <p>Liga de lantânio e cobalto como material magnético</p> <p>Titanato de bário dopado com lantânio para produção de varistores</p> <p>Aditivos em lâmpada de arco de carbono</p>
<b>Óxido de lantânio</b>	<p>Fabricação de vidro com índice de refração elevado</p> <p>Fabricação de vidro cristal (melhora a resistência química)</p> <p>Fabricação de massas de capacitores de cerâmica e vidro sem silicatos</p> <p>Componente de composto de polir vidro</p> <p>Catalizador no craqueamento de petróleo</p> <p>Fabricação de tubos de elétrons</p>
<b>Cério</b>	<p>Dióxido de cério – estabiliza substrato catalizador cerâmico <math>Al_2O_3</math> para conversor catalítico em automóveis</p> <p>Composto químico/mecânico para polimento de chip de computador</p> <p>Dióxido de cério como composto de polimento no processo do vidro</p> <p>Componente de alguns vidros especiais como filtro UV e pára-brisas</p> <p>Na metalurgia, aditivos de ligas de alumínio e ligas resistentes a alta temperatura baseados em ferro</p> <p>Coloração de esmalte</p> <p>Cério dopado em corante de display</p> <p>Sulfeto de cério como corante vermelho em plástico</p> <p>Agente de contraste em ressonância magnética nuclear</p> <p>Revestimento de forno com autolimpeza</p> <p>Sulfato de cério como oxidante em análise quantitativa</p> <p>Material fluorescente em tubo de descarga de gás</p> <p>Revestimento para filtro de partículas de diesel</p>

<b>Praseodímio</b>	<p>Liga com magnésio para produção de metal de alta resistência para motores de aeronaves</p> <p>Liga com cobalto e ferro são ímãs permanentes forte</p> <p>Compostos de praseodímio são usados na tintura de vidro e esmalte</p> <p>Esses compostos também melhoram a absorção UV e são usados para óculos de proteção em aplicação de soldagem</p>
<b>Neodímio</b>	<p>Compostos de Nd-Fe-B para a produção dos ímãs mais poderosos. São usados em equipamentos de imagem de Ressonância Magnética Nuclear e micro motores, em tocadores MP3, em iPods e discos rígidos (posicionamento da cabeça de leitura/escrita). Eles são substancialmente mais baratos que ímãs de Sm-Co</p> <p>Óxidos de Neodímio para tingimento de vidro. Produz um tom violeta muito quente para bordô e cinza. Tais vidros possuem absorção de bandas aguda e são usadas para calibração na astronomia</p> <p>Sais de Neodímio para tingimento de esmalte</p> <p>Material laser Neodímio-YAG</p> <p>Óculos com absorção-UV (óculos de sol)</p> <p>Corante de porcelana azul</p> <p>Descolorizante de vidro contendo ferro</p> <p>Titanato de Bário dopado com óxido de neodímio para o isolamento do dielétrico do capacitor</p> <p>Devido as propriedades pirofóricas também como liga combinado com Cério em tijolos refratários</p>
<b>Promécio</b>	<p>Devido aos isótopos de vida curta e muito baixa disponibilidade, esse elemento radioativo não é utilizado em aplicações técnicas</p>
<b>Samário</b>	<p>Ímãs Sm-Co: ímãs permanentes feitos de <math>\text{SmCo}_5</math> possuem uma alta resistência a desmagnetização e força de campo coerciva acima de 2200kA/m. A liga melhorada <math>\text{Sm}_2\text{Co}_{17}</math> é mais consistente na fabricação, mas possui melhores propriedades magnéticas e maior resistência a corrosão. Essas ligas são usadas em motores de passo para relógios digitais, motores de ignição em gravadores/tocadores de fita em miniatura (walkman, dictafones), sensores de embreagens, agitadores e discos rígidos. Também usados na indústria aeroespacial como materiais poupadores de peso</p>
<b>Európio</b>	<p><math>\text{Eu}^{3+}</math> dopado com sulfeto óxido de ítrio <math>\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}</math> forma material vermelho fluorescente (luminescência) em tubos de raios catódicos coloridos</p> <p>Materiais em estado sólidos dopados com <math>\text{Eu}^{3+}</math> em sua maioria mostram luminescência vermelha, <math>\text{Eu}^{2+}</math> produz cor azul-violeta</p> <p>Dopando agentes para alguma fonte de luz como lâmpadas de mercúrio de descarga de alta intensidade e bulbos de luz de economia de energia</p>

<p><b>Gadolínio</b></p>	<p>Gd torna-se supercondutivo em temperaturas <math>&lt;810^{\circ}\text{C}</math>. É o único lantanídeo a apresentar propriedades ferromagnéticas, entretanto apenas a temperaturas <math>&lt;16^{\circ}\text{C}</math>. Devido ao ponto Curie próximo da temperatura ambiente, Gd poderia a princípio ser usado para aplicações refrigerantes livres de HCFC usando o princípio magnetocalórico</p> <p>Gd é usado para fabricação de granada Gd-Y para aplicações em microondas</p> <p>Oxisulfetos são usados para produção de materiais verde fluorescente para displays fotoluminescentes (radares)</p> <p>Compostos <math>\text{Gd}^{3+}</math> intravenosos são usados como agente de contraste em aparelhos de imagens usando Ressonância Magnética Nuclear</p> <p>Granadas Gd-Ga eram usadas para produção de dispositivos de memória bolha magnética</p> <p>Adição de 1% de Gd aumenta a usinabilidade em alta temperatura e resistência de oxidação em ligas de Fe e Cr</p> <p>Produção de discos compactos (CD-ROM)</p>
<p><b>Térbio</b></p>	<p>Utilizado para dopagem de fluoreto de cálcio, estrôncio e cálcio para o uso de semicondutores</p> <p>Usado para estabilização molecular em células de combustíveis de alta temperatura em conjunto com <math>\text{ZrO}_2</math></p> <p>O óxido é adicionado ao material fluorescente verde em tubos de raios catódicos e lâmpadas fluorescentes</p> <p>Térbio borato de sódio é usado como um material de laser para a geração de luz coerente com o comprimento de onda de 546nm</p> <p>Ligas Tb-Dy mostram magnetoestricção forte (variação no comprimento devido a um campo magnético). Tais ligas são usadas em testes de materiais. Eles aumentam a coercividade em ímãs Nd-Fe-B</p> <p>Ligas de Tb-Fe-Co ou Tb-Gd-Fe-Co são utilizadas como revestimentos em discos regraváveis</p>
<p><b>Disprósio</b></p>	<p>É usado em diferentes ligas</p> <p>Junto com V e outros elementos, disprósio é usado na produção de materiais de laser.</p> <p>Dopagem de fluoreto de cálcio e sulfato de cálcio para dosímetros</p> <p>Em ímãs Nd-Fe-B, disprósio aumenta a coersividade e estende-se a gama de temperaturas utilizáveis</p> <p>Óxido de disprósio melhora o comportamento dielétrico de titanato de bário (capacitores)</p> <p>Melhora os intervalos de emissão de lâmpadas de halogênio de alta intensidade</p>
	<p>Pole sapatos para ímãs de alto desempenho para gerar campos magnéticos extremamente forte</p>

<b>Hólmio</b>	<p>Dispositivos de memória de bolha magnética utilizam liga de filme fino feito a partir de Ho-Fe, Ho-Ho-Ni e Co</p> <p>Óxido de hólmio para produção de vidro amarelo</p>
<b>Érbio</b>	<p>Fibras óticas dopadas com Er são utilizados para os repetidores óticos que são capazes de repetir sinal de luz transmitidas através de fibras de vidro, sem a conversão anterior em um sinal elétrico</p> <p>O ouro como material hospedeiro dopado com algumas centenas de ppm de érbio é usado como material sensor no calorímetro magnéticas para a detecção de alta-resolução das partículas na física e tecnologia</p>
<b>Túlio</b>	<p>Menor uso em televisores (para ativar material fluorescente na superfície do display).</p> <p><math>^{169}\text{Tm}</math> removido dos reactores nucleares é usado como um (fonte de raios gama fonte de raios-x em ensaios de materiais)</p> <p>Raios-X intensificando telas feitas de túlio tantalato</p>
<b>Itérbio</b>	<p>Itérbio podem ser usadas para reduzir o tamanho do grão e a melhorar as propriedades mecânicas de aços inoxidáveis</p> <p>O isótopo radioactivo <math>^{169}\text{Yb}</math> (meia-vida de 32 dias) é utilizado ocasionalmente como uma fonte de raios-<math>\gamma</math> em medicina nuclear</p> <p>Fluoreto de itérbio, <math>\text{YbF}_3</math>, pode ser utilizado como ingrediente de polímero de alta qualidade material de enchimento dentário e cimento dental embutimento. Ela produz um alto contraste em filmes de raios-x e fornece proteção cárie continuamente liberar o flúor</p> <p>Ligas de Yb-Co-Fe-Mn são particularmente adequados para de alta qualidade imãs permanentes</p> <p>Materiais dopados com itérbio são cada vez mais utilizado como material de laser</p>
<b>Lutécio</b>	<p>Lutécio é de praticamente nenhuma importância, exceto ocasionalmente em cério Mischmetals</p>
<b>Escândio</b>	<p>Utilização principal como iodeto de escândio em alta intensidade de lâmpadas de descarga de mercúrio de alta pressão, por exemplo, para iluminação do estádio. Produz uma intensidade de luz semelhante à luz do dia quando combinado com Ho e Dy</p> <p>Produção de cristais de laser</p> <p><math>\text{Sc}_2\text{O}_3</math> é adicionado aos dispositivos magnéticos de armazenamento de dados para aumentar a velocidade remagnetização</p> <p>Como um aditivo de liga, escândio estabiliza a estrutura molecular e melhora o tamanho de grão. Uma liga de Al-Li com baixas quantidades de escândio adicionado é usado para a fabricação de alguns componentes em aviões de combate russos</p>
	<p>Liga Co-Y pode ser usada em imãs permanentes</p> <p>Na metalurgia, pequenas quantidades de aditivo de ítrio são utilizados para melhorar a</p>

<b>Ítrio</b>	finura de grão Catalizador da polimerização do etileno Granada ítrio alumínio (YAG) é utilizado como um laser de cristal Granada ferro ítrio (YIG) é usado como um filtro de microondas Uma grande variedade de aplicações para os óxidos de ítrio e sulfetos de óxido de ítrio como luminóforos (material fluorescente) dopados com o trivalente Eu (vermelho) e Tm (azul) em tubos de raios catódicos de televisão, lâmpadas fluorescentes e tubos de radar Cerâmica de ítrio para sensores de oxigênio, supercondutores, ligas ODS etc
--------------	--

Fonte: ELSNER, 2010.

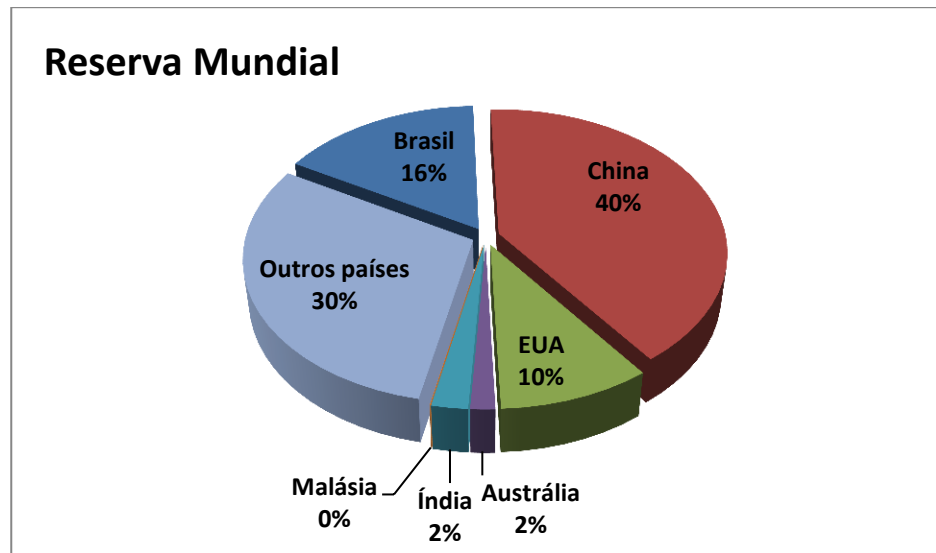
A crescente demanda em aplicações essenciais e a possível crítica em oferta a curto prazo, terá impacto significativo não só na oferta futura desses elementos, como também nos seus preços. Sendo assim é fundamental exibir uma análise da política econômica em âmbito mundial.

### 3.4 Cenário Econômico Mundial

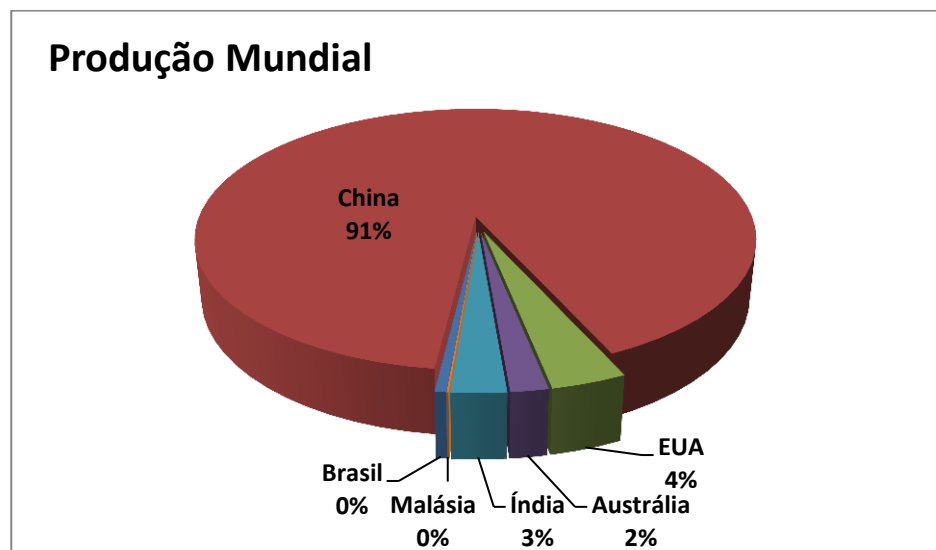
Através da descoberta de areias monazíticas na Bahia, de 1886 a 1915, o Brasil foi o maior produtor de minérios de terras-raras. Dividindo a liderança com a Índia de 1915 a 1960. Entre as décadas de 1950 e 1980 África do Sul e Califórnia atingiram altas posições no ranking de produção mundial (ROCIO, 2012). Hoje em dia a China dispõe de cerca de 40% das reservas mundiais e é líder na produção (DNPM, 2014). Durante os últimos anos a China vem impondo restrições ao comércio, realizando inclusive redução da cota de exportação (em 2011). Além das restrições internas, a China também adquiriu mineradoras na África com a finalidade de garantir suprimento de minerais. A partir deste momento a demanda aumentou e países interessados (como Brasil, Austrália, EUA, Canadá, África) retomaram suas pesquisas de desenvolvimento de produção. (SENADO FEDERAL, 2013; ROCIO, 2012). A figura 1 mostra as reservas e a produção mundial de terras-raras em 2013.

Em relação à demanda mundial de terras-raras, em 2008 o consumo global foi estimado em 124 mil toneladas. O maior consumidor foi a China com 60% de demanda, seguido de Japão e sudeste da Ásia, EUA e demais países.

Figura 1 – Reserva e produção mundial de terras-raras em 2013.



Fonte: DNPM, 2014



Fonte: DNPM, 2014

A China teve considerável ênfase no desenvolvimento de materiais avançados com alto valor agregado. A demanda tem crescido nesses setores mais de 20% por ano, entre 2005 e 2007. Ainda é desconhecida a quantidade de produtos intermediários e inacabados que a China exporta, entretanto quando se leva em consideração o domínio do país sobre a oferta mundial, se sabe que qualquer produto contendo lantanídeos é fornecido pela China. O Quadro 4 mostra a distribuição do consumo por região, segundo sua aplicação, em 2008 (kt, +/- 10%) (OAKDENE HOLLINS, 2010; ROCIO, 2012).

Quadro 4 – Distribuição do consumo de terras-raras de acordo com a aplicação (por região).

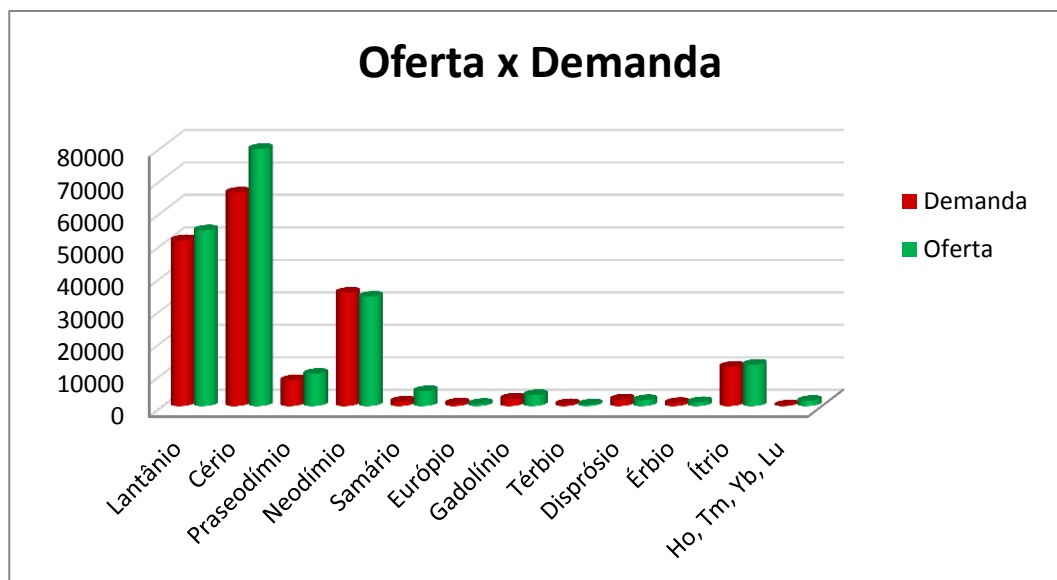
Aplicações	China	Japão e sudeste da asia	EUA	Outros	Total
Catalizador	7.0	2.0	12.5	1.5	23.0
Vidro	8.0	2.0	1.0	1.5	12.5
Polimento	8.0	4.0	1.0	1.5	15.0
Liga de metais	16.0	4.0	1.0	1.0	22.5
Ímãs	21.0	3.0	0.5	1.0	26.5
Fósforos	5.0	2.0	0.5	0.5	9.0
Cerâmicas	2.0	2.0	1.25	0.75	7.0
Outros	6.0	2.0	0.25	0.25	8.5
Total	74.0	23.5	18.5	8.0	124.0

Fonte: OAKDENE HOLLINS, 2010.

O acesso às fontes de abastecimento para as demandas atuais e futuras tem sido uma grande preocupação para muitas empresas e países. A previsão de oferta e demanda para 2014 por óxido de terras-raras é mostrada na Figura 2 (em toneladas). Estima-se que o consumo global fique entre 170 mil e 190 mil toneladas, com crescimento de 8 a 11% ao ano entre 2011 e 2014. As maiores taxas de crescimento referem-se a ímãs e ligas metálicas, que são utilizados em veículos híbridos e elétricos, em ambos os casos, as taxas são superiores a 10% ao ano.

Apesar de ser possível atender a demanda de alguns óxidos de terras-raras mais leves muitas previsões indicam a possibilidade de haver escassez de alguns óxidos de disprósio, térbio, neodímio e európio (LIMA, 2012; ROCIO, 2012).

Figura 2 – Previsão de oferta e demanda de óxidos de terras-raras em 2014.



Fonte: LIMA, 2012.

Devido ao crescimento da demanda e restrições de exportação por parte da China, é possível que leve algum tempo para que a oferta global atenda a demanda. Deste modo os preços devem continuar altos no curto prazo. Entretanto, a longo prazo, com o aumento da oferta, os preços tendem a cair para o custo marginal de produção. Ainda não está claro em que patamar irá se estabilizar os preços, pois sua variação depende da mudança estrutural que pode ocorrer na demanda. Os preços de grande parte dos elementos terras-raras caíram drasticamente entre 2002 e 2003, antes de começarem a subir progressivamente. Em meados da década passada, consolidado o domínio chinês de terras-raras teve início uma escalada de preços. Em 2008, houve o primeiro pico, mas em 2011 os preços de alguns elementos saltaram até 600%.

É importante destacar que a capacidade de mineração apropriada é apenas uma parte da solução para escassez de abastecimento de terras-raras e aumento dos preços. Alguns problemas de abastecimento devem ser resolvidos em curto prazo, entretanto para atender o crescimento da demanda é necessário melhorar a eficiência do processamento, refino e fabricação (LIMA, 2012). Como forma de se beneficiar com o excesso da demanda, em dezembro de 2010, profissionais dos Ministérios de Minas e Energia (MME) e Ciências, Tecnologia e Inovação (MCTI) apresentaram propostas de ações para que o Brasil volte a produzir terras-raras, inclusive produtos de alta tecnologia (SENADO FEDERAL, 2013). Embora o país não apresente grandes reservas, o mesmo contém depósitos com alto potencial de produção de minerais contendo estes elementos. Em



2011, o governo federal deu aos elementos terras-raras o caráter de minerais estratégicos pela crescente utilização em novas tecnologias (LAPIDO-LOUREIRO, 2013; ROCIO, 2012).

Segundo o estudo da British Geological Service, o Brasil apresenta estimativa de ocorrências de terras-raras nas seguintes regiões: Araxá (MG), Catalão I (GO), Pitanga (AM), Poços de Caldas (MG), Seis Lagos (AM) e Tapira (MG), somando um total de 3.529.200.000 toneladas, que conseqüentemente geram uma média de 52.597.000 toneladas de óxidos de terras-raras. Em 2013 o Brasil importou compostos químicos e produtos manufaturados com elementos terras-raras no montante de US\$ 15,31 milhões (menos da metade do valor de 2012), estas importações tinham origem principalmente da China, Bulgária, Canadá, EUA e Austrália de manufaturados, China, França, EUA e Reino Unido de compostos químicos. Ainda em 2013 o Brasil exportou monazita, compostos químicos e produtos manufaturados no montante de US\$ 1.064 mil, praticamente metade das exportações de 2012. O consumo interno aparente dos manufaturados aumentou mais do que o dobro em 2013 (de 188 toneladas para 415 toneladas), entretanto o consumo de compostos químicos teve uma redução de 18% em relação a 2012 (de 1.082 toneladas para 887 toneladas). O Quadro 5 relaciona as principais estatísticas brasileiras tratando de produção, exportação, importação, consumo aparente e preços (DNPM, 2014; CGEE, 2013).

Quadro 5 – Principais estatísticas brasileiras.

Discriminação		2011	2012	2013
Produção (t)	Monazita	290	206	600
Importação (t)	Compostos químicos	765	1082	887
	Manufaturados	396	426	544
Exportação (t)	Monazita	1500	2700	600
	Compostos químicos	0	0	0
	Manufaturados	175	238	129
Consumo Aparente (t)	Monazita	-1210	-2495	0
	Compostos químicos	765	1082	887
	Manufaturados	221	188	415
Preço Médio (US\$/t)	Concentrado de monazita	2700	nd	nd
	Concentrado de bastnaesita	nd	nd	nd
	Mischmetal	48500	29000	12500

Fonte: DNPM, 2014.

Os empresários já estão dando respostas às demandas de mercado, pois há projetos de exploração de terras-raras com investimentos de alto valor. Em 2012 o Departamento Nacional

de Produção Mineral aprovou novas reservas lavráveis em duas áreas de Araxá, das empresas Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (14,2 Mt) bem como Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (7,73 Mt). Outras empresas que detém essas reservas são Mineração Terras Raras (3Mt) em Poços de Caldas (MG), Indústrias Nucleares do Brasil (338 Mt) em São Francisco de Itabapoana (RJ) e Vale S\A (17,2 Mt) no Vale do Sapucaí (MG) (DNPM, 2014; LIMA, 2012).

Segundo a consultoria legislativa de recursos minerais, nos depósitos de Araxá as reservas acumuladas de óxidos de terras-raras podem ser de 1,296 milhões de toneladas. O complexo carbonatítico de Araxá está situado a 6 Km do município de Araxá, estado de Minas Gerais e as fontes de terras-raras estão localizadas em áreas bem conhecidas. A MBAC Fertilizer Corp anunciou, em julho de 2011, que adquiriu a compra do Projeto Araxá, o qual compreende 214 hectares da região oeste de Minas Gerais. Os dados históricos de pesquisa revelam um depósito com um dos maiores teores do mundo, sendo que em alguns lugares atinge cerca de 12% em óxidos de terras-raras. Trabalhos anteriores indicaram potencial de 2 a 4 milhões de toneladas com teores de 8% a 10% de óxidos de terras-raras. O principal minério encontrado é a monazita com distribuição equilibrada nas frações granulométricas. Neste mineral se encontra uma distribuição típica de terras-raras, embora o teor de európio seja anômalo em algumas amostras. Enquanto lantânio, cério, praseodímio e neodímio estão contidos na monazita com teor de até 29% em massa, o restante dos terras-raras se encontram em menos de 1,6%.A totalidade de recursos deduzidos atingem 8 milhões de toneladas com teor de óxidos de terras-raras de 5,9% (LIMA, 2012; LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

No segundo quadrimestre de 2012 entrou em operação uma planta piloto para gerar parâmetros técnicos-operacionais do projeto. No próximo tópico deste estudo será abordado os métodos analíticos, extração e separação de óxidos de terras-raras segundo o projeto Araxá, pois é de suma importância para pesquisas posteriores.

### **3.5 Determinação Analítica de Terras-raras**

Os lantanídeos possuem propriedades como carga e tamanho quase idênticos, deste modo, suas características químicas são muito similares. A separação de um lantanídeo dos demais é uma tarefa bastante difícil, no qual os métodos clássicos são fundamentados em pequenas dife-

renças nas propriedades básicas, na estabilidade ou solubilidade de seus compostos (LEE, 2003). De modo geral, é possível organizar várias técnicas de separação e fracionamento de terras-raras, seguindo um planejamento: precipitação, cristalização, reações acompanhadas de variação de valência, reações térmicas, extração por solventes, troca iônica e quelação (ABRÃO, 1994).

- Quando se adiciona uma quantidade limitada de agente precipitante à mistura, o composto com menor solubilidade será precipitado, preferencialmente, e em maior quantidade. O precipitado pode ser separado por filtração, onde só acontece uma separação parcial. Entretanto, é possível redissolver o precipitado em  $\text{HNO}_3$  e repetir o processo para aumentar o grau de pureza do produto (LEE, 2003).

- A distinção entre o cristalização e precipitação está na característica do sal, onde na cristalização se obtém um composto puro polimorfo, enquanto na precipitação se obtém um sólido amorfo. Na cristalização o sal é obtido por meio de redução de volume do solvente, através de evaporação. Devido a solubilidade decrescer de lantânio a lutécio, os sais dos elementos próximos a extremidade direita da série, cristalizam primeiro (ABRÃO, 1994; LEE, 2003).

- É possível fracionar elementos terras-raras a partir de reações que envolvem variação de valência, devido ao fato de alguns lantanídeos terem a capacidade de formar íons nos estados de oxidação +IV e +II. As propriedades desses íons é bem diferente das do  $\text{Ln}^{3+}$ , o que permite uma separação mais simples (LEE, 2003).

- De maneira geral, a decomposição térmica dos sais de terras-raras está relacionada com a basicidade. O sal menos básico é o primeiro a se decompor termicamente e o produto final pode ser lixiviado com água ou ácido. Somente os nitratos se dissolvem e podem ser separados dos óxidos insolúveis por filtração. Os óxidos são dissolvidos em  $\text{HNO}_3$  e o processo pode ser repetido até se obter um grau de pureza mais elevado (ABRÃO, 1994; LEE, 2003).

- Há a possibilidade de aplicar o processo de extração por solvente para a retirada quantitativa de uma espécie, ou também separar uma grande quantidade de um interferente de uma mistura. Um procedimento clássico é a extração de sais inorgânicos de soluções aquosas por meio de um líquido orgânico imiscível. Os solvente orgânicos, geralmente, extraem moléculas neutras ou pares iônicos. Neste caso a solubilidade de um metal nas fases aquosa e orgânica pode ser útil na orientação da extração. Se obtém resul-

tados significativos quando os complexos são quase insolúveis em água, no entanto prontamente solúveis na fase orgânica (ABRÃO, 1994).

➤ O método de cromatografia de troca iônica, em geral, é o mais importante, mais rápido e mais eficiente para separação e purificação dos lantanídeos. O grau de adsorção ou afinidade dos terras-raras em uma resina trocadora de íons depende das propriedades dos íons, da carga e do tamanho do íon hidratado. Há variação de adsorção conforme a valência, porém quando a carga é igual a fixação aumenta com a diminuição do tamanho dos íons hidratados. A ordem de afinidade pela resina catiônica é a seguinte: La > Ce > Pr > Yb > Lu. A diferença entre os elementos é tão pequena que a coluna de resina não produz um fracionamento satisfatório, deste modo é necessário envolver o processo de complexação. De um modo simples, pode se dizer que quando a coluna é carregada com uma mistura de terras-raras tratada com uma solução de EDTA em pH 8 suficiente para remover da resina 50% dos terras-raras, conclui-se que o eluído fica enriquecido com terras-raras pesados, enquanto a resina ficou enriquecida com terras-raras leves. E ainda pode se dizer que o grau de enriquecimento é diretamente proporcional a razão das constantes de complexação. Para separação de quantidades traços de terras-raras são usados agentes eluentes que conferem maior fator de separação, cinética mais favorável e menores tempos de retenção. Para tal se aplica ácido glicólico, ácido láctico e ácido alfa-hidroxiisobutírico. Além disso, é possível melhorar o fracionamento com ajuste contínuo de pH e elevação das temperaturas da coluna. A tendências do terras-raras formarem complexos com íons inorgânicos simples aniônicos é menos intensa, tal que sua separação é bem menos divulgada. Entretanto, os íons podem ser, relativamente, bem retidos em resinas aniônicas a partir de soluções contendo tiocianato, sulfato e nitrato. A adsorção destes elementos pela resina aumenta do mais leve para o mais pesado (ABRÃO, 1994; LEE, 2003).

➤ Na formação de complexos a mistura de íon terras-raras é tratada com EDTA (ácido etilenodiaminotetracético). Todos foram complexo, porém os elementos localizados mais à direita da série formam complexos mais estáveis, já que seus íons são menores. Se um ácido for acidionado à solução, o complexo menos estável será dissociado, esse processo leva à liberação dos íons dos elementos  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  e  $Nd^{3+}$  (LEE, 2003).

A obtenção de óxidos e compostos de terras-raras com alto teor de pureza requeridos pelo exigente mercado mundial é, usualmente, realizada através de processos que envolve operações de concentração, ataque químico e purificação.

A primeira etapa consiste em retirar a camada orgânica superficial que é armazenada para posterior relocação em seu local de origem. Em seguida ocorre a remoção das camadas de impureza, para ter acesso ao minério. Finalmente, o minério é enviado para próxima unidade de tratamento. Na segunda unidade de processo ocorre a concentração hidrogravimétrica, de modo que o mesmo retorna à jazida para obturar a escavação e reconstituir do terreno. Para complementar, ocorre a etapa de purificação dos concentrados através de processos físicos conjugados (eletrostático, magnético e gravítico) (ROSENTAL, 2008).

As opções de processamento químico de minérios de terras-raras envolvem uma rota ácida e uma rota alcalina, determinadas pela natureza do mineral minério. A rota ácida é apta à aplicação em minérios monazíticos, à xenotima ou ainda à bastnaesita (SOARES, 1994).

O processamento químico da bastnaesita é feito com um concentrado de 60% de óxidos de terras-raras, seguidos pelo processo de calcinação, lixiviação e extração por solvente. Já o tratamento ácido da monazita se baseia na decomposição do concentrado monazítico com ácido sulfúrico concentrado seguido de lixiviação dos sulfatos formados (SOARES, 1994).

A etapa de decomposição pode ser feita em equipamentos como fornos rotativos com temperaturas de, aproximadamente, 200°C, enquanto a adição de ácido sulfúrico corresponde a duas toneladas por tonelada de concentrado. Deste processo se obtém como produto uma densa massa de material decomposto constituído por sulfatos de terras-raras, de tório e de titânio.

Após a sulfatação o produto é submetido a lixiviação com água, sua temperatura não pode ultrapassar 25°C, já que a solubilidade dos sulfatos diminuiu com aumento de temperatura. O sedimento que não foi solubilizado, geralmente, é constituído de sílica, zirconita, cassiterita e parte de monazita não reagida. Em seguida é feita a separação de sólido e líquido através de filtração e lavagem.

Como rota alternativa, é possível, realizar um processamento de lixiviação alcalino, o qual se baseia no ataque de concentrados de monazita e xenotima com solução de hidróxido de sódio. Neste processo a lixiviação é realizada na temperatura de 100°C e o com teor de uma tonelada de hidróxido de sódio por um tonelada de concentrado (SOARES, 1994).

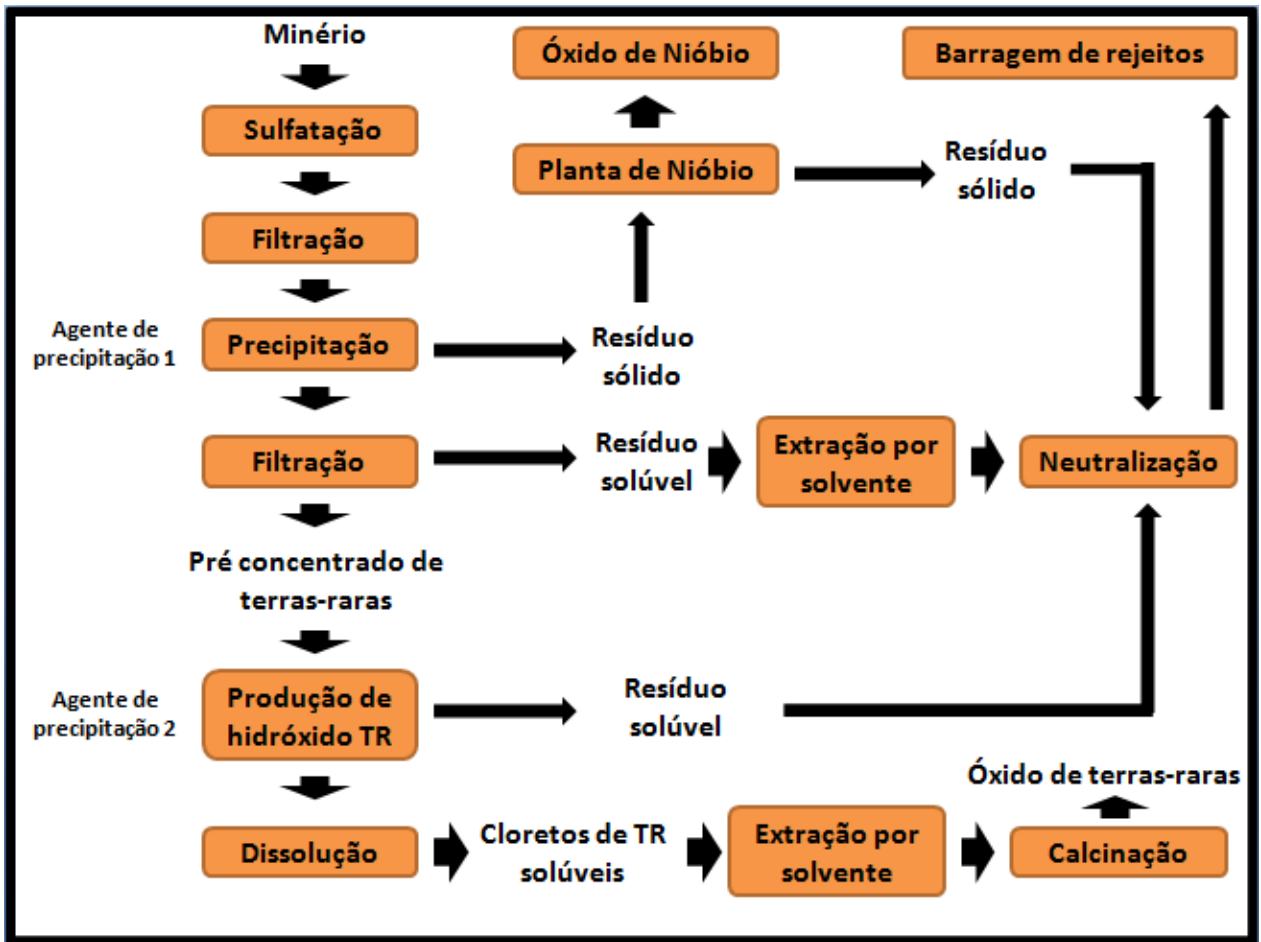
A separação sólido/líquido é realizada em filtros prensa, no qual se obtém hidróxido de lantanídeos, tório e urânio no filtro e hidróxido de sódio e fosfato trissódico no filtrado, que é recuperado por cristalização. O produto prensado é tratado com ácido clorídrico gerando cloretos solúveis de terras-raras. Em seguida é realizado o processo de fracionamento de terras raras, que baseiam-se fundamentalmente nas diferenças sutis de propriedades entre os constituintes da série.

Uma importante questão a se tratar em relação ao tratamento químico dos minerais é o conteúdo de material radioativo. A obtenção de tório e urânio como subproduto durante a lixiviação exige bastante cuidados de manuseio, uma vez que provocam alterações em nível celular e genético, podendo causar complicações futuras (LAPIDO-LOUREIRO, 2013; SOARES, 1994).

O processo de tratamento de minérios do Projeto Araxá apresenta similaridade com os métodos citados acima. Para haver uma melhor compreensão a Figura 3 é usada como exemplo para elucidar as principais operações envolvidas nas rotas de tratamento de minérios de terras-raras.

Depois da extração do minério ocorre a etapa de sulfatação, onde é adicionado ácido sulfúrico ao mineral a fim de se obter sulfatos dos metais existentes. Em seguida, os sulfatos são filtrados com água para retirar as impurezas e um agente precipitante é adicionado para separar o sulfato de nióbio que, conforme se observa no fluxograma, é insolúvel e tem outra planta de separação. Logo é feita mais uma filtração e se obtém um pré-concentrado de terras-raras, no qual se adiciona mais um agente de precipitação, fazendo com que os metais precipitem em forma de hidróxidos ( $\text{TR}(\text{OH})_3$ ). Com estes hidróxidos se faz uma dissolução, adicionando ácido sulfúrico e água, formando cloretos de terras-raras ( $\text{TR}(\text{Cl})_3$ ), esses cloretos são extraídos com solvente apropriado e por fim temos o processo de calcinação para a obtenção dos produtos finais na forma de óxidos de terras raras, tais como  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Figura 3 – Processo de separação dos elementos terras-raras.



Fonte: LIMA, 2012.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo tem mostrado que as propriedades químicas dos elementos terras-raras dão a eles características associadas à leveza, resistência e eficiência energética. Deste modo seu uso em produtos de tecnologia avançada vem crescendo a cada dia. Tendo em vista isso, vários países expandiram seus projetos de exploração para poder acompanhar a demanda do mercado. Como foi exibido neste trabalho, é possível verificar um grande potencial destes elementos.

É notável que as propriedades dos elementos terras-raras oferecem a eles características distintas e devido a isto eles vem sendo empregados em inúmeras aplicações, tanto industriais como biológicas. A utilização destes elementos é, sobretudo, destinada a produção de artigos de alta tecnologia, os quais apresentam um valor agregado superior. Além disso, a extensa gama de atividade biológica torna os terras-raras muito atrativos na aplicação medicinal.

Futuramente, haverá escassez destes elementos devido a sua elevada demanda mundial e estagnada produção. Deste modo, os principais países geradores têm tomado medidas para expandir a produção e proposto técnicas de controle de exportação, para poder manter um balanço no estratégico mercado.

Após fazer um apanhado geral sobre a situação dos elementos terras-raras mundialmente, foi relatado os principais métodos de separação, destacando o processo de determinação analítica dos elementos terras-raras com ênfase no processamento do Projeto Araxá em Minas Gerais.



## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. 1994. 211 p.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Uso e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030**. Brasília, 2013. 254 p.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Sumário Mineral**. Vol 34. Brasília, 2014.

ELSNER, H. Heavy Minerals of Economic Importance. **Assessment Manual**. 2010, 218 p.

GONÇALVEZ, O. L. Considerações sobre a toxidez química e radiológica das terras raras. **Nota Técnica**. Ministério da Aeronáutica – Departamento de pesquisa e desenvolvimento, 1987.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. O Brasil e a reglobalização da indústria das Terras Raras. Centro de Tecnologia Mineral. 2013, 216 p.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 2003. 528 p.

LEITE, A. S. B. O. **Aplicação de um caso prático de doenças profissionais: relevâncias médico-legal**. Dissertação (Mestrado em Medicina Legal) Universidade do Porto, Portugal. 2014.

LIMA, P. C. R. Terras-raras: Elementos estratégicos para o Brasil. **Consultoria Legislativa**. Brasília, 2012.

MARTINS, T. S. ISOLANI, P. C. Terras-raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, Vol. 28, Nº. 1, 111-117, 2005.

MASSARU, S.; RUBERTI, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. **Resources Policy** 38, 36–43, 2013.

MOUTINHO, S. O novo ouro. **Ciência Hoje**. 310, vol 10, 22-27, 2013.

OAKDENE HOLLINS. **Lanthanide Resources and Alternatives**.2010. 59 p.

PALASZ, A.; CZEKAJ, P. Toxicological and cytophysiological aspects of lanthanides action. Silesian Medical Academy. **Acta Biochimica Polonica**. Vol 47, Nº 4, 1107-1114, 2000.

REDLING, K. **Rare earths elements in agriculture with emphasis on animal husbandry**. Dissertação (Dissertação inaugural para o doutorado em veterinária) University Ludwig Maximilian of Munich, München, 2006.

ROCIO, M. A. R. et. al. Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDS Setorial – Mineração** 35, 369-420. 2012.

ROSENTAL, S. Terras raras. In: **Rochas Mineraias Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro. Capítulo 36, 817-840. 2008.

SANDRONI, G. A. O impacto do monopólio chinês de terras raras no sistema internacional. Universidad del País Vasco. 2011.

SANTOS, C. J. C. Recursos Naturais e Terras Raras. **Revista Política Hoje**. 1ª Edição, Vol 23, p. 175-191, 2015.

SENADO FEDERAL. Terras-raras: Estratégia para o futuro. **Revista de audiências públicas do Senado Federal**. Ano 4, Nº 17, 2013.

SOARES, P. S. M. **Estudo preliminar do fracionamento de terras raras médias e pesadas em grupos com extração por solvente**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de reatores nucleares de potência e tecnologia do combustível nuclear). Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 1994.

SOUZA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, Vol. 37, Nº 4, 753-760, 2014.

U. S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Critical Materials Strategy**. 2011.