

TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS**Paulo C. de Sousa Filho e Osvaldo A. Serra***

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto – SP, Brasil

Recebido em 18/09/2013; aceito em 18/01/2014; publicado na web em 21/03/2014

RARE EARTHS IN BRAZIL: HISTORICAL ASPECTS, PRODUCTION, AND PERSPECTIVES. This contribution introduces a brief discussion about the properties and applications of the rare earth elements, with a focus on their current status in Brazil. The general chemical properties, main applications and historical background of the chemistry of these elements are presented, and special attention is devoted to the development of the exploitation and both academic and industrial activities involving rare earths in Brazil. A discussion of the current world scenario ensues and some perspectives regarding the prospection, market and government policy concerning the rare earth elements in Brazil are given.

Keywords: rare earths; lanthanides; research in Brazil.

INTRODUÇÃO

Infelizmente, as terras raras (TR) são um exemplo adicional de recursos brasileiros subaproveitados graças à falta de políticas estratégicas de gestão. O Brasil figura na maioria dos livros e revisões sobre a história, a ocorrência e prospecção desses elementos,¹⁻⁵ mas é ponto pacífico entre os diversos setores da academia e da indústria que o papel efetivo ocupado pelo país na atualidade está bastante aquém do potencial brasileiro. Contudo, a situação não é peculiar ao Brasil. As TR revelaram ao mundo, recentemente, um fenômeno de perda de competências em áreas como química, geologia e engenharias de minas e produção, por mais que os indicadores gerais em tais setores sejam normalmente crescentes. Após a primeira década deste milênio, vários países, como EUA, França e Austrália, tiveram a triste constatação de que o fechamento de indústrias de processamento mineral pode não só levar à perda de empregos e de bens de produção, mas também ao desaparecimento de conhecimentos e habilidades raros envolvidos nas técnicas de exploração. Sem tais competências humanas, não há tecnologia ou inovação, de modo que longos períodos são necessários para a recuperação desses recursos, envolvendo, invariavelmente, um elevado custo coletivo.

As TR correspondem a apenas 0,01% da produção mundial de metais, cujo maior volume, por exemplo, é associado à siderurgia (90%). Em termos econômicos, o mercado de TR representa apenas 3% do valor relacionado somente à indústria do cobre. Por mais que as TR contribuam com frações tão pequenas, sua importância estratégica é suficientemente grande para terem sido utilizadas, por exemplo, como arma de embargo da China a fim de impor concessões ao Japão. Os “pequenos” volumes consumidos de TR são limitantes na confecção de produtos tecnológicos (computadores, lâmpadas, celulares etc.), no desenvolvimento de tecnologias limpas (veículos híbridos, energias eólica e solar), no craqueamento de petróleo, na comunicação, nas aplicações em defesa, entre outros. Isso faz da disponibilidade de TR um assunto de máxima importância para a soberania de uma nação. Sabe-se que o desenvolvimento industrial de um país pode ser medido pelo seu consumo de ácido sulfúrico. Atualmente, pode-se afirmar que o desenvolvimento de uma nação é medido pelo consumo de TR para aplicações em tecnologia de ponta.

Um dos principais desafios recentes do Brasil é a retomada dos processos de extração, separação e purificação de TR em larga escala, o que envolve a especialização de numerosos profissionais e o rompimento das fronteiras entre diferentes áreas do conhecimento, uma vez que toda a experiência que o país outrora apresentou foi perdida. Contudo, apenas a produção de TR não garante ao país qualquer autonomia energética ou tecnológica, pois são os produtos finais, e não suas matérias primas, que realmente agregam valor a esses elementos. A superação desse desafio requer, portanto, o incentivo não só às técnicas de obtenção/purificação de TR, mas também ao estudo de suas aplicações e à confecção de seus produtos finais com tecnologia nacional. Embora a pesquisa brasileira em TR seja indiscutivelmente de alto nível, com publicações de grande impacto na comunidade científica internacional, é necessária uma ação governamental no sentido de direcionar os esforços a objetivos comuns aos setores acadêmico e industrial.

A química é, em particular, um dos pilares dessa mobilização e, sem dúvida, a capacitação de uma massa crítica de químicos voltados para a pesquisa e inovação em TR é limitante para que esses elementos se tornem uma verdadeira riqueza nacional. Destarte, o presente artigo apresenta uma revisão sobre as propriedades químicas gerais, sobre a trajetória histórica, as principais aplicações e as perspectivas da exploração e produção de terras raras no Brasil.

TERRAS RARAS: HISTÓRICO E PROPRIEDADES

O grupo de elementos conhecido como “terras raras” inclui os metais lantanídeos (elementos com número atômico entre $Z=57$, o lutécio, e $Z=71$, o lutécio), além de escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$) (Figura 1).⁶ O termo “terras” deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “terra” era, à época, uma designação geral para óxidos metálicos (assim como em “terras alcalinas” ou “metais alcalino-terrosos”). Já o termo “raras” decorre do fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era consideravelmente complexa.¹⁻⁸ Assim, a expressão “terras raras” emite uma ideia errônea acerca desse grupo, já que designa elementos de natureza metálica (e não propriamente seus óxidos ou terras), cuja abundância na crosta terrestre é, ao contrário do que se pode pensar, consideravelmente alta. Cério,

*e-mail: osaserra@usp.br

lantânio e neodímio são mais abundantes do que cobalto, níquel e chumbo; já os mais raros, túlio e lutécio, possuem ocorrência maior do que a da prata e dos metais do grupo da platina.⁴ Além disso, ainda que pareçam raros (com nomes pouco ou nada difundidos em meios não-acadêmicos), tornam-se cada vez mais presentes na vida do homem, seja em inúmeros aparelhos de uso cotidiano, seja nas mais diversas áreas do conhecimento científico. Dentre os mais de 250 minerais conhecidos que contêm TR, monazita ((La,Ce,Th)PO₄), bastnasita ((La,Ce,Nd)CO₃F) e xenotima ((Y,Dy,Yb)PO₄) são os mais importantes e de maior demanda industrial.¹⁻³ A China detém as maiores reservas e produção mundial desses elementos, possuindo também, desde 2002, o maior número de publicações indexadas em assuntos relacionados (Figura 1S, Material Suplementar).¹⁻³

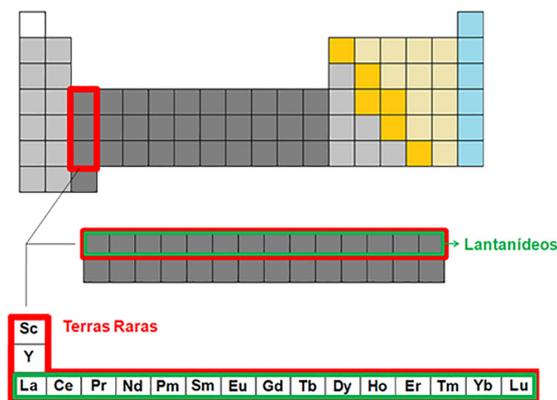


Figura 1. A Tabela Periódica, com destaque para os grupos dos metais lantanídeos e das terras raras

O primeiro registro histórico sobre as TR data de 1751, quando o sueco Axel Frederik Cronstedt descobre um novo mineral, a “pedra pesada de Bastnäs”, posteriormente chamado de cerita. À época, após séries de análises, acreditou-se que o mineral tratava-se de um silicato de cálcio e ferro, sendo que as TR, então desconhecidas, foram confundidas com o cálcio.^{8,9} Contudo, comumente atribui-se o início da Química das TR ao também sueco Carl Axel Arrhenius, com a descoberta da iterbita (mineral posteriormente chamado de gadolinita) em 1787. Foi desse mineral que, em 1794, o finlandês Johan Gadolin, considerado o pai da Química das TR, isolou a *terra* que batizou de *íttria*, reconhecendo o ítrio como um novo elemento químico e pensando tratar-se do óxido de ítrio puro. Na verdade, a *íttria* consistia em uma mistura de óxidos que hoje se conhecem como *terras ítricas*, isto é, os óxidos do ítrio e dos lantanídeos pesados (Gd-Lu). O mesmo ocorreu com o isolamento da *céria* (supostamente óxido de cério puro) a partir da cerita por Martin Heinrich Klaproth, na Alemanha, e por Jöns Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger, na Suécia (independentemente), em 1803.⁵⁻¹⁰ A *céria* era, na verdade, uma mistura das chamadas *terras céricas*, isto é, de óxidos dos lantanídeos leves (La-Eu, com exceção do promécio, a única das TR que não apresenta isótopos estáveis). O descobrimento desses dois novos elementos deu início a uma extensa e complexa série de trabalhos de separação e identificação de novos elementos a partir dos óxidos supostamente puros (Figura 2).

No período entre a descoberta do ítrio (1794) e do lutécio (a última das TR naturais a ser identificada, em 1907), por exemplo, relata-se quase uma centena de anúncios de descobertas de elementos TR, tratando-se, evidentemente, de inúmeras misturas de TR não completamente separadas.² Entretanto, ainda que em meio a essa situação, a extensa aplicação de técnicas de espectroscopia de chama contribuiu imensamente para a elucidação das características dos elementos TR recém descobertos e para a confirmação da ocorrência ou não de

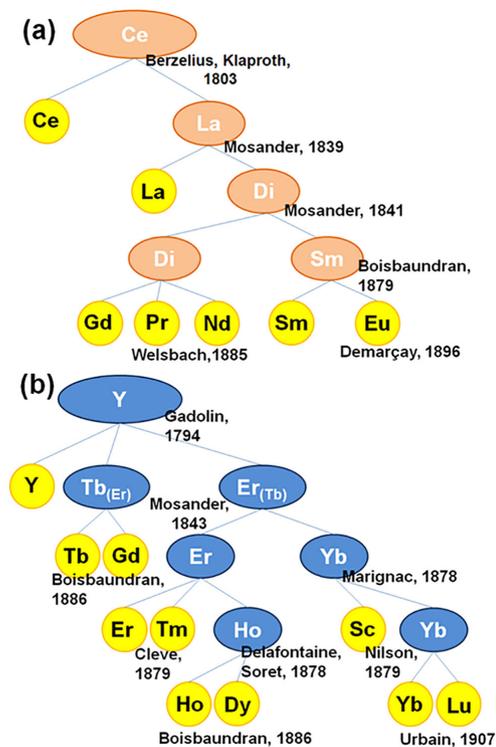


Figura 2. Cronologia da separação das terras (a) céricas e (b) ítricas por seus respectivos descobridores a partir das misturas consideradas como elementos puros.^{4,9-11}

misturas.^{9,12} Alie-se a essa técnica, ainda, o exaustivo e cuidadoso trabalho realizado pelos químicos da época, que empregavam apenas métodos analíticos clássicos (recristalização, dissolução fracionada etc.) para a separação das TR: afirma-se, por exemplo, que Charles James certa vez realizou 15000 recristalizações até a obtenção de Tm(BrO₃)₃ “puro”.¹³

Frente a tais descobertas e tendo em vista que a tabela periódica de Mendeleiev podia acomodar apenas um elemento lantanídeo, em 1905, Alfred Werner propôs que se deixasse uma lacuna de 17 elementos entre o bário e o tântalo (uma vez que o háfnio também não era conhecido à época), em um formato similar ao atualmente adotado.⁹ Posteriormente, em 1913, através da aplicação de espectroscopia de raios-X, Henry Moseley corrobora com tais proposições e demonstra a existência de não mais que 16 elementos entre o Ba e o Ta, correspondendo aos 15 lantanídeos e ao háfnio, com a introdução do conceito de número atômico. Foi esse o fato que permitiu a interpretação de Niels Bôhr de que isso correspondia ao preenchimento gradual das orbitais 4f, como uma expansão da quarta camada quântica que permitiria a acomodação de 32 elétrons ao invés de 18.^{2,4}

A grande dificuldade de separação dos lantanídeos para que se obtenham os elementos individuais é decorrente de sua alta similaridade química, com diferenças muito pequenas entre si em relação à solubilidade de seus compostos ou à formação de complexos. Por se apresentarem, com poucas exceções, no estado de oxidação 3+ e por possuírem raios iônicos bastante próximos, a substituição de uma TR por outra é livre de impedimentos em diversos retículos cristalinos.^{1-3,14} Assim, tal facilidade de substituição resulta na ocorrência simultânea de várias TR em um mesmo mineral, além de uma considerável distribuição de tais elementos pela crosta terrestre (elementos litofílicos).

Dessa forma, a grande semelhança entre o comportamento químico das TR é associada à constância do estado trivalente, embora pequenas diferenças possam decorrer da progressiva diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico (Tabela 1S). As

distribuições eletrônicas dos lantanídeos neutros no estado fundamental têm a forma (em ordem energética) $[Xe] 4f^n, 6s^2, 5d^x$ com $0 \leq n \leq 14$ e $x=1$ para La, Ce, Gd e Lu ($x=0$ para os demais). Ao se escreverem as distribuições eletrônicas em ordem crescente de número quântico principal, constata-se que as mesmas tomam uma forma do tipo: $[Kr] 4d^{10} 4f^n, 5s^2, 5p^6, 5d^x, 6s^2$, sendo que o elétron mais energético da distribuição não se encontra na camada mais externa do átomo. Esse é o motivo pelo qual os lantanídeos (assim como os actinídeos) são também conhecidos como elementos de *transição interna* (note-se, contudo, que a IUPAC recomenda o uso do termo “*elemento de transição*” apenas aos metais que possuam subnível *d* parcialmente preenchido).^{6,15}

Além disso, nota-se claramente o motivo da predominância do estado trivalente nos casos de La, Ce, Gd e Lu, com a perda de três elétrons da configuração $[Xe] 4f^n, 5d^1, 6s^2$. Nos demais casos, a formação dos cátions TR^{3+} se dá pela perda dos dois elétrons *6s* e de um elétron *4f*, dando origem a um cátion com configuração $[Xe] 4f^{n-1}$. A preferência pela perda de um elétron *4f* ao invés de um dos elétrons *5s* ou *5p* mais externos é consequência de uma maior penetrabilidade dos elétrons *s* e *p* em relação aos dos elétrons *f* (que não apresentam, em sua distribuição radial de probabilidade, máximos locais nas proximidades do núcleo). Assim, embora os elétrons *4f* sejam de natureza interna, sua baixa penetrabilidade os torna mais disponíveis que os elétrons *5s* e *5p* para contribuir para a terceira energia de ionização dos átomos TR. Além disso, os elétrons em orbitais *5s* e *5p* são mais suscetíveis a efeitos de contração relativística do que os elétrons *4f*, o que torna ainda menos provável a remoção de um elétron da configuração fechada $[Xe]$ para a formação do cátion TR^{3+} .^{4,16} As principais exceções ao estado trivalente consistem nos casos em que íons divalentes ou tetravalentes podem ser formados de modo se chegar a uma subcamada *4f* vazia ($4f^0$, como Ce^{4+} , único estável em meio aquoso), semipreenchida ($4f^7$, como Eu^{2+} ou Tb^{4+}) ou totalmente preenchida ($4f^{14}$, como o Yb^{2+}), embora íons Pr^{4+} ($4f^1$), Sm^{2+} ($4f^6$) e Tm^{2+} ($4f^{11}$) também sejam observados.^{1,3} Contudo, atualmente são conhecidos exemplos de complexos moleculares, sobretudo compostos organometálicos estáveis em condições especiais, de todos os lantanídeos (com exceção do promécio) em estado divalente.¹⁷

As distribuições eletrônicas e as funções de distribuição radial também permitem a explicação da diminuição progressiva dos raios atômicos/iônicos com o aumento do número atômico, no fenômeno conhecido como *contração lantanídica*. Como o aumento do número atômico leva ao preenchimento dos orbitais *4f*, que possuem natureza interna e menor capacidade de blindagem do que elétrons em orbitais *s*, *p* ou *d*, o aumento da repulsão intereletrônica é, nesses casos, largamente superado pelo aumento da carga nuclear. Dessa forma, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons *4f* é consideravelmente elevada, resultando em uma atração mais intensa sobre os elétrons *5s*, *5p* (e *6s*, no caso dos átomos neutros) e na diminuição dos raios atômicos e iônicos. Parte desse fenômeno também é normalmente atribuída a efeitos relativísticos, devido à maior suscetibilidade de elétrons *s* e *p* a tais fatores. Além de ser grande responsável pela similaridade química entre os lantanídeos, dados os seus raios atômicos/iônicos próximos, a contração lantanídica também faz com que os elementos pós-lantanídicos da série *5d* também tenham grande semelhança com os elementos correspondentes do período anterior. Por exemplo, o zircônio é muito mais similar ao háfnio do que ao titânio, assim como o nióbio assemelha-se muito mais ao tântalo do que ao vanádio; tais observações ocorrem porque, nos pares Hf/Zr e Nb/Ta, os raios atômicos envolvidos são praticamente idênticos devido à contração lantanídica, embora os átomos possuam a mesma valência e pertençam a períodos diferentes.

Ainda com relação ao seu tamanho, por possuírem raios iônicos ao redor de 85-135 pm (Tabela 1S), as TR (com exceção do escândio)

acomodam facilmente um grande número de ligantes, sendo que números de coordenação maiores que 6 (geralmente 8-9, chegando a 12 em alguns casos) são comumente observados. Devido à contração lantanídica, há uma tendência de diminuição dos números de coordenação ao longo da série, sendo que o ítrio normalmente se posiciona entre o disprósio e o hólmio. Por formarem cátions com alta razão carga/raio, as TR mostram uma preferência por ligantes duros segundo a classificação de Pearson, o que explica a sua ocorrência natural quase que unicamente na forma de óxidos/oxossais ou fluoretos.^{1,14}

Outra propriedade marcante relacionada aos lantanídeos é o caráter não direcional das orbitais *4f* com relação às geometrias de coordenação adotadas. Ao contrário dos metais do bloco *d*, as geometrias de coordenação assumidas pelos lantanídeos são determinadas unicamente por fatores estéricos, de modo a se minimizarem as repulsões entre os ligantes. Tal fato é consequência da baixa participação das orbitais *4f* no estabelecimento das ligações químicas envolvidas. Por sua natureza interna, encontrando-se “enterrados” na camada fechada de configuração $[Xe]$, as orbitais *4f* são pouco disponíveis para a formação de ligações com *overlap* interorbital efetivo, resultando, assim, em uma baixa influência sobre geometria de coordenação. Outra consequência dessa baixa participação é o estabelecimento de ligações de caráter predominantemente iônico por parte das TR, com uma alta labilidade em seus compostos de coordenação. A exceção é o escândio que, por possuir um raio iônico muito menor, forma compostos com alto caráter covalente, como por exemplo o $[Sc(OH)_6]^{3+}$ por dissolução de $Sc(OH)_3$ em meio básico, ou o $[ScF_6]^{3-}$ por dissolução de ScF_3 em HF.^{1,2} Além disso, mais uma consequência advinda da localização interna das orbitais *4f* é, sob uma perspectiva contrária, um efeito de proteção por parte das subcamadas *5s* e *5p* em relação ao ambiente externo, tornando os elétrons *4f* pouco afetados por efeitos do campo ligante. Assim, os efeitos do ambiente químico sobre as propriedades eletrônicas dos lantanídeos são muito menos significativos quando comparados aos efeitos sobre as orbitais *d* dos elementos de transição. Isso resulta em linhas estreitas de absorção e de emissão oriundas das transições *f-f*, com uma dependência muito pequena em relação aos ligantes. Por exemplo, um dos primeiros relatos tratando das peculiaridades espectrais dos metais lantanídeos data de 1866, quando Robert Wilhelm Bunsen, um dos pais da espectrometria de chama, relatou a ocorrência de linhas “incomumente estreitas” no espectro do sulfato de didímio.^{9,12} O mesmo tipo de comportamento é observado ao se analisarem as propriedades magnéticas de compostos dos diferentes lantanídeos, que também são praticamente independentes de seu ambiente químico.

Com esse diferente conjunto de propriedades, muitas delas completamente desprecebidas à época da descoberta desses elementos, não é de se surpreender que as TR tenham sido cunhadas como “raras” e como elementos exóticos. De fato, até o início da década de 1950, as TR eram praticamente curiosidades de laboratório, sobretudo graças à dificuldade de obtenção de seus compostos puros. Até então, suas principais aplicações consistiam na fabricação de mantas para lâmpadas a gás (nitrato de tório e cério) por volta de 1885 e na manufatura de pedras para isqueiros (*mischmetal*, liga metálica contendo 50% de Ce, 25% de La e diferentes quantidades de Pr e Nd, além de Fe e Mg) por volta de 1903.^{4,7} Até o início da Segunda Guerra Mundial, apenas cério e európio eram obtidos em quantidades apreciáveis devido à sua relativa facilidade de separação através de reações de oxidorredução. Durante a Segunda Guerra Mundial, o Projeto Manhattan foi um dos grandes contribuintes para o desenvolvimento dos processos de separação de TR, já que visava à utilização da cromatografia de troca iônica para a separação de lantanídeos como modelo para a separação de actinídeos.^{1,5,7,8,18-20} O emprego dessa técnica, bem como o início da utilização de outros métodos de separação (extração com solventes,

cromatografia de extração), possibilitou a obtenção de quantidades cada vez maiores e mais puras de TR, permitindo o desenvolvimento de suas atuais aplicações.^{1-4,21}

As amplas aplicações das TR consistem, de uma maneira geral, na exploração das propriedades magnéticas, ópticas ou redox inerentes a tais elementos. A Figura 3 ilustra as aplicações mais frequentes das TR, bem como a porcentagem que cada tipo de utilização consome do total desses elementos. Entre as aplicações mais comuns, a catálise envolve praticamente 1/5 do volume total consumido de TR, principalmente no craqueamento do petróleo e na composição de redutores das emissões poluentes por motores automotivos.^{22,23} Embora contribua com uma grande fração do consumo de TR, a catálise corresponde, contudo, a apenas 5% do valor agregado a esses elementos, já que nesses processos utilizam-se principalmente La e Ce (mais abundantes e baratos).

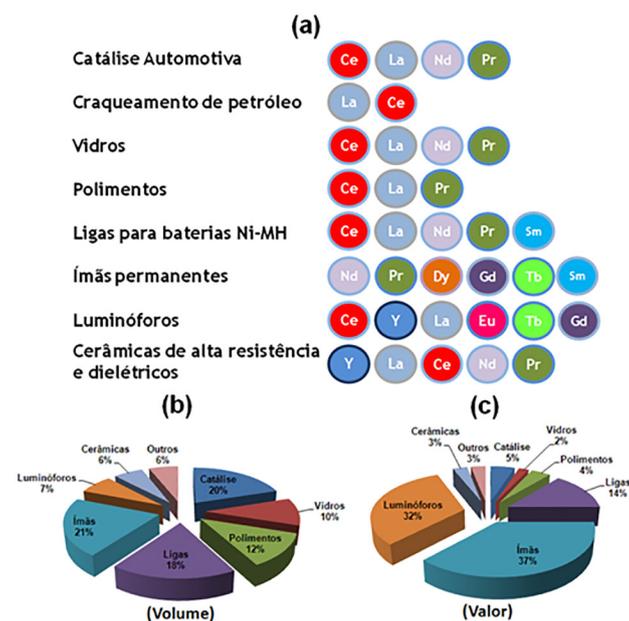


Figura 3. (a) Principais aplicações das TR e seus percentuais utilização em termos de (b) volume e (c) valor²¹

Já a produção de magnetos também responde por aproximadamente 1/5 do consumo total de TR, sendo, por outro lado, a atividade que mais agrega valor às TR (37% do consumo total em termos de valor). Os magnetos de TR, sobretudo os ímãs permanentes Sm-Co (SmCo_5 ou $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) e Nd-Fe-B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) (que podem conter diferentes quantidades de Dy, Tb e Pr), são, por exemplo, aplicados em discos rígidos, dínamos, autofalantes e turbinas para a geração de energia eólica.

Como mostra a Figura 3, a fabricação de materiais luminescentes (luminóforos)²⁴ envolve o consumo de apenas 7% do volume total de TR. Por outro lado, os produtos gerados por essa atividade correspondem a aproximadamente 1/3 do valor agregado às TR, já que, para essas aplicações, são necessários elementos de menor abundância e com elevado grau de pureza (no mínimo 99,9%). Os luminóforos a base de TR são aplicáveis em lâmpadas fluorescentes convencionais e compactas (CFL), visualização (tubos de raios catódicos, CRT, e displays de plasma, PDP), lasers, LEDs (*light-emitting diodes*) e OLEDs (*organic light-emitting diodes*), marcadores ópticos luminescentes, entre outros. As ligas metálicas, terceira classe de materiais que mais associa valor às TR, são amplamente utilizadas em baterias recarregáveis (níquel-hidreto metálico), aplicadas, por exemplo, no desenvolvimento de veículos híbridos. Entre as outras aplicações

das TR, destacam-se a fabricação de vidros especiais (controle da coloração e da absorção de determinados comprimentos de onda) e o polimento de vidros, a produção de cerâmicas de alta resistência, entre outros.^{3-5,7,16}

AS TERRAS RARAS NO BRASIL

A “exploração” das TR no Brasil iniciou-se por volta de 1885, com a retirada da monazita das praias de Prado, na Bahia. Até 1896, a retirada era gratuita, uma vez que a areia era levada sob o pretexto de ser usada como lastro dos navios, que não poderiam voltar vazios à Europa ou aos Estados Unidos.^{25,26} Estima-se que, entre 1885 e 1890, John Gordon, engenheiro diretor da firma norte-americana *E. Johnston & Co.*, tenha embarcado 15000 ton de monazita à Europa após adquirir o direito da exploração das praias (“aforamento de terreno de marinha”).²⁷ Os principais destinos da monazita brasileira eram a Áustria e a Alemanha, onde o próprio Carl Auer von Welsbach buscava uma fonte para os nitratos de Th e Ce, utilizados na fabricação de sua recente invenção, as camisas para iluminação a gás (“*Auerlights*”).²⁶⁻²⁹ Tratava-se da primeira aplicação comercial das TR: era a América iluminando a Europa. Relata-se que somente a Empresa de Iluminação Incandescente de Viena, concessionária das patentes de von Welsbach, teria adquirido, até 1897, cerca de 1300 toneladas da monazita de Prado, pagando a J. Gordon o valor de 750000 francos (ou 900 contos de réis) por essa quantia.²⁹ Nas décadas subsequentes, cobravam-se menos de 10 dólares (ou até 0,18 centavos de libra - menos que 1 dólar da época ou algo em torno de 25 reais atuais) por tonelada, produzindo uma renda imensamente menor do que a gerada pela exportação de tabaco, por exemplo, na província da Bahia.^{30,31} Mesmo que em tais condições (ou, talvez, justamente em virtude delas), o Brasil foi o líder do fornecimento mundial de monazita, tendo perdido esse posto para a Índia em 1914.²⁷ Ainda assim, até meados da década de 1960, antes da ascensão da produção de TR em Mountain Pass, nos EUA, o Brasil continuou a ser um dos principais fornecedores mundiais não só de monazita, mas de TR purificadas. Nas décadas de 1940 e 1950, por meio da iniciativa privada (ORQUIMA S.A.), sob liderança de Pawel Krumholtz,^{32,33} o país dominou o processo de extração, separação e obtenção de óxidos de elevada pureza (chegando a 99,9-99,99%). A empresa processava cerca de duas mil toneladas de monazita por ano, chegando, por exemplo, a fornecer Eu_2O_3 para a fabricação de barras metálicas destinadas ao controle, por absorção de nêutrons, do reator do primeiro submarino nuclear do mundo, o *Nautilus*. Em 1962, juntamente com Krumholz, chegamos (OAS) a produzir ~10 g de Lu_2O_3 de alta pureza (> 99,9%); era a maior quantidade desse composto já produzida no mundo!

Antigo assistente de Fritz Feigl, P. Krumholtz pode ser considerado como o precursor da pesquisa em TR no Brasil. São de sua autoria os mais antigos trabalhos indexados desenvolvidos no Brasil relacionados às TR. Realizados nos laboratórios da ORQUIMA (e em sua residência), tais trabalhos tratavam sobre a instrumentação^{34,35} e a espectroscopia de compostos de Nd^{3+} ,^{36,37} bem como sobre a separação de TR e tório provenientes da monazita por troca iônica.³⁸ Um de seus principais colaboradores na ORQUIMA (1952-1957), e outro importante nome da pesquisa em separação de TR no Brasil, foi Alcídio Abrão, que posteriormente contribuiu com inúmeros trabalhos e orientações no IPEN (à época de sua entrada, chamado de Instituto de Energia Atômica). Sua contribuição “*Química e Tecnologia das Terras Raras*”³¹ consiste, talvez, na principal revisão em língua portuguesa sobre a química desses elementos.

Na academia, o principal nome das bases da pesquisa em TR no Brasil é o de Ernesto Giesbrecht,^{39,40} discípulo do Prof. Heinrich Rheinboldt. Giesbrecht possuía, em princípio, formação na área de compostos de enxofre, selênio e telúrio, tendo realizado em 1953 um

pós-doutorado na Universidade de Zurique, com enfoque na separação de alcaloides do curare. Seu contato com as TR se deu em seu segundo pós-doutorado, dessa vez como bolsista da fundação Rockefeller, na Universidade de Illinois (Urbana). Na ocasião, trabalhou sob supervisão do Prof. Ludwig Audrieth na linha de polifosfatos de TR e actínides,^{41,42} à qual deu continuidade após seu retorno em novembro de 1957.⁴³⁻⁴⁸ Logo a seguir, implementou, contando com a imensa participação de Geraldo Vicentini⁴⁹ e Madeleine Perrier, a linha de pesquisa em compostos de coordenação de TR,^{50,51} intensificada após o pós-doutorado de Vicentini com o Prof. Therald Moeller, também em Urbana, Illinois.⁵² No então Departamento de Química da FFCL da USP, Ernesto e Geraldo orientaram uma geração de pesquisadores que passaram a corresponder a uma grande fração da Química Inorgânica brasileira. A pesquisa em TR, que, na década de 1960, era concentrada no Departamento de Química da FFCL (atual IQ-USP) e no IEA (atual IPEN) na capital paulista, passou a disseminar-se a outros centros como Araraquara, SP (FFCL-Ar, atual IQ-UNESP), Ribeirão Preto, SP (FFCLRP-USP), Fortaleza (DQOI-UFC) e Recife, PE (DF e atual DQF-UFPE) na década de 1970, ampliando ainda mais o contingente de químicos (em sua maioria inorgânicos) brasileiros envolvidos nessa área.

Atualmente, a pesquisa em TR nas universidades brasileiras está consideravelmente mais dispersa pelo território nacional. De acordo com o Diretório Nacional de Grupos de Pesquisa do CNPq, em 2013 há 89 grupos de pesquisa que utilizam as palavras “terras raras” ou “lantânídeos” em sua descrição.⁵³ A grande maioria desses grupos (43) concentra-se na área de química, seguida pela física (29), engenharia de materiais e metalúrgica (7), geociências (4), engenharia química (2), engenharia nuclear (1), agronomia (1), oceanografia (1) e microbiologia (1). Segundo o portal ISI Web of Knowledge®, o Brasil é responsável por 1059 publicações indexadas relacionadas às TR entre os anos de 2002 e 2012 (Tabela 1).⁵⁴ A maior parte desses trabalhos é relacionada à pesquisa de materiais luminescentes (41%) e materiais magnéticos (18%), sendo que o *Journal of Alloys and Compounds* é o periódico mais utilizados pelos brasileiros para a divulgação de resultados em TR (8% do total). A USP responde pela maior parte das publicações (276 – 24%), seguida pela UFPE (147 – 14%) e pelo

IPEN (118 – 11%). Com relação às colaborações internacionais, França (9%), Estados Unidos (6%) e Alemanha (5%) são os países com maior interação com os grupos brasileiros com base no número de publicações indexadas sobre TR (Figura 2S).

EXPLORAÇÃO DAS TERRAS RARAS

Até o fim da década de 1950, a ORQUIMA, na cidade de São Paulo, processava anualmente grande quantidade de monazita proveniente das praias do Espírito Santo e do Rio de Janeiro. No início da década de 1960, a empresa foi estatizada (passando a se chamar “Administração da Produção de Monazita”, APM), uma vez que os produtos paralelos da produção de TR, tório e, principalmente, o urânio, passaram a figurar no interesse estratégico governamental.¹ Na década de 1970, a empresa passa a ser denominada NUCLEMON (Nuclebrás Monazita), sendo “obsoletizada” até somente extrair monazita e produzir um concentrado de TR e CeO₂ de baixa pureza. Em 1988, a Nuclebrás passa a ser chamada de INB (Indústrias Nucleares Brasileiras) e a produção de TR é praticamente desativada em 2002. Dessa forma, todo o investimento tecnológico e em recursos humanos foi praticamente perdido e, quando as TR começaram a ter maior valor agregado nos anos 70 e 80, especialmente com luminóforos e magnetos, o Brasil já não tinha competitividade no setor.

Dos principais minerais que contêm TR, a bastnasita, que não ocorre em quantidades significativas no território brasileiro, é o único minério que é primariamente tratado visando à obtenção de TR. Seu tratamento consiste fundamentalmente na digestão com ácido clorídrico para a recuperação de TRCl₃ (Figura 3S(a)), apresentado a vantagem de normalmente possuir teores muito baixos de tório. Já monazita e xenotima normalmente são subprodutos de outras atividades de mineração, pois ocorrem como minerais acessórios juntamente à ilmenita (FeTiO₃, utilizada como abrasivo), o rutilo (TiO₂, utilizado em soldas elétricas e pigmento branco), a zirconita e a sílica livre (ZrSiO₄ e SiO₂, utilizadas na indústria cerâmica) e a cassiterita (SnO₂, fonte de estanho). Dos dois, apenas a monazita é de interesse comercial no Brasil, pois a xenotima ocorre apenas em pequenas quantidades em minas aluviais de estanho.⁵⁵⁻⁵⁷ Dessa

Tabela 1. Lista dos 15 primeiros resultados para a pesquisa de publicações indexadas no portal ISI Web of Knowledge^{®53} entre os anos de 2002 e 2012: produção por instituição, principais periódicos utilizados para publicação e principais colaborações internacionais

INSTITUIÇÕES		PERIÓDICOS		COLABORAÇÃO INTERNACIONAL	
USP	276 (26%)	<i>J. Alloy. Compd.</i>	86 (8%)	França	97 (9%)
UFPE	147 (14%)	<i>J. Appl. Phys.</i>	44 (4%)	EUA	60 (6%)
IPEN	118 (11%)	<i>J. Magn. Magn. Mater.</i>	41 (4%)	Alemanha	55 (5%)
UNICAMP	108 (10%)	<i>Mater. Sci. Forum.</i>	36 (3%)	Portugal	40 (3%)
UFSCar	84 (8%)	<i>J. Lumin.</i>	34 (3%)	Índia	35 (3%)
UFS	52 (5%)	<i>Phys. Rev. B</i>	29 (3%)	Espanha	35 (3%)
UnB	50 (5%)	<i>J. Therm. Anal. Calorim.</i>	28 (3%)	Argentina	28 (2%)
UERJ	43 (4%)	<i>J. Non. Cryst. Sol.</i>	23 (2%)	Inglaterra	25 (2%)
UFMG	39 (4%)	<i>Opt. Mater.</i>	22 (2%)	Rússia	22 (2%)
UFRJ	36 (3%)	<i>J. S. Am. Earth. Sci.</i>	19 (2%)	Itália	21 (1%)
UFRGS	35 (3%)	<i>J. Phys. Cond. Mater.</i>	18 (2%)	Japão	15 (1%)
CBPF	26 (2%)	<i>Chem. Phys. Lett.</i>	17 (2%)	Canadá	12 (1%)
UFSC	26 (2%)	<i>J. Solid State Chem.</i>	17 (2%)	Suíça	10 (1%)
UFC	26 (2%)	<i>Quim. Nova</i>	17 (2%)	Austrália	9 (1%)
UFRPE	25 (2%)	<i>Phys. B. Cond. Mater.</i>	14 (1%)	Áustria	8 (1%)
TOTAL	1059 (100%)	TOTAL	1059 (100%)	TOTAL	546 (52%)

forma, o tratamento dos depósitos minerais contendo TR envolve primeiramente etapas físicas de pré-concentração, como métodos gravitacionais e eletromagnéticos, de modo a se obterem a monazita ou a xenotima pré-concentradas.^{3,5,55} Os minérios pré-concentrados são tratados com ácido sulfúrico concentrado em altas temperaturas (200-220 °C) (Figura 3S(b)) ou com soda cáustica por fusão alcalina a 400 °C, ou tratamento hidrotermal a 150 °C, seguida por tratamento com HCl 30% a ~70 °C (Figura 3S(c)).

Talvez a etapa mais complexa do ponto de vista da obtenção das TR a partir de seus concentrados seja a separação em compostos individuais. É por esse motivo que não seria incorreta a expressão “terras caras” para esses elementos, pois as etapas para sua separação elementar elevam consideravelmente o custo dos produtos finais. Os principais métodos clássicos para a separação de TR com aplicabilidade industrial são a cristalização fracionada (principalmente com nitratos duplos de amônio) ou por alterações no estado de oxidação (como separação de cério como Ce⁴⁺ e európio como Eu²⁺).^{1,3,5,55} As técnicas cromatográficas foram as primeiras capazes de separar efetivamente as TR em compostos de alta pureza, com a aplicação de cromatografia de troca iônica, cromatografia de deslocamento e troca iônica líquido-líquido. Atualmente, a principal técnica aplicada é a extração com solventes coordenantes (como tributílfosfato, ácido 2-etil-hexilfosfórico ou aminas de cadeia longa).⁵

A China, detentora das maiores reservas mundiais (mais de 60% de um total de 150 milhões de toneladas), investiu em todas as fases dos processos, desde a extração até a obtenção de compostos com elevada pureza elementar (>99,99%), levando o país ao domínio da produção e do mercado de TR. Em 1990, a produção mundial era de aproximadamente 25 mil toneladas e a China era responsável por menos da metade. Contudo, o baixo custo das TR produzidas pela China a partir da década de 1990, com pouco ou nenhum controle ambiental, tornou-a a líder do mercado nos últimos 20 anos. Mencione-se que os processos de digestão ácida ou alcalina geram, além dos resíduos inerentes a esses tratamentos, detritos radioativos de urânio e tório. Desde a década de 1960, os chineses investiram em processos de extração que envolvem agentes químicos (como derivados de ácido hidroxâmico) em cuidadosos sistemas de flotação intercalados com procedimentos eletromagnéticos.³ Paralelamente, foram justamente as restrições ambientais, aliadas à facilidade de compra da China, que fizeram com que produtores de países como os Estados Unidos, Austrália e Canadá encerrassem todas as suas atividades no final do século passado e início deste. Atualmente, a China comercializa mais de 95% dos compostos de TR, sobretudo na forma de metais e óxidos.⁵⁸ Contudo, sua crescente demanda interna (mais de 70% de sua produção) causada pelo domínio das tecnologias de fabricação dos produtos finais (geradores eólicos, luminóforos, baterias etc.), além das restrições ambientais, fizeram com que a China elevasse, nos últimos três anos, o preço médio das TR em mais de dez vezes. Além da alta dos preços, a China também passou a impor cotas de exportação para óxidos e metais, favorecendo a instalação de indústrias multinacionais em seu território e agregando valor às TR. Os valores máximos ocorreram em 2011,²¹ declinando a seguir, mas ainda mantidos bem maiores do que os de 2009.

PERSPECTIVAS

O aumento da demanda e a incerteza quanto à estabilidade de fornecimento da China fez com que os principais consumidores de TR, Japão e Estados Unidos, juntamente com outros países (entre eles o Brasil), tentassem inicialmente acordos mais favoráveis, inclusive questionando junto ao G20 e ao WTO (Organização Mundial do Comércio). Ao mesmo tempo, iniciaram gestões internas para a retomada de sua produção de TR. Tais países perceberam que a

situação consiste, na verdade, em um risco à sua soberania nacional, incentivando medidas que reduzam a dependência com relação ao fornecimento chinês. Austrália e Estados Unidos reativaram a exploração das TR em Mount Weld e Mountain Pass, respectivamente, estimando a extração e beneficiamento anual de 10 a 20 mil toneladas em cada uma. França e Japão iniciaram programas de recuperação de TR em resíduos de magnetos e luminóforos de lâmpadas. Além disso, Estados Unidos, Austrália, Alemanha e Japão passaram a financiar a produção de TR em países que possuem reservas, não só visando aos recursos, mas também à transferência dos posteriores encargos ambientais. Em todo caso, o mundo levou algumas décadas para constatar que, em inúmeros produtos comerciais, as marcas são ocidentais, porém o *savoir-faire* é asiático. Todos os países que interromperam sua produção de TR sofrem atualmente com a carência de profissionais especializados (de todos os níveis) na prospecção e na separação desses elementos.

No Brasil, apenas recentemente as TR despertaram interesse governamental pela constatação da vulnerabilidade econômica que a ausência de tais recursos pode trazer. Além da confirmação efetiva do grande potencial brasileiro na área, a percepção de que tecnologias “limpas” (como de turbinas eólicas e veículos híbridos) e estratégicas (como petróleo e comunicação) são limitadas pela disponibilidade de TR levou a algumas iniciativas de diferentes setores. Cientistas reunidos no 4º Encontro Nacional sobre Terras Raras (ocorrido em Aracaju, abril de 2010) enviaram ao Ministro de Ciência e Tecnologia uma carta alertando sobre a necessidade da retomada da produção de TR. Em resposta, foi criado o Grupo de Trabalho Interministerial do Ministério de Minas e Energia (MME) e do Ministério de Ciência e Tecnologia e Inovação (MCTI) de Minerais Estratégicos (Portaria Interministerial Nº 614/2010 de 30 de junho de 2010). Após várias reuniões com representantes de órgãos governamentais (CETEM, INB, universidades), esse grupo elaborou uma minuta sobre a situação em novembro de 2010, sugerindo aos respectivos ministros as medidas a serem tomadas. Como resultado, em abril de 2013, o Governo passou a buscar a elaboração do Marco Regulatório da Mineração de Terras Raras e a implementação do “Plano de Mineração Nacional 2030”.⁵⁹ O último envolve um projeto de levantamentos geológicos em paralelo ao apoio à pesquisa mineral e fomento para abertura de minas, bem como o estudo da cadeia produtiva. Nesse sentido, em junho de 2013, várias reuniões na comissão de Ciência e Tecnologia do Senado apontaram para a importância de uma cadeia produtiva contemplando as TR, inclusive como elementos estratégicos.⁶⁰ No entanto, trata-se de uma aparente mobilização que, nos primeiros três anos, não gerou resultados concretos. Mesmo a monazita estocada em Buena, RJ, nas últimas décadas têm sido vendida aos chineses a menos de US\$ 600 por tonelada, bem como estão sendo negociadas para exportação cerca de 15000 ton da “torta II” (hidróxidos de Th, U e TR) armazenada na unidade da INB em Caldas, MG.⁶¹ Em todo caso, há uma conscientização geral acerca da falta de tecnologia brasileira nesse setor, com a busca de estímulos à mineração e ao estabelecimento de parcerias e consórcios para a fabricação de produtos contendo TR através da FINEP e do BNDES.⁶²

Talvez a principal exigência dos possíveis investidores seja quando a uma ação mais decisiva do governo de modo a garantir segurança jurídica e financeira ao mercado de TR, uma vez que há a queixa de que o Brasil possui apenas projetos esparsos e sem a intercomunicação entre empresas e institutos de pesquisas. Já o interesse das grandes empresas (entre elas Vale e Petrobrás) na exploração de TR no Brasil ainda é pequeno, já que às TR correspondem a uma fatia muito pequena do mercado em comparação aos grandes volumes da mineração do ferro ou da prospecção do petróleo. As mobilizações mais recentes e de maior importância do setor empresarial para a exploração de TR são da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia

e Mineração) e da MbAC (empresa brasileira radicada no Canadá) em Araxá, MG, e da Mineração Serra Verde (parte do Mining Ventures Brasil) em Minaçu, GO. Segundo Lapido-Loureiro,^{56,57} várias localidades podem ser tidas como potenciais produtoras por possuírem reservas de enorme volume e alto teor de TR, como Pitinga (AM), Catalão (GO), Morro do Ferro (MG) e Rio Sapucaí (MG). Há, ainda, diversas outras localidades em que as TR podem ser exploradas como subprodutos da exploração de Sn, Zr, Ta-Nb, Ti, Au e Fe. Estima-se que os recursos brasileiros de TR cheguem a 5 milhões de toneladas, porém grande parte desse volume corresponde a minerais com processamento não estabelecido ou consideravelmente complexo. Assim, uma maior mobilização dos setores acadêmicos (em particular nas áreas de química, física, geologia e engenharia de minas) e dos setores empresariais por parte do governo é imprescindível para o aproveitamento adequado dos recursos brasileiros.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O governo brasileiro está consciente da necessidade da retomada da mineração e processamento das terras raras e de sua utilização na cadeia produtiva, agregando valor e garantindo ao país uma autonomia estratégica em sua matriz energética, principalmente no refino de petróleo, energia eólica e veículos híbridos. Há que se levar em conta um processamento equilibrado, sem danos ambientais, aliado a programas de recuperação e reciclagem. Ainda que, na aparência, os valores envolvidos sejam pequenos e os lucros financeiros duvidosos, o setor produtivo e instituições de pesquisa devem ser fortemente incentivados. As Terras Raras não podem ser apenas mais uma commodity brasileira para exportação.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Figuras adicionais com relação às propriedades, às publicações e aos processos de abertura de minérios de TR são disponibilizadas em <http://quimicanova.s bq.org.br>, em arquivo pdf, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq (Proc. 4791290/2011, OAS), ao Inct-INAMI e à FAPESP (Proc. 2008/09266-5 e 2013/01669-1, PCdSF) pelos auxílios financeiros.

REFERÊNCIAS

- Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, **1994**.
- Cotton, S.; *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley: Chichester, **2006**.
- Zongsen, Y.; Minbo, C.; *Rare Earth Elements and their Applications*, Metallurgical Industry Press: Beijing, **1995**.
- Saez-Puche, R.; Caro, P., eds.; *Rare Earths*; Editorial Complutense: Madrid, **1998**.
- Sastri, V.R.; Bünzli, J.-C.G.; Rao, V.R.; Rayudu, G.V.S.; Perumareddi, J.R.; *Modern Aspects of Rare Earth and their Complexes*, Elsevier: Amsterdam, **2003**.
- Connelly, N.G.; Damhus, T.; Hartshorn, R.M.; Hutton, A.T.; *Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing: Cambridge, **2005**.
- Gschneidner Jr., K.A.; Capellen, J., eds.; *1787-1987: Two hundred years of Rare Earths*; Rare-earth Information Center/North-Holland: Ames/Amsterdam, **1987**.
- Werts, M.H.V.; *Sci. Prog.* **2005**, 88, 101.
- Weeks, M.E.; *Discovery of the Elements*, 6th ed., Journal of Chemical Education: Easton, **1956**.
- Davis, H.M.; Seaborg, G.T.; *The Chemical Elements*, 3rd ed, Science Service: Washington, **1961**.
- O pseudoelemento chamado de “didímio” (Di) foi reconhecido entre 1841 e 1885, consistindo, na verdade, de uma mistura de praseodímio e neodímio. O nome “didímio” vem do grego, *didymos*, e significa “gêmeo”, pois, segundo Mosander, o referido elemento seria o gêmeo do lantânio.
- Leone, M.; Robotti, N.; *Physics in Perspective* **2003**, 5, 360.
- James, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, 33, 1332.
- Castor, S.B.; Hedrik, J.B. Em *Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets, and Uses*; Kogel, J.E.; Trivedi, N.C.; Barker, M.J., eds.; Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME): Littleton, **2006**, Cap. 58.
- McNaught, A.D.; Wilkinson, A.; *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (“Gold Book”)*, 2nd Ed. (online), Blackwell Scientific Publications: Oxford, **2006**. <http://goldbook.iupac.org> acessada em 24.03.2013.
- Bünzli, J.-C.G.; Choppin, G.R. (Eds.); *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, Elsevier: Amsterdam, **1989**.
- MacDonald, M.R.; Bates, J.E.; Ziller, J.W.; Furche, F.; Evans, W.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9857.
- Spedding, F.H.; Voigt, A.F.; Gladrow, E.M.; Sleight N.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2777.
- Spedding, F.H.; Voigt, A.F.; Gladrow, E.M.; Sleight N.R.; Powell, J.E.; Wright, J.M.; Butler, T.A.; Figard, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2786.
- Spedding, F.H.; Fulmer, E.I.; Butler, T.A.; Gladrow, E.M.; Gobush, M.; Porter, P.E.; Powell, J.E.; Wright, J.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2812.
- Lynas Corporation, <http://www.lynascorp.com>; consultado em 24.06.2013.
- de Sousa Filho, P.C.; Gomes, L.F.; de Oliveira, K.T.; Neri, C.R.; Serra, O.A.; *Appl. Catal., A* **2009**, 360, 210.
- Silva, R.F.; DeOliveira, E.; de Sousa Filho, P.C.; Neri, C.R.; Serra, O.A.; *Quim. Nova* **2011**, 34, 759.
- O termo “fósforos” também consta atualmente nos principais dicionários da língua portuguesa para a designação de materiais luminescentes. No presente texto, prefere-se o uso de luminóforos para se evitarem confusões com o elemento químico fósforo (P).
- Serra, O.A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 811.
- Zept, V. (Ed.); *Rare Earth Elements - Springer Theses*, Springer-Verlag: Berlin, **2013**.
- Overstreet, W.C.; *The Geologic Occurrence of Monazite*, Geological Survey Professional Paper Vol. 530: Washington **1967**.
- Elsner, H.; *Heavy Minerals of Economic Importance*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Hannover, **2012**.
- The Brazilian Review*, Vol. 1, n°38, Rio de Janeiro, 15 de novembro de 1898. (disponível online em http://memoria.org.br/trf_arq.php?a=9500118981138, acessado em 24.06.2013).
- The Brazilian Review*, Vol. 3, n°47, Rio de Janeiro, 20 de novembro de 1900. (disponível online em http://memoria.org.br/trf_arq.php?a=9500119211147, acessado em 24.06.2013).
- Kithil, K.L.; *Chem. News* **1916**, 114, 167.
- Vichi, E.J.S.; *Quim. Nova* **1983**, 6, 152.
- Santos, P.S.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 2.
- Krumholz, P.; *Rev. Sci. Instrum.* **1951**, 22, 362.
- Krumholz, P.; *Spectrochim. Acta* **1958**, 10, 269.
- Krumholz, P.; *Spectrochim. Acta* **1958**, 10, 274.
- Krumholz, P.; *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1313.
- Bril, K.; Bril, S.; Krumholz, P.; *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 256.
- Chagas, A.P.; Toma, H.E.; *Quim Nova* **1991**, 14, 149.
- Toma, H.E.; *Quim. Nova* **1996**, 19, 578.
- Giesbrecht, E.; Buyers, A.G.; Audrieth, L.F.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, 5, 133.

42. Giesbrecht, E.; Audrieth, L.F.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *6*, 308.
43. Giesbrecht, E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *15*, 265.
44. Giesbrecht, E.; *Ernesto Giesbrecht (depoimento, 1977)*, CPDOC: Rio de Janeiro, **2010**, 59p. (Disponível online em www.fgv.br/cpdoc/historial/arq/Entrevista472.pdf, acessado em 24.06.2013).
45. Giesbrecht, E.; *Contribuição ao estudo de alguns trifosfatos de urânio e metais alcalinos*, Tese de Cátedra em Química Inorgânica, Departamento de Química-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras (Instituto de Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, **1961**.
46. Giesbrecht, E.; Vicentini, G.; Perrier, M.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 893.
47. Serra, O.A.; Giesbrecht, E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 793.
48. Gushikem, Y.; Giesbrecht, E.; Serra, O.A.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2179.
49. Senise, P.E.A.; Toma, H.E.; Petragani, N.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 296.
50. Vicentini, G.; Varelli, J.V.; Perrier, M.; Giesbrecht, E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 1351.
51. Vicentini, G.; Perrier, M.; Giesbrecht, E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 2207.
52. Moeller, T.; Vicentini, G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 1477.
53. Pesquisa realizada no Diretório Nacional dos Grupos de Pesquisa do CNPq para as palavras chave "terras raras" e "lantânídeos", <http://dgp.cnpq.br/buscaoperacional/>, consultado em 24.06.2013.
54. Pesquisa realizada no portal ISI Web of Knowledge (Topic=(rare earth OR rare earths OR lanthanide) AND Address=(brazil) AND Year Published=(2002-2012), <http://apps.webofknowledge.com>, acessado em 24.06.2013).
55. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*; Gupta, C.K.; Krishnamurthy, N., eds.; CRC Press: Boca Raton, **2004**.
56. Lapido-Loureiro, F.E.V.; *Terras-raras no Brasil: Depósitos, Recursos Identificados, Reservas*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, **1994**.
57. Lapido-Loureiro, F.E.V.; *O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 2013.
58. British Geological Survey, <http://www.bgs.ac.uk>, acessado em 24.06.2012.
59. Jornal do Senado, disponível online em <http://www.senado.gov.br>, acessado em 28.06.2013.
60. <http://www12.senado.gov.br/noticias/materias/2013/06/27/falta-de-tecnologia-impede-que-brasil-explore-terras-raras-afirma-especialista>, acessado em 28.06.2013.
61. http://www.senado.gov.br/comissoes/cct/ap/AP20130523_AlairVeras.pdf, acessado em 28.06.2013.
62. Rocio, M.A.R.; da Silva, M.M.; de Carvalho, P.S.L.; Cardoso, J.G.R.; *Terras raras: situação atual e perspectivas*, BNDES Setorial 35, 369-420, **2012**.