

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Hercules Abie Pereira

**ESTUDO MULTIVARIADO DE ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS
DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS**

Santa Maria, RS
2019

Hercules Abie Pereira

**ESTUDO MULTIVARIADO DE ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS
DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**, área de concentração Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Santa Maria, RS
2019

Pereira, Hercules Abie
ESTUDO MULTIVARIADO DE ALGUMAS PROPRIEDADES
TERMODINÂMICAS DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS / Hercules
Abie Pereira.- 2019.
68 p.; 30 cm

Orientador: Marcelo Barcellos da Rosa
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2019

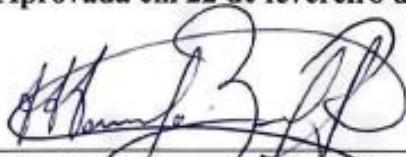
1. Elementos Terras Rara 2. termodinâmica 3.
multivariada 4. análise de componentes principais 5.
análise de cluster hierárquico I. da Rosa, Marcelo
Barcellos II. Título.

Hercules Abie Pereira

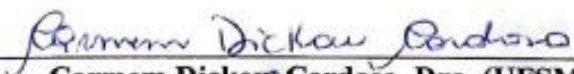
**ESTUDO MULTIVARIADO DE ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS
DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**, área de concentração Físico-química.


Aprovada em 22 de fevereiro de 2019:



Marcelo Barcellos da Rosa, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Carmem Dickow Cardoso, Dra. (UFSM)



Ênio Leandro Machado, Dr. (UNISC)

Santa Maria, RS
2019

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcelo Barcellos pela orientação, ensinamentos, humildade, honestidade, sinceridade e pela amizade. Do professor Barcellos levo muitos ensinamentos para o meio acadêmico e para a vida. Meu muito obrigado.

Aos meus colegas de laboratório Lucas e Bryan, por ajudar a enriquecer meu trabalho bem como pela amizade durante o período que trabalhamos juntos, podem contar comigo sempre! Obrigado colegas.

A minha namorada e companheira Viviane Vieceli, que me auxiliou e me apoiou durante esta etapa. Obrigado.

Aos meus familiares que estavam torcendo por meu sucesso.

Aos professores Carmem Dickow e Ênio Leandro que aceitaram o convite para contribuir com meu trabalho.

À CAPES, órgão financiador da bolsa de estudos.

“Os livros rompem os grilhões do tempo. Um livro é a prova de que os humanos são capazes de realizar magia”

Carl Sagan

ESTUDO MULTIVARIADO DE ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

RESUMO

AUTOR: Hercules Abie Pereira
ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Os Lantanídeos (La-Lu), Ítrio e Escândio formam o grupo dos elementos terras raras (ETR) e são classificados como leves (ETRL) e pesados (ETRP). Estes elementos estão ganhando destaques em pesquisas devido seu potencial econômico, bem como suas aplicações industriais. Os ETR possuem o efeito de contração lantanídica, que mantém próximos seus valores de raio iônico e $\Delta_f H^\circ$, o que faz com que os ETR substituam íons essenciais como Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ca^{2+} em matrizes vegetais. Realizou-se um estudo utilizando estatística multivariada, afim de se verificar, se há um agrupamento dos ETR de acordo com suas propriedades extensivas de $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ e S° . A análise de componentes principais apresentou o efeito do contra íon no $\Delta_f H^\circ$, onde as variáveis OH^- , Cl^- , PO_4^{3-} apresentaram efeito de força decrescente neste parâmetro termodinâmico na ordem $OH^- > PO_4^{3-} > Cl^-$, bem como indicou que o número de átomos de oxigênio ligante induz o valor de $\Delta_f H^\circ$. A análise de cluster hierárquico realizada com os valores de $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ e S° , dividiu em grupos os compostos de $(ETR)FeO_3$, $(ETR)PO_4$, $(ETR)_2O_3$, $(ETR)O_2$, $(ETR)_2O_2CO_3II$, $(ETR)_2Zr_2O_7$ e $ETR(OH)_3$ conforme suas características moleculares. Considerando os valores de $\Delta_f H^\circ$, se dividiram em três grupos H (La, Ce, Pr, Nd e Sm), G (Eu) e F (Gd, Tb, Dy, Tm, Ho, Y, Er, Yb, Lu). Esta subdivisão realizada com valores de $\Delta_f H^\circ$ corrobora com a literatura que classifica os ETR em ETRL e ETRP e auxilia na compreensão da maior estabilidade dos compostos de ETR encontrados em matrizes geológicas.

Palavras-chave: Elementos Terras Rara, termodinâmica, multivariada, análise de componentes principais, análise de cluster hierárquico

MULTIVARIATE STUDY OF SOME THERMODYNAMIC PROPERTIES OF RARE EARTH ELEMENTS

ABSTRACT

AUTHOR: Hercules Abie Pereira
ADVISOR: Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa

Lanthanides (La-Lu), Yttrium and Scandium form the group of rare earth elements (REE) are classified as light (LREE) and heavy (HREE). These elements are gaining prominence in surveys due to their economic potential as well as their industrial applications. The REEs have the effect of lanthanide contraction, which keeps their values of ionic radius and $\Delta_f H^\circ$ close, which causes the REEs to substitute essential ions such as Fe^{2+} , Fe^{3+} and Ca^{2+} in plant matrices. A multivariate statistical study was carried out in order to verify if there is a grouping of the REE according to their extensive properties of $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ and S° . The main components analysis showed the effect of the counterion on $\Delta_f H^\circ$, where the OH^- , Cl^- , PO_4^{3-} variables showed a decreasing force effect in this thermodynamic parameter in the $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$ order, and indicated that the number of atoms of ligand oxygen induces the value of $\Delta_f H^\circ$. The hierarchical cluster analysis performed with the values of $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ and S° divided the compounds of $(\text{REE})\text{FeO}_3$, $(\text{REE})\text{PO}_4$, $(\text{REE})_2\text{O}_3$, $(\text{REE})\text{O}_2$, $(\text{REE})_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$, $(\text{REE})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{REE}(\text{OH})_3$ according to their molecular characteristics. Considering the values of $\Delta_f H^\circ$, they were divided into three groups H (La, Ce, Pr, Nd and Sm), G (Eu) and F (Gd, Tb, Dy, Tm, Ho, Y, Er, Yb, Lu). The subdivision carried out with values of $\Delta_f H^\circ$ corroborates with the literature that classifies the REEs in LREE and HREE and assists in the understanding of the greater stability of the REE compounds found in geological matrices.

Keywords: Rare Earth Elements, Thermodynamic, Multivariate, Principal Component Analysis, Hierarchical Cluster Analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1: Relação entre o número atômico e o tamanho do raio nos ETR	17
Figura 2: Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em um íon ETR^{3+}	27
Figura 3: comportamento do $\Delta_f H^\circ$ no decorrer da série Y e Lantanídeos (ETR^{3+}).....	29
Figura 4: Perfil gráfico de $\Delta_f H^\circ$ para compostos ETR_2O_3	30
Figura 5: Comportamento similar dos compostos de ETRPO_4 e ETRVO_4 em relação ao $\Delta_f H^\circ$	31
Figura 6: Perfil gráfico para compostos ETRX_2	32
Figura 7: Dendrograma ilustrativo.....	34
Figura 8: Imagem ilustrativa apresentando a diminuição da variância explicada no decorrer das componentes principais (PC).	37

ARTIGO

Figure 1: : Dendogram obtained with the HCA from $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ and S° of various REE compounds from Table 1.	47
Figure 2: . Loading plot of each variable (counterion) in correlation PCA from enthalpy of formation ($\Delta_f H^\circ$) of REE, presented in Table 2.....	50
Figure 3: Dendrogram resulting from HCA in the method of complete binding of the $\Delta_f H^\circ$ values of REE with different inorganic ligands.....	52
Figure 4: Effect of the lanthanide contraction in the atomic radii for hexacoordinated REE^{3+} ions (Shannon, 1976, Voncken, 2016).....	53
Figure S1 5: Explained variance by the main components.....	60
Figure S1 6: Plot of $\Delta_f G^\circ$ v.s. $\Delta_f H^\circ$ of various REE compounds (data from Table 1).	61

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1: Propriedades periódicas, físicas e químicas dos ETRs.	16
Tabela 2: Minerais e sua composição.	20
Tabela 3: Substituições acopladas de carga envolvendo elementos de ETRs e Nb (ou Ta) em sistemas minerais.	21
Tabela 4: perspectiva de crescimento e demanda para os ETRs.	26

ARTIGO

Table 1: Thermodynamic and equilibrium parameters of REE compounds at 298.15 K and 1 atm.	42
Table 2: $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹) of REE compounds [(REE) _x (anion) _y] including the three first hydration (Hyd) enthalpies at 298.15 K and 1 atm.	44
Table 3: Group distribution of REE in terms of $\Delta_f H^\circ$	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASV	Voltametria adsortiva por redissolução
CE	Eletroforese Capilar
ETR	Elemento Terra Rara
ETRL	Elemento Terra Rara Leve
ETRP	Elemento Terra Rara Pesado
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
GFAAS	Absorção atômica com forno de grafite
HCA	Análise de Cluster Hierárquico
HPLC	Cromatografia a líquido de alta eficiência
HREE	Heavy Rare-earth elements
IC	Cromatografia Iônica
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado
<i>K</i>	Constante de formação
LA-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado em conjunto com a ablação a laser
LREE	Light Rare-earth elements
NAA	Análise por Ativação Neutrônica
NIR	Infravermelho Próximo
PCA	Análise de Componentes Principais
REE	Rare-earth elements
S°	Entropia padrão
UV	Ultravioleta
WC-AES	Espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio
XRF	Espectrometria de raios-X
$\Delta_f G^\circ$	Varição de energia livre de Gibbs padrão de formação
$\Delta_f H^\circ$	Varição de entalpia padrão de formação
$\Delta_f S^\circ$	Varição de entropia padrão de formação

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	15
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS TERRAS RARAS.	16
2.2 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS TERRAS RARAS	19
2.3 SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS.	22
2.4 A PRESENÇA DE TERRAS RARAS EM VEGETAIS.....	24
2.5 DEMANDA MUNDIAL DOS TERRAS RARAS.	25
2.6 CARACTERÍSTICAS TERMODINÂMICAS DOS ETRS.....	27
2.7 ANÁLISE DE DADOS	32
2.7.1 Método de Análise de Cluster Hierárquico (HCA)	33
2.7.2 Método de Análise de Componentes Principais (PCA).....	36
3 ARTIGO	39
ABSTRACT	39
INTRODUCTION	40
2 MATERIALS AND METHODS	42
2.1 Obtaining data	42
2.2 Statistical analysis	45
3 RESULTS AND DISCUSSION	45
3.1 HCA of the thermodynamic behavior of REE compounds	45
3.2 Effect of the counterion in thermodynamic behavior of REE	48
3.3 Hierarchical Cluster Analysis using $\Delta_f H^\circ$ formation of REE	51
4 CONCLUSION	55
REFERENCES	55
SUPPLEMENTARY INFORMATION.....	60
4 CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Dos elementos apresentados na tabela periódica, 17 deles são denominados elementos terras raras (ETRs). Segundo a IUPAC, são eles os elementos da série dos lantanídeos (La-Lu) incluindo também Ítrio (Y) e Escândio (Sc) por possuírem similaridades químicas (SERRA et al., 2014; RAMOS et al., 2016). Apesar da classificação alguns trabalhos da literatura atual não abordam o Sc como sendo um ETR (NAVROTSKY et al., 2015; RAMOS et al., 2016).

O termo “raras” não é próprio para estes elementos já que estes apresentam uma abundância relativamente alta podendo ser comparados até mesmo com o Chumbo em abundância na crosta terrestre. O termo “terras” ocorreu devido a um equívoco histórico, pois eram encontrados na forma de óxidos (ETR_2O_3 e ETRO) e possuíam similaridades com um material conhecido como “terras” e por isso ocorreu essa designação (MARTINS e ISOLANI, 2005).

O lantanídeo Promécio é o único ETR que não se encontra de forma natural na crosta terrestre, normalmente é obtido por processos de decaimento radioativo do Urânio (SERRA et al., 2014).

A classificação prevista na tabela periódica pelo número atômico subdivide os ETRs em 3 grupos: Pesados (Lu, Yb, Tm, Er e Ho); médios (Dy, Tb, Gd, Eu e Sm) e leves (Nd, Pr, Ce e La). Porém esta subdivisão é pouco adotada devido a incoerências (SERRA et al., 2014).

As pesquisas envolvendo ETRs estão ganhando espaço por estes elementos possuírem características eletrônicas, magnéticas, ópticas, catalíticas, luminescentes, condutoras, alta maleabilidade e apresentam potenciais para outros fins. Além disso, otimizam o desempenho de materiais que integram lâmpadas, telas de celulares, motores e baterias (ROGAN ŠMUC et al., 2012). Além das aplicações tecnológicas, os ETRs se destacam pelo seu comportamento em minerais, plantas e solo (RAMOS et al., 2016).

Tratando de propriedades termodinâmicas de ETRs, há um vasto acervo de trabalhos na literatura que às exploram, sendo elas as propriedades extensivas de variação de entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$), variação de entropia padrão de formação ($\Delta_f S^\circ$), variação de energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta_f G^\circ$) e entropia padrão (S°) dos principais compostos (óxidos, haletos, vanadatos, fosfatos e etc...). Estas propriedades possuem informações relevantes se tratando de estabilidade e ocorrência destes compostos na natureza (MORSS et al., 1993; GAVRICHEV et al., 1993; KANKE e NAVROTSKY, 1998; USHAKOV et al., 2001; POPA e KONINGS, 2006; NAVROTSKY et al., 2015).

Em se tratando de análise de dados, sob uma perspectiva estatística, a análise multivariada é uma ferramenta frequentemente empregada para agrupar diferentes indivíduos conforme o comportamento de suas variáveis. Esta análise pode ser útil para a formação de grupos com similaridades, bem como pode auxiliar a compilar um número ilimitado de informações em um único gráfico, devido a redução da dimensionalidade que a análise proporciona (GRANATO et al., 2018).

Dessa forma, explorar as propriedades termodinâmicas ($\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ e S°) dos ETRs com ferramentas diferenciadas e com caráter matemático robusto, pode auxiliar a extrair informações que apresentem relevância para áreas como química, geoquímica, geologia e física (NAVROTSKY et al., 1998; NAVROTSKY et al., 2015).

A presente dissertação está organizada na forma de artigo científico. Inicialmente é apresentada uma introdução, seguido dos objetivos e revisão da literatura. Na sequência, é apresentado o artigo científico referente aos resultados deste trabalho, finalizando com uma conclusão da pesquisa realizada.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo multivariado das propriedades termodinâmicas dos elementos terras raras utilizando como ferramentas a Análise de Cluster Hierárquico (HCA) e Análise de Componentes Principais (PCA).

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a possibilidade de agrupamentos dos ETRs utilizando Análise de Cluster Hierárquico nas propriedades extensivas de $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ e S° de seus principais compostos.
- Inferir o efeito do contra-íon sob o $\Delta_f H^\circ$ dos ETRs, utilizando Análise de Componentes Principais.
- Dividir os ETRs em grupos conforme seus diferentes valores de $\Delta_f H^\circ$ e comparar com a classificação em leves e pesados.
- Comparar os resultados obtidos nos objetivos anteriores com afirmações já realizadas em outros trabalhos. A comparação será usada como parâmetro para avaliar a viabilidade do uso de Análise de Componentes Principais e Análise de Cluster Hierárquico em propriedades termodinâmicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS TERRAS RARAS

As interações realizadas por ETRs são predominantemente de caráter iônico e podem ser mensuradas pelo tamanho do seu raio iônico e Nox. O elemento Y apresenta uma similaridade em raio iônico com os lantanídeos, também é encontrado junto em matrizes minerais, além disso as propriedades termodinâmicas do Y apresentam valores muito próximos ao Ho, e isso justifica a ocorrência paralela destes elementos. Já o escândio, situado no mesmo grupo juntamente com Y e La, tem raio iônico menor que os demais do grupo (ABRÃO, 1994; WERTS., 2005; SERRA et al., 2014). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades químicas e físicas dos ETRs.

Tabela 1: Propriedades periódicas, físicas e químicas dos ETRs.

Elemento	Raio iônico ETR ⁺³ (pm)	Número atômico	Configuração eletrônica	Ponto de ebulição °C	Ponto de fusão °C	Peso atômico g.mol ⁻¹
Ítrio (Y)	101,2	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	3609	1799	88,90
Lantânio(La)	116	57	[Xe]5d ¹ 6s ²	3460	920	138,90
Cério(Ce)	114,3	58	[Xe]4f ² 6s ²	3424	798	140,12
Praseodímio(Pr)	112,6	59	[Xe]4f ³ 6s ²	3510	391	140,90
Neodímio(Nd)	110,9	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	3027	1010,2	144,24
Promécio (Pm)	109,3	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	3000	1042	145,00
Samário (Sm)	107,9	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	1794	1074,2	150,40
Európio (Eu)	106,6	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	1529	822	151,96
Gadolínio (Gd)	105,3	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3000	1310	157,25
Térbio (Tb)	104	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	2500	1310	158,92
Disprósio (Dy)	102,7	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	2560	1410	162,50
Hólmio (Ho)	101,5	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	2720	1460	164,93
Érbio (Er)	100,4	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	2720	1460	167,26
Túlio (Tm)	99,4	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	1946	1545	168,93
Itérbio (Yb)	98,5	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	1194	824	173,04
Lutécio(Lu)	97,7	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	1393	1663	174,97

Fonte: SHANNON, 1976; TYLER, 2004; JORDENS et al., 2013; SERRA et al., 2014.

Mesmo o estado trivalente sendo o de maior estabilidade, Sm, Eu e Yb podem adquirir configuração eletrônica para o estado bivalente, no entanto o único destes que apresenta

estabilidade termodinâmica em solução aquosa é o Eu^{2+} (SVERJENSKY, 1884; RAMOS et al., 2016).

O único lantanídeo no estado de oxidação ETR^{4+} suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+} , sendo encontrado em alguns compostos com alto poder oxidante. Os elementos Tb, Pr e Nd também são encontrados no estado ETR^{3+} , mas são todos instáveis em solução, sendo obtidos somente como sólidos na forma de fluoretos ou de óxidos. Desta forma, diversificando as propriedades químicas destes elementos (DOROGOVA et al., 2007; SERRA et al., 2014).

A ocorrência da contração lantanídica é o fenômeno que é diretamente associado aos ETRs. Essa contração faz com que ocorra uma diminuição atenuada no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado ao aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, são observadas algumas mudanças na química dos íons lantanídeos, como um decréscimo gradual na atividade dos metais, um aumento na estabilidade dos complexos e, além disso, um decréscimo na basicidade dos íons ETR^{3+} (HENDERSON 1996; TYLER, 2004; DOROGOVA et al., 2007; SERRA et al., 2014).

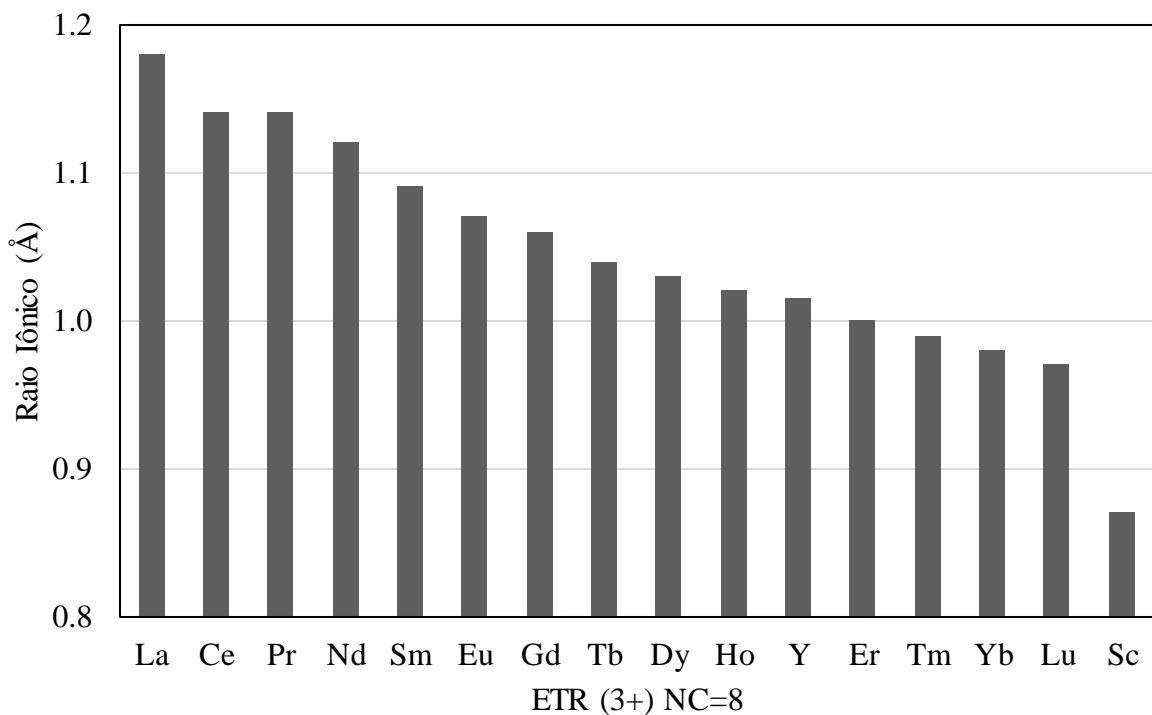


Figura 1: Relação entre o número atômico e o tamanho do raio nos ETR .
Fonte: VONCKLEN, 2016.

A basicidade dos ETRs é um dos parâmetros utilizados quando o objetivo é a separação destes elementos, devido a pouca variação do raio iônico destes elementos no decorrer da série a basicidade também sofre pouca alteração. A basicidade do grupo decresce na série seguindo a ordem $\text{La} > \text{Ce} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Eu} > \text{Gd} > \text{Tb} > \text{Dy} > \text{Y} > \text{Ho} > \text{Er} > \text{Tm} > \text{Yb} > \text{Lu} > \text{Sc}$ (USHAKOV et al., 2001; SERRA et al., 2014; RAMOS et al., 2016)

Para analisar a basicidade dos hidróxidos ($\text{ETR}(\text{OH})_3$) pode-se prever uma ordem proporcional ao aumento do número atômico, ou seja, quanto maior o raio iônico trivalente maior será basicidade do ETR. Por fim, o raio iônico dos ETR é sempre descrito no ETR^{3+} , ou seja, partindo da basicidade possibilita-se evidenciar a consequência da configuração eletrônica e a estabilidade imposta pelo estado $3+$. O comportamento eletrônico sendo refletido nas propriedades químicas também é previsto em compostos como ETRF_3 , ETRSO_4 , ETRNO_3 e ETRPO_4 . Para esse contexto é analisada a solubilidade dos compostos de ETR (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004).

Há uma classificação considerando a solubilidade que também é empregada sendo: Grupo do Ce (La, Ce, Pr, Nd, Sm) sulfatos duplos de ETR insolúveis; grupo do Tb (Eu, Gd, Tb) sulfatos duplos de ETR pouco solúveis; e grupo do Y (Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu) sulfatos duplos de ETR solúveis (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004).

O Y e os lantanídeos possuem raios iônicos na ordem de 80-100 pm, o valor exato varia de acordo com o número de coordenação, estes valores fazem com que os íons consigam acomodar com maior facilidade um elevado número de ligantes. Os números de coordenação dos lantanídeos se alternam entre 8 e 9, chegando a 12 para casos particulares (SOUZA, 2008; COTTON., 2013). Nota-se que quanto maior o número de coordenação há uma diminuição do raio iônico dos ETRs (COTTON, 2013).

Normalmente os íons de ETR^{3+} apresentam paramagnetismo com exceção dos íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} , que são diamagnéticos. Nos compostos com esses íons trivalentes a luminescência em geral, é devida às transições f-f. Como os elétrons 4f são internos só existem efeitos muito fracos do campo dos ligantes. Em consequência, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas são geralmente muito finas. Essas transições f-f são proibidas (regra de Laporte), por isso suas transições ópticas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microssegundos a milissegundos (JANSEN e MACKINTOSH, 1991; MARTINS e ISOLANI, 2005).

Por se apresentarem majoritariamente no estado de oxidação ETR^{3+} e por possuírem raios iônicos próximos, a substituição de ETR por outro é livre de impedimentos em diversos retículos cristalinos. Assim, tal facilidade de substituição resulta na ocorrência simultânea de vários ETRs em um mesmo mineral, além de uma considerável distribuição de tais elementos pela crosta terrestre (elementos litofílicos) (VERMA et al., 2002; TYLER, 2004; ANDRES et al., 2014).

Devido seu pequeno tamanho e sua alta carga nuclear os ETRs formam íons de alta polarizabilidade, portanto, são classificados como ácidos duros de Pearson. Sendo assim, estes possuem preferência por ligantes que apresentam o comportamento de uma base dura de Pearson, especialmente àquelas contendo oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) como átomos doadores (JENSEN, 1978; YU, 1995; LEE, 1999; ROSA e ALMEIDA, 2018).

Os ETRs por sua vez, não necessitam de calor para emissão de luz, por isto são caracterizados como luminescentes. Os lantanídeos apresentam luminescência na faixa do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR) (HALICZ et al., 2006; SOUZA, 2008; SOUSA FILHO e SERRA, 2014).

2.2 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS TERRAS RARAS

A abundância dos ETR é relativamente alta e estão presentes em quase trezentas espécies de minerais já conhecidos, normalmente a concentração de ETRs em matrizes minerais chega próximo a 5%. Na natureza os ETRs são encontrados em minerais como óxidos (ETR_2O_3), cloretos (ETRC_3), carbonatos ($\text{ETR}_2(\text{CO}_3)_3$), fosfatos (ETRPO_4) entre outros. Dos muitos minerais que contem estes elementos, aqueles de maior interesse econômico são: monazita, xenotima, gadolinita, alanita, bastnaesita, euxenita e apatita (HENDERSON, 1996; ROSENAL, 2008; LIMA, 2012; MASSARU e RUBERTI, 2013). A Tabela 2 traz alguns minerais contendo terras raras em sua composição.

Tabela 2: Minerais e sua composição.

Mineral	Composição
Aeschynita	$(\text{ETR}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{O}, \text{OH})_6$
Allanita (orthita)	$(\text{Ca}, \text{ETR})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
Anatase	TiO_2
Ancylita	$\text{SrETR}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$
Bastnasita	$\text{ETR}\text{CO}_3\text{F}$
Brannerita	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{ETR})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$
Britholita	$(\text{ETR}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
Cerianita	$(\text{Ce}, \text{Th})\text{O}_2$
Cheralita	$(\text{ETR}, \text{Ca}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$
Churchita	$\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Eudialyta	$\text{Na}_{15}\text{Ca}_6(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Zr}_3(\text{Si}, \text{Nb})\text{Si}_{25}\text{O}_{73}(\text{OH}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O})_5$
Euxenita	$(\text{ETR}, \text{Ca}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$
Fergusonita	$\text{ETR}(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_4$
Florencita	$\text{ETRA}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Gadolinita	$\text{ETRFeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
Huanghoita	$\text{BaETR}(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Hydroxylbastnasita	$\text{ETR}\text{CO}_3(\text{OH}, \text{F})$
Kainosita	$\text{Ca}_2(\text{Y}, \text{ETR})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Loparita	$(\text{ETR}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$
Monazita	$(\text{ETR}, \text{Th})\text{PO}_4$
Mosandrita	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{ETR})_{12}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{Si}_7\text{O}_{31}\text{H}_6\text{F}_4$
Parisita	$\text{CaETR}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Samarskita	$(\text{ETR}, \text{U}, \text{Fe})_3(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_5\text{O}_{16}$
Synchisita	$\text{CaETR}(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Thalenita	$\text{Y}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$
Xenotima	YPO_4
Yttrotantalita	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$

Fonte: Adaptado de CASTOR e HEDRICK, 2006.

Os elementos La, Ce, Pr, Nd, estão presentes em maior quantidade na monazita que é classificada como um ortofosfato de ETR (ETR-PO₄), onde predominam compostos de baixa densidade. 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 apresentar teores elevados de Y, podendo contribuir para exploração desse mineral e separação (EL-TAHER, 2010).

Recentemente, a demanda por terras raras aumentou significativamente, impulsionando o desenvolvimento de novos processos para recuperar Ce de matrizes minerais, o Pr e o Nd, que geralmente representam mais de 90% do total de ETRs. No mineral de bastnaesita os elementos La, Ce, Pr e Nd correspondem a 98% do total de ETRs presentes nesse mineral. O principal elemento de terra rara na xenotima é o Y, que representa cerca de 60% dos ETRs. Normalmente os elementos Dy, Ho, Er, Yb são associados ao mineral de xenotima (ZHU et al., 2015).

A exceção do Ce e Eu, os ETR possuem valência 3+ na maioria dos ambientes. O Ce e o Eu também podem existir no estado 4+. Zr e Hf são tetravalentes (4+), Nb e Ta apresentam-se como pentavalentes (5+). Estas altas valências combinadas com raios iônicos moderados entre 64 e 125 pm apresentam estruturas hexaédricas ou octaédricas fazendo com que estes elementos apresentem altos potenciais iônicos, e, portanto, são elementos de alto campo de força (HFSE) (SHANNON, 1976; VONCKEN, 2016).

ETRs substituem íons metálicos essenciais como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} em minerais e vegetais (HENDERSON., 1996; TYLER., 2004). O seu grande raio iônico impede significativamente a sua substituição em minerais, salvo quando o cátion a ser substituído é igualmente grande. O Eu^{2+} pode ser substituído por Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Na^+ . A substituição de ETR trivalentes é observada para o Ca^{2+} , Y^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , Mn^{2+} e Zr^{4+} e é esperada quando os raios iônicos são equivalentes, exceto para o Zr^{4+} (HENDERSON, 1996; TYLER, 2004; FISHER A; KARA D, 2016). A tabela 3 apresenta o mecanismo de substituição com base no acoplamento de cargas que ocorrem em minerais.

Tabela 3: Substituições acopladas de carga envolvendo elementos de ETRs e Nb (ou Ta) em sistemas minerais.

Nome	Composição	Substituição acoplada de carga
Perovskita	CaTiO_3	não ocorre substituição
Loparita	$\text{Na}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{Ca}^{2+} = 0.5 \text{Na}^+ + 0.5 \text{Ce}^{3+}$ (ou ETR equivalente)
Lueshita	NaNbO_3	$\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{Na}^+ + \text{Nb}^{5+}$
Latrappita	$\text{CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	$\text{Ti}^{4+} = 0.5 \text{Fe}^{3+} + 0.5 \text{Nb}^{5+}$
Tausonita	SrTiO_3	$\text{Ca}^{2+} = \text{Sr}^{2+}$
Sintético	ETRAIO_3	$\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{ETR}^{3+} + \text{Al}^{3+}$
Sintético	ETRFEO_3	$\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{ETR}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$
Sintético	$\text{ETR}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}^{2+} = \text{ETR}^{3+} + 0.5 \text{O}^{2-}$
Sintético	Ca_2Nb_2 (ou Ta_2) O_7	$\text{Ti}^{4+} = \text{Nb}^{5+}$ (ou Ta^{5+}) + 0.5O^{2-}

Fonte: Adaptado de NAVROTSKI et al., 2015

Um outro exemplo clássico sempre citado quando o assunto é a substituição de ETRs, é a incorporação do Eu^{2+} em minerais ricos em Ca, como plagioclásio cálcico. Como o Eu^{2+} possui a mesma carga que o Ca^{2+} e raios similares (121 pm e 126 pm respectivamente) o Eu espontaneamente substitui o Ca^{2+} em matrizes minerais (ROGAN ŠMUC et al., 2012)

Do ponto de vista geológico os ETRs são divididos em dois grupos, sendo os elementos terras raras leves (ETRL) e pesados (ETRP) (RAMOS et al., 2016). Os ETRL são La, Ce, Pr, Nd, Pm e Sm. São encontrados em maior quantidade no ambiente, apresentam massas atômicas menores, além de maior solubilidade e alcalinidade (ROGAN ŠMUC et al., 2012). Os elementos Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y fazem parte do grupo ETRP. Esses elementos têm massas atômicas mais altas, menor solubilidade e alcalinidade (HASS et al., 1995; EL-TAHER., 2010; ROGAN ŠMUC et al., 2012).

O comportamento dos ETRs em matrizes minerais é um desafio para as pesquisas, pois sabe-se pouco sobre a correlação entre ETRL e ETRP, que ocorrem em concentrações diferentes variando de acordo com a espécie mineral ou seu caráter ácido ou básico (ROGAN ŠMUC et al., 2012; RAMOS et al., 2016).

2.3 SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS

Quando se trata de separação dos ETRs via de regra se enfrentam dificuldades, pois o grupo apresenta muitas semelhanças químicas e esse fato faz com que a seletividade em processos de separação seja quase nula, como por exemplo, apresentam constantes de formação de complexos com pouca diferença, também não há muita diferença em relação a solubilidade dos seus sais, e devido se apresentaram majoritariamente na forma ETR^{3+} seus raios iônicos são quase equivalentes (ABRÃO, 1994; ZONGSEN e MINBO, 1995; COTTON, 2006).

Além da grande similaridade química dos ETR estes elementos sempre são encontrados na mesma matriz, sendo ela vegetal ou mineral, o que varia são as concentrações dos elementos na matriz, dessa forma sempre são necessários métodos que além de separarem os ETR apresente uma boa resolução para diferenciá-los (EL-TAHER, 2018).

Diferentes técnicas analíticas já foram utilizadas para determinação de ETR, em solos, rochas, águas e plantas (LIANG T et al., 2008). As técnicas analíticas comumente empregadas incluem: a espectrometria de raios-X (XRF), análise por ativação neutrônica (NAA), espectrometria de emissão atômica, com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio

(WC-AES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado em conjunto com a ablação a laser (LA-ICP-MS), voltametria adsortiva por redissolução (ASV), potenciometria, espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a técnica de ICP-MS em conjunto com a vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) (NAVARRO, et al., 2002; LAWRENCE et al., 2006; JAVANBAKHT et al., 2009; JOEBSTL et al., 2010).

A cromatografia iônica (IC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e eletroforese capilar (CE), são técnicas frequentemente utilizadas na separação de ETRs, bem como apresentam um grande potencial, pois são baratos, rápidos e precisos. No entanto não são recomendados para a determinação de ETR em materiais geológicos, a menos que sejam utilizados procedimentos de pré-concentração adequados (VERMA et al., 2002; SUN et al., 2006; FEDYUNINA et al., 2012).

A CE é amplamente utilizada para a separação de ETRs, devido esta técnica realizar a separação com base na migração eletroforética do analito. A migração eletroforética depende basicamente da razão da carga pelo tamanho do íon, e dessa forma, difere os ETRs com base em seu tempo de migração (VERMA et al., 2002).

Outra técnica empregada com o intuito de separar os ETRs utilizando a carga como parâmetro para isso é a IC, esta técnica é uma das mais utilizadas no mundo devido a sua eficiência e baixo custo. Já a técnica de HPLC não é muito recomendada, pois a interação dos ETRs com a sílica presente na coluna é muito semelhante, e para separar estes elementos e com esta técnica é necessário realizar tratamento de amostra específico para cada ETR (VERMA et al., 2002; SUN et al., 2006; FEDYUNINA et al., 2012).

A IC é a técnica de separação mais empregadas para matrizes contendo ETR. Há vários estudos para otimizar esta técnica que consistem em mudar a polaridade da coluna catiônica utilizada, bem como, quais grupos funcionais possuem maior seletividade se tratando de ETR.

Para a análise de ETR normalmente procuram-se técnicas com características multielementares, precisão alta, exatidão alta e rapidez de análise. Adotando estas características como padrão as técnicas de ICP-OES e ICP-MS são as mais recomendadas. Já a determinação de ETRs por ETV-ICP-MS é difícil, uma vez que esses elementos são refratários e formadores de carbetos com o material constituinte do atomizador (tubo de grafite), o que resulta em perda de sensibilidade e efeito de memória (RAJU et al., 2010; XIAO et al., 2010). As técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e absorção atômica

com forno de grafite (GFAAS) não são recomendadas para a determinação de ETRs, devido apresentarem o mesmo problema que a técnica de ETV-ICP-MS (MALAGUTTI et al., 2011).

2.4 A PRESENÇA DE TERRAS RARAS EM VEGETAIS

ETRs estão presentes em plantas, minerais, solos e água do mar (MIKELEY et al., 1994; FISHER e KARA., 2016). As concentrações de ETRs em plantas decresce na seguinte ordem: raízes> caules> folhas> flores> fruta> sementes (BRIOSCHI et al., 2013). Ainda não se sabe ao certo o potencial tóxico e o risco que os ETR podem causar no ambiente, mas sabe-se que são usados na agricultura e que as plantas conseguem absorver-los do solo, introduzindo-os na cadeia alimentar (FISHER e KARA., 2016).

As plantas que crescem em solos ricos em minerais de ETR ou contaminadas com resíduos contendo ETR apresentam concentrações muito elevadas (MIEKELEY et al, 1994). Também deve ser notado que muitos minerais, se derivados de apatita, contêm quantidades apreciáveis de ETR, que podem influenciar a concentração em plantas cultivadas próximas a este mineral (FISHER e KARA., 2016).

As concentrações de ETR nas plantas parecem ser extremamente variáveis. Uma dispersão de 5 ordens de magnitude foi relatada para o La em folhas de diferentes espécies do Japão (GUO et al, 2007), isto foi atribuído a diferenças específicas entre as espécies. Algumas samambaias contêm até 1 mg/g de La e podem ser consideradas hiperacumuladoras, enquanto as concentrações em outras plantas podem ser inferiores a 10 ng/g (BRIOSCHI et al., 2013; TURRA et al., 2013). A razão para essas diferenças de concentração interespecies ainda é completamente desconhecida (GUO et al, 2007).

Os ETRs ocorrem de maneira esparsa na forma de íons solúveis no sistema das raízes, e sua grande maioria existe como íons absorvidos nas paredes do apoplasto (nome dado ao conjunto dos compartimentos existentes exteriormente à membrana plasmática, onde ocorre difusão simples), devido à dificuldade de migrar para o interior da célula (TURRA et al., 2013). Experimentos de absorção de raios-X provaram que os ETR presentes em raízes estão principalmente combinados com carboxilas nas paredes celulares (BRIOSCHI et al., 2013).

A primeira maneira de absorção dos referidos elementos é como precipitados nas lacunas entre as células. Sob condições de pH neutro, os processos de precipitações ocorrem de maneira facilitada entre os íons de ETR e fosfatos (PO_4^{3-}). Foi observado que a distribuição de

La^{3+} e Yb^{3+} são consistentes com a presença de PO_4 em raízes de arroz e ervilha, após a exposição aos primeiros dois elementos referidos (MIKELEY et al., 1994; FISHER e KARA, 2016).

A segunda maneira como os ETRs podem estar presentes nas raízes envolve a adsorção nas membranas celulares. Mesmo sendo difícil para íons de ETR adentrarem as células de plantas, a membrana celular pode adsorvê-los, sendo necessário EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) para remover a maioria dos ETRs adsorvidos. Outras maneiras de absorção envolvem seleção destes íons pelas raízes, uma vez que alguns possuem maior facilidade de assimilação que outros, dados as condições ideais de pH (BRIOSCHI et al., 2013; RAMOS et al., 2016).

Na atualidade sabe-se que os elementos La e Ce estão presentes em todas as espécies vegetais conhecidas, devido serem transportados e absorvidos com facilidade pelas plantas. Um dos principais motivos citados é a afinidade que La e Ce possuem com o íon PO_4^{3-} presente nas raízes dos vegetais (BRIOSCHI et al., 2013).

2.5 DEMANDA MUNDIAL DOS TERRAS RARAS

Os ETRs 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 (ROSENTAL., 2008; LIMA, 2012; MASSARU e RUBERTI., 2013).

A demanda e o consumo mundial de ETRs tem crescido significativamente nos últimos anos, juntamente com o número de suas aplicações. A ampla empregabilidade dos TR deve-se a exploração das propriedades magnéticas, ópticas e redox, aliadas a leveza, resistência e eficiência energética. São elementos considerados fundamentais para o desenvolvimento tecnológico e industrial. Seu uso nas mais diversas áreas como, metalurgia, química, engenharia de materiais, aeronáutica, eletrônica, entre outras, está intimamente ligado a pureza dos respectivos óxidos (MARTINS et al., 2004; LIMA, 2012). A Tabela 4 apresenta o crescimento e a demanda de ETRs.

Tabela 4: perspectiva de crescimento e demanda para os ETRs.

ETR	Crescimento 2012 – 2018 (%)	Demanda 2015 (%)	Industria
La, Nd	10,1	11,0	Baterias
Ce	5,90	8,00	Catálise (combustível)
La	8,00	13,0	Catálise de fluidos
Eu, Tb, Y, Ce, La	-1,20	7,00	Fósforos
Nd, Pr, Dy	9,70	27,0	Ímãs
La, Ce	3,50	5,00	Ligas metálicas
Eu, Yb	2,50	4,00	Luminescência
Ce, La	3,00	13,0	Materiais metalúrgicos
Ce, La	4,20	11,0	Polimentos
La, Gd	5,00	3,00	Vidros ópticos
La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Y	6,00	5,00	Outros

Fonte: BRAGA, 2014; EL-TAHER, 2018.

O país que dispõe da maior parte das reservas minerais que contem ETRs em sua composição é o Brasil, no entanto quem controla o mercado mundial de ETRs é a China que possui 37% das reservas mundiais, mas existem outros países que contêm algumas frações como os Estados Unidos (13%) e a Austrália (6%). Dessa forma o mercado mundial de ETRs é dependente da China (ROCIO, 2012; EL-TAHER., 2018).

O governo chinês promoveu agressivamente sua indústria de ETR. A Universidade de Pequim tem uma equipe de pesquisadores de 1.400 cientistas trabalhando em todas as facetas da produção e comercialização de ETR. O desenvolvimento de depósitos de ETR chineses não parece ter sido impedido por considerações normais de mercado, levando a uma superprodução significativa de ETRs nos últimos anos. Muitas das minas, instalações de processamento e fábricas de manufatura da China são supostamente insuficientes para cobrir todas as demandas. Em 2003, o governo chinês anunciou que afirmaria o controle sobre sua indústria de ETR, estabelecendo dois grupos de supervisão: um centrado nas operações de Bayan Obo-Baotou no Norte, e um outro que será desenvolvido no Sul da China (CASTOR e HEDRICK, 2006; LIMA, 2012; MASSARU e RUBERTI, 2013; EL-TAHER, 2018)

Além de todos os esforços que o governo chinês realiza no âmbito industrial, há ainda um jornal criado por esse mesmo país (*Journal of Rare Earths*) que visa incentivar a produção e publicação de trabalhos que melhorem os processos de extração, determinação, aplicação entre outros assuntos que tratem de ETR (Li et al., 2018).

2.6 CARACTERÍSTICAS TERMODINÂMICAS DOS ETRS

Como mencionado anteriormente umas das principais características do ETRs é se apresentar na forma ETR^{3+} , isso ocorre devido aos três primeiros potenciais de ionização exigirem pouca energia, dessa forma a existência do no estado $3+$ é comum (SERRA et al.,2014).

A primeira energia de ionização dos ETRs é aproximadamente 500 KJ.mol^{-1} , o que proporciona uma grande reatividade em contato com água. Está reatividade é equivalente a dos alcalinos. Como a quarta energia de ionização dos ETRs (aproximadamente 4000 KJ.mol^{-1}) é cerca de duas vezes maior que a terceira. Todos eles possuem a forma ETR^{3+} mais estável, que apresenta o orbital $6s$ vazio. Além do mais, os orbitais $5s^2$ e $5p^6$ são os mais externos destes íons, pois apresentam a distribuição radial mais extensa que as dos orbitais $4f$ (Figura 2). Assim os orbitais se encontram protegidos do ambiente devido ao efeito de blindagem exercidos pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ (SOUZA, 2008).

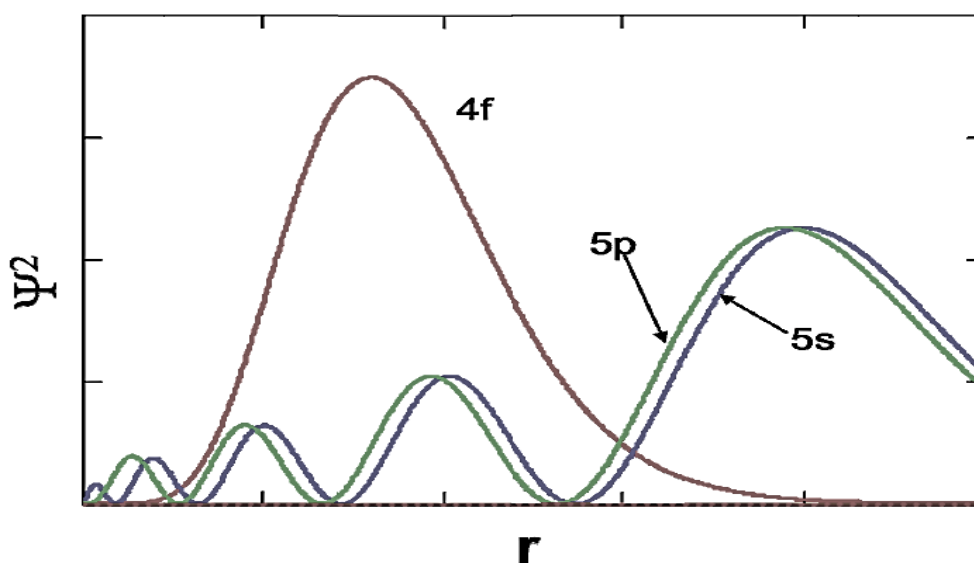


Figura 2: Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais $4f$, $5s$ e $5p$ em um íon ETR^{3+} .

Fonte: SOUZA, 2008

Na maior parte das reações envolvendo ETR o processo termodinâmico é exotérmico, ou seja, libera calor para o ambiente, em consequência disso a variação de entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$) possui valor negativo, o valor de $\Delta_f H^\circ$ de uma reação pode ser calculado

através da equação 1. Em que ΔH_p é a variação de entalpia dos produtos e ΔH_r é a variação de entalpia dos reagentes (USHAKOV et al., 2001; DOROGOVA et al., 2007).

$$\Delta H = \Delta H_p - \Delta H_r \quad (\text{eq. 1})$$

Além da importância natural do parâmetro de $\Delta_f H^\circ$ para os processos termodinâmicos dos ETR, este mesmo está associado a outros parâmetros também triviais se tratando de parâmetros energéticos, como a variação de energia livre de Gibbs (ΔG°), constante de equilíbrio (K), variação de entropia (ΔS°), constante universal dos gases (R) e dependente da temperatura (T) (HAAS et al., 1995; GAVRICHEV et al., 2012). Esta relação é evidenciada através das equações apresentadas nas equações 2, 3 e 4.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{eq. 2})$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (\text{eq. 3})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{eq. 4})$$

Os ETRs possuem um perfil termodinâmico distinto no grupo dos ETRs, pois não apresentam uma lógica de decaimento contínuo com o aumento do número atômico (USHAKOV et al., 2001). No entanto o Eu é a exceção e participa de reações com caráter termodinâmico diferenciado dos demais elementos do grupo, principalmente se tratando de $\Delta_f H^\circ$ e ΔG° (Figura 3) (MORSS e KONINGS, 2004).

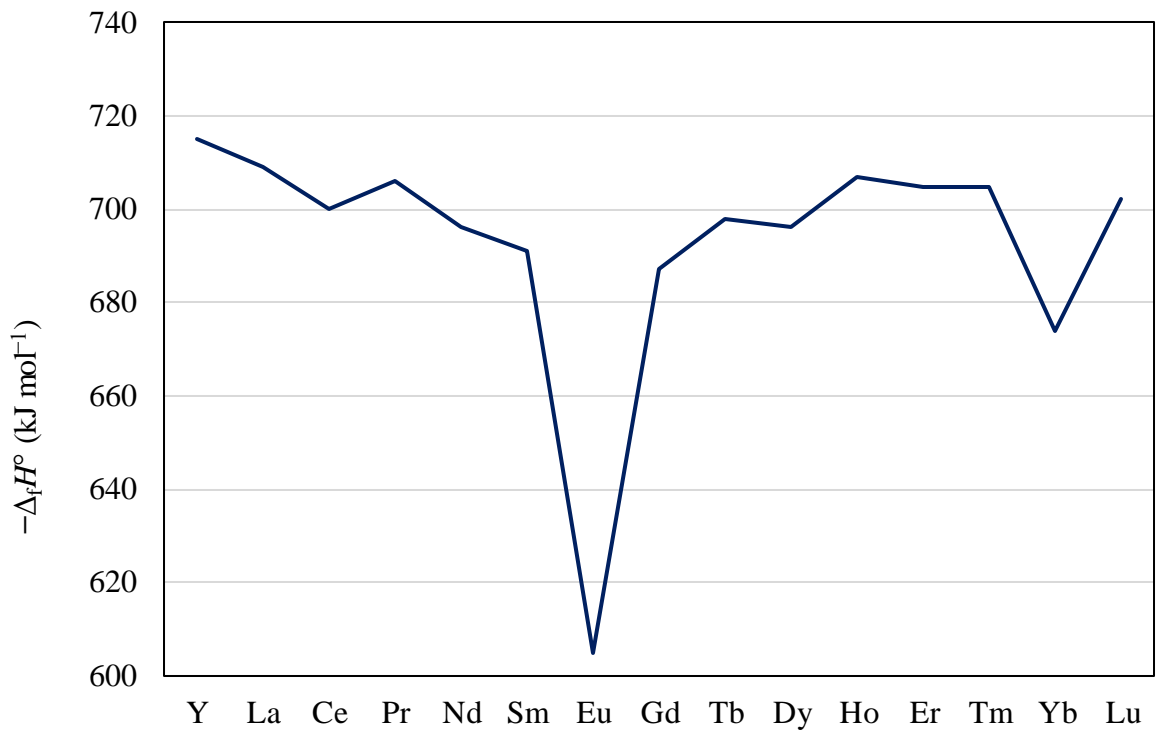


Figura 3: comportamento do $\Delta_f H^\circ$ no decorrer da série Y e Lantanídeos (ETR^{3+}).
 Fonte: MORSS e KONINGS, 2004

Os óxidos de ETR são os produtos comumente comercializados no mercado internacional. Avançando na cadeia produtiva, os óxidos de ETR são refinados, convertidos em metais, combinados com outros metais, que serão utilizados para a produção de ligas contendo ETR. As ligas, por sua vez, são utilizadas em diversas aplicações. Devido aos óxidos de ETRs possuírem entalpia padrão de formação com valores muito similares o processo de separação e isolamento é dificultado (Figura 4) (FEDYUNINA et al., 2012).

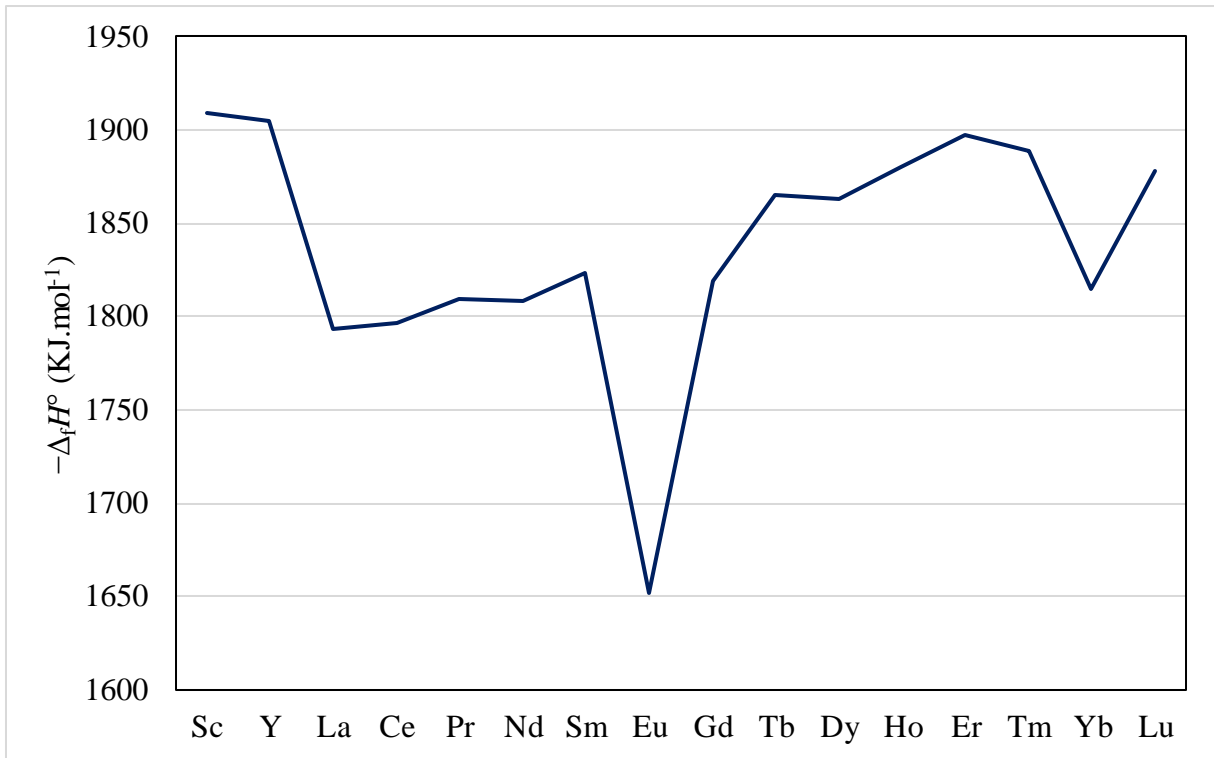


Figura 4: Perfil gráfico de $\Delta_f H^\circ$ para compostos ETR_2O_3
 Fonte: NAVROTSKI et al., 2005.

Os fosfatos de terras raras, $ETRPO_4$, são importantes como minerais e minérios potenciais de ETR, assim como, materiais tecnológicos como fósforos. Eles existem em duas estruturas principais - monazita e xenotima, determinadas pelo raio ETR. Suas entalpias de formação são altamente exotérmicas, refletindo uma forte reação ácido-base entre ETR_2O_3 e P_2O_5 e variam sistematicamente com o raio de ETR. Tendências semelhantes são vistas em fosfatos mais complexos contendo íons alcalinos, bem como espécies ETR e PO_4 (DOROGOVA et al., 2007; NAVROTSKI et al., 2015). Tendências termodinâmicas em vanadatos $ETRVO_4$ são semelhantes aos dos fosfatos $ETRPO_4$. A Figura 5 ilustra essas tendências.

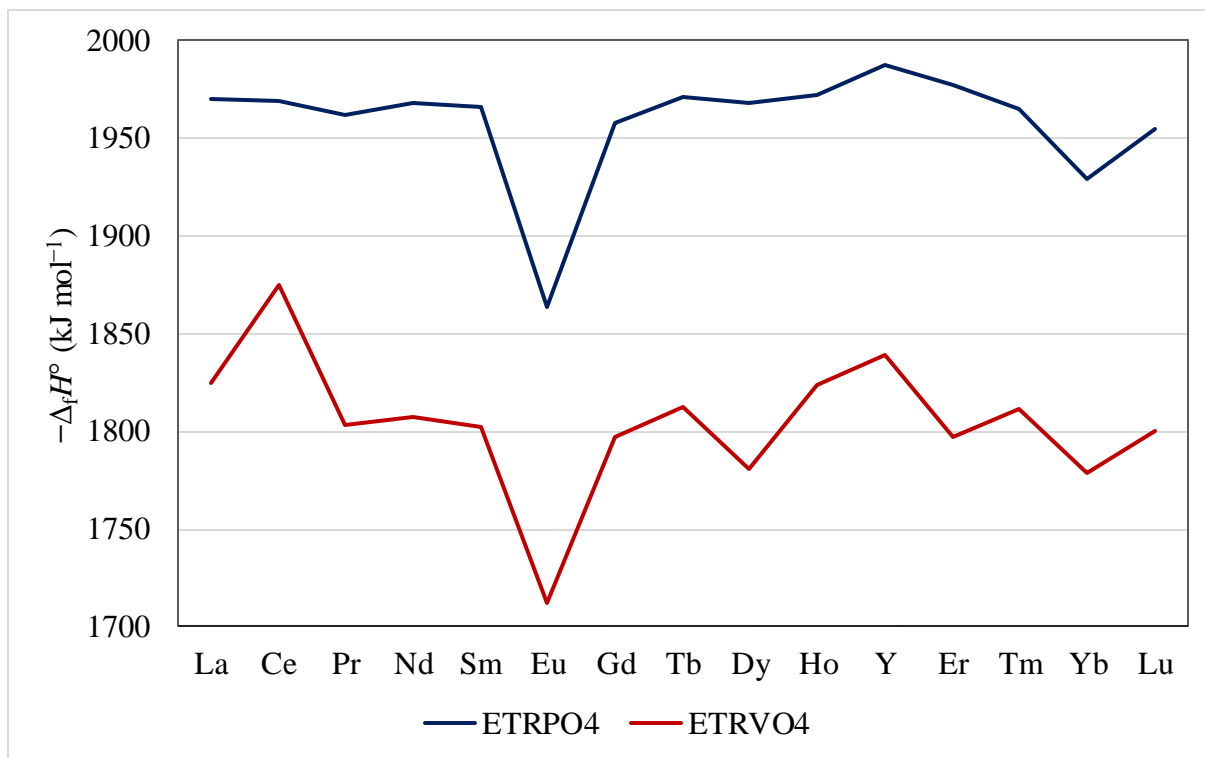


Figura 5: Comportamento similar dos compostos de ETRPO₄ e ETRVO₄ em relação ao $\Delta_f H^\circ$.
 Fonte: USHAKOV et al., 2001; DOROGOVA et al., 2007

Em materiais nos quais a ligação iônica domina, os óxidos ternários de ETR geralmente mostram uma tendência uniforme nas entalpias de formação dependendo do comprimento da ligação TR-O, parâmetro de rede, raio iônico ou potencial iônico (todos inter-relacionados) (NAVROTSKY e USHAKOV, 2005).

Essas propriedades permitem interpolação precisa e estimativa de entalpias de formação para compostos ETR e provavelmente também para os actínidos trivalentes. No entanto, uma determinada estrutura cristalina pode tolerar apenas uma faixa limitada de comprimentos de ligação. Na verdade, a existência de uma determinada estrutura é limitada pela competição com outras estruturas que se tornam termodinamicamente favoráveis em raios iônicos menores ou maiores (KANKE e NAVROTSKY, 1998; NAVROTSKI et al., 2015).

Os ETRs não possuem estabilidade termodinâmica quando estão no estado ETR²⁺, no entanto quando se tratando de haletos de ETRs os mais estáveis são os compostos na forma ETRX₃ (onde X é um halogênio). Em contrapartida para este caso os ETRs apresentam uma certa estabilidade mesmo sendo baixa quando comparado aos compostos estáveis de ETRs, e, portanto, formam compostos com estabilidade intermediária na forma ETRX₂ (KIM e OISHI, 1979; KANKE E NAVROTSKY, 1998). Além disso, o comportamento gráfico destoa do comum, pois nesse caso é o Gd que possui um comportamento distinto ao grupo (Figura 6). A

estabilidade termodinâmica de um composto de ETR^{2+} é dependente do potencial redox da matriz na qual se encontra (CASTOR e HEDRICK, 2006).

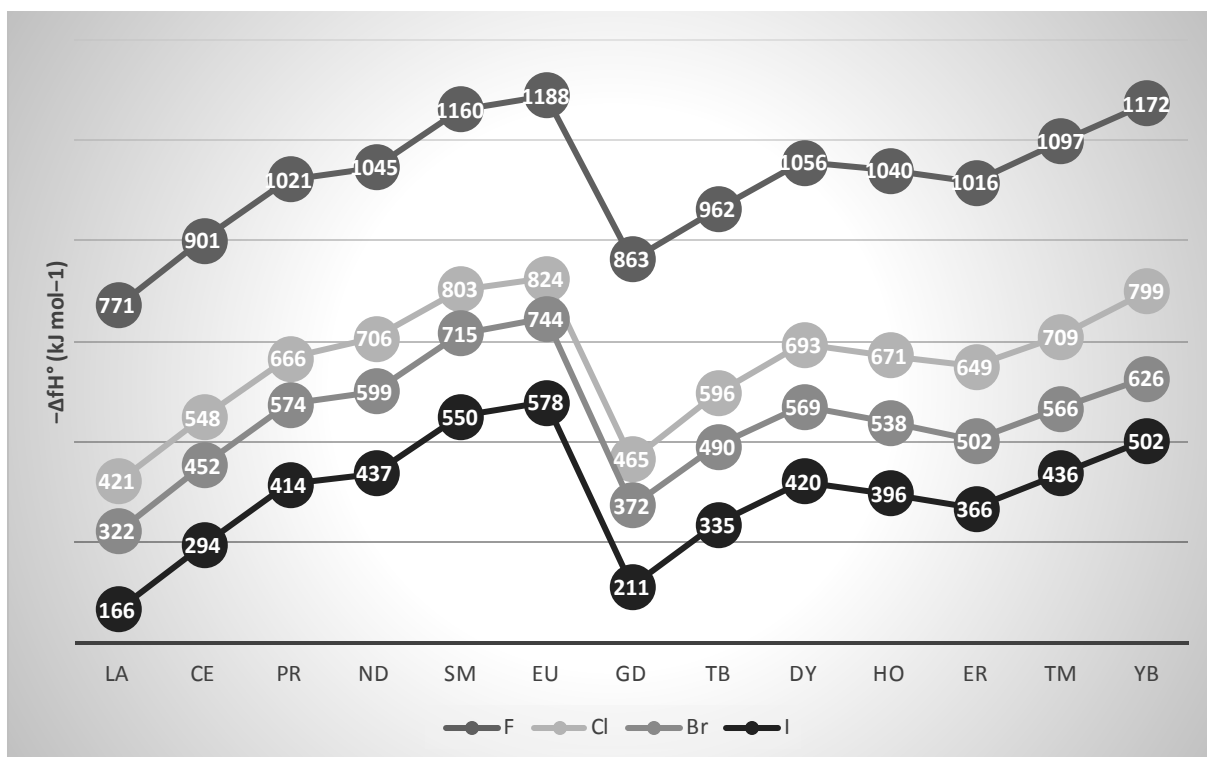


Figura 6: Perfil gráfico para compostos ETR_2 .

Fonte: KIM e OISHI, 1979

Estudos sobre propriedades termodinâmicas de ETRs estão aumentando exponencialmente, tendo como foco uma maior compreensão destes elementos e a possibilidade de traçar um perfil de distribuição e estabilidade (MORSS et al., 1993; GAVRICHEV et al, 1993; KANKE e NAVROTSKY, 1998; USHAKOV et al., 2001; POPA e KONINGS, 2006; NAVROTSKY et al., 2015).

2.7 ANÁLISE DE DADOS

A análise de dados é uma parte essencial em todo experimento, sendo ela univariada, quando somente uma variável é medida sistematicamente para várias amostras. Há muito tempo a estatística univariada vem sendo aplicada a problemas químicos, mas a sua utilização torna-se limitada quando se trabalha com mais de duas variáveis simultaneamente (BRUNS e FAIGLE, 1985).

Nas últimas décadas, a análise multivariada foi introduzida no tratamento de dados químicos, ganhando popularidade e dando origem a uma nova disciplina, denominada Quimiometria (SCHNEIDER, 2018).

A análise multivariada é uma ferramenta empregada com intuito de verificar a existência de similaridades entre as amostras que, por sua vez, correspondem a semelhanças na composição química das mesmas. Os métodos estatísticos multivariados são utilizados a fim de simplificar ou facilitar a interpretação do fenômeno que está sendo estudado, através da construção de índices ou variáveis alternativas que sintetizem as informações originais dos dados (BRUNS e FAIGLE, 1985; CORREIA e FERREIRA, 2007).

Existem vários métodos de análise multivariada com finalidades bem diversas entre si. Quando o interesse é verificar como as amostras se relacionam, ou seja, o quanto estas são semelhantes segundo as variáveis utilizadas, destacam-se dois métodos: a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Cluster Hierárquico (ACH), são as técnicas mais utilizadas quando se trata de estatística multivariada, tendo como objetivo principal aumentar a compreensão do conjunto de dados, examinando a presença ou ausência de agrupamentos naturais entre as amostras. Ambos são classificados como exploratórios ou não supervisionados (CORREIA e FERREIRA, 2007).

Na atualidade dispõe-se de vários programas de estatística computacional para trabalhar com análise multivariada como é o caso do *SPSS*, *SYSTAT*, *PIROUETTE*, *Unscrambler* e o programa *R*. Destes 5 programas, o mais reconhecido é o *R*, devido ser de livre acesso e pode ser atualizado constantemente com a adição de novos pacotes, no entanto este programa apresenta uma área de trabalho que é funcionalizada por comandos, sendo diferente dos demais e dificultando seu manuseio (R CORE TEAM, 2013).

2.7.1 Método de Análise de Cluster Hierárquico (HCA)

A técnica de agrupamento hierárquico interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendrograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. A suposição básica de sua interpretação é esta: quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras. Os dendrogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos em espaço com dimensão maior do que três, onde a representação de gráficos convencionais não é

possível (CORREIA e FERREIRA, 2007). A Figura 7 ilustra um dendrograma com 24 indivíduos (1-24), onde os indivíduos 9 e 10 possuem a menor distância entre si, ou seja, possuem a maior similaridade.

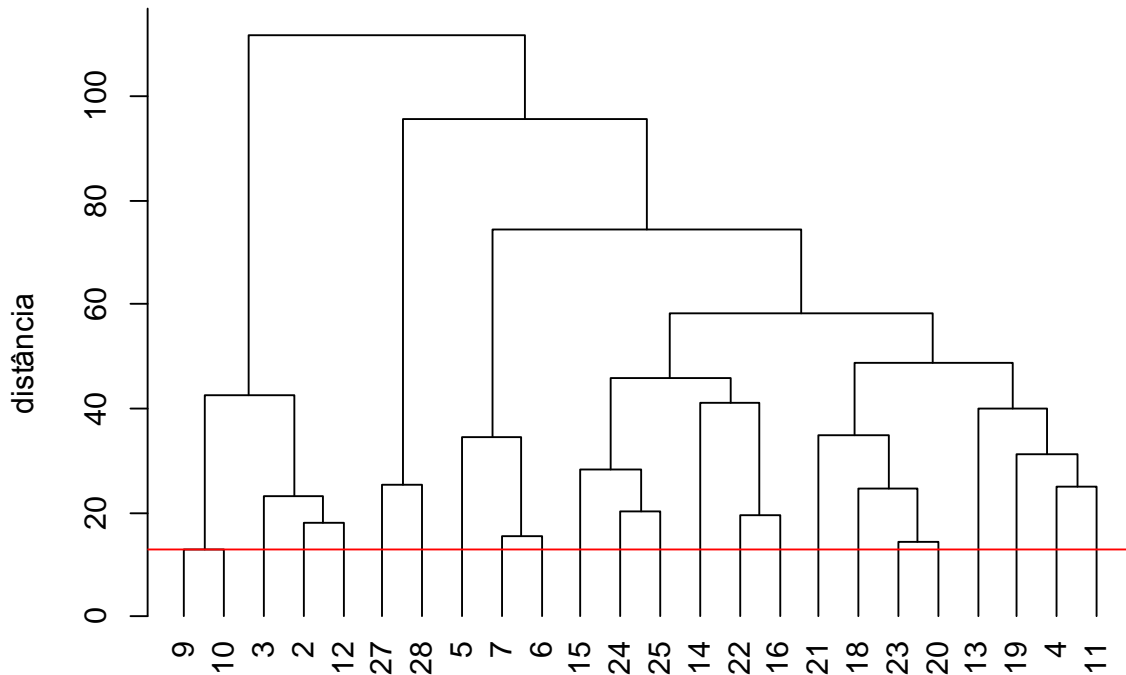


Figura 7: Dendrograma ilustrativo.
Fonte: Do autor

Para escolher a proximidade entre os grupos de um dendrograma existem vários métodos, o método do vizinho mais próximo (ligação simples), do vizinho mais distante (ligação completa) ou pela média (que pode ser calculada de várias maneiras), em alguns casos utiliza-se o método centroide, embora seja pouco conhecido é útil para aproximar grupos distantes no dendrograma (SCHNEIDER., 2018).

A conexão pelo vizinho mais próximo é feita buscando inicialmente a maior similaridade (ou menor distância) entre dois grupos. A partir disso a matriz de similaridade vai sendo continuamente atualizada, sempre procurando as menores distâncias e aproximando os agrupamentos mais similares, até que um único agrupamento seja formado (BRATCHELL, 1989; GRANATO et al., 2018).

Na conexão pela média, as amostras vão se ligar aos agrupamentos cujos centros estiverem mais próximos. Existem vários métodos de conexão pela média, sendo que a diferença entre eles está na maneira como este é calculado. Pelo método do vizinho mais

distante, busca-se sempre a maior distância entre as amostras e, dentre estas, o par de maior similaridade é agrupado (BRATCHELL, 1989; SCHNEIDER, 2018).

Na análise de agrupamentos à similaridade entre duas amostras pode ser expressa como uma função da distância entre os dois pontos representativos destas amostras no espaço n-dimensional. A maneira mais usual de calcular a distância entre dois pontos no espaço n-dimensional é conhecida por distância euclidiana entre os pontos amostrais e pode ser calculada através da eq. 5. Onde “De” é a distância euclidiana e $P_{p,j}$ e $P_{k,j}$ são as variáveis quantitativas (j) dos pontos de amostragem “p” e “k”, respectivamente (GRANATO et al., 2018).

$$De = \left[\sum_{j=1}^n (P_{p,j} - P_{k,j})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{eq. 5})$$

Existem muitas maneiras de procurar agrupamentos no espaço n-dimensional. A maneira matematicamente mais simples consiste em agrupar os pares de pontos que estão mais próximos, usando a distância euclidiana, e substituí-los por um novo ponto localizado na metade da distância entre eles. Este procedimento, quando repetido até que todos os pontos sejam agrupados em um só ponto, leva a construção do dendrograma, onde, no eixo horizontal são colocadas as amostras e, no eixo vertical, o índice de similaridade (s_{kp}) entre os pontos k e p, calculado segundo eq. 6, onde d_{ij} é a distância entre os pontos i e j e $d_{máx}$ é a distância máxima entre qualquer par de pontos (JACKSON, 1980; KHARE et al., 2011).

$$s_{kp} = 1 - \frac{d_{kp}}{d_{máx}} \quad (\text{eq.6})$$

Um outro parâmetro para medir similaridades em indivíduos quando estes destoam nos métodos mais simples (como na distância euclidiana por exemplo), é matriz de correlação de Pearson, que por sua vez normaliza os dados simultaneamente, bem como muitas vezes apresenta um dendrograma com distância genericamente menor entre os grupos (GRANATO et al., 2018).

Normalmente a escolha do melhor método pode ser feita pela imagem do dendrograma, sendo o ideal aquele que fornece uma imagem menos distorcida da realidade (VALENTIM., 2000). Uma imagem distorcida é quando os agrupamentos obtidos através do dendrograma não fazem sentido algum, ou seja, não podem ser explicados, quando isso ocorre significa que o

método utilizado não é adequado para os dados analisados (BRATCHELL, 1989; SCHNEIDER, 2018).

2.7.2 Método de Análise de Componentes Principais (PCA)

A PCA é um método que tem por finalidade básica, a análise de dados visando sua redução, eliminação de sobreposições e a escolha das formas mais representativa dos dados a partir da combinação das informações contidas nas variáveis originais em um espaço multidimensional (preferencialmente com mais de 3 dimensões). É também conhecida como transformada discreta de Karhunen-Loève ou ainda transformada de Hotelling (NETO e MOITA, 1998)

. O método de PCA pode propiciar, através de gráficos, a identificação da existência de padrões de similaridade existentes em um ou mais conjuntos de dados (NETO e MOITA., 1998). O método de PCA permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos amostrais, pois a informação de variância e covariância, presente nas n-variáveis originais é a mesma dos n-componentes principais (PC1, PC2, ..., PCn). Um gráfico bidimensional (PC1 *versus* PC2) geralmente abrange mais de 90% desta informação, fornecendo assim um método estatisticamente simplificado para observação dos pontos no espaço n-dimensional (GRANATO et al., 2018).

A PCA também pode ser usada para julgar a importância das próprias variáveis escolhidas. Ou seja, definir o peso das variáveis (*loadings*) na combinação linear das primeiras PCs, que são as mais importantes do ponto de vista estatístico (WOLD et al., 1987).

A primeira componente principal (PC1) é traçada no sentido da maior variação no conjunto de dados, a segunda (PC2) é traçada ortogonalmente à primeira, com o intuito de descrever a maior porcentagem da variação não explicada pela PC1 e assim por diante, enquanto os escores representam as relações de similaridade entre as amostras. (WOLD et al., 1987). Uma importante característica na PCA é a conservação das informações contidas nas variáveis originais, que após serem submetidas a análise dão origem aos autovalores, que por sua vez, estão contidos nas novas variáveis, as PCs. O número de informação contidos nas PCs decresce na seguinte ordem $PC1 > PC2 > PC3 \dots PCn$ (Figura 8) (MARIA et al., 1987).

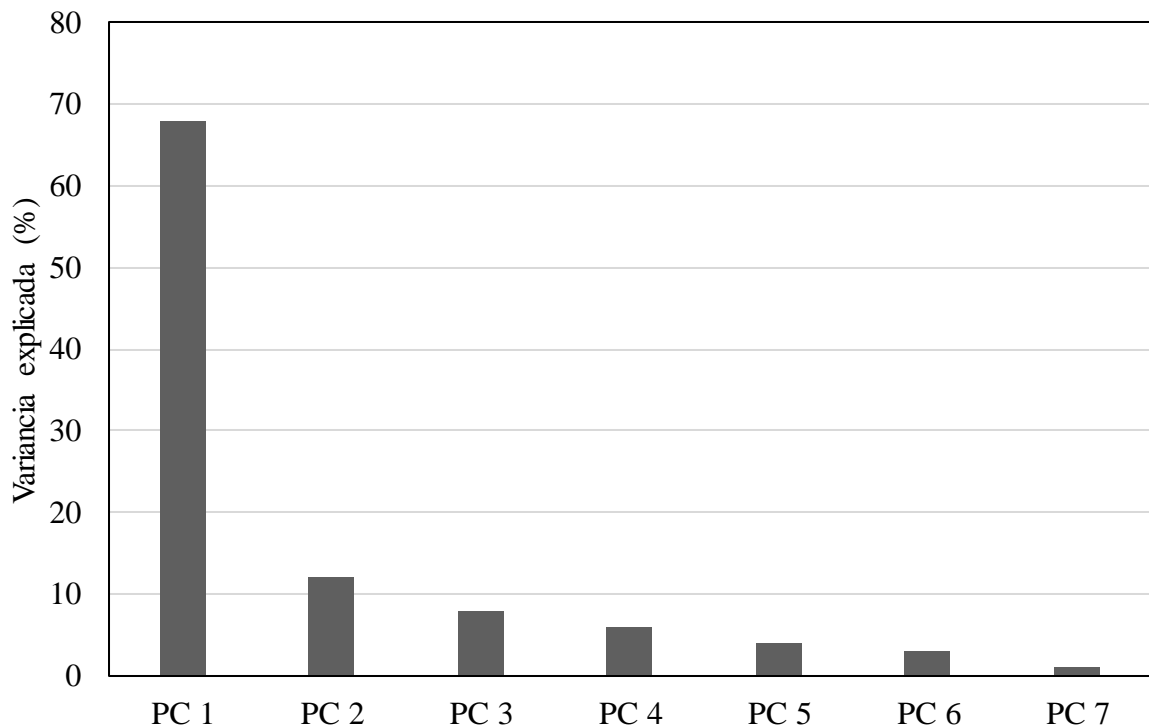


Figura 8: Imagem ilustrativa apresentando a diminuição da variância explicada no decorrer das componentes principais (PC).

Fonte: Do autor

As novas variáveis geradas (PCs), possuem independência estatística e são não correlacionadas. Isso significa que, se as variáveis originais não estão correlacionadas, a PCA não oferece vantagem alguma. O termo “variáveis independentes” quer dizer que o conhecimento de uma variável não importa para o conhecimento da outra (JACKSON, 1980; CORREIA e FERREIRA, 2007).

No processo de obtenção das novas variáveis é necessário calcular a matriz de variância-covariância, ou a matriz de correlação, encontrar os autovalores e os autovetores e, por fim, escrever as combinações lineares, que serão as novas variáveis, denominadas de PCs, sendo que cada PC é uma combinação linear de todas as variáveis originais, independentes entre si e estimadas com o propósito de reter, em ordem de estimação e em termos da variação total, contida nos dados iniciais, (JACKSON, 1980; MARDIA et al., 1989).

Quando as variáveis analisadas por PCA estão em ordem de grandeza diferentes é comum utilizar a PCA de correlação para estes casos, pois esta realiza uma transformação sobre o conjunto original dos dados de modo que cada variável apresente média zero e variância igual a um (autoescalamento). Esta transformação (*z transformation*) expressa cada observação como o número de desvios padrões da média. Os valores de correlação correspondentes a uma

matriz podem ser calculados pela eq. 7. Onde S_P e S_J são os desvios padrões das variáveis P e J, C_{PJ} os valores de variação entre P e J, e r_{PJ} são uma covariância padronizada entre -1 e +1 (MARIA et al., 1987; GRANATO et al., 2018)

$$r_{PJ} = \frac{c_{PJ}}{s_P \cdot s_J} \quad (\text{eq. 7})$$

Via de regra a PCA de correlação é utilizada com o objetivo de visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas (*outliers*) e reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados. A PCA é largamente utilizada como método de análise exploratória de dados, pois gráficos de pesos e escores revelam padrões característicos do comportamento das amostras em função de um conjunto de variáveis que dificilmente seriam reconhecidos pela observação de valores tabelados (JACKSON., 1980; NETO e MOITA, 1998).

Diante do exposto, a tarefa do pesquisador que trabalha com análise multivariada, consiste em interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais e identificar as variáveis originais com maior peso na combinação linear das componentes principais mais importantes (NETO e MOITA, 1998).

3 ARTIGO

**A MULTIVARIATE APPROACH AT THE THERMODYNAMIC
PROPERTIES OF RARE EARTH ELEMENTS****ABSTRACT**

Rare-earth elements (REE) are classified as light and heavy. They present the effect of lanthanide contraction, which it keeps very close its values of ionic radius and $\Delta_f H^\circ$. Many information about the thermodynamic parameters as $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ and S° of the REE compounds have been reporting in the last decades, but to compiling, compare and obtain a consistent mathematical interpretation, robust mathematical tools are required. A statistic multivariate study was carried out using Hierarchical Clusters Analysis (HCA) and Principal Component Analysis (PCA), in order to verify if is possible to obtain grouping of REE according to their extensive thermodynamics properties. The HCA analysis performed with the values of $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ and S° , separated the compounds (REE)FeO₃, (REE)PO₄, (REE)₂O₃, (REE)O₂, (REE)₂O₂CO₃^{II}, (REE)₂Zr₂O₇ and REE(OH)₃ according to their molecular characteristics. Considering the $\Delta_f H^\circ$, they were classified into three groups. The PCA identified four distinct groups of ligands: the halides, the oxyanions, the group of the hydrated REE³⁺ and a group consisting of halides of the REE²⁺. Therefore, this work shows as the multivariate statistical tools can help us in a better comprehension of chemical equilibria of RRE compounds, as well in studies involving thermodynamic parameters.

INTRODUCTION

The group of rare-earth elements (REE) consists classically of 17 elements including the lanthanide series (La-Lu), Scandium (Sc) and Yttrium (Y) (Tyler, 2004; Gavrichev et al, 2012). The inclusion of Y and Sc is due to chemical similarities such as atomic radius, preference for the state of trivalent oxidation and parallel occurrence with the lanthanides in mineral sediments (Shannon, 1976; Rudnick et al, 2005; Cotton, 2006; Jordens et al, 2013). However, the Sc has been not classified as REE, due its specific chemical properties (Navrotsky et al, 2015).

REE are naturally found in the form of oxides, halides, carbonates, phosphates, silicates, borates and arsenates (Krishnamurthy and Gupta, 2004; Navrotsky et al, 2015). Minerals as monazite, xenotime, gadolinite, alanite, bastnaesite, euxenite and apatite present economic interest because exhibit REE in their constitution (Henderson, 1996; Massaru and Ruberti, 2013). REE are commonly divided into two groups, light (LREE) and heavy rare earth elements (HREE) (Ramos et al, 2016). The LREE include La, Ce, Pr, Nd, Pm and Sm. They are found in higher amounts in the environment, have smaller atomic masses, greater solubility and alkalinity (Rogan Šmuc et al, 2012). The elements Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y are classified as the group HREE. These elements have higher atomic masses (except Y), lower solubility and alkalinity (Hass et al, 1995; Rogan Šmuc et al, 2012).

Many information about the thermodynamic parameters of the REE compounds such as standard enthalpy of formation ($\Delta_f H^\circ$), standard entropy of formation ($\Delta_f S^\circ$), standard free Gibbs energy of formation ($\Delta_f G^\circ$), standard entropy (S°) have been reported. These parameters contain relevant information such as the amount of energy released per mole and also, if the formation of these compounds is an endergonic or an exergonic process. The compilation of these various information into a single information, as well as the observation of the behavior of these compounds and elements from these parameters can provide a relevant contribution both in the chemistry and in the geochemistry of the REE (Miekeley et al, 1994; Dorogova et al, 2007; Rogan Šmuc et al, 2012).

The standard enthalpy change (ΔH°) is an extensive property of matter and one of the main thermodynamic parameters. It presents a direct relation with the standard free energy of Gibbs (ΔG°), equilibrium constant (K), standard entropy change (ΔS°) and temperature (T). This relationship is evidenced by the equations 1, 2 and 3. Therefore, considering the ΔH° is possible to infer the thermodynamic behavior of the REE (Chen et al, 2003; Navrotsky et al, 2015)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{eq. 1})$$

$$\frac{d\ln K}{dT} = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (\text{eq. 2})$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K \quad (\text{eq. 3})$$

The $\Delta_f H^\circ$ values of the REE are similar, except to Eu, which participates in reactions with specific thermodynamic behavior (Morss and Konings, 2004). Due this similarity becomes difficult to analyze them in group based only on this parameter. Another difficult factor for a collective analysis of REE, is the proximity of their ionic radius, a factor that makes almost impossible the separation of elements by conventional methods of analytical separation such as ion chromatography (Chang et al, 2010; Izatt et al, 2016). Therefore, obtaining information on the trend thermodynamic of REE can help to better interpret which of these elements have greater similarities with respect to their thermodynamic properties (Morss and Konings, 2004; Olafsen Sdjastad et al, 2012).

As the REE are classified in LRRE and HRRE according to ionic radius, molar mass and alkalinity, would be interesting to observe if, this classification is maintained in terms of the thermodynamic parameters. However, to carry out studies with a large amount of data it is necessary to use mathematical methods, specifically multivariate statistic to allow their compilation, as well their relationship and possible discrepancies and natural variabilities. (Santoro et al, 2017; Sciutto et al, 2017).

The multivariate analysis is a widely used tool to verify the existence of similarities among the samples. The analysis consists in the construction of indexes or alternative variables that synthesize the original data information. In this context, the Hierarchical Clusters Analysis (HCA) and Principal Component Analysis (PCA) have been widely used (Granato et al, 2018).

The HCA and PCA methods have been applied in different purposes, as in works involving anti-inflammatory proprieties of potential medicines (Augulyte et al, 2009), in analytical calibration methods (Bratchell, 1989), in the prediction of analytical results from chemical properties (Nascimento, 2007), in the relationship between kinetic parameters from organic molecules with their activation energies (E_a) (Khare et al, 2011) and also in studies involving the variation and correlation of the thermodynamic parameters (ΔH° , ΔG° and ΔS°) of reactions occurring in different solvents (Maria el al, 1987).

This work aims to bring new and relevant information about the thermodynamic properties of the REE using a multivariate perspective. Besides, to identify similarities and/or dissimilarities between the elements of this group based on different thermodynamics parameters. Using HCA as a similarity/dissimilarity identification tool, the principal REE compounds (oxides, hydroxides, phosphates, carbonates, zirconates and ferrates) were compared considering the $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ and S° parameters, as well between the REE according to the $\Delta_f H^\circ$ values of the different reactions. From the $\Delta_f H^\circ$ of REE with different counterions, the similarities/dissimilarities of the effects of each counterion under REE were studied using PCA.

2 Materials and methods

2.1 Obtaining data

The data used consist in a compilation of thermodynamic parameters from common REE compounds; from experimental works considering solution calorimetry, combustion calorimetry, adiabatic calorimetry and relaxation performed in the last four decades. The tables 1 and 2 show data of $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$, S° and equilibrium constant (K) obtained from equation 3.

Table 1: Thermodynamic and equilibrium parameters of REE compounds at 298.15 K and 1 atm.

Compound	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ/\Delta_f H^\circ$ (%)	$\ln K^*$
Y ₂ O ₃	-1932.8 ^{a,b,c}	-297.5 ^{a,b,c}	-1884.1 ^{a,b,c}	99 ^{a,b,c}	97.52	0.77
La ₂ O ₃	-1791.6 ^d	-294.1 ^d	-1705.4 ^d	127.3 ^d	95.18	0.70
Ce ₂ O ₃	-1799.8 ^{a,e}	-302.6 ^{a,e}	-1709.6 ^{a,e}	148.1 ^{a,e}	94.98	0.70
CeO ₂	-1090.4 ^{f,g}	-214.3 ^{f,g}	-1026.5 ^{f,g}	62.3 ^{f,g}	94.13	0.42
Pr ₂ O ₃	-1809.9 ^{a,g}	-302.8 ^{a,g}	-1719.73 ^{a,g}	152.7 ^{a,g}	94.99	0.71
PrO ₂	-954.2 ^a	-198.2 ^a	-895.1 ^a	80.8 ^a	93.80	0.36
Nd ₂ O ₃	-1806.9 ^{a,d}	-292.4 ^{a,d}	-1719.8 ^{a,d}	158.7 ^{a,d}	95.17	0.71
Sm ₂ O ₃	-1823 ^a	-295.7 ^a	-1734.9 ^a	150.6 ^a	95.16	0.71
EuO	-591.3 ^a	-96.7 ^a	-556.9 ^a	83.6 ^a	94.24	0.23
Tb ₂ O ₃	-1865.2 ^a	-295.4 ^a	-1777.2 ^a	159.2 ^a	94.18	0.73
Dy ₂ O ₃	-1863.4 ^a	-308.8 ^a	-1771.4 ^a	149.80 ^a	95.28	0.73
Ho ₂ O ₃	-1883.3 ^a	-300.4 ^a	-1771.4 ^a	149.80 ^a	95.06	0.73
Er ₂ O ₃	-1900.1 ^a	-298.2 ^a	-1811.2 ^a	153.13 ^a	94.05	0.74
Tm ₂ O ₃	-1889.3 ^a	-309.8 ^a	-1797.0 ^a	139.7 ^a	95.32	0.74
Lu ₂ O ₃	-1877 ^a	-299.9 ^a	-1787.6 ^a	126.79 ^a	95.11	0.73
LaFeO ₃	-1351.2 ⁱ	-246.3 ⁱ	-1277.8 ⁱ	118.0 ⁱ	95.23	0.52

Compound	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ/\Delta_f H^\circ$ (%)	$\ln K^*$
PrFeO ₃	-1364.6 ⁱ	-277.3 ⁱ	-1282 ⁱ	102.7 ⁱ	94.56	0.52
NdFeO ₃	-1359.9 ⁱ	-276.9 ⁱ	-1277.4 ⁱ	116 ⁱ	93.94	0.52
SmFeO ₃	-1367.0 ⁱ	-278.3 ⁱ	-1284.1 ⁱ	161.5 ⁱ	93.93	0.53
EuFeO ₃	-1280.6 ⁱ	-288.8 ⁱ	-1194.5 ⁱ	188.0 ⁱ	93.93	0.49
GdFeO ₃	-1365.3 ⁱ	-320.3 ⁱ	-1269.8 ⁱ	129.0 ⁱ	93.27	0.52
DyFeO ₃	-1378.8 ⁱ	-313.7 ⁱ	-1285.3 ⁱ	126.8 ⁱ	92.98	0.53
HoFeO ₃	-1388.7 ⁱ	-334.3 ⁱ	-1289.1 ⁱ	131 ⁱ	93.21	0.53
ErFeO ₃	-1397.1 ⁱ	-366.7 ⁱ	-1287.8 ⁱ	137.1 ⁱ	92.82	0.53
TmFeO ₃	-1391.7 ⁱ	-473.5 ⁱ	-1250.6 ⁱ	86.0 ⁱ	92.17	0.51
YPO ₄	-1987.7 ^{j,l,a}	-386.8 ^{j,l,a}	-1872.4 ^{j,l,a}	108.8 ^{j,l,a}	89.86	0.77
CePO ₄	-1969.5 ^{j,l,a}	-401.3 ^{j,l,a}	-1849.9 ^{j,l,a}	120 ^{j,l,a}	94.19	0.76
PrPO ₄	-1961.8 ^{j,l,a}	-402.3 ^{j,l,a}	-1841.9 ^{j,l,a}	123.2 ^{j,l,a}	93.92	0.76
NdPO ₄	-1967.9 ^{j,l,a}	-401 ^{j,l,a}	-1848.4 ^{j,l,a}	122.9 ^{j,l,a}	93.88	0.76
SmPO ₄	-1965.8 ^{j,l,a}	-398.7 ^{j,l,a}	-1847 ^{j,l,a}	122.5 ^{j,l,a}	93.92	0.76
EuPO ₄	-1864.4 ^{j,l,a}	-412.1 ^{j,l,a}	-1741.6 ^{j,l,a}	117.2 ^{j,l,a}	93.95	0.71
GdPO ₄	-1958.5 ^{j,l,a}	-395 ^{j,l,a}	-1840.8 ^{j,l,a}	124.6 ^{j,l,a}	93.41	0.76
TbPO ₄	-1971.1 ^{j,l,a}	-386.6 ^{j,l,a}	-1855.9 ^{j,l,a}	138.1 ^{j,l,a}	93.99	0.76
DyPO ₄	-1967.9 ^{j,l,a}	-388.6 ^{j,l,a}	-1852.1 ^{j,l,a}	138.1 ^{j,l,a}	94.15	0.76
ErPO ₄	-1976.9 ^{ma}	-407.7 ^{ma}	-1855.4 ^{ma}	116.6 ^{ma}	94.11	0.76
HoPO ₄	-1971.6 ^{j,l,a}	-384.4 ^{j,l,a}	-1857 ^{j,l,a}	142.3 ^{j,l,a}	93.85	0.76
TmPO ₄	-1964.7 ^{j,l,a}	-387.1 ^{j,l,a}	-1849.3 ^{j,l,a}	138.1 ^{j,l,a}	94.18	0.76
LuPO ₄	-1955.4 ^{j,l,a}	-385.2 ^{j,l,a}	-1840.6 ^{j,l,a}	117.2 ^{j,l,a}	94.12	0.76
YbPO ₄	-1929.4 ^{j,l,a}	-377.1 ^{j,l,a}	-1817 ^{j,l,a}	133.9 ^{j,l,a}	94.12	0.75
La ₂ Zr ₂ O ₇	-4130.4 ⁿ	-671.2 ⁿ	-3930.4 ⁿ	238.5 ⁿ	94.17	1.62
Ce ₂ Zr ₂ O ₇	-4133.8 ⁿ	-706.7 ⁿ	-3923.2 ⁿ	230.2 ⁿ	95.15	1.62
β-La ₂ Si ₂ O ₇	-3815.7 ^o	-658.4 ^o	-3619.5 ^o	210.3 ^o	94.90	1.49
La ₂ O ₂ CO ₃ II	-2388.4 ^p	-864.3 ^p	-2130.7 ^p	170.8 ^p	94.85	0.88
Nd ₂ O ₂ CO ₃ II	-2382.1 ^p	-618.7 ^p	-2197.7 ^p	195.37 ^p	89.21	0.90
Y(OH) ₃	-1472.3 ^q	-449 ^q	-1338.5 ^q	99.2 ^q	92.25	0.55
La(OH) ₃	-1416.7 ^q	-442.6 ^q	-1284.2 ^q	117.8 ^q	94.48	0.53
LaOOH	-1078.6 ^r	-368.9 ^r	-968.7 ^r	83.7 ^r	90.64	0.40
Ce(OH) ₃	-1418.6	-443.6 ^q	-1286.4 ^q	129.4 ^q	89.81	0.53
Pr(OH) ₃	-1404 ^s	-399.6 ^s	-1284.9 ^s	131.7 ^s	90.68	0.53
Nd(OH) ₃	-1415.6	-445 ^q	-1283 ^q	129.9 ^q	91.51	0.53
Sm(OH) ₃	-1406.6 ^r	-447.3 ^r	-1273.3 ^r	125.8 ^r	90.63	0.52
Eu(OH) ₃	-1319.1 ^q	-464.8 ^q	-1180.6 ^q	119.9 ^q	90.52	0.48
Gd(OH) ₃	-1408.9 ^q	-445.3 ^q	-1276.2 ^q	126.6 ^q	89.50	0.52
Tb(OH) ₃	-1414.8 ^q	-448.7 ^q	-1281.1 ^q	128.4 ^q	90.58	0.52
Dy(OH) ₃	-1428.4 ^q	-448.3 ^q	-1294.8 ^q	130.3 ^q	90.54	0.53
Ho(OH) ₃	-1431.1 ^q	-448.7 ^q	-1297.4 ^q	130 ^q	90.64	0.53
Er(OH) ₃	-1432.5 ^q	-448.3 ^q	-1298.9 ^q	128.6 ^q	90.65	0.53
Tm(OH) ₃	-1421.1 ^q	-451.3 ^q	-1286.6 ^q	126.5 ^q	90.67	0.53
Yb(OH) ₃	-1395.5 ^q	-445 ^q	-1262.9 ^q	118.6 ^q	90.53	0.52

* Calculated using the equation 3.

^a Navrotsky et al, 2015; ^b Morss et al, 1993; ^c Gavrichev et al, 1993; ^d Cordfunke and Konings, 2004; ^e Huntelaar et al, 2000; ^f Justice and Westrum, 1969; ^g Konings et al, 2014; ^h Gruber et al, 2002; ⁱ Kanke and Navrotsky, 1998; ^j Ushakov et al, 2001; ^l Popa and Konings, 2006; ^m Gavrichev et al, 2012; ⁿ Navrotsky and Ushakov, 2005, ^o Bolech et al, 1996; ^p Olafsen Sdjastad et al, 2012; ^q Diakonov et al, 1998; ^r Cordfunke et al, 1990; ^s Morss and Williams, 1994.

Table 2: $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol⁻¹) of REE compounds [(REE)_x(anion)_y] including the three first hydration (Hyd) enthalpies at 298.15 K and 1 atm.

	O ²⁻ (1,2,3)	(FeO ₃) ³⁻ (4)	(PO ₄) ³⁻ (5,6,7)	(VO ₄) ³⁻ (8)	(OH) ⁻ (9,10)	F ⁻ (11,12)	Cl ⁻ (11,12)	Br ⁻ (11,12)	I ⁻ (11,12)	Hyd1 (13)	Hyd2 (13)	Hyd3 (13)	(VO ₃) ³⁻ (14)	(F ⁻) [*] (12)	(Cl ⁻) [*] (12)	(Br ⁻) [*] (12)	(I ⁻) [*] (12)	REE ⁽³⁺⁾ (13)
Y	-1933	-1567	-1988	-1839	-1472	---	-1072	-904	-674	---	---	---	-1582	---	---	---	---	-715
La	-1792	-1351	-1970	-1825	-1416	-1732	-1060	-891	-669	-3278	---	-1460	-1563	-771	-421	-322	-166	-709
Ce	-1800	---	-1969	-1875	-1418	-1733	-1058	-890	-665	-3326	-6309	-1410	-1561	-901	-548	-452	-294	-700
Pr	-1810	-1364	-1962	-1803	-1404	-1712	-1041	-864	-639	-3373	-6360	-1390	-1562	-1021	-666	-574	-414	-706
Nd	-1820	-1356	-1968	-1807	-1403	-1713	-1030	-858	-634	-3403	-6430	-1416	-1556	-1045	-706	-599	-437	-696
Sm	-1823	-1367	-1966	-1802	-1406	-1669	-1025	-853	-622	-3449	-6550	-1444	-1557	-1160	-803	-715	-550	-691
Eu	-1650	-1228	-1864	-1712	-1319	-1584	-935	-759	-538	-3501	-6620	-1458	-1473	-1188	-824	-744	-578	-605
Gd	-1772	-1365	-1958	-1797	-1409	-1699	-1018	-838	-624	-3517	-6660	-1560	-1552	-863	-465	-372	-211	-687
Tb	-1865	-1384	-1971	-1812	-1414	-1707	-1011	-843	-624	-3559	-6704	-1505	-1569	-962	-596	-490	-335	-698
Dy	-1863	-1379	-1968	-1781	-1428	-1678	-993	-834	-617	-3567	-6740	-1528	-1564	-1056	-693	-569	-420	-696
Ho	-1883	-1389	-1972	-1824	-1431	-1698	-998	-842	-623	-3613	-6770	-1535	-1570	-1040	-671	-538	-396	-707
Er	-1900	-1397	-1977	-1797	-1432	-1669	-994	-837	-619	-3637	-6800	-1550	-1577	-1016	-649	-502	-366	-705
Tm	-1889	-1392	-1965	-1811	-1421	-1689	-996	-832	-620	-3664	-6840	-1555	-1569	-1097	-709	-566	-436	-705
Yb	-1814	-1354	-1929	-1779	-1395	-1570	-959	-792	-578	-3707	-6870	-1594	-1530	-1172	-799	-626	-502	-674
Lu	-1877	-1385	-1955	-1800	---	---	-987	-814	-605	-3722	-6900	---	-1560	---	---	---	---	-702

* Unstable compounds with REE²⁺⁽³⁺⁾ Enthalpy formation of the REE³⁺

---: Not found

¹ Navrotsky et al, 2015; ² Morss et al, 1993; ³ Gavrichev et al, 1993; ⁴ Kanke and Navrotsky, 1998; ⁵ Ushakov et al, 2001; ⁶ Popa and Konings, 2006; ⁷ Gavrichev et al, 2012; ⁸ Dorogova et al, 2007; ⁹ Diakonov et al, 1998; ¹⁰ Cordfunke et al, 1990; ¹¹ Cordfunke and Konings, 2001; ¹² Kim and Oishi, 1979; ¹³ Morss, 1976. ¹⁴ Yokokawa et al, 1990.

2.2 Statistical analysis

HCA and PCA were performed by *R Studio* v. 3.0.3, using “dendextend” package for dendrogram plots (R Core Team, 2013). An HCA comparing different REE molecules $[(\text{REE})_x(\text{anion})_y]$ was carried out adopting $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ and S° as variables (Table 1). For a second HCA, thermodynamic behavior of each REE were used only $\Delta_f H^\circ$ values from different compounds (Table 2). The similarity parameters were full-link method and Euclidean distance. In the study of the effect of the counterion under the $\Delta_f H^\circ$ of REE, a PCA was performed with the values of Table 2 and considering the columns as variables. The orthogonal transformation was carried out based on the correlation matrix of the data set.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 HCA of the thermodynamic behavior of REE compounds.

HCA was applied to characterize a group of data, to test grouping hypotheses, to identify members of a group and in the convenient formation of groupings with diverse characteristics (Bratchell, 1989). According to the distance between the samples it is possible to observe the similarity between them, the smaller the distance the greater the similarity of the samples (Augulyte et al, 2009; Santoro et al, 2017; Sciutto et al, 2017).

The HCA results in five distinct groups of similarity, distributed from “A” to “E” (Figure 1). The main factor for the compound grouping seems to be $\Delta_f H^\circ$, followed by the correlated $\Delta_f S^\circ$ and $\Delta_f G^\circ$ terms. Analyzing the Table 1, it is observed the clustering follows ranges of $\Delta_f H^\circ$ values, summarized in Table 3. Except for group “E”, all compounds show a short distance in the HCA. That indicates a high similarity in the energy of these compounds and this can be explained by the lanthanide contraction, which induces REE ionic radii to remain similar, regardless of the oxidation state (Voncken, 2016).

Table 3: Group distribution of REE in terms of $\Delta_f H^\circ$.

HCA group	Range of $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	Compounds
A	-4200 to -3800	La ₂ Zr ₂ O ₇ , Ce ₂ Zr ₂ O ₇ , β -La ₂ Si ₂ O ₇
B	-2400 to -2300	La ₂ O ₂ CO ₃ , Nd ₂ O ₂ CO ₃
C	-2000 to -1800	REE ₂ O ₃ , REE(PO ₄)
D	-1500 to -1200	REE(OH) ₃ , REE(FeO ₃)
E	-1100 to -500	EuO, CeO ₂ , PrO ₂ , LaOOH

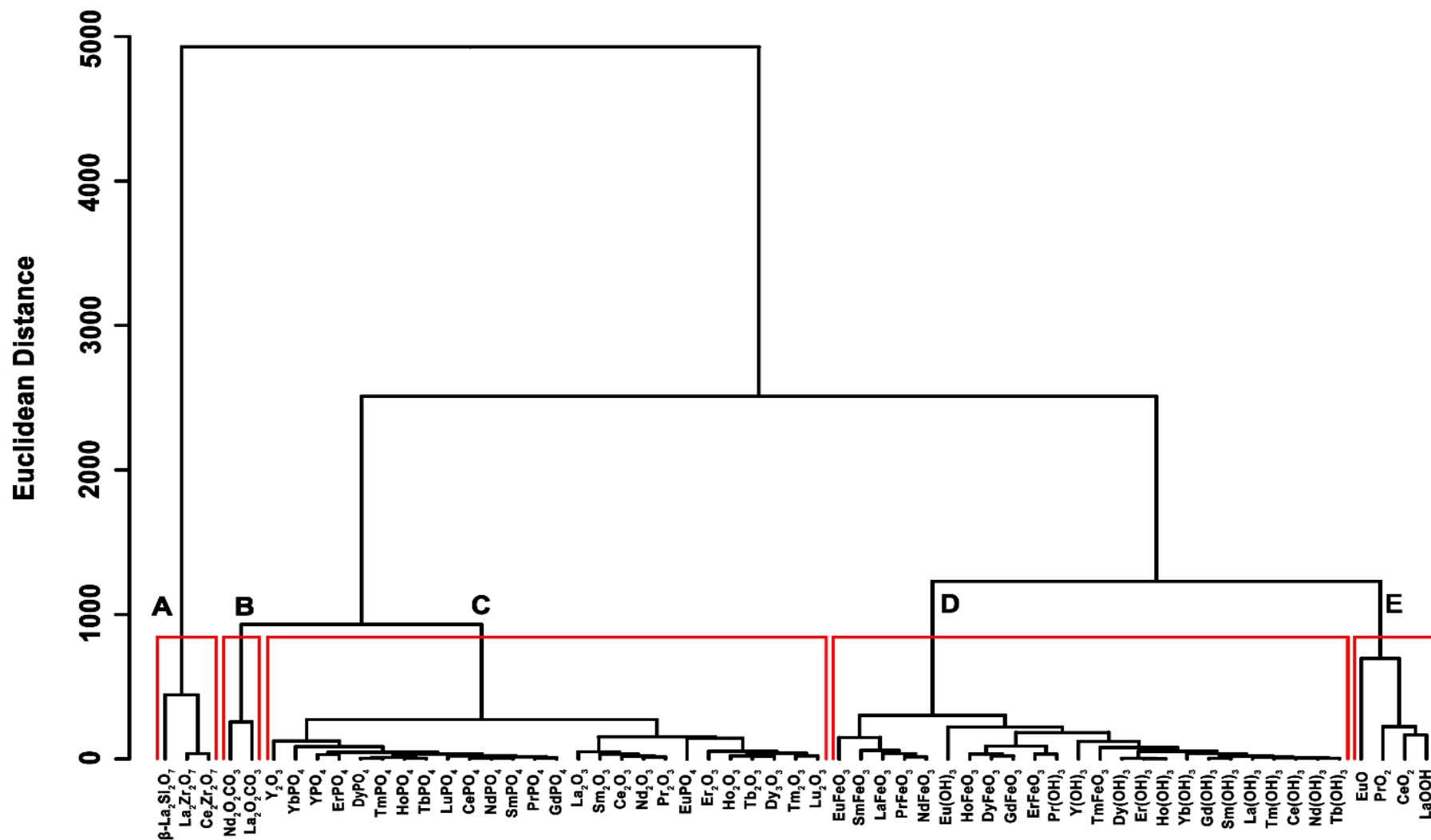


Figure 1: Dendrogram obtained with the HCA from $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ and S° of various REE compounds from Table 1.

The group “A” comprises the compounds with high thermodynamic stability, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\beta\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, which are commonly associated to refractory minerals with characteristic REE strongly bonded in crystalline structure (Gavrichev et al, 2012; Olafsen Sdjastad et al, 2012). On the other hand, the group “E” presents compounds with a less favorable $\Delta_f H^\circ$ as EuO , PrO_2 , CeO_2 and LaOOH . These compounds have low stability, compared with other REE compounds (Kim and Oishi, 1979; Diakonov et al, 1998; Navrotsky et al, 2015)

The group “B” presents the more complex structures and greater number of oxygen atoms $(\text{REE})_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Besides, it is the second group with more negative values for $\Delta_f H^\circ$ and $\Delta_f G^\circ$. However, it still is more similar with groups “C” and “D”, when compared with the group “A”. Group “C” is formed by the REE with oxides and phosphates. YPO_4 and Y_2O_3 compounds integrate this group and confirm the similarity of Y with other REE when are considered the thermodynamic parameters of $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ and S° . This result is consistent since Y^{3+} has an ionic radius very similar to Ho^{3+} , about 91.5 pm (Mange and Wright, 2007; Voncken, 2016). Group “D” comprise the hydroxide and iron(III) oxides. These have the same number of binding oxygen in the molecule (Kanke and Navrotsky, 1998; Olafsen Sdjastad et al, 2012), which help us to justify the similar enthalpies of formation. (Kanke and Navrotsky, 1998; Ushakov et al, 2001; Popa and Konings, 2006; Gavrichev et al, 2012).

3.2 Effect of the counterion in thermodynamic behavior of REE

The thermodynamic parameter used to infer the spontaneity of a reaction is $\Delta_f G^\circ$ (Navrotsky et al, 2015). However, $\Delta_f G^\circ$ measurements are no common in the literature when compared to $\Delta_f H^\circ$ and becomes harder a consistent statistical analysis (Gavrichev et al, 1993; Cordfunke and Konings, 2001). On the other hand, it is possible to find many information about REE $\Delta_f H^\circ$.

Table 1 shows an average $\Delta_f G^\circ/\Delta_f H^\circ$ ratio of 93.3% (at 298.15 K). This allows us to express $\Delta_f G^\circ$ as a factor of $\Delta_f H^\circ$ (Eq. 4), with a relative error of 1 to 3% (Figure S2). Therefore, based on $\Delta_f H^\circ$ it is possible to infer the thermodynamic behavior of REE at 298.15 K.

$$\Delta G^\circ \equiv \Delta H^\circ \cdot (0.933) \quad (\text{eq. 4})$$

Similarly, from equation 4 the equilibrium constant (K) is also directly related to $\Delta_f H^\circ$ through equation 5. This indicates that K has a major contribution of the enthalpic factor.

$$\Delta G^\circ \equiv \Delta H^\circ \cdot (0.933) \equiv -RT \ln K \quad (\text{eq. 5})$$

To study the effect of the counterion in thermodynamic behavior of REE, the $\Delta_f H^\circ$ was chosen as parameter for analysis (Table 2) based on his major contribution to the free Gibbs energy (eq. 4) and the greater occurrence of $\Delta_f H^\circ$ measurements reported in the literature.

PCA is used to explain the variance and covariance of a random vector through linear combinations of the original variables. The PCA provides the identification of the existence of similarities in a set of data (Mingoti, 2005). This method allows the reduction of the dimensionality of the representative points of the sample. PCA can also be used to evaluate the importance of the chosen variables, i.e., to define the weight of the variables of the first principal components (PCs) (Esteban et al, 2006).

The PCA was performed with the values of Table 2 considering the columns as variables. These variables show widely different ranges, depending on the nature of the compound. Therefore, the correlation PCA is used aiming to normalize the data and keeping all columns of equivalent weight in this analysis. The correlation PCA (Figure 2) explains 81.8% of the data with the first two PCs (Figure S1). Since 70% is considered the minimum cutoff for satisfactory analysis (Sciutto et al, 2017; Cvejanov and Škrbić, 2017), PC3 was not considered.

The PCA identified four distinct groups of ligands. The halides: REEF₃, REEC₃, REEB₃ and REEI₃; the oxyanions: REE(VO₃), REE(VO₄), REE(PO₄), REE(FeO₃) and REE(OH)₃; the group of the hydrated REE³⁺: REE·H₂O (Hyd 1), REE·2H₂O (Hyd 2) and REE·3H₂O (Hyd 3) and a group consisting of halides of the REE²⁺: REEF₂, REEC₂, REEB₂ and REEI₂.

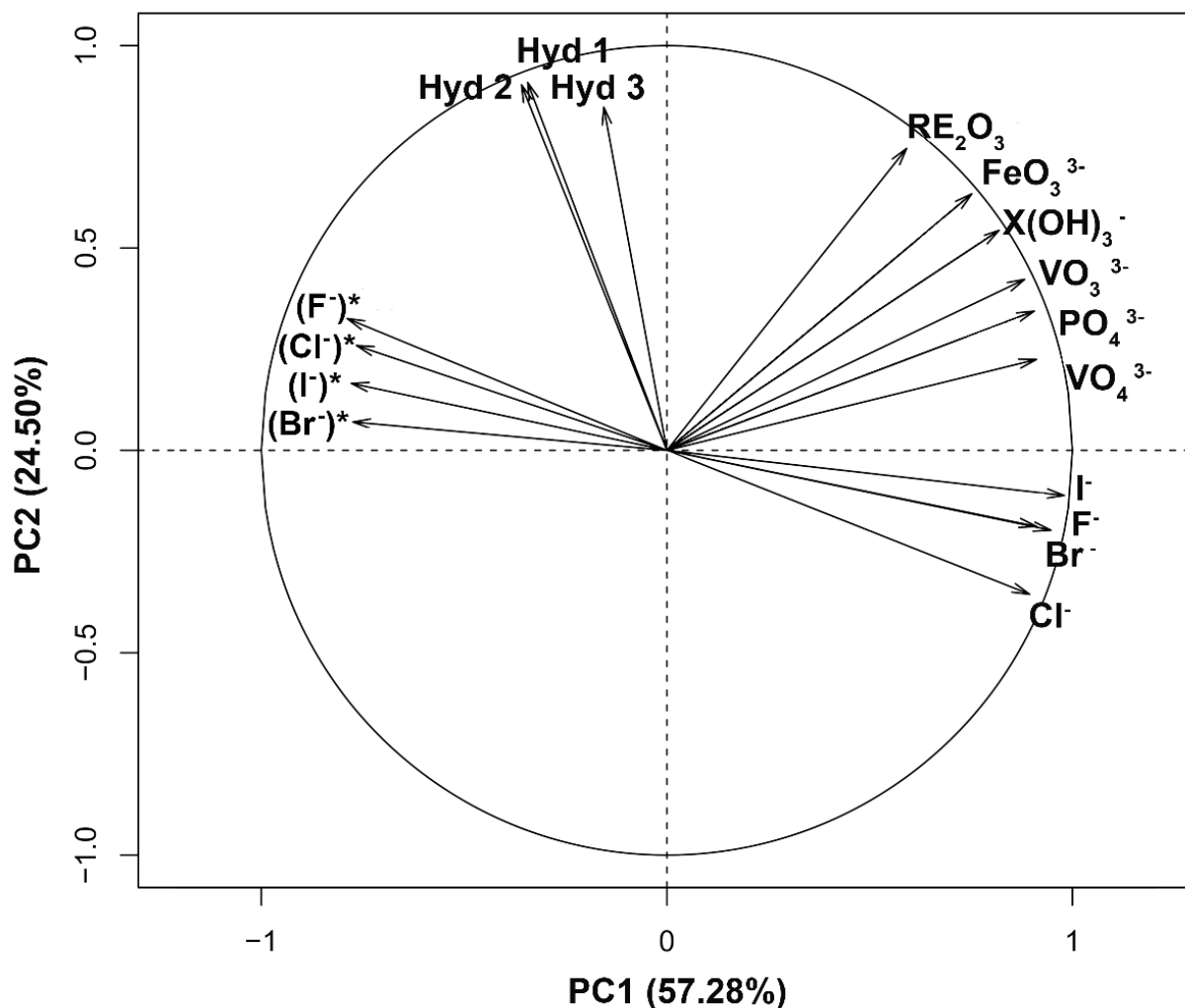


Figure 2: Loading plot of each variable (counterion) in correlation PCA from enthalpy of formation ($\Delta_f H^\circ$) of REE, presented in Table 2.

The REE^{2+} compounds have low stability in solution due the oxidation of REE^{2+} to REE^{3+} (Kanke and Navrotsky, 1998; Ushakov et al, 2001; Popa and Konings, 2006). This is observed in PCA, which the group of REE^{2+} halides occur in opposite direction of REE^{3+} halides group. Only the Eu^{2+} have enough stability in solution in the bivalent form (Sverjensky, 1884, Ramos et al, 2016). As expected, the PCA grouped these compounds with low stability. This observation is expected and shows a successful grouping of compounds with chemical similarity.

In the PCA, the counterions binding the REE with oxygen atoms (VO_3^{3-} , VO_4^{3-} , PO_4^{3-} , FeO_3^{3-} and HO^-) play an important role on the $\Delta_f H^\circ$ of REE (Figure 2), which indicate that oxygen exerts greater contribution in this thermodynamic parameter. This observation makes more sense when we observe that the lanthanides are classified according to the concepts of Pearson, as hard acids. Therefore, they are preferably

coordinated with hard bases, especially those containing oxygen and nitrogen as donor atoms (Pearson, 1963).

The PCA highlighted the halide ions (F^- , Cl^- , Br^- and I^-), because they constitute a group with a similar effect on the $\Delta_f H^\circ$ of the REE. A reading of PC1 and PC2 shows that the values have a consistent similarity and periodicity, since this group is the most electronegative of the periodic Table and its electronegativity gradually decreases with the increase of the ionic radius in the group (Cordfunke and Konings, 2001).

The Cl^- complexes are those with lower stability when compared to strong and intermediate ligands (Hass et al, 1995). The magnitude of the stability depends on the ligand in question and the stoichiometry of the complex. Analyzing the PCA (Figure 2) under PC2 perspective it is possible to visualize that the PO_4^{3-} ligand presents weight in intermediate position to HO^- and Cl^- , in agreement to the order of stability for REE complexes (Hass et al, 1995; Zhu and Lever, 2002).

The hydrated compounds of REE, (Hyd 1, Hyd 2 and Hyd 3) are grouped in the graph PC1 *versus* PC2 (Figure 2). This proximity indicates a high correlation of these compounds when compared to their $\Delta_f H^\circ$. Normally, the interactions between H_2O molecules in REE compounds occur by coordination. However, the formation of REE hydrated presents more negative $\Delta_f H^\circ$ when compared with anions such as Cl^- , Br^- e VO_4^{3-} (Hogan et al, 2017), leading to thermodynamic stability. The REE^{3+} hydration has been relatively common in the nature (Morss, 1976).

3.3 Hierarchical Cluster Analysis using $\Delta_f H^\circ$ formation of REE.

The analysis presented in Figure 3 showed the similarities and differences in thermodynamics of REE compounds, but do not explain the behavior of each element from REE group. For this purpose, an HCA was performed with $\Delta_f H^\circ$ data from Table 2, using all $\Delta_f H^\circ$ (columns) as variables and each element (rows) as sample. The HCA identified 3 groups: group ‘F’ (La, Ce, Pr, Nd, Sm), group ‘G’ (Eu) and group ‘H’ (Y, Gd, Tb, Dy, Tm, Ho, Er, Yb, Lu).

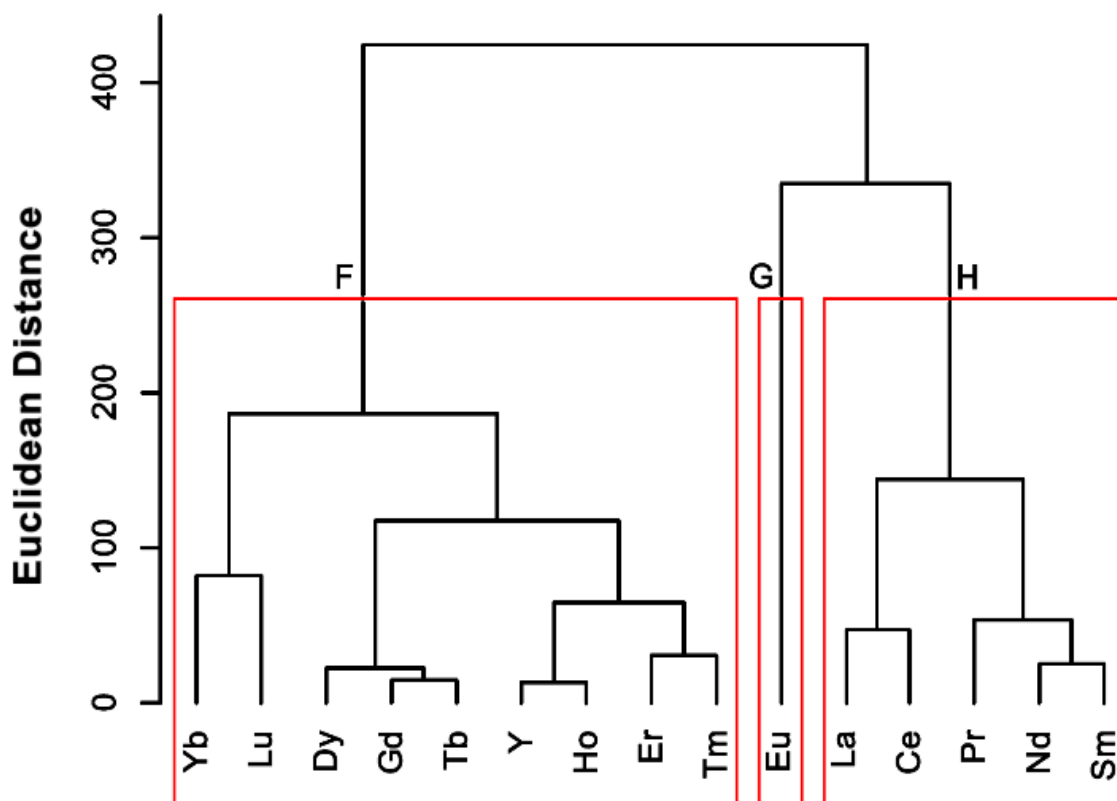


Figure 3: Dendrogram resulting from HCA in the method of complete binding of the ΔH° values of REE with different inorganic ligands.

This grouping based on thermodynamic properties of the REE converges with the subdivision of REE in LREE and HREE common in literature and usually attributed to the solubility, alkalinity and ionic radius (Ramos et al, 2016). The trends in ionic radii of REE is caused by the effect of the lanthanide contraction, a uniform decrease in ionic radii of the elements in the lanthanide series (La-Lu) and by the imperfect electrostatic shielding of the $4f$ electrons over the $6s$ orbital. This lanthanide contraction put the Y^{3+} size close to the size of the other trivalent HREE (Figure 4). The gradual contraction of the series causes a progressive increase in the stability of complexes and reduction of the basicity of the ions. In general, these elements become very similar, both in their chemical and physical properties, reflecting in their very close behavior in nature.

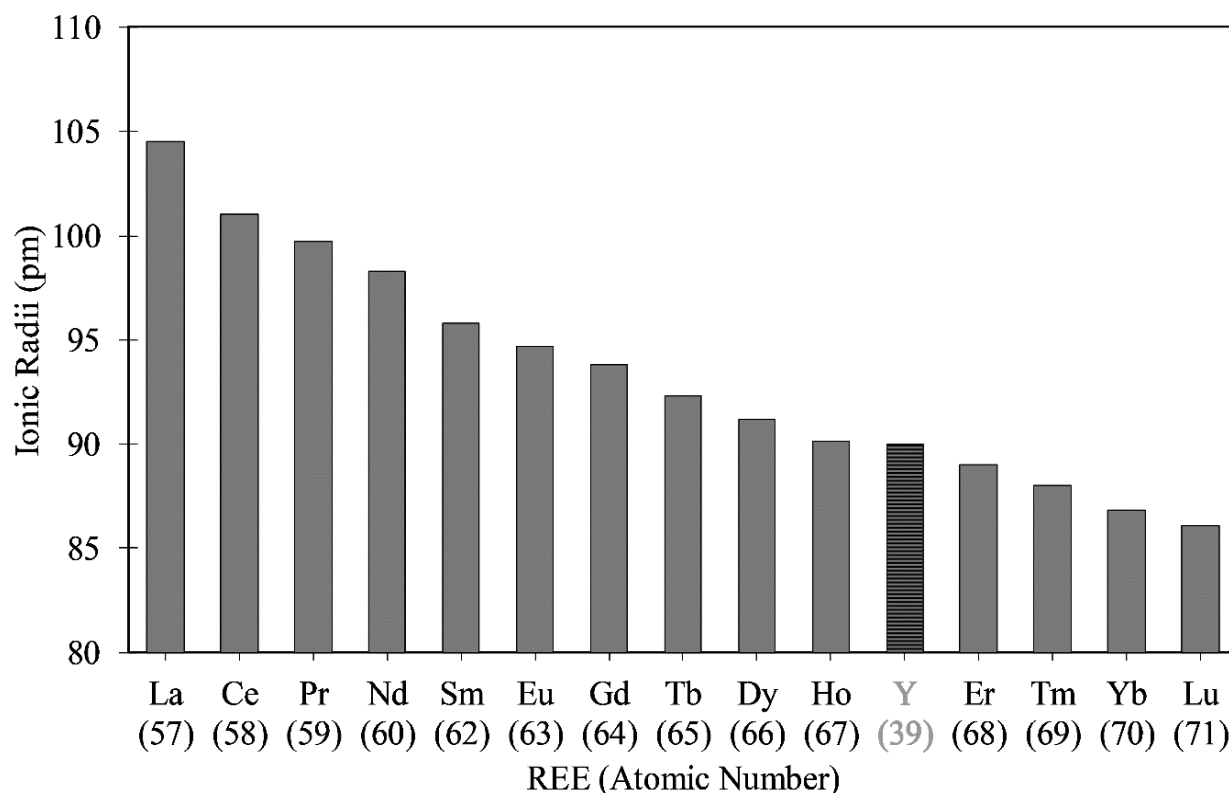


Figure 4: Effect of the lanthanide contraction in the atomic radii for hexacoordinated REE^{3+} ions (Shannon, 1976, Voncken, 2016).

In terms of the REE distribution in environment, LREE are mainly associated with the clayey soil, whereas HREE are with sandy soils (Ramos et al, 2016). Besides, HREE are more associated with refractory minerals (e.g., zircon), which are more resistant to weathering and remain in mineral structure (Ramos et al, 2016). There is no absolute definition for classifying each element within the LREE or HREE group (Rogan Šmuc et al, 2012). Thus, based on our study (Figure 3), it is possible to identify a classification very similar with the REE behavior, observed also in geological and environmental matrices such as rocks, soils and plants.

REE concentrations in plants vary according to the characteristics of these elements in the environment and between different species (Guo et al, 2007; Brioschi et al, 2013). Due to their greater soil mobility, LREE are easily absorbed by plants and occur in greater amounts than HREE in plant tissues. Citrus plants are natural REE bioaccumulators, especially for LREE (Turra et al, 2013). In addition, HREE complexes present a good stability in inorganic compounds present in the soil. Analyzing the thermodynamic stability, the compounds formed by elements Gd, Tb, Dy, Tm, Ho, Er, Yb and Lu (HREE) present a lower $\Delta_f G^\circ$ (Table 1), which indicates a greater favoring of the formation of $(\text{HREE})\text{VO}_4$, $(\text{HREE})\text{PO}_4$, $(\text{HREE})\text{FeO}_3$ and $(\text{HREE})(\text{OH})_3$. This

thermodynamic observation ratify that HRRE compounds are generally more stable in geological matrices.

The literature classifies Eu in different ways, sometimes as HREE, as an intermediated between LREE and HREE, and in some works do not quote it. (Rogan Šmuc et al, 2012; Ramos et al, 2016). The HCA indicated that the Eu really differs from the other elements of the group in $\Delta_f H^\circ$ parameters (Figure 3). However, the ionic radius of this element is similar to the others and it is also the central element of the lanthanide series. One of the possible responses to this behavior is the $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ratio. Depending on the matrix, this ratio can be found in different proportions. There still no confirmation of this behavior in relation to $\Delta_f H^\circ$ (Sverjensky, 1884, Ramos et al, 2016).

Following the idea that REE group is based on similarity of lanthanides with other elements of group 3 of periodic Table, is important to observe the trends in the periodic proprieties of elements from third group. Then, a recent publication which determines the first ionization potential of the element lawrencium (Lr, $Z = 103$), should be cited. (Sato, 2015) This determination leads to a new discussion, which has been proposed regarding the positioning of “*f*” block in the periodic Table in relation to the other elements of the third group (Lavelle, 2008; Jensen, 2015; Xu, 2016).

These data suggest that the chemical elements of the fourth and fifth periods of the third group (Sc and Y) must be located up the *f* block elements lutetium (Lu) and lawrencium (Lr). This is justified because the decrease profile of the ionization potential is more similar to the profiles observed in the other groups of the periodic Table, while this does not occur when Sc and Y are placed up the first elements of *f* block, lanthanum (La) and actinium (Ac) (Jensen, 2015).

In terms of the displacement of the elements in the third group of the periodic Table, this work shows a thermodynamic similarity, at least for the fifth and sixth period, between Y and Lu much larger than that observed for Y and La. Therefore, it is possible to find thermodynamic evidences that converge with the discussions involving the arrangement of chemical elements, even for only a part of the elements. On the other hand, the complexity of the chemical properties of the compounds of the seventh period (actinides), due to the low stability of most of these elements makes these studies still an interesting challenge for the physical chemistry (Banik, 2016).

4 Conclusion

From PCA and HCA analysis it was possible to correlate the behavior of REE and its different ligands. Besides, multivariate statistical tools are promising in the study and understanding of thermodynamic parameters.

The correlation PCA allowed differentiating and comparing various ligands. Each group has similarities with the adjacent groups, while they have dissimilarity with the more distant ones. Thus, it is possible to infer the relative strength of the ligand from the correlation PCA, as well as to obtain chemical information about the ligand from its values of $\Delta_f H^\circ$.

The HCA based on $\Delta_f H^\circ$ of REE compounds classify the REE in the same way of LREE/HREE common subdivision, usually attributed to the solubility, alkalinity and ionic radii. This indicate that thermodynamics plays an important role in the LREE/HREE subdivision as well.

REFERENCES

- Augulyte, L., Kliugaite, D., Racys, V., Jankunaite, D., Zaliauskiene, A., Bergqvist, P. A., & Andersson, P. L. (2009). Multivariate analysis of a biologically activated carbon (BAC) system and its efficiency for removing PAHs and aliphatic hydrocarbons from wastewater polluted with petroleum products. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 103-110.
- Bolech, M., Cordfunke, E. H. P., Van Genderen, A. C. G., Van Der Laan, R. R., Janssen, F. J. J. G., & Van Miltenburg, J. C. (1997). The heat capacity and derived thermodynamic functions of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from 4 to 1000 K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(3), 433-439.
- Bolech, M., Janssen, F. J. J. G., Booij, A. S., & Cordfunke, E. H. P. (1996). The standard molar enthalpies of formation of $\beta\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\beta\text{-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 28(11), 1319-1324.
- Bratchell, N. Cluster Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 6, p.105-125, 1989.
- Brioschi, L., Steinmann, M., Lucot, E., Pierret, M. C., Stille, P., Prunier, J., & Badot, P. M. (2013). Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. *Plant and soil*, 366(1-2), 143-163.
- Chang, H., Li, M., Liu, Z., Hu, Y. & Zhang, F. Study on separation of rare earth elements in complex system. *J. Rare Earths* **28**, 116–119 (2010).
- Chen, W. Y., Huang, H. M., Lin, C. C., Lin, F. Y., & Chan, Y. C. (2003). Effect of temperature on hydrophobic interaction between proteins and hydrophobic adsorbents: studies by isothermal titration calorimetry and the van't Hoff equation. *Langmuir*, 19(22), 9395-9403.
- Cordfunke, E. H. P., & Konings, R. J. M. (2001). The enthalpies of formation of lanthanide compounds: I. LnCl_3 (cr), LnBr_3 (cr) and LnI_3 (cr). *Thermochimica Acta*, 375(1-2), 17-50.

Cordfunke, E. H. P., Konings, R. J. M., & Ouweltjes, W. (1990). The standard enthalpies of formation of hydroxides IV. $\text{La}(\text{OH})_3$ and LaOOH . *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 22(5), 449-452.

Cotton, S. (2013). *Lanthanide and actinide chemistry*. John Wiley & Sons.

Cvejanov, J., & Škrbić, B. (2017). Application of principal component and hierarchical cluster analyses in the classification of Serbian bottled waters and a comparison with waters from some other European countries. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 82(6), 711.

Diakonov, I. I., Ragnarsdottir, K. V., & Tagirov, B. R. (1998). Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides:: II. Ce (III)-, Pr-, Sm-, Eu (III)-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, and Y-hydroxides. Comparison of thermochemical and solubility data. *Chemical geology*, 151(1-4), 327-347.

Dorogova, M., Navrotsky, A., & Boatner, L. A. (2007). Enthalpies of formation of rare earth orthovanadates, REVO₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(3), 847-851.

Esteban, M.; Arino, C.; Díaz-Cruz, J. Chemometrics for the analysis of voltammetric data. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 25, n. 1, p. 86-92, 2006. ISSN 0165-9936.

Fisher, A., & Kara, D. (2016). Determination of rare earth elements in natural water samples—A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. *Analytica chimica acta*, 935, 1-29.

Gavrichev, K. S., Gorbunov, V. E., Golushina, L. N., Nikiforova, G. E., Totrova, G. A., & Shaplygin, I. S. (1993). Heat capacity and thermodynamic properties of Y_2O_3 at temperatures between 14 and 300 K. *Russian journal of physical chemistry*, 67(8), 1554-1556.

Gavrichev, K. S., Ryumin, M. A., Tyurin, A. V., Gurevich, V. M., Khoroshilov, A. V., & Komissarova, L. N. (2012). Thermodynamic functions of erbium orthophosphate ErPO_4 in the temperature range of 0–1600K. *Thermochimica acta*, 535, 1-7.

Granato, D., Santos, J. S., Escher, G. B., Ferreira, B. L., & Maggio, R. M. (2018). Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. *Trends in Food Science & Technology*.

Gruber, J. B., Justice, B. H., Westrum Jr, E. F., & Zandi, B. (2002). Revisiting the thermophysical properties of the A-type hexagonal lanthanide sesquioxides between temperatures of 5 K and 1000 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 34(4), 457-473.

Guo, X., Zhou, Q., Lu, T., Fang, M., & Huang, X. (2007). Distribution and translocation of $^{141}\text{Ce}(\text{III})$ in horseradish. *Annals of botany*, 100(7), 1459-1465.

Haas, J. R., Shock, E. L., & Sassani, D. C. (1995). Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21), 4329-4350.

Henderson, P. (1996). The rare earth elements: introduction and review. *Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits*, 1-19.

Hogan, D. E., Curry, J. E., Pemberton, J. E., & Maier, R. M. (2017). Rhamnolipid biosurfactant complexation of rare earth elements. *Journal of hazardous materials*, 340, 171-178.

Huntelaar, M. E., Booij, A. S., Cordfunke, E. H. P., Van der Laan, R. R., Van Genderen, A. C. G., & Van Miltenburg, J. C. (2000). The thermodynamic properties of

Ce₂O₃ (s) from T → 0 K to 1500 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(4), 465-482.

Izatt, S. R., McKenzie, J. S., Izatt, N. E., Bruening, R. L., Krakowiak, K. E., & Izatt, R. M. (2016). Molecular recognition technology: a green chemistry process for separation of individual rare earth metals. *White Paper on Separation of Rare Earth Elements*, 1-13.

Jensen, W. B. (1978). The Lewis acid-base definitions: a status report. *Chemical Reviews*, 78(1), 1-22.

Jensen, W. B. (2015). The positions of lanthanum (actinium) and lutetium (lawrencium) in the periodic table: an update. *Foundations of Chemistry*, 17(1), 23-31.

Jordens, A., Cheng, Y. P., & Waters, K. E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41, 97-114.

Justice, B. H., & Westrum Jr, E. F. (1969). Thermophysical properties of the lanthanide oxides. V. Heat capacity, thermodynamic properties, and energy levels of cerium (III) oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(6), 1959-1962.

Kanke, Y., & Navrotsky, A. (1998). A calorimetric study of the lanthanide aluminum oxides and the lanthanide gallium oxides: stability of the perovskites and the garnets. *Journal of Solid State Chemistry*, 141(2), 424-436.

Khare, P., Baruah, B. P., & Rao, P. G. (2011). Application of chemometrics to study the kinetics of coal pyrolysis: a novel approach. *Fuel*, 90(11), 3299-3305.

Kim, Y. C., & Oishi, J. (1979). On the valence changes of lanthanide elements in compounds and the enthalpies of formation and stabilities of their dihalides. *Journal of the Less Common Metals*, 65(2), 199-210.

Konings, R. J., Beneš, O., Kovács, A., Manara, D., Sedmidubský, D., Gorokhov, L., ... & Osina, E. (2014). The thermodynamic properties of the f-elements and their compounds. Part 2. The lanthanide and actinide oxides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 43(1), 013101.

Krishnamurthy, N., & Gupta, C. K. (2004). *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC press.

lal Banik, N., Vallet, V., Réal, F., Belmecheri, R. M., Schimmelpfennig, B., Rothe, J., ... & Marquardt, C. M. (2016). First structural characterization of Pa (IV) in aqueous solution and quantum chemical investigations of the tetravalent actinides up to Bk (IV): the evidence of a curium break. *Dalton Transactions*, 45(2), 453-457.

Lavelle, L. (2008). Lanthanum (La) and actinium (Ac) should remain in the d-block. *Journal of Chemical Education*, 85(11), 1482.

Mange, M. A., & Wright, D. T. (Eds.). (2007). *Heavy minerals in use* (Vol. 58). Elsevier.

Maria, P. C., Gal, J. F., De Franceschi, J., & Fargin, E. (1987). Chemometrics of solvent basicity: multivariate analysis of the basicity scales relevant to nonprotogenic solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 109(2), 483-492.

Massari, S., & Ruberti, M. (2013). Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 38(1), 36-43.

Miekeley, N., Casartelli, E., & Dotto, R. (1994). Concentration levels of rare-earth elements and thorium in plants from the Morro Do Ferro environment as an indicator for the biological availability of transuranium elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 182(1), 75-89.

Moreau, J., Guillon, E., Pierrard, J. C., Rimbault, J., Port, M., & Aplincourt, M. (2004). Complexing Mechanism of the Lanthanide Cations Eu³⁺, Gd³⁺, and Tb³⁺ with 1, 4, 7, 10-Tetrakis (carboxymethyl)-1, 4, 7, 10-tetraazacyclododecane (dota)—Characterization of Three Successive Complexing Phases: Study of the Thermodynamic

and Structural Properties of the Complexes by Potentiometry, Luminescence Spectroscopy, and EXAFS. *Chemistry-A European Journal*, 10(20), 5218-5232.

Morss, L. R. (1976). Thermochemical properties of yttrium, lanthanum, and the lanthanide elements and ions. *Chemical Reviews*, 76(6), 827-841.

Morss, L. R., & Konings, R. J. M. (2004). Thermochemistry of binary rare earth oxides. In *Binary Rare Earth Oxides* (pp. 163-188). Springer, Dordrecht.

Morss, L. R., & Williams, C. W. (1994). Synthesis of Crystalline Americium Hydroxide, Am (OH) 3 and Determination of its Enthalpy of Formation; Estimation of the Solubility-Product Constants of Actinide (III) Hydroxides. *Radiochimica Acta*, 66(s1), 89-94.

Morss, L. R., Day, P. P., Felinto, C., & Brito, H. (1993). Standard molar enthalpies of formation of Y₂O₃, Ho₂O₃, and Er₂O₃ at the temperature 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 25(3), 415-422.

Nascimento, P. C., Hilgemann, M., Guterres, M. V., de Carvalho, L. M., & Bohrer, D. (2007). Chemometric approach to assess the diene value in hydrogenated pyrolysis gasoline by voltammetry. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 89(2), 97-101.

Navrotsky, A., & Ushakov, S. V. (2005). Thermodynamics of oxide systems relevant to alternative gate dielectrics. In *Materials Fundamentals of Gate Dielectrics* (pp. 57-108). Springer, Dordrecht.

Navrotsky, A., Lee, W., Mielewczyk-Gryn, A., Ushakov, S. V., Anderko, A., Wu, H., & Riman, R. E. (2015). Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 88, 126-141.

Nikam, P. H., Kareparamban, J., Jadhav, A., & Kadam, V. (2012). Future Trends in Standardization of Herbal Drugs.

Olafsen sjastad, A., Fjellvag, H., Helean, K., & Navrotsky, A. (2012). Enthalpy of formation of Ln₂O₂CO₃ II (Ln). *Thermochimica acta*, 550, 76-82.

Popa, K., & Konings, R. J. M. (2006). High-temperature heat capacities of EuPO₄ and SmPO₄ synthetic monazites. *Thermochimica acta*, 445(1), 49-52.

R Core Team (2013). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.

R.H. Schumm, D.D. Wagman, S. Bailey, W.H. Evans, V.B. Parker, Selected Values of Chemical Thermodynamic properties. tables for the Lanthanide (Rare Earth) Elements (Elements 62 through 76 in the Standard Order of Arrangement), National Bureau of Standards, 1973.

Ramos, S. J., Dinali, G. S., Oliveira, C., Martins, G. C., Moreira, C. G., Siqueira, J. O., & Guilherme, L. R. (2016). Rare earth elements in the soil environment. *Current Pollution Reports*, 2(1), 28-50.

Rogan Šmuc, N., Dolenc, T., Serafimovski, T., Dolenc, M., & Vrhovnik, P. (2012). Geochemical characteristics of rare earth elements (REE) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. *Geoderma*, 183184(1), 1-11.

Santoro, C., Serov, A., Gokhale, R., Rojas-Carbonell, S., Stariha, L., Gordon, J., ... & Atanassov, P. (2017). A family of Fe-NC oxygen reduction electrocatalysts for microbial fuel cell (MFC) application: Relationships between surface chemistry and performances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 24-33.

Sato, T. K., Asai, M., Borschevsky, A., Stora, T., Sato, N., Kaneya, Y., ... & Ichikawa, S. (2015). Measurement of the first ionization potential of lawrencium, element 103. *Nature*, 520(7546), 209.

Sciutto, G., Oliveri, P., Prati, S., Catelli, E., Bonacini, I., & Mazzeo, R. (2017). A Multivariate Methodological Workflow for the Analysis of FTIR Chemical Mapping Applied on Historic Paint Stratigraphies. *International journal of analytical chemistry*, 2017.

Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767..

Sverjensky, D. A. (1984). Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(1), 70-78.

Turra, C., De Nadai Fernandes, E. A., Bacchi, M. A., Sarriés, G. A., Júnior, F. B., & Reyes, A. E. L. (2013). Rare earth elements in citrus production systems. *Journal of plant nutrition*, 36(5), 762-771.

Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems-A review. *Plant and soil*, 267(1-2), 191-206.

Ushakov, S. V., Helean, K. B., Navrotsky, A., & Boatner, L. A. (2001). Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *Journal of Materials Research*, 16(9), 2623-2633.

Voncken, J. H. L. (2016). Physical and Chemical Properties of the Rare Earths. In *The Rare Earth Elements* (pp. 53-72). Springer, Cham.

Xu, W. H., & Pyykkö, P. (2016). Is the chemistry of lawrencium peculiar?. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(26), 17351-17355.

Yee, E. L., Gansow, O. A., & Weaver, M. J. (1980). Electrochemical studies of europium and ytterbium cryptate formation in aqueous solution. Effects of varying the metal oxidation state upon cryptate thermodynamics and kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 102(7), 2278-2285.

Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T., & Doki, M. (1990). Chemical Potential Diagrams for Rare Earth-Transition Metal-Oxygen Systems: I, Ln-V-O and Ln-Mn-O System. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(3), 649-658.

Zhu, X., & Lever, S. Z. (2002). Formation kinetics and stability studies on the lanthanide complexes of 1, 4, 7, 10-tetraazacyclododecane-N, N', N'', N'''-tetraacetic acid by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 23(9), 1348-1356.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

In the software *R Studio* 3.0.3 (R Core Team., 2013), the Euclidean distance is calculated from Eq. 4, where "De" is the Euclidean distance and $P_{p,j}$ e $P_{k,j}$ are the quantitative variables "j" of the sampling points "p" and "k", respectively (Sciutto et al., 2017, Granato et al, 2018).

$$De = \left[\sum_{j=1}^n (P_{p,j} - P_{k,j})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{eq. S1})$$

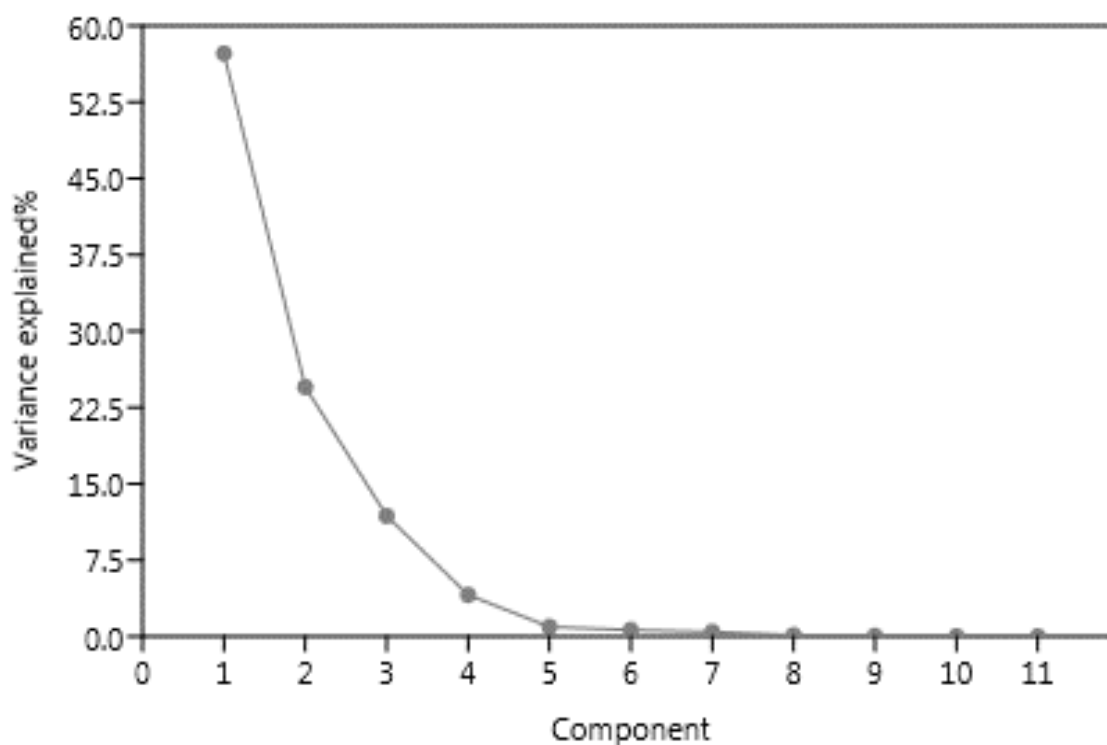


Figure S1 1: Explained variance by the main components.

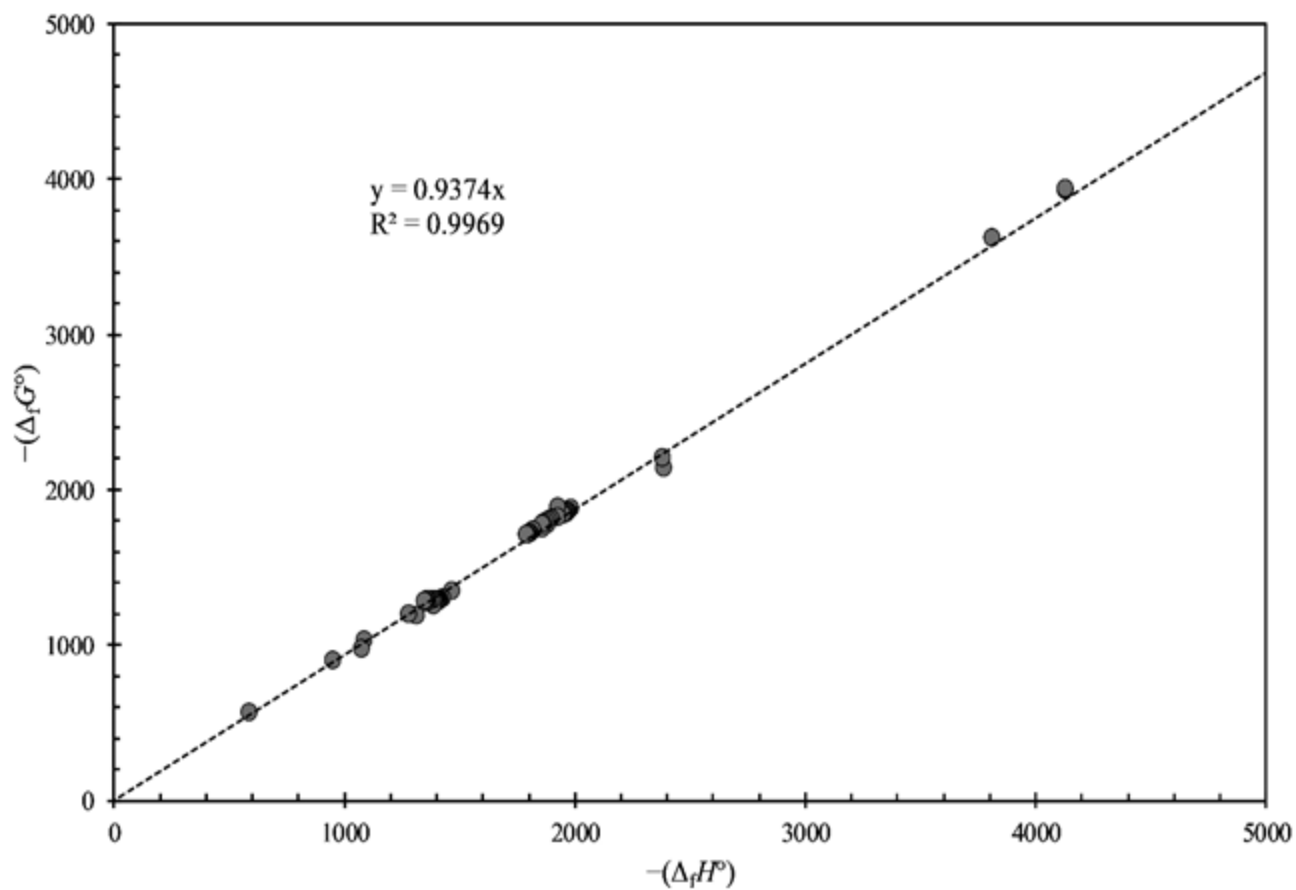


Figure S1 2: Plot of $\Delta_f G^\circ$ vs. $\Delta_f H^\circ$ of various REE compounds (data from Table 1).

4 CONCLUSÃO

- Este trabalho propôs um estudo multivariado abordando as propriedades termodinâmicas dos elementos terras raras.
- A HCA mostrou a separação em grupos os compostos de ETRs conforme a sua composição química e estabilidade, quando utilizados suas propriedades termodinâmicas de $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ and S° como variáveis.
- A PCA apresentou grande relevância e utilidade na análise, pois destaca diferentes grupos de ligantes a partir do seu $\Delta_f H^\circ$ de diferentes contra íons, bem como indicou o efeito do oxigênio ligante sob o $\Delta_f H^\circ$ dos ETRs.
- A HCA realizada com diferentes valores de $\Delta_f H^\circ$ sugeriu a formação de 3 grupos onde o Eu formou um grupo independente, esta análise corrobora com a classificação encontrada na literatura para os ETRs.
- Além de inferir o efeito do oxigênio ligante, a PCA apresentou resultados que sugerem a possibilidade de aplicar esta mesma análise para comparar a força de ligação de diferentes contraíons.
- As ferramentas estatísticas HCA e PCA apresentaram grande potencial para serem utilizadas no estudo de propriedades termodinâmicas, pois os resultados obtidos através destas corroboram com a literatura.
- Estudos futuros podem ser realizados utilizando análise multivariada em outras propriedades dos ETRs (massa molar, raio iônico, NOX, calor de formação, energia de ionização, entre outras), bem como pode ser aplicada para qualquer classe de elementos da tabela periódica.
- Outro aspecto que pode ser abordado em trabalhos futuros, é a confecção de pacotes dentro do programa R que sejam específicos para a área da química, facilitando assim o tratamento de dados, bem como a edição gráfica.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras. 1994. 211 p.
- ALI, T. A., & MOHAMED, G. G. (2015). Potentiometric determination of La (III) in polluted water samples using modified screen-printed electrode by self-assembled mercapto compound on silver nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 216, 542-550.
- ANDRES, J., HERSCH, R. D., MOSER, J. E., & CHAUVIN, A. S. (2014). A New Anti-Counterfeiting Feature Relying on Invisible Luminescent Full Color Images Printed with Lanthanide-Based Inks. **Advanced Functional Materials**, 24(32), 5029-5036.
- BRAGA, G. B (2014). A química das terras raras e suas potencialidades.
- BRATCHELL, N. Cluster Analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 6, p.105-125, 1989.
- BRIOSCHI, L., STEINMANN, M., LUCOT, E., PIERRET, M. C., STILLE, P., PRUNIER, J., & BADOT, P. M. (2013). Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant and soil**, 366(1-2), 143-163.
- BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 84-99, 1985.
- CASTOR, S. B., & HEDRICK, J. B. (2006). Rare earth elements. **Industrial minerals volume, 7th edition: Society for mining, metallurgy, and exploration, Littleton, Colorado**, 769-792.
- CORREIA, P. R.; FERREIRA, M. M. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481, 2007. ISSN 0100-4042.
- COTTON, S. (2013). *Lanthanide and actinide chemistry*. **John Wiley & Sons**.
- DA ROSA, M. B., DE ALMEIDA, D. P. M. (2018). Uma Introdução aos Elementos Terras Raras. **ISBN 978-613-9-60505-7**.
- DAVIS, H.M.; SEABORG, G.T.; The Chemical Elements, 3rd ed, **Science Service: Washington**, 1961.
- DE SOUSA FILHO, P. C., & SERRA, O. A. (2014). Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, 37(4), 753-760.
- DOROGOVA, M., NAVROTSKY, A., & BOATNER, L. A. (2007). Enthalpies of formation of rare earth orthovanadates, REVO₄. **Journal of Solid State Chemistry**, 180(3), 847-851.

ELSNER, H. (2010). Assessment Manual—Heavy Minerals of Economic Importance. Ilmenite and Leucoxene, Rutile, Zircon, Monazite and Xenotime, Kyanite, Sillimanite and Andalusite, Staurolite, Garnet, Chromite, Magnetite, Cassiterite, Columbite-Tantalite, Wolframite and Scheelite) BGR, **Hannover**.

EL-TAHER, A. (2010). Rare earth elements content in geological samples from eastern desert, Egypt, determined by instrumental neutron activation analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, *68*(9), 1859-1863.

EL-TAHER, A. (2018). Nuclear Analytical Techniques for Detection of Rare Earth Elements.

FEDYUNINA, N. N., OSSIPOV, K. B., SEREGINA, I. F., BOLSHOV, M. A., STATKUS, M. A., & TSYSIN, G. I. (2012). Determination of rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass-spectrometry after sorption preconcentration using Pol-DETATA sorbent. **Talanta**, *102*, 128-131.

FISHER, A., & KARA, D. (2016). Determination of rare earth elements in natural water samples—A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. **Analytica chimica acta**, *935*, 1-29.

GAVRICHEV, K. S., GORBUNOV, V. E., GOLUSHINA, L. N., NIKIFOROVA, G. E., TOTROVA, G. A., & SHAPLYGIN, I. S. (1993). Heat capacity and thermodynamic properties of Y₂O₃ at temperatures between 14 and 300 K. **Russian journal of physical chemistry**, *67*(8), 1554-1556.

GAVRICHEV, K. S., RYUMIN, M. A., TYURIN, A. V., GUREVICH, V. M., KHOROSHILOV, A. V., & KOMISSAROVA, L. N. (2012). Thermodynamic functions of erbium orthophosphate ErPO₄ in the temperature range of 0–1600K. **Thermochimica acta**, *535*, 1-7.

GRANATO, D., SANTOS, J. S., ESCHER, G. B., FERREIRA, B. L., & MAGGIO, R. M. (2018). Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. **Trends in Food Science & Technology**.

GUO, X., ZHOU, Q., LU, T., FANG, M., & HUANG, X. (2007). Distribution and translocation of ¹⁴¹Ce(III) in horseradish. **Annals of botany**, *100*(7), 1459-1465.

HAAS, J. R., SHOCK, E. L., & SASSANI, D. C. (1995). Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, *59*(21), 4329-4350.

HALICZ, L., BECKER, J. S., PICKHARDT, C., GAVRIELI, I., BURG, A., NISHRI, A., & PLATZNER, I. T. (2006). Characterization of natural water resources in Israel by inductively coupled plasma mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, *249*, 296-302.

HENDERSON, P. (1996). The rare earth elements: introduction and review. **Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits**, 1-19.

- HENDERSON, P. (1996). The rare earth elements: introduction and review. **Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits**, 1-19.
- JACKSON, J.E. Principal components and factor analysis: Part I - principal components. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 201-213, 1980.
- JAVANBAKHT, M., KHOSHSAFAR, H., REZA GANJALI, M., NOROUZI, P., & ADIB, M. (2009). Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Nanomolar Concentration of Cerium (III) at a Carbon Paste Electrode Modified by N'-[(2-Hydroxyphenyl) Methylidene]-2-Furohydrazide. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, 21(14), 1605-1610.
- JENSEN, J., & MACKINTOSH, A. R. (1991). *Rare earth magnetism* (p. 312). **Oxford: Clarendon Press**.
- JENSEN, W. B. (1978). The Lewis acid-base definitions: a status report. **Chemical Reviews**, 78(1), 1-22.
- JOEBSTL, D., BANDONIENE, D., MEISEL, T., & CHATZISTATHIS, S. (2010). Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis. **Food chemistry**, 123(4), 1303-1309.
- KANKE, Y., & NAVROTSKY, A. (1998). A calorimetric study of the lanthanide aluminum oxides and the lanthanide gallium oxides: stability of the perovskites and the garnets. **Journal of Solid State Chemistry**, 141(2), 424-436.
- KHARE, P.; BARUAH, B.; RAO, P. Application of chemometrics to study the kinetics of coal pyrolysis: a novel approach. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3299-3305, 2011. ISSN 0016-2361.
- KIM, Y. C., & OISHI, J. (1979). On the valence changes of lanthanide elements in compounds and the enthalpies of formation and stabilities of their dihalides. **Journal of the Less Common Metals**, 65(2), 199-210.
- KRISHNAMURTHY, N., & GUPTA, C. K. (2015). **Extractive metallurgy of rare earths**. CRC press.
- LAWRENCE, M. G., GREIG, A., COLLERSON, K. D., & KAMBER, B. S. (2006). Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS. **Applied geochemistry**, 21(5), 839-848.
- Li, B., Xu, X., Zhang, H., Yang, K., Fan, X., & Li, J. (2018). Optimisation of superplastic processing parameters for (Cu₄₃Zr₄₈Al₉) 98Y₂ bulk metallic glasses. **Journal of Rare Earths**.
- LIMA, P. C. R. (2012). Terras Raras: elementos estratégicos para o Brasil. **Senado Federal**.
- MALAGUTTI, M. I. A., BAHIA FILHO, O., MORENO, M. M. T., & NARDY, A. J. R. (2011). Determinação de elementos terras raras e ítrio em rochas silicáticas por ICP-AES com separação em resina trocadora de íons. **Geochimica Brasiliensis**, 12(2).

- MARDIA, K.V.; KENT, J. T. i BIBBY, J. M. **Multivariate analysis**. London: Academic, 1979.
- MARIA, P. C., GAL, J. F., DE FRANCESCHI, J., & FARGIN, E. (1987). Chemometrics of solvent basicity: multivariate analysis of the basicity scales relevant to nonprotogenic solvents. **Journal of the American Chemical Society**, *109*(2), 483-492.
- MARTINS, T. S., & ISOLANI, P. C. (2005). Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química nova**, *28*(1), 111-117.
- MASSARI, S., & RUBERTI, M. (2013). Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. **Resources Policy**, *38*(1), 36-43.
- MIEKELEY, N., CASARTELLI, E., & DOTTO, R. (1994). Concentration levels of rare-earth elements and thorium in plants from the Morro Do Ferro environment as an indicator for the biological availability of transuranium elements. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, *182*(1), 75-89.
- MORSS, L. R., & KONINGS, R. J. M. (2004). Thermochemistry of binary rare earth oxides. In **Binary Rare Earth Oxides** (pp. 163-188). Springer, Dordrecht.
- NASCIMENTO, P. C., HILGEMANN, M., GUTERRES, M. V., DE CARVALHO, L. M., & BOHRER, D. (2007). Chemometric approach to assess the diene value in hydrogenated pyrolysis gasoline by voltammetry. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, *89*(2), 97-101.
- NAVARRO, M. S., ULBRICH, H. H. G. J., ANDRADE, S., & JANASI, V. D. A. (2002). Adaptation of ICP-OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: tests with reference materials and granitic rocks. **Journal of alloys and compounds**, *344*(1-2), 40-45.
- NAVROTSKY, A., & USHAKOV, S. V. (2005). Thermodynamics of oxide systems relevant to alternative gate dielectrics. In **Materials Fundamentals of Gate Dielectrics** (pp. 57-108). Springer, Dordrecht.
- NAVROTSKY, A., LEE, W., MIELEWCZYK-GRYN, A., USHAKOV, S. V., ANDERKO, A., WU, H., & RIMAN, R. E. (2015). Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, *88*, 126-141.
- NETO, J. M., & MOITA, G. C. (1998). Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química nova**, *21*(4), 467-469.
- POPA, K., & KONINGS, R. J. M. (2006). High-temperature heat capacities of EuPO₄ and SmPO₄ synthetic monazites. **Thermochimica acta**, *445*(1), 49-52.
- R CORE TEAM (2013). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.
- RAJU, C. S. K., LÜCK, D., SCHARF, H., JAKUBOWSKI, N., & PANNE, U. (2010). A novel solid phase extraction method for pre-concentration of gadolinium and gadolinium based MRI contrast agents from the environment. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, *25*(10), 1573-1580.

- RAMOS, S. J., DINALI, G. S., OLIVEIRA, C., MARTINS, G. C., MOREIRA, C. G., SIQUEIRA, J. O., & GUILHERME, L. R. (2016). Rare earth elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, 2(1), 28-50.
- ROCIO, M. A. R., SILVA, M. M. D., CARVALHO, P. S. L. D., & CARDOSO, J. G. D. R. (2012). Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, n. 35, mar. 2012, p. 369-420.
- ROGAN ŠMUC, N., DOLENEC, T., SERAFIMOVSKI, T., DOLENEC, M., & VRHOVNIK, P. (2012). Geochemical characteristics of rare earth elements (REE) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. **Geoderma**, 183184(1), 1-11.
- SCHNEIDER, V. M. (2018). Análise multivariada aplicada no estudo de dentifrícios comercializados no Brasil.
- SERRA, O. A., DE LIMA, J. F., & DE SOUSA FILHO, P. C. (2014). A luz e as terras raras. **Revista Virtual de Química**, 7(1), 242-266.
- SHANNON, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, 32(5), 751-767.
- SILVA, R. F., DE OLIVEIRA, E., SOUSA FILHO, P. C. D., NERI, C. R., & SERRA, O. A. (2011). Diesel/biodiesel soot oxidation with ceo2 and ceo2-zro2-modified cordierites: a facile way of accounting for their catalytic ability in fuel combustion processes. **Química Nova**, 34(5), 759-763.
- SOUZA, E. R. (2008). Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes (**dissertação, Universidade de São Paulo**).
- SUN, Y., SUN, M., & ZHAO, G. (2006). Applicability of capillary electrophoresis to the analysis of trace rare earth elements in geological samples. **Analytical sciences**, 22(4), 551-555.
- SVERJENSKY, D. A. (1984). Europium redox equilibria in aqueous solution. **Earth and Planetary Science Letters**, 67(1), 70-78.
- TURRA, C., DE NADAI FERNANDES, E. A., BACCHI, M. A., SARRIÉS, G. A., JÚNIOR, F. B., & REYES, A. E. L. (2013). Rare earth elements in citrus production systems. **Journal of plant nutrition**, 36(5), 762-771.
- TYLER, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems-A review. **Plant and soil**, 267(1-2), 191-206.
- USHAKOV, S. V., HELEAN, K. B., NAVROTSKY, A., & BOATNER, L. A. (2001). Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. **Journal of Materials Research**, 16(9), 2623-2633.

- USHAKOV, S. V., HELEAN, K. B., NAVROTSKY, A., & BOATNER, L. A. (2001). Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. **Journal of Materials Research**, *16*(9), 2623-2633.
- VALENTIN, J. L. (2000). **Ecologia numérica: uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos**. Rio de Janeiro: Interciência.
- VERMA, S. P., SANTOYO, E., & VELASCO-TAPIA, F. (2002). Statistical evaluation of analytical methods for the determination of rare-earth elements in geological materials and implications for detection limits. **International Geology Review**, *44*(4), 287-335.
- VONCKEN, J. H. L. (2016). Physical and Chemical Properties of the Rare Earths. In **The Rare Earth Elements** (pp. 53-72). Springer, Cham.
- WERTS, M. H. (2005). Making sense of lanthanide luminescence. **Science progress**, *88*(2), 101-131.
- WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. (1987) Principal component analysis, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, n. 1-3, p. 37-52,
- XIAO, L. I. U., YANG, J. C., LIN, Y. A. N. G., & GAO, X. Z. (2010). Effect of Ce on inclusions and impact property of 2Cr13 stainless steel. **Journal of iron and steel research, international**, *17*(12), 59-64.
- ZHU, Z., PRANOLO, Y., & CHENG, C. Y. (2015). Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production—A review. **Minerals Engineering**, *77*, 185-196.
- ZONGSEN, Y., & MINBO, C. (1995). Rare Earth Elements and Their Applications, Met.