



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

LUANA DA SILVA OLIVEIRA

**REVISÃO PROPRIEDADES E BIOCMPATIBILIDADE DOS
TERRAS RARAS**

UBERLÂNDIA

2024

LUANA DA SILVA OLIVEIRA

**REVISÃO DE PROPRIEDADES E BIOCMPATIBILIDADE DOS
TERRAS RARAS**

Monografia apresentada ao curso de Graduação em Bacharelado em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção de créditos na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056).

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Luís Ferrari

UBERLÂNDIA

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-
MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqufu.ufu.br



ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso - QQB056				
Data:	21/10/2024	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:15
Matrícula do Discente:	11711QID026				
Nome do Discente:	Luana da Silva Oliveira				
Título do Trabalho:	Revisão e avaliação das propriedades e biocompatibilidade dos terras raras				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se de forma on line na sala Microsoft Teams <https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3acd0489766b7b4700b5be7efde5d51cb0%40thread.tacv2/1729277464078?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%2235ecdff6-cb1e-4b1a-b9e0-821f2bc8bac7%22%7d>, a Banca Examinadora, designada pelo Coordenador do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari - **Orientador**; Prof. Dr. Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva - Titular; Dr. José Henrique Faleiro.

Iniciando os trabalhos, a presidente da mesa, Dr. Jefferson Luis Ferrari, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir o(a) senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

(X) Aprovado(a) Nota: 85 pontos
() Reprovado(a)

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Professor(a) do Magistério Superior**, em 21/10/2024, às 16:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 21/10/2024, às 16:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Henrique Faleiro, Técnico(a) de Laboratório**, em 21/10/2024, às 16:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5773847** e o código CRC **503AE160**.

*Dedico esta primeiramente a Deus,
meu Amado Pai e meu querido companheiro
em toda a minha Jornada.*

*A minha mãe Marluci, aos meus
irmãos, à minha avó Elizabete, meu padrasto
Rafael e in memoriam do meu pai Luiz que
foram o suporte e o alicerce que me
mantiveram de pé frente às adversidades.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que foi minha maior força nos momentos de angústia e adversidades, que iluminou a minha mente e guiou os meus caminhos.

A Nossa Senhora, minha mãezinha do céu, que sempre foi meu refúgio e amparo, que creio que me acompanhou durante todo esse processo e com o seu manto sagrado acalmou meu coração nos momentos de dor e trouxe brisa leve a minha vida.

A minha família, que foi essencial na conquista deste sonho, sendo meu alicerce e proteção, essa vitória também é de vocês.

A minha mãe, Marluci, que sempre foi minha maior inspiração de luta e de força, uma mulher virtuosa, que sempre me encheu de amor e carinho, nunca me deixou desistir e sempre me socorreu nos momentos de angústia. Foi, é e sempre será a minha melhor amiga e confidente.

A minha avó, “Betinha”, que sempre me aconselhou a estudar e me formar, que me ajudou de todas as maneiras a alcançar meus objetivos.

Ao meu pai, Luís, por sempre fazer seu melhor e por todo apoio financeiro que foram fundamentais ao longo do curso, bem como seu carinho, infelizmente, devido a Pandemia do Covid-19, o senhor não está mais conosco, mas espero que daí de cima esteja orgulhoso.

Ao prof. Dr. Jefferson L. Ferrari, pela orientação exercida que além de todo conhecimento passado, se tornou para mim uma referência de grande relevância.

Ao instituto de química juntamente a todos os professores que foram responsáveis por toda a minha formação acadêmico profissional e conhecimento transmitido com tanta maestria.

Aos meus amigos de graduação que foram muito importantes durante essa caminhada, em especial ao meu quarteto composto pela Júllia, Dayane e Brendon.

Aos colegas do laboratório que conheci durante a Iniciação Científica, com os quais pude contar nos trabalhos e trocar conhecimento.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro fundamental para o desenvolvimento dos projetos.

“A Humanidade certamente necessita de homens práticos, que obtêm o máximo de seu trabalho e, sem esquecer o bem geral, resguardam seus próprios interesses. Contudo, a humanidade necessita também dos sonhadores, para quem o desenvolvimento desinteressado de um empreendimento é tão cativante que lhes torna impossível cuidar dos seus próprios interesses materiais”.

Marie Curie

RESUMO

Os Terras Raras (TR) que são formados pelos lantanídeos juntamente com o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y) são um grupo de extrema coerência dentro da tabela periódica. Historicamente, desde o século XVIII, quando descobertos, a maior dificuldade encontrada foi a de extração e separação de seus componentes. De modo que diversos estudos foram realizados até que todos eles fossem descobertos, separados e catalogados, então, Mendeleev propôs a posição dentro da tabela periódica. O termo TR é erroneamente empregado haja visto que esses elementos são mais abundantes que muitos metais, o termo se aplica pela dificuldade de extração e separação destes que são encontrados juntamente com outros metais. Atualmente, existem vários estudos visando a aplicação de TR em diversas áreas como médica, industrial e tecnológica. Anteriormente caracterizações permitiram a análise das propriedades destes elementos e possíveis aplicações. O Európio (Eu) é muito utilizado nos estudos como sonda espectroscópica. As propriedades espectroscópicas e fotoluminescentes atreladas a esses elementos podem ser vistos nos estudos de fósforos dopados com íons TR, apresentam aplicações para LEDs brancos e dispositivos de óptica. Na medicina, os TR são aplicados em marcação biológica onde o Eu se mostrou eficiente. Ainda em medicina estudos mostram grande notoriedade em aplicação em Terapia Fotodinâmica (TFD), como dopante de fotossensibilizantes para demarcação celular e melhor morte celular cancerígena. Novos estudos serão necessários para melhor uso dos Terras Raras nas diversas áreas já citadas.

Palavras-chave: Terras Raras; conversão de energia; terapia fotodinâmica; Luminescência

ABSTRACT

The Rare Earths (REs), which are formed by the lanthanides together with Scandium (Sc) and Yttrium (Y), are a group of extreme coherence within the periodic table. Historically, since the 18th century, when they were discovered, the greatest difficulty encountered was the extraction and separation of their components. Thus, several studies were carried out until all of them were discovered, separated and catalogued, then Mendeleev proposed the position within the periodic table. The term RE is erroneously used since these elements are more abundant than many metals, the term is applied due to the difficulty of extraction and separation of these elements that are found together with other metals. Currently, there are several studies aiming at the application of REs in several areas such as medicine, industry and technology. Previous characterizations allowed the analysis of the properties of these elements and possible applications. Europium (Eu) is widely used in studies as a spectroscopic probe. The spectroscopic and photoluminescent properties associated with these elements can be seen in studies of phosphors doped with TR ions, which have applications in white LEDs and optical devices. In medicine, TRs are used in biological marking, where Eu has proven to be efficient. In medicine, studies also show great notoriety in their application in Photodynamic Therapy (PDT), as a dopant of photosensitizers for cell demarcation and improved cancer cell death. New studies will be necessary to improve the use of Rare Earths in the various areas mentioned above.

Keywords: Rare Earths; energy conversion, Photodynamic Therapy, Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Terras Raras: família 4f (lantânídeos) da tabela periódica, mais o escândio e o ítrio. Ao todo, somam 17 elementos químicos.....	1
Figura 2 - Produção de elementos de terras raras em toneladas (t) no mundo, por país, no ano de 2020.....	2
Figura 3 - Distribuição radial da função de onda dos orbitais 4f, 5s, 5p para o átomo hidrogenoide.....	9
Figura 4 - O XPS da amostra CAMSO:0,1Eu; a inserção é o espectro de alta resolução do nível central Eu 3d em CAMSO:0,1Eu.....	18
Figura 5 - Espectros de emissão da amostra CAMSO:0.1Eu registrados em temperaturas de 78 a 398 K sob excitação de 324 nm; (b) os espectros de emissão verdadeiros de CAMSO:0.1Eu por pico Gaussiano partindo a 78 K excitado por 324 nm; (c) os resultados da divisão.....	19
Figura 6 - Padrões de XRD do CLSO preparados em diferentes crescimentos temperaturas...	21
Figura 7 - Padrões de XRD do CLSO e CLSO-6Eu junto com os valores do cartão JCPDS ...	22
Figura 8 - Espectros de emissão PLE e PL do CLSO-6Eu.....	23
Figura 9 - Espectros de emissão PLE e PL do CLSO-6Eu e CLSO-6Eu-S7	23
Figura 10 - (a) Primeiros óculos com LEDs brancos integrados usados para (b) iluminação durante cirurgia médica (c) Placa de pedestre indicando o número de segundos restantes para atravessar a rua(d) e (e) Primeiras luzes diurnas automotivas baseadas em LEDs.....	26
Figura 11 - (a) Espectros PLE e PL de YMAS:0,03Eu ²⁺ , YMAS:0,25Mn ²⁺ e YMAS:0,03Eu ²⁺ ,0,25Mn ²⁺ . Espectros PL (b) e espectros PL normalizados (c) de YMAS:0,03Eu ²⁺ ,xMn ²⁺ (x = 0–0,40) excitados a 380 nm.....	28
Figura 12 - Curvas de decaimento de fluorescência de YMAS:0,03Eu ²⁺ ,xMn ²⁺ (x = 0–0,30) excitado a 380 nm e monitorado a 475 nm.....	29
Figura 13 - Coordenadas de cromaticidade CIE de fósforos YMAS:0,03Eu ²⁺ ,xMn ²⁺ (x = 0–0,40) e as imagens correspondentes sob excitação com uma lâmpada UV de 365 nm.....	30
Figura 14 - Esquema ilustra como é aplicada a terapia fotodinâmica para tratar o câncer, com aplicação do fotossensibilizador, irradiação de luz, eliminação do tecido doente e regeneração do tecido tratado	32

Figura 15 - Diagrama de energia típico de um composto FS, seus estados eletrônicos singletos (Si) e tripletos (Tj), os processos fotofísicos de absorção da luz e relaxação, produção de espécies reativas que levarão ao estresse oxidativo e morte celular33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cores dos íons TR^{3+}	10
Tabela 2 - Observação visual das cores dos TR.	11

LISTA DE ABREVIATURAS

ALA - Ácido-5-aminolevulínico

C - Celsius

CBC – Carcinoma Basocelular

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CCT – Temperatura de cor correlacionada

CRI – Índice de Reprodução Cromática

CTB – Banda larga de transferência de carga

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX – Difração de raio X

ETR – Elementos terras raras

Hp – Hematoporfirina

HpD – Derivado Hematoporfirina

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IR – Infravermelho

IRC – Índice de Reprodução de cores

K – Kelvin

LED – Diodo emissor de Luz

Ln^{3+} - lantanídeos trivalentes

MAL – Metilaminolevulinato

MeV – Megaéletron-volts

Nm – Nanômetros

PL - Fotoluminescência

PLE - Fotoluminescência de excitação

Pp IX – Protoporfirina IX

Ppm – Partes por milhão

Ra – Índice de Renderização

SMDs – Dispositivos individuais montados em superfície

TED – Terapia Fotodinâmica

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TR – Terras Raras

TR³⁺ – Terras Raras trivalentes

UV – Ultravioleta

XPS – Espectroscopia de raio X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Terras Raras	1
1.2 Histórico científico.....	3
1.3 Propriedades dos Terras Raras	7
2. OBJETIVO	15
2.1 Objetivos específicos	16
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1 Propriedades espectroscópicas e fotoluminescentes das Terras Raras	16
3.2 Elementos TR utilizados na indústria, medicina e tecnologia	24
3.3 Terapia fotodinâmica (TFD)	30
4. CONCLUSÃO	35
5. REFERÊNCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

1.1 Terras Raras

Os elementos que formam o grupo dos lantanídeos (Figura 1), juntamente com o Escândio e o Ítrio, são conhecidos como Terras Raras (TR). Este grupo constituído de 17 elementos é considerado o que possui as propriedades mais semelhantes entre si da tabela periódica (USGS, 2002). A inclusão dos dois últimos elementos, Escândio e Ítrio, deve-se as propriedades químicas semelhantes e ao fato de, em geral, ocorrerem nos mesmos minerais que os elementos do grupo dos lantanídeos. Os seguintes 17 elementos que compõem o grupo dos TR estão listados em ordem de número atômico: escândio (Sc; 21), Ítrio (Y; 39) lantânio (La; 57), cério (Ce; 58), praseodímio (Pr; 59), neodímio (Nd; 60), promécio (Pm; 61), samário (Sm; 62), európio (Eu; 63), gadolínio (Gd; 64), térbio (Tb; 65), disprósio (Dy; 66), hólmio (Ho; 67), érbio (Er; 68), túlio (Tm; 69), itérbio (Yb; 70) e lutécio (Lu; 71). (Souza Filho, 2014)

Figura 1 - Terras Raras: família 4f (lantanídeos) da tabela periódica, mais o escândio e o ítrio. Ao todo, somam 17 elementos químicos.

Tabela periódica

3

número atômico

— símbolo químico

— nome

— peso atômico (massa atômica relativa)

1 H hidrogênio 1,008	2 He hélio 4,0026											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,95																														
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogênio 14,007	8 O oxigênio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne neônio 20,180																														
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,887	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromo 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,796(2)																														
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	39 Y ítrio 88,905	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio [97]	44 Ru rútenio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In estanho 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29																														
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	57 a 71 La a Lu lantanídeos	72 Hf hafnio 178,486(6)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósio 190,23(3)	77 Ir irídio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talho 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]																														
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	89 a 103 Fr a Og actínios e transurânicos	104 Rf rutherfordio [261]	105 Db dubnio [262]	106 Sg seabórgio [263]	107 Bh bohrio [264]	108 Hs hásio [265]	109 Mt meitnério [277]	110 Ds darmstadto [281]	111 Rg roentgênio [282]	112 Cn copernício [285]	113 Nh nihônio [286]	114 Fl fleróvio [289]	115 Mc moscóvio [290]	116 Lv livermório [293]	117 Ts tenesses [294]	118 Og oganesônio [294]																														
www.tabelaperiodica.org																																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center; font-size: 8px;"> <tr> <td>57 La lantânio 138,91</td> <td>58 Ce cério 140,12</td> <td>59 Pr praseodímio 140,91</td> <td>60 Nd neodímio 144,24</td> <td>61 Pm promécio [145]</td> <td>62 Sm samário 150,36(2)</td> <td>63 Eu európio 151,96</td> <td>64 Gd gadolínio 157,25(3)</td> <td>65 Tb térbio 158,93</td> <td>66 Dy disprósio 162,50</td> <td>67 Ho hólmio 164,93</td> <td>68 Er érbio 167,26</td> <td>69 Tm túlio 168,93</td> <td>70 Yb itérbio 173,05</td> <td>71 Lu lutécio 174,97</td> </tr> <tr> <td>89 Ac actínio [227]</td> <td>90 Th tório 232,04</td> <td>91 Pa protactínio 231,04</td> <td>92 U urânio 238,03</td> <td>93 Np neptúnio [237]</td> <td>94 Pu plutônio [244]</td> <td>95 Am américio [243]</td> <td>96 Cm curtônio [247]</td> <td>97 Bk berquílio [247]</td> <td>98 Cf califórnio [251]</td> <td>99 Es einsteinínio [252]</td> <td>100 Fm fermínio [257]</td> <td>101 Md mendelévio [258]</td> <td>102 No nobelíio [259]</td> <td>103 Lr lawrêncio [262]</td> </tr> </table>																		57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu európio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm túlio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97	89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np neptúnio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am américio [243]	96 Cm curtônio [247]	97 Bk berquílio [247]	98 Cf califórnio [251]	99 Es einsteinínio [252]	100 Fm fermínio [257]	101 Md mendelévio [258]	102 No nobelíio [259]	103 Lr lawrêncio [262]
57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu európio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm túlio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97																																	
89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np neptúnio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am américio [243]	96 Cm curtônio [247]	97 Bk berquílio [247]	98 Cf califórnio [251]	99 Es einsteinínio [252]	100 Fm fermínio [257]	101 Md mendelévio [258]	102 No nobelíio [259]	103 Lr lawrêncio [262]																																	

Este QR Code dá acesso gratuito a centenas de vídeos e imagens sobre os elementos químicos.

Licença de uso Creative Commons BY-NC-SA 4.0. Use somente para fins educacionais. Caso encontre algum erro favor avisar pelo mail luizbuda@gmail.com

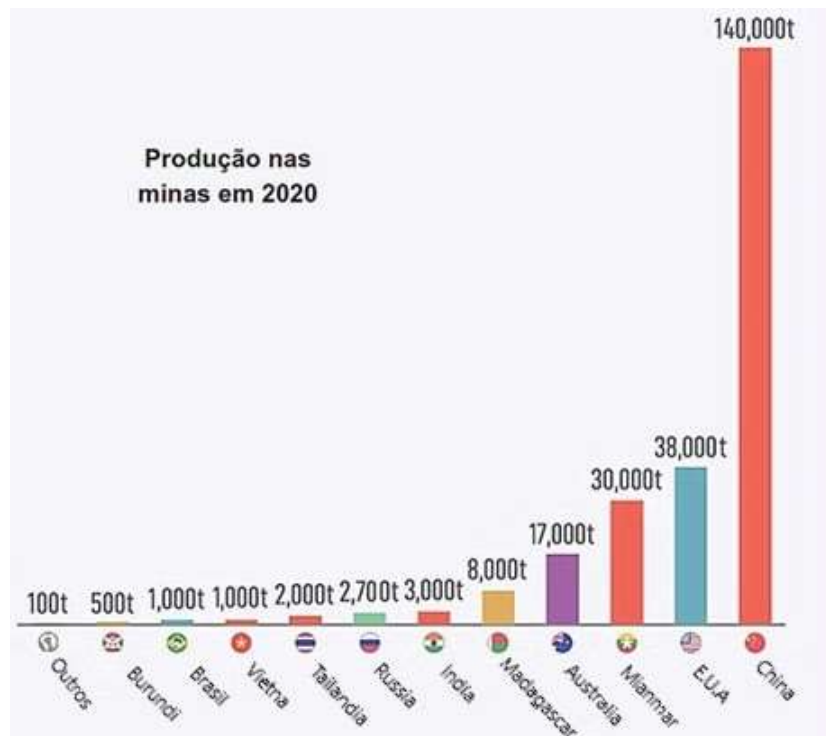
Versão: 09/2023 (q1-be) com 5 alterações significativas - atualizada em 13 de março de 2023

Fonte: Tabela Periódica.org (2024).

Esses elementos recebem o nome “Terras Raras” não por serem realmente raros, mas sim pelo termo “Terra” se referir ao fato destes elementos serem encontrados na forma de óxidos em minerais no solo, e “Raras” devido à dificuldade de separação dos elementos que são extraídos juntos do solo. Durante os séculos 18 e 19, o termo "terras raras" era comumente usados para se referir a áreas de terra que eram únicas ou escassas de alguma forma. Durante este período, descobertas foram feitas em relação a esses elementos específicos. (Labaki, 2023)

Os elementos TR são de ocorrência natural, com exceção do promécio (Pm), e geralmente suas propriedades geoquímicas se assemelham. Na crosta continental e nos depósitos de minério de TR, as concentrações dos TR mais e menos abundantes diferem-se de duas a cinco ordens de magnitude. Os Estados Unidos da América (EUA) foram por muito tempo em grande parte autossuficientes nesses materiais críticos, mas por volta do final dos anos 90 tornaram-se dependentes de importações. Desde a década de 90 a China se tornou a maior produtora de óxidos de TR do mundo, o que perdurou até a atualidade. Como pode ser visto na Figura 2, no ano de 2020 a China produziu 140.000 toneladas de TR, o que corresponde a 58% da produção global. Neste mesmo ano foi a detentora da maior produção de ETR com uma produção de 85% mundial. (USGS, 2002)

Figura 2 - Produção de elementos de terras raras em toneladas (t) no mundo, por país, no ano de 2020.



Fonte: LePan, 2020.

O Brasil foi o maior produtor de TR entre o fim do século XIX e início do século XX, a partir de 1915 até a década de 60 essa produção foi dividida com a Índia. A África também ocupou a liderança por um breve período nos anos de 1950 através da exploração de veios pegmatíticos ricos em monazita. Entre as décadas de 60 e 80 a maior produtora foi a mina de Mountain Pass, na Califórnia, EUA. (Vieira *et al*, 1997; Oakdene, 2010)

De acordo com o Martins (2005), a categoria de elementos conhecidos como alcalino-terrosos ou metais alcalino-terrosos são classificados por suas denominações específicas. Como consequência desta classificação, os compostos resultantes formados por estes elementos são conhecidos como óxidos. A exploração de reservas minerais de elementos de TR tem sido um esforço global, e muitos desses depósitos foram identificados em todo o mundo. Além disso, vários dados estatísticos relacionados com estas descobertas também foram registrados. Ao observar as quantidades de vários metais, fica evidente que os TRs são encontrados em quantidades maiores do que muitos outros metais. (Martins, 2005)

Diante disto, é particularmente verdadeiro na crosta terrestre, onde o Tm (ou túlio) é frequentemente predominante nestes depósitos. Os elementos de terras raras, Lutécio (Lu) e Promécio (Pm), apresentam baixos níveis de abundância com Pm em 0,5 ppm e Lu em 0,8 ppm. Apesar da sua escassez, ambos os elementos ainda são detectáveis na mistura de TRs. Quando se trata de concentração, tanto a prata quanto o bismuto apresentam níveis mais baixos do que o cério (Ce), o lantânio (La) e o neodímio (Nd). Especificamente, Ce, La e Nd apresentam concentrações mais altas com 0,07 ppm e 0,008 ppm, respectivamente. Chumbo (Pb), cobalto e níquel são metais menos abundantes em comparação com os metais em questão. (RMMG, 2018)

Uma fonte significativa de óxidos de TR, que viabiliza o uso destes de forma sustentável, encontra-se no lixo eletrônico e de outros equipamentos que contêm componentes produzidos com TR. Os avanços na tecnologia de reciclagem passaram a permitir a extração destes compostos. A extração e uso dos minérios de Urânio e de loparita de TR geraram grande quantidade de rejeitos ricos em óxidos de TR em mais de 50 anos. (Vieira *et al*, 1997; Rosental, 2008; USGS, 2011)

1.2 Histórico científico

De acordo com Tolentino, há uma falta de acordo quando se trata do início da investigação relativa à TR, bem como da documentação dos resultados. Segundo registros históricos, a descoberta pode ser atribuída a Axel Frederik Cronstedt, cidadão sueco, no ano de

1751. Cronstedt, figura proeminente do século XVIII (1722 - 1765), foi o responsável pela identificação da "pedra pesada de Bastnäs", que mais tarde seria conhecida como cerita. A descoberta foi uma ocorrência única no campo da mineralogia nas proximidades de Estocolmo. Os métodos de análise utilizados no passado revelaram-se inadequados, aumentando ainda mais a perplexidade que rodeia a distinção entre TR e silicatos de cálcio. (Werts, 2005)

Curiosamente, no ano de 1787, teve-se outra ocorrência na cidade de Estocolmo. Durante o final do século 18 e início do século 19, o mineralogista sueco Carl Axel Arrhenius fez uma descoberta significativa. Arrhenius foi creditado com a descoberta da iterbita, um mineral que gradualmente se tornou de grande importância nos domínios científico e comercial. Durante seus primeiros anos, o mineral gadolinita foi classificado sob este nome com a ajuda de Cronstedt e outros. Com a introdução de Arrhenius, o campo da ciência mineralógica alcançou um novo nível de exploração e estudo. A ênfase principal durante esse período foi na implementação de metodologias analíticas adequadas e eficazes. (Werts, 2005).

O objetivo era separar os minerais cerita e iterbita em seus constituintes individuais. Esta tarefa envolveu uma corrida competitiva para alcançar o resultado desejado. Existe uma infinidade de pesquisas científicas dedicadas ao estudo dos lantanídeos. Os relatórios sobre a separação desses elementos variam muito nas suas conclusões. Durante esta jornada de exploração e descoberta, os cientistas que alcançaram sucesso utilizaram os conceitos dos conceitos já mencionados. (Tolentino, 1997)

Existem metodologias tradicionais para análise científica, incluindo, mas não se limitando a cristalização fracionada, precipitação e dissolução. O uso de técnicas fracionárias desempenhou um papel significativo na distinção da mistura de óxidos. A Espectroscopia de absorção atômica foi utilizada para identificar elementos de terras raras dentro de seus próprios componentes. Jöns J. Berzelius, um cientista sueco nascido em 1779 e falecido em 1848, trabalhou em colaboração com um parceiro em 1803. Wilhelm Hisinger, um cientista sueco nascido em 1766 e falecido em 1852, é creditado pela descoberta e isolamento da "ceria". (Tolentino, 1997)

Brown relata que o óxido conhecido como "ceria" é um componente da cerita, que leva o nome do asteróide. Foi estabelecido que Berzelius estava incorreto ao afirmar que "cerita" era o elemento encontrado no corpo celeste Ceres. A substância agora identificada como óxido de cério não é na verdade um composto puro de cério. A realidade é que se trata de uma mistura de

diferentes elementos. Erroneamente, existem vários óxidos que são frequentemente confundidos. Esses óxidos incluem cério, európio, neodímio e samário. De maneira semelhante, Johann Gadolin da Finlândia (1760-1852) referiu-se a uma substância como "íttria", que considerou comparável a outra substância. A substância que chamamos de "íttria" é na verdade um composto de vários óxidos de gadolínio. Porém, quando falamos em óxido de ítrio puro, estamos nos referindo a uma substância distinta que não está presente na referida mistura. (Brown, 2005)

Para esclarecer, a ciência foi capaz de descobrir e adicionar 16 novos elementos à sua tabela periódica num período de aproximadamente 60 anos. Simultaneamente, avanços foram feitos no campo da química dos elementos e da classificação periódica. As discussões e definições em torno do crescimento têm se expandido cada vez mais. (Brown, 2005)

Durante os anos em que esteve vivo, Mendeleev (1834-1907) desempenhou um papel ativo na organização de vários empreendimentos. Quando se trata da tabela periódica, uma dúvida comum é como organizar os elementos conhecidos como TR e/ou lantanídeos. Tolentino, em sua teoria, explica que todos os elementos possuem características únicas que os diferenciam uns dos outros, com exceção dos lantanídeos. Este grupo de elementos possui propriedades distintas e específicas à sua própria classificação. Em 1905, Mendeleev sugeriu a classificação dos lantanídeos em uma série separada do resto da tabela periódica. Esta proposta deu início à série dos lantanídeos que mais tarde foi denominada como tal. Mendeleev recebeu apoio crucial do estimado químico suíço Alfred Werner (1866-1919), que endossou o seu trabalho. O elemento conhecido como Promécio ainda não tinha sido descoberto até 1913. Na verdade, foi durante este ano que foi finalmente classificado e nomeado. (Souza Filho, 2014; Werts, 2005)

A sugestão de Mendeleev para a análise periódica dos elementos, que engloba também os lantanídeos, permanece pertinente. Niels Henrik David Bohr (1885-1962) formulou um modelo de átomos que levava em consideração os princípios da mecânica quântica. A base da teoria atômica envolve a estimativa dos níveis de energia mais prováveis para o átomo em questão, bem como os subníveis que são prováveis dentro desses níveis de energia. Com a introdução desta nova teoria, os lantanídeos foram subitamente percebidos sob uma nova luz, especificamente no campo da energética. (Souza Filho, 2014)

A produção e exploração de TR tornaram-se áreas de foco para muitos pesquisadores e organizações ao longo dos anos. A exploração da monazita, um mineral rico em terras raras, foi realizada pela primeira vez no Brasil em 1885, na cidade de Prado no estado da Bahia. A exploração no Brasil foi executada de forma preconceituosa e rendendo um baixo ganho monetário. O mineral em questão foi crucial para o desenvolvimento das indústrias científicas no país. Para transportá-lo, o mineral foi depositado em navios. A exploração do Brasil foi contínua e continuou até 1896. (Santos, 2013)

A partir deste ano, houve uma mudança no rumo dessa exploração. A taxa pela monazita era de apenas dez dólares dos Estados Unidos por tonelada. Foi estimado que esse preço esteve em vigor durante um determinado período. Durante o período de 1885 a 1890, a E. Johnston & Co. exportou aproximadamente 1.500 toneladas do referido mineral. A mineradora sediada na América do Norte é conhecida pelo uso direto da monazita brasileira. Uma determinada empresa em Viena foi atribuída ao consumo de camisas para fins de iluminação a gás. (Santos, 2013)

O status do Brasil de 1885 até meados de 1940 foi de exclusividade, onde o fornecedor de materiais não refinados carece de qualquer apoio de entidades políticas para quaisquer modificações nas suas operações. Os incentivos que levaram ao surgimento de um setor industrial ficam evidentes neste panorama. O setor privado desempenha um papel significativo na produção de ETR através da utilização dos seus próprios recursos minerais. A empresa ORQUIMA tomou a iniciativa de conduzir o Brasil em direção a um futuro melhor. O segmento de ETR tem visto avanços notáveis em tecnologia, fundindo e integrando com sucesso vários componentes. (Zept, 2013)

Atualmente, o foco principal está na instrução profissional, na progressão científica e na fabricação. As organizações que desempenham papel na pesquisa e produção de ETR no Brasil estão limitadas ao Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), essas são entidades de destaque na área de produção e tecnologia mineral. O IPEN e a metalúrgica brasileira CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) são duas entidades que atuam em áreas distintas. (Lapido-Loureiro, 2013)

O primeiro realiza pesquisas nas áreas de energia e tecnologia nuclear, enquanto o segundo se concentra na metalurgia e suas aplicações. Podemos abranger entidades como mineradoras, instituições de pesquisa científica, bem como universidades que se aprofundam no campo da ciência e da mineração ao discutir este tema. A tecnologia ETR refere-se a um tipo específico de tecnologia, embora a sua definição exata possa variar. (Souza Filho, 2014)

1.3 Propriedades dos Terras Raras

Os TR são utilizados predominantemente em sua forma iônica, principalmente cátions trivalentes (TR^{3+}). Sobre o ítrio (Y), vale mencionar que este apresenta-se também como cátion trivalente semelhante ao núcleo de gás nobre, e tem raios atômico e iônico próximos aos valores dos elementos térbio (Tb) e disprósio (Dy). O escândio (Sc) pertence ao grupo III, sua localização entre o alumínio (Al) e os lantanídeos se deve ao seu comportamento químico, que é justificado por ele ter raio iônico menor. Alguns lantanídeos podem apresentar os estados +II, e +IV, mas estes íons são sempre menos estáveis que os cátions trivalentes. Sc, Y e La formam somente íons TR^{3+} . Devido a estabilidade dos estados $4f^7$ e $4f^{14}$ os elementos gadolínio (Gd) e lutécio (Lu) forma apenas cátions TR^{3+} . Os íons TR^{2+} e TR^{4+} mais estáveis são formados pelos elementos que tem a possibilidade de apresentar as configurações f^0 e f^7 ou f^{14} . (Abrão, 1997; Justino, 2018).

Os elementos TR, são caracterizados por um preenchimento progressivo do orbital 4f e a configuração eletrônica desses átomos neutros é dada por $[Xe]4f^n 5d^x 6s^2$, onde $0 \leq n \leq 14$ e $x=0,1$. Os fatores energéticos destes elementos levam a um preenchimento preferencial do orbital 5d em relação ao 4f, de modo a gerar uma camada vazia, semipreenchida ou completa, como é o caso de La, Ce, Gd e Lu. Nestes casos, ocorre a perda de 3 elétrons dos orbitais mais externos (5d e 6s), formando se assim cátions TR^{3+} com configuração eletrônica $[Xe]4f^n$, enquanto os outros elementos da série, com a ausência de elétrons em 5d, o cátion TR^{3+} possui configuração eletrônica $[Xe]4f^{n-1}$. Os Cátions TR^{3+} são comuns por toda a série devido aos três primeiros valores de potencial de ionização serem baixos. Entretanto, estados de oxidação divalente e tetravalente são observados na série por darem origem a distribuições eletrônicas de camada vazia ($Ce^{4+}[Xe]$), semipreenchida ($Eu^{2+} [Xe] 4f^7$ e $Tb^{4+} [Xe] 4f^7$) e completa ($Yb^{2+}[Xe] 4f^{14}$. (Cotton, 2006; Justino, 2018; Sastri, 2003).

Os íons metálicos de transição “d” apesar de ocuparem um mesmo grupo, sofrem uma grande variação em suas propriedades químicas, já os íons TR^{3+} , que também fazem parte deste grupo, seguem um padrão de semelhança em suas propriedades. Tal semelhança encontrada nos íons dos metais do grupo dos lantanídeos, se deve a chamada “contração lantanídea”, que ocorre de modo que há uma diminuição do raio iônico mesmo com o aumento do número atômico. Esta contração é associada ao efeito eletrostático, que se dá devido a blindagem incompleta por elétrons do orbital 4f. Além disso, os íons TR^{3+} apresentam valores de raios iônicos elevados, resultando em uma razão carga/raio baixa o

que leva a uma fraca habilidade polarizante. Esse comportamento é refletido no caráter predominantemente iônico da ligação TR^{3+} -ligante. Tal fato, faz com que, o número de coordenação e a geometria dos complexos formados com TR sejam quase que exclusivamente definidas pelas características dos ligantes utilizados no complexo. Deste modo, a natureza e tipo de compostos formados por íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) diferem significativamente daqueles formados pelos íons de transição d. (Whan & Crosby, 1962; Rodrigues, 2012).

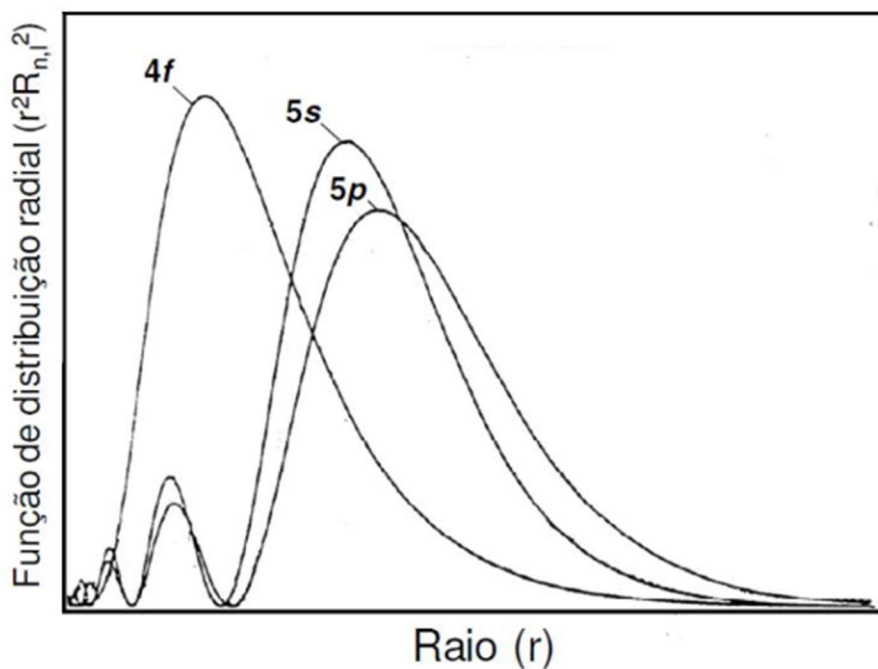
Os íons TR^{3+} são considerados como ácidos “duros”, de acordo com o conceito de ácido e base de Pearson e pertencentes à “*classe a*” na denominação de Ahrlund, Chatt e Davies. De acordo com Pearson, estes íons têm preferência para se ligarem a sítios “duros” em uma molécula orgânica ou em sistema inorgânico. Os elementos TR em sua forma trivalente interagem com moléculas orgânicas através de átomos de oxigênio carregados negativamente e de coordenantes neutros (água, sulfóxido, entre outros), isto se justifica por esses serem considerados bases “duras” devido ao grande momento dipolar. Nos compostos de TR^{3+} os átomos coordenantes apresentam a seguinte ordem de preferência de ligação: $O > N > S$. (Thompson, 1978; Justino, 2018; Ahrlund *et. al*, 1958).

O fato de os íons TR^{3+} serem considerados duros, faz com que haja uma forte competição entre os ligantes orgânicos com íons hidróxidos e as moléculas de água, logo, em solução aquosa tem-se que, as principais moléculas coordenadas a estes íons são, geralmente: carboxilatos, sulfonatos, fosfatos, fosfinatos. Observa-se, em meio aquoso, uma diferença de comportamento quando os íons TR^{3+} estão presentes em ligantes multidentados de quando estão presentes em ligantes monodentados. No caso de ligantes multidentados, geralmente os grupos contendo átomos de oxigênio neutros ligam-se aos íons TR^{3+} , preferencialmente se um de seus grupos coordenantes apresentam átomos de O carregado negativamente. Os complexos formados com ligantes monodentados contendo oxigênio neutro, apresentam uma baixa estabilidade quando comparados com aqueles formados com oxigênio com carga negativa. Deve-se lembrar, que tais compostos devem ser preparados em solvente com fraca habilidade coordenante. (Barbosa, 2018; Teotonio, 2004; Thompson, 1978)

A físico-química dos elementos TR é marcada pela característica interna intrínseca do orbital 4f, onde para os cátions destes elementos, este orbital é interno aos orbitais 5s e 5p. Observa-se na Figura 3, uma aproximação radial baseada em uma descrição hidrogenóide de um átomo, os orbitais 5s e 5p geram uma proteção ao orbital 4f das perturbações externas. No

entanto, os últimos possuem máximos de probabilidade mais próximos ao núcleo devido à alta penetrabilidade. Assim, a distribuição radial afeta a carga nuclear efetiva sentida pelos elétrons dos orbitais 4f resultando em um baixo poder de blindagem desses elétrons. (Cotton, 2006; Justino, 2018; Sastri, 2003).

Figura 3 - Distribuição radial da função de onda dos orbitais 4f, 5s, 5p para o átomo hidrogenóide.



Fonte: Retirado de Wybourne, B.G. e Smetek, L., 2007.

A já mencionada “contração lantanídea”, faz com que haja uma constância nos raios entre as séries 4d e 5d, quando o esperado seria um aumento do raio em função do número atômico descendo na família. No entanto, essa diminuição do crescimento do raio dos cátions lantanídeos não muda o fato destes serem maiores que os outros elementos do bloco d, o que implica no número de coordenação dos complexos. De modo que, estes não seguem o padrão de coordenação dos metais do bloco d, que comumente são encontrados com 4 e 6 ligantes, a maioria dos lantanídeos formam complexos com mais ligantes, entre 9 e 12. (Justino, 2018; Huheey *et. al.*, 2006; Sastri, 2003).

A baixa covalência nas ligações dos metais TR e formação de complexos lábeis é frequentemente associada a esta característica interna dos orbitais f. No entanto, mesmo com a classificação dos elementos TR como duros pela teoria de Pearson, não se pode definir as suas ligações como restritamente iônicas. Recentemente, muitos estudos avançaram nesse sentido,

como por exemplo, os trabalhos de Judd-Offelt e Oscar Malta para avaliar a contribuição da covalência das ligações, trazendo parâmetros, como Ω_4 e Ω_6 que podem ser correlacionados com a covalência, se mostrando maior para óxidos quando comparado a fluoretos, de lantanídeos. (Abrão, 1994; Moura *et. al.*, 2016; Jorgensen & Reisfeld, 1983).

Muitos dos íons lantanídeos apresentam-se com cor, este aparecimento da cor se dá pelas transições f-f. É interessante observar que a sequência das cores se repete em duas séries, La a Gd, e Lu a Gd, e, como consequência das transições f-f, virtualmente as cores são independentes do ambiente dos íons (Kawa, 2014) (Tabela 1). Destaque-se no comportamento espectroscópico das TR, os fenômenos de luminescência ou fluorescência de certos íons, especialmente Eu e Tb, quando usados como ativadores em óxidos, silicatos e outros "fósforos". Alguns ânions de complexos orgânicos das TR³⁺ apresentam a mesma atividade de alguns lasers. (Chepcanoff, 2006)

Tabela 1 - Cores dos íons TR³⁺

Íon	Cor	Íon	Cor
La	Incolor	Lu	Incolor
Ce	Incolor	Yb	Incolor
Pr	Verde	Tm	Verde
Nd	Lilás	Er	Lilás
Pm	Róseo, amarelo	Ho	Róseo, amarelo
Sm	Amarelo	Dy	Amarelo
Eu	Róseo claro	Tb	Verde
Gd	Incolor	Gd	Incolor

Fonte: Abrão, 1997.

As cores das TR³⁺, apresentadas como observação por visão direta, sempre apresentam algumas diferenças, variando de autor para autor. Na Tabela 2 estão indicadas as cores em função dos estados de valência, em solução. (Abrão, 1997)

Tabela 2 - Observação visual das cores dos TR.

Íons	Cor	Íons	Cor
La-III	Incolor	Gd-III	Incolor
Ce-III	Incolor	Tb-III	Levemente róseo
Ce-IV	Vermelho, laranja	Ho-III	Amarelo
Pr-III	Verde	Er-III	Avermelhado
Nd-III	Avermelhado	Tm-III	Verde
Sm-III	Avermelhado	Yb-III	Incolor
Sm-II	Avermelhado	Lu-III	Incolor
Eu -II	Amarelo pálido	Y-III	Incolor
Eu-III	Levemente róseo		

Fonte: Abrão, 1997.

Os íons TR chamam a atenção pela luminescência, que se deve em grande proporção a configuração do orbital 4f. Sabe-se que os elétrons da camada 4f dos íons TR³⁺ sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p, tal blindagem faz com que TR não sintam, de modo significativo, a influência do campo cristalino das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos por dopagem, logo estes estados de energia apresentam caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os íons TR possuem muitos níveis eletrônicos que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas destas emissões ocorrem na região do visível, o que permite que os íons TR atuem como sondas de posicionamento, como é o caso do Eu³⁺. (Zampiva, 2017).

As propriedades químicas, nucleares, metalúrgicas, catalíticas, elétricas, magnéticas e ópticas dos elementos TR promoveram a uma variedade cada vez maior de aplicações. Esses usos variam de baixa (pedras mais leves, polimento de vidro) a alta tecnologia (fósforos, lasers, ímãs, baterias, refrigeração magnética). (BBC, 2012)

As principais aplicações dos elementos terras raras podem ser classificadas por elemento:

- Escândio (Sc): em ligas de alumínio para componentes aeroespaciais; também é adicionado ao mercúrio em lâmpadas a vapor.
- Ítrio (Y): Muito utilizado em laser a base de ítrio-alumínio; aplicado também em supercondutores de alta temperatura; vanadato de Ítrio como agente hospedeiro do íon európio (pigmento vermelho em tubos de raios catódicos); filtro de micro-ondas de ítrio-ferro.

- Lantânio (La): Pode ser utilizado na fabricação de vidros com elevado valores de índice de refração; auxiliar no armazenamento de gás hidrogênio; eletrodos de bateria; lentes de câmeras; catalisadores de fluidos em refinarias de petróleo.
- Cério (Ce): Espécie extremamente oxidante; na forma de pó pode ser utilizado no setor de polimento; agente colorante amarelo em materiais como vidros e cerâmicas; catalisadores em fornos autolimpantes; catalisadores de fluídos em refinarias de petróleo.
- Praseodímio (Pr): Ímãs; lasers; iluminação de arco de carbono; agentes de cor em vidros e esmaltes; aditivo em lentes de óculos de soldagem.
- Neodímio (Nd): Muito utilizado na fabricação de Ímãs de alta eficiência magnética; lasers para cirurgia; na produção de colorante violeta em vidros e cerâmicas; capacitores de cerâmica.
- Promécio (Pm): baterias nucleares.
- Samário (Sm): Ímãs; lasers; captura de nêutrons.
- Európio (Eu): Utilizado em materiais para a fabricação de tubos de raios catódicos; lasers com emissão na região do vermelho; adicionado em lâmpadas contendo gás mercúrio; agente de relaxação em ressonância magnética nuclear.
- Gadolínio (Gd): Utilizado na fabricação de Ímãs; na fabricação de vidros com alto índice de refração; lasers; tubos de raios X para uso em tecnologia; chips de memória; agente de contraste em imagens de ressonância magnética; captura de nêutrons; agente de relaxação em ressonância magnética nuclear.
- Térbio (Tb): Utilizado na fabricação de Ímãs permanentes; pigmento verde em tubos de raios catódicos; lasers; lâmpadas fluorescentes.
- Disprósio (Dy): Ímãs permanentes; lasers.
- Hólmio (Ho): Lasers.
- Érbio (Er): Lasers; liga de aço-vanádio.
- Túlio (Tm): Máquinas portáteis de raios X.
- Itérbio (Yb): Lasers de infravermelho; agente químico redutor.
- Lutécio (Lu): Utilizado na fabricação de detectores para tomografia por emissão de pósitrons; na fabricação de vidros de alto índice de refração. (Vieira *et al*, 1997; BBC, 2012)

Os TR têm atraído grande atenção nas últimas décadas como dopantes de materiais fotoluminescentes, tal atenção deve-se a sua versatilidade e ampla aplicação em vários

dispositivos, como em baterias, catalisadores, sensores, dispositivos eletrônicos, entre outros. Tais aplicações se devem a crescente evolução e globalização, que fez com que novas tecnologias, mais rápidas, eficazes e sustentáveis fossem necessárias para suprir a demanda mundial. Sendo assim vários campos de estudo investem em pesquisas para a descoberta, criação e melhoria de materiais, que atendam as demandas atuais por tecnologia, de modo que estes elementos ganharam grande destaque. (Jinqing *et al.*, 2017)

A primeira aplicação industrial das TR se deve as invenções do empresário e cientista austríaco Carl Auer von Welsbach em 1891, que os usou para resolver um grande problema técnico, que era a produção de luz brilhante. Welsbach, sabia que muitos óxidos tinham uma forte emissão de luz sob aquecimento. Após várias experimentações, Auer criou a camisa para lampião a gás, que se tratava de um óxido composto de 99% de tório e 1% de cério. As ideias desenvolvidas e as técnicas observadas por Carl Auer von Welsbach foram patenteadas em 1891. (Gupta & Krishnamurthy, 1992; Martins & Isolani, 2005).

O desenvolvimento tecnológico, garantiu as TR novos usos e aplicações diversas. O Cério (Ce), por exemplo, possui alta afinidade por diversos elementos, entre eles podemos destacar o fósforo, apresentando assim propriedades para serem utilizados em purificadores de água; compostos de Ce, com pureza superior a 98% estão presentes em conversores catalíticos em automóveis. O Hidróxido de cério ($Ce(OH)_4$) é utilizado na fabricação de vidros especiais e polimento de vidros e lentes. O lantânio (La) atua como um absorvedor de hidrogênio em baterias recarregáveis, sendo um elemento importante em carros híbridos. Tanto o Ce como o La têm ação estabilizante em compostos catalíticos, como no processo de produção gasolina a partir do petróleo. (Ferreira, 2013; Koerth-Baker, 2012; Morais, 2012).

A era moderna influenciou os estudos para aplicação em alta tecnologia, com produtos digitais contribuindo para diversas áreas da vida moderna. Os elementos de TR têm grande participação nos avanços tecnológicos, especialmente, com novos materiais e novas aplicações que infundem melhor eficiência, materiais de maior desempenho que satisfazem a demanda por produtos mais rápidos, menores e mais leves, com maior duração energética. Devido as propriedades luminescentes dos íons TR, têm-se uma vasta aplicação destes em dispositivos visuais e conversores de radiação, atuando também como sondas espectroscópicas ou sensores (químicos ou biológicos). Na área de nanotecnologia, são utilizados na composição de nanomateriais, haja visto inúmeras vantagens por estarem em dimensão nanométrica, ampliando assim a aplicabilidade.

A comunidade científica se empenha cada vez mais na identificação de novas aplicações, tanto em compostos orgânicos quanto inorgânicos, e desenvolvimento de novas tecnologias de detecção e tratamento de doenças, bem como monitoramento da saúde dos seres vivos. Os elementos TR desempenham papel vital em tais inovações, sendo essenciais em aparelhos de ressonância magnética usados para imagiologia médica e diagnósticos clínicos, nanotecnologia em fósforos de alta intensidade utilizados na criação de bioimagens (*upconversion*) e como traçadores. O processo de *upconversion* trata-se da conversão ascendente de energia, onde por exemplo, dois ou mais fótons de baixa energia (região do ultravioleta) são convertidos em um fóton de maior energia (região visível), o contrário disso é chamado de *Downconversion*. (Wang *et al.*, 2013; Lourenço *et al.*, 2013).

Em biologia e medicina, tem-se um crescimento exponencial da utilização de nanomateriais como marcadores luminescentes em imunoenaios para detecção de diferentes espécies. A utilização de luminóforos de TR tem aumentado, devido a busca por novos marcadores e sistemas de detecção com alta sensibilidade óptica e seletividade, sem autofluorescência, compatibilidade com células vivas e estabilidade em ambientes aquosos. (Salum, 2014; Wang *et al.*, 2013).

Historicamente, a primeira aplicação de íons TR para análise de sistemas biológicos foi na investigação de sítios de íons metálicos em proteínas, com a substituição de íons Ca^{2+} por íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . No entanto, nos anos 80 um grande avanço do fluoroimunoenaios surgiu em uma pequena companhia em Turku, Finlândia, chamada Waller Oy, que usou a luminescência do íon Eu^{3+} em bioensaio resolvido no tempo. (Kai, 2009; Bunzli, 2004).

A busca por sistemas com maior sensibilidade, estabilidade e especificidade na detecção de macromoléculas gerou um aumento na utilização de imuno ensaios luminescentes, o que impulsionou o desenvolvimento de moléculas orgânicas capazes de encapsular os íons TR^{3+} e melhorar suas propriedades luminescentes. Tal interesse em criar dispositivos de moléculas orgânicas também é movido pelo desenvolvimento de novas aplicações nas ciências biológicas, devido ao seu potencial em diagnósticos médicos não invasivos, tais como marcação de DNA, ensaios para determinação de proteínas e hormônios. Esta aplicabilidade funciona da seguinte forma: o marcador luminescente é acoplado quimicamente a um anticorpo, que se liga de forma específica a uma dada biomolécula ou organismo. A detecção da presença de certas moléculas ou organismos é percebida pela presença de luminescência. (Ribeiro *et al.*, 2010; Hun & Zhang, 2007; Kokko *et al.*, 2007; Chellampillai *et al.*, 2011).

As amostras a serem avaliadas costumam ter sua própria luminescência, o que a facilita a detecção. Para facilitar a separação dos tipos de emissão do íon e do material biológico utilizasse da diferença de tempo de duração da luminescência entre os materiais biológicos (curta duração) e os íons TR, Eu^{3+} e Tb^{3+} neste caso, (estados emissores com tempos de vida longos). Quando toda a determinação é feita em meio aquoso, o íon TR tem que estar protegido, para que sua luminescência não seja fortemente suprimida pelas moléculas de água. Assim se faz necessário o uso frequente de quelatos, para a inserção do íon em molécula(s) que o isolem do meio neste tipo de aplicação. (Chellampillai *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2010; Nara *et al.*, 2008). Estes materiais luminescentes atuam como marcadores não radioativos em ensaios biológicos, o que é uma qualidade de extrema importância no que diz respeito a segurança. (Geckeler & Rosenberg, 2006; Hosokawa *et al.*, 2007).

Devido às propriedades ópticas das nanopartículas de óxidos de lantanídeo, como grande deslocamento de Stokes, falta de fotobranqueamento, longa vida útil da luminescência de cerca de 1 ms. Outra característica que atrai o interesse nesses materiais é que a síntese destes óxidos é simples, fácil e escalável para produção em massa. Além disso, a escolha de um material hospedeiro adequado para dopagem com íons lantanídeos, como Gd_2O_3 ou Y_2O_3 que permitem que os íons lantanídeos estejam localizados a distâncias suficientes entre si que evite a auto extinção, facilita a obtenção de partículas com diferentes espectros de emissão. Devido ao comprimento de onda de emissão das nanopartículas de óxido de lantanídeo depender do tamanho das partículas, pode-se trabalhar dentro de uma faixa de tamanho determinada principalmente por sua aplicação específica, pois uma distribuição de tamanho relativamente grande pode vir a ser tolerada em determinadas aplicações. (Dosev *et al.*, 2005).

Até este ponto podemos conhecer sobre a história dos TR, como ele se encontra na natureza, os seus principais produtores, e o mais importante as características físicas, químicas, ópticas e luminescentes que fizeram com que estes elementos se tornassem tão utilizados nos estudos de tantas áreas. Adiante, faremos uma análise mais aprofundada sobre eles, bem como uma discussão sobre os resultados que o uso desses elementos nestas diversas áreas, apresentaram, bem com uma avaliação de aplicabilidade.

1. OBJETIVO

O objetivo principal desta monografia é estudar, avaliar e pontuar as características, propriedades luminescentes, aplicações industriais e biocompatíveis de compostos dopados com elementos Terras Raras.

2.1 Objetivos específicos

- Estudar a história das Terras Raras;
- Compreender onde ocorrem e os métodos de obtenção dos Terras Raras;
- Avaliar as propriedades espectroscópicas e fotoluminescentes das TR;
- Relatar e discutir as aplicações dos elementos TR na indústria, medicina e na área tecnológica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades espectroscópicas e fotoluminescentes das Terras Raras

Dentro das necessidades da globalização, muitos estudos para definir as aplicações das terras raras, as suas quantidades, tipos de preparo, desempenho e estabilidade passaram a ser realizados. Nesta sessão serão apresentados alguns estudos e serão discutidos os resultados obtidos, de modo a compreender sua importância, levantar novas questões, expor dificuldades e se possível apresentar soluções a serem aplicadas em estudos futuros.

De acordo com um estudo realizado por Zhengce e colaboradores, em 2019 foi realizado um estudo com uma série de fósforos $\text{Ca}_{20-x}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}:x\text{Eu}$ (marcados CAMSO: $x\text{Eu}$). Para a síntese destes fósforos foi adotado o processo de estado sólido de alta temperatura, tal processo consiste na mistura das matérias primas em um almofariz de ágata com álcool etílico absoluto, a mistura foi transferida para o cadinho de Al_2O_3 e levada ao forno tubular em alta temperatura por 2 horas em fluxo misto de gases $\text{N}_2(90\%) / \text{H}_2(10\%)$. Após aquecimento as amostras foram moídas até virar pó e depois de resfriadas em temperatura ambiente seguiram para análises. (An, *et al*, 2019)

Foram fabricados por CAMSO: $x\text{Eu}$ ($x= 0,1; 0,2; 0,4; 0,6$) com chips de 380 nm, LEDs com temperatura de cor ajustável e maior índice de renderização e cor, indicando promissor potencial do CAMSO:Euphorphors para LEDs brancos. (An, *et al*, 2019)

A análise dos espectros de emissão de baixa temperatura destes fósforos, indicaram múltiplos sítios de ocupação para íons Eu^{3+} , quando foram processados por equação de divisão de pico gaussiana e teórica de campo cristalino. Através da espectroscopia raio X (XPS) e dos espectros de excitação e emissão identificou-se a coexistência de íons Eu^{2+} e Eu^{3+} , fenômeno

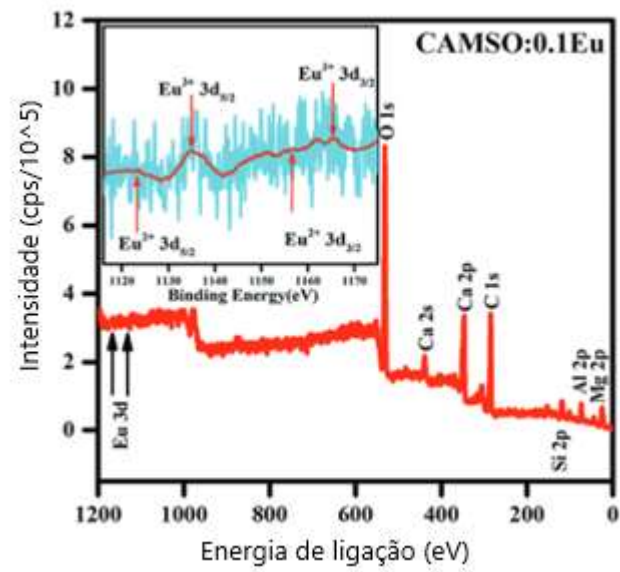
inicialmente explicado pela mudança na estrutura matricial. Neste estudo pode-se perceber que à medida que a concentração do Eu aumentava, a intensidade de emissão diminuía devido a extinção da concentração causada pela migração da energia entre os íons ativadores em altas concentrações. (An, *et al*, 2019)

Com o aumento da concentração, inicialmente a intensidade da emissão também aumentou, seguida de uma diminuição. A diminuição foi resultado da extinção da concentração causada por diversos fatores. Em altas concentrações, há uma transferência de energia entre os íons ativadores. A forma do espectro sofreu outra alteração. No ponto em que x é igual a 4 e é multiplicado por 0,6, a intensidade da emissão concentra-se em torno do comprimento de onda de 440 nm. (An, *et al*, 2019)

A taxa sofreu um rápido aumento, seguido por outro pico nas emissões de amplo alcance. O ato de desaparecer costuma ser repentino e inexplicável. Além disso, existem muitas cristas irregulares que variam em altura e forma. A faixa dos comprimentos de onda restantes ficou entre 550 nm e 700 nm, o que se alinha com os valores a seguir. Para apoiar a noção, pode haver picos observáveis de emissões que são característicos da Eu^{3+} . O espectro de fotoelétrons de raios X (XPS) é um método confiável para detectar a presença de íons Eu^{3+} . (An, *et al*, 2019)

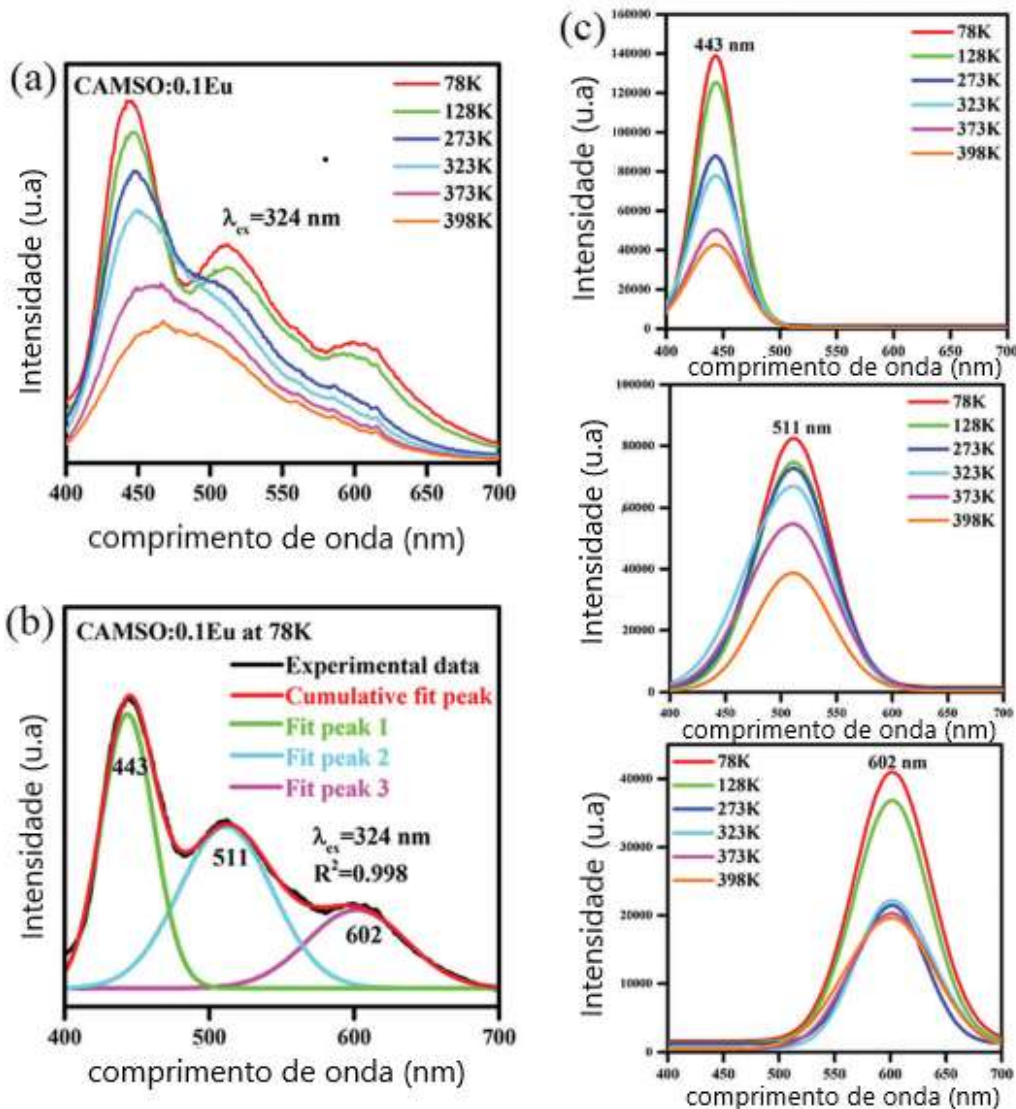
Foram destacados numerosos picos de emissão variando de 550 nm a 700 nm, picos estes que são característicos de Eu^{3+} , foram obtidos espectros de fotoelétrons de raio X (XPS) do CAMSO:Eu para comprovar a existência de íons Eu^{3+} , tais picos podem ser vistos na Figura 4. (An, *et al*, 2019)

Figura 4- O XPS da amostra CAMSO:0,1Eu; a inserção é o espectro de alta resolução do nível central Eu 3d em CAMSO:0,1Eu.



Fonte: An, 2019.

Figura 5 - Espectros de emissão da amostra CAMSO:0.1Eu registrados em temperaturas de 78 a 398 K sob excitação de 324 nm; (b) os espectros de emissão verdadeiros de CAMSO:0.1Eu por pico Gaussiano partindo a 78 K excitado por 324 nm; (c) os resultados da divisão



Fonte: An, 2019.

Ainda de acordo com Zhengce e colaboradores, normalmente, os espectros de emissão de uma amostra a baixas temperaturas são indicativos do seu verdadeiro pico de emissão. Isto se deve ao fato de que a vibração da rede é reduzida em baixas temperaturas. Para determinar o número de centros luminescentes, a Figura 5 mostra os espectros de emissão das amostras CAMSO medidas na faixa de 78 a 398 K. Observa-se que a intensidade da emissão diminui à medida que a temperatura aumenta. Além disso, a forma do pico de emissão muda gradualmente, particularmente às temperaturas mais elevadas, com o surgimento de um novo pico de emissão

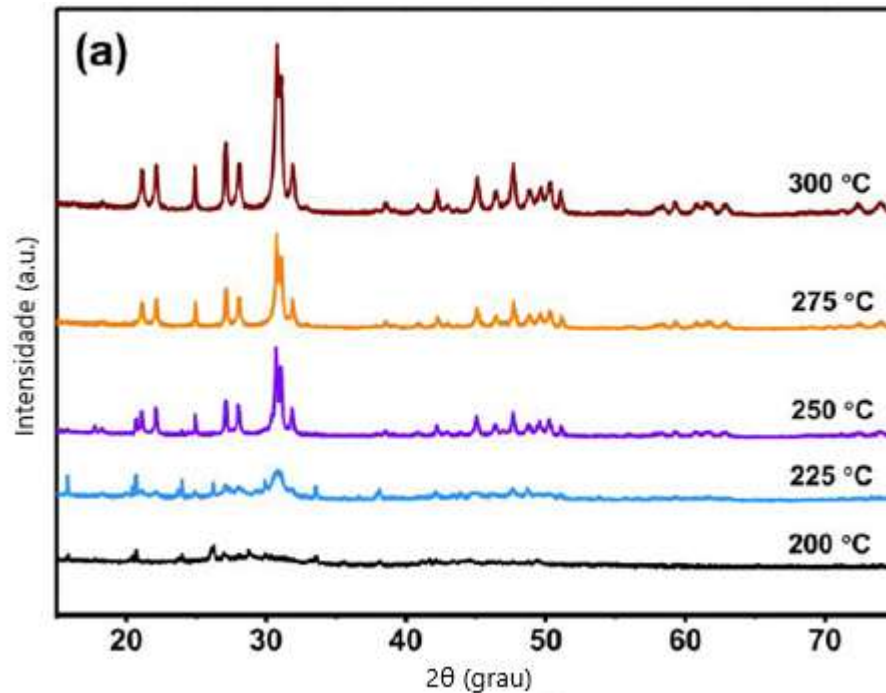
forte a 602 nm abaixo de 128 K. O pico de emissão a 78 K parece assimétrico, mas é composto por componentes gaussianas bem separadas, com valores máximos em 443, 511 e 602 nm conforme ilustrado na figura 8. Embora a emissão destes três picos diminua com o aumento da temperatura, o pico a 602 nm é particularmente difícil de observar. Deve-se notar que a temperatura ambiente é de aproximadamente 298 K. (An, *et al*, 2019)

Os resultados obtidos mostram que o composto CAMSO:Eu pode ser aplicado em iluminação e exibição de estado sólido com otimização adicional. As amostras sintetizadas foram analisadas através de vários métodos de caracterização, os espectros XPS provaram que os íons Eu^{2+} e Eu^{3+} coexistem na matriz. Aumentando a concentração do íon Eu nas amostras, a cor de emissão varia de azul para amarelo. Os fósforos produzidos têm aplicação promissora em LEDs brancos. (An, *et al*, 2019)

De acordo com Bharat, as propriedades ópticas e elétricas dos compostos silicatos, os tornaram foco de investigação, no seu estudo a preparação de nanofósforos de oxiapatita $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (CLSO) dopado com íons Eu^{3+} se deu através do método de duas etapas sem surfactantes. O CLSO tem estrutura hexagonal com um grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ e sendo caracterizada por dois sítios catiônicos que aceitam a ligação de Ln^{3+} e alcalinos terrosos divalentes. Os dois sítios existentes são bons o bastante para aceitar a dopagem com Ln^{3+} . O európio possui propriedades luminescentes muito interessantes, como já citado sendo utilizado como sonda eletroscópica, devido a intensa emissão de luz vermelha dos íons Eu^{3+} , que é justificada pela transição de dipolo elétrico ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. De modo que ele foi escolhido como dopante no estudo, pois suas características permitem uma análise da simetria dos sítios, adequação e o número de sítios de emissão disponíveis no hospedeiro. (Bharat, *et. al.*, 2017)

A primeira tarefa foi examiná-los por meio de análise de difração de raios X para determinar o impacto da variação de temperatura e da dopagem. Foi observado que a temperatura de uma reação tem impacto na criação e desenvolvimento de fases. Os padrões de temperaturas de reação estão representados na Figura 6. (Bharat, *et. al.*, 2017)

Figura 6- Padrões de XRD do CLSO preparados em diferentes crescimentos temperaturas



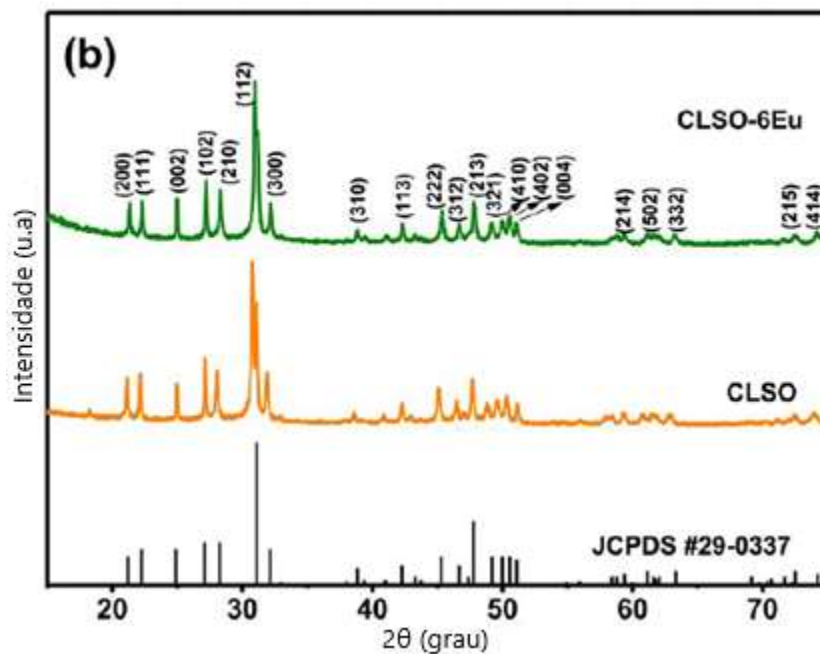
Fonte: Bharat, 2017.

A análise representativa de difração de raios X de amostras CLSO após serem preparadas é a seguinte: O padrão de difração de raios X (DRX) para a amostra sintetizada sob uma temperatura de reação de 200°C é apresentado, variações na temperatura de reação também foram estudadas. Através da análise das imagens da estrutura dessas amostras por DRX, foi possível notar que as diferentes temperaturas adotadas para a síntese delas influenciaram na forma do arranjo das amostras formadas. Ao analisar os padrões de DRX das diversas amostras que foram preparadas, pode-se obter informações valiosas sobre suas propriedades e características únicas. A falta de forma do produto foi demonstrada e picos distintos eram visíveis nos dados. Como a temperatura na qual a reação ocorreu foi elevada, é indicado que são necessárias temperaturas de reação elevadas. A proliferação de substâncias CLSO resultou num aumento do ritmo de crescimento. O processo de crescimento do cristal é alcançado através da transferência e colisão de íons, o que resulta em um cristal totalmente formado. Além disso, a solubilidade do composto em água é aumentada. (Bharat, *et al*, 2017)

As diretrizes do DRX para padrões envolvem o uso de temperaturas elevadas para reações. As amostras que foram submetidas às temperaturas de reação de 275 °C e 300 °C demonstraram os picos de difração que pertencem à fase hexagonal não adulterada da oxipatita.

O grupo espacial denotado por $P6_3/m$ (176) é o padrão usado pelo CLSO para difração de raios X. A combinação das medições do cartão CLSO-6Eu é essencial para obter resultados precisos. A Figura 7 mostra os picos de difração da amostra. A amostra do CLSO-6Eu foi considerada adequada para o CLSO, não sendo observadas discrepâncias. Notou-se que foram detectadas alterações nos pontos de culminação. Isso sugere que a substituição de sítios catiônicos por íons Eu^{3+} é executada com perfeição. Para manter a integridade e a estabilidade da rede hospedeira, é imperativo evitar qualquer perturbação. Todas as ações tomadas devem ser conduzidas com muito cuidado e atenção aos detalhes. (Bharat, *et al*, 2017)

Figura 7 - Padrões de XRD do CLSO e CLSO-6Eu junto com os valores do cartão JCPDS

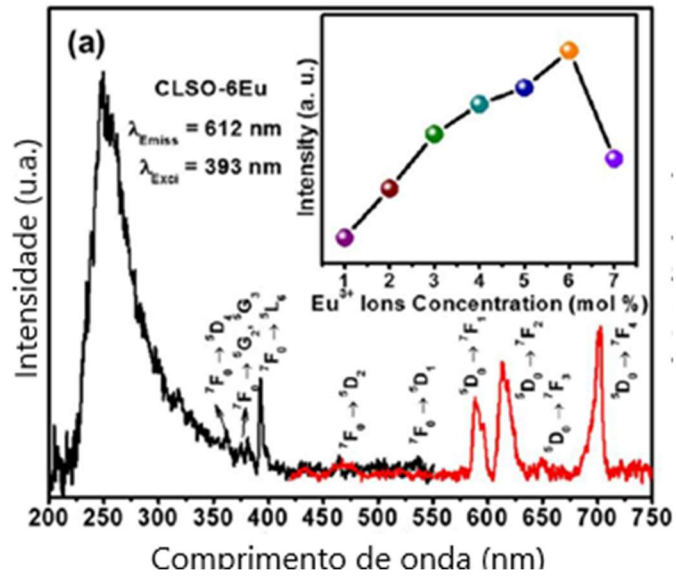


Fonte: Bharat, 2017.

Ainda de acordo com a pesquisa de Bharat, foi realizada uma exploração das propriedades de luminescência exibidas pelo material. A Figura 8 ilustra o resultado da dopagem da rede hospedeira CLSO com 6% molar de Eu^{3+} em particular. Já a Figura 9 exhibe os espectros de emissão PLE (Fotoluminescência de excitação) e PL (Fotoluminescência) de emissão da amostra CLSO-6Eu resultante quando excitada nos comprimentos de onda de 613 e 393 nm, respectivamente. O espectro PLE exhibe uma banda larga em comprimentos de onda mais curtos com uma banda máxima em 250 nm e transições f-f nítidas de íons Eu^{3+} em comprimentos de onda mais longos. A banda larga de transferência de carga (CTB) é atribuída à transição eletrônica de orbitais 2p completamente preenchidos de íons O^{2-} para orbitais 4f parcialmente

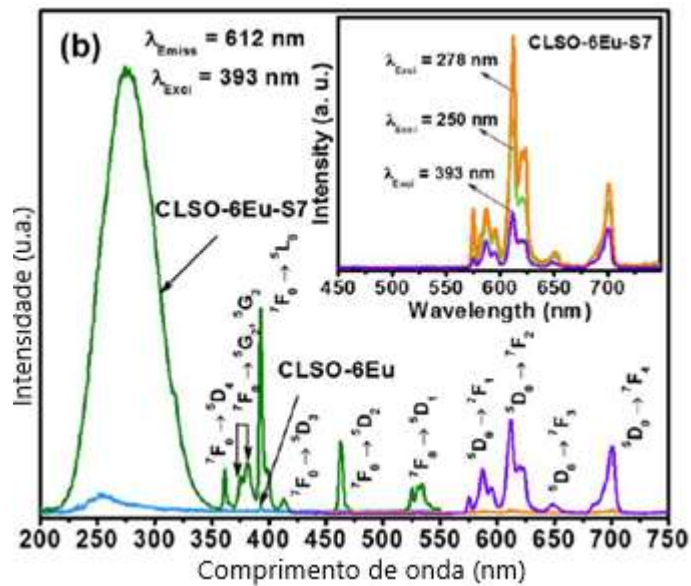
preenchidos de íons Eu^{3+} . A posição do CTB é amplamente determinada pelo material hospedeiro. (Bharat, 2017)

Figura 8 - Espectros de emissão PLE e PL do CLSO-6Eu



Fonte: Bharat, 2017.

Figura 9 - Espectros de emissão PLE e PL do CLSO-6Eu e CLSO-6Eu-S7



Fonte: Bharat, 2017.

Dentro das conclusões do estudo acima citado realizados em diversas temperaturas e concentrações molares de Eu^{3+} , teve-se como condições ótimas as amostras obtidas a 275 °C e 5h. As análises de imagens através do TEM mostram uma estrutura cristalina em forma de nanobastões. Os espectros de emissão PL confirmaram a presença dos íons Eu^{3+} nos dois sítios na rede hospedeira do CLSO. Em 700 °C a cristalinidade da amostra aumentou, mudando a intensidade de emissão. Os íons Eu^{3+} dopados na amostra CLSO desempenhou bem o que se esperava e as aplicações poderão ser testadas em dispositivos ópticos. (Bharat, 2017)

Muitos outros estudos relacionados as propriedades luminescentes e espectroscópicas dos íons TR estão em andamento para aplicações que utilizam destas propriedades para melhoramento de desempenho de dispositivos já existentes bem como para novas aplicações em tecnologia, medicina entre outros.

3.2 Elementos TR utilizados na indústria, medicina e tecnologia

Atualmente, as TR são aplicadas em estudos avançados de fotônica, em dispositivos optoeletrônicos, marcadores biológicos fluorescentes, dispositivos emissores de luz branca e pigmentos multicolores.(Kamtekar, 2010) Os íons TR também são aplicados em catalisadores automotivos, no craqueamento de petróleo, materiais magnéticos, materiais luminescentes em amplificadores para comunicação óptica, tubos de raios catódicos, lâmpadas fluorescentes, LEDs, marcadores luminescentes para bioensaios, triboluminescência, lasers, cintiladores, em telas de intensificação de raios X, painéis de display de plasma, tomografia computadorizada e de emissão de pósitrons. (Lucas, 2014)

Materiais luminescentes são compostos sólidos capazes de converter algum tipo de energia em radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho. Estes materiais consistem na integração de uma matriz hospedeira inerte e estável e um ativador opticamente excitado, comumente trata-se de metais de transição do bloco “d” ou lantanídeos, do bloco f. (Blasse, 1973)

A crescente evolução e globalização dos últimos tempos fez com que novas tecnologias, mais rápidas, eficazes e sustentáveis fossem necessárias para suprir a demanda energética mundial. Sendo assim, vários campos de estudo investem em pesquisas para a descoberta, criação e melhoria de materiais que atendam às demandas energéticas atuais por esta nova área tecnológica. Os materiais que têm atraído grande atenção nas últimas décadas são os fotoluminescentes dopados com íons terras raras (TR^{3+}), tal atenção deve-se à sua versatilidade

e ampla aplicação em vários dispositivos fotônicos, como em baterias, catalisadores, sensores, dispositivos eletrônicos, entre outros. (Jinqing et al., 2017) O íon európio tem uma particularidade entre os íons TR devido à sua eficiente emissão na região do vermelho, quando em sua forma de íon trivalente (Eu^{3+}) ocupando locais que não sejam centrossimétricos dentro da estrutura cristalina. (Zhao et al., 2008)

Com o avanço da tecnologia, os dispositivos de fotoluminescência estão se tornando cada vez mais eficientes. À medida que a energia se torna acessível, novos campos de utilização surgem sempre à vista. Ilustrados nas Figuras 10(a) e 10(b) estão exemplos de sua utilização. Os óculos médicos usados pelos cirurgiões foram atualizados com a tecnologia mais recente, integrando LEDs neles. A luz baseada em diodos emissores de luz (LEDs) é frequentemente utilizada durante procedimentos cirúrgicos. (Cho, *et. al.* 2017)

De acordo com Jaehee Cho, a origem garante redução significativa de peso e cumpre essa promessa. Atender às demandas por reprodução de cores precisa e excepcional exige padrões rígidos e rigorosos. Durante procedimentos médicos, é importante manter um ambiente calmo e focado para garantir o melhor resultado possível para o paciente. (Cho *et. al.* 2017)

A Figura 10(c) mostra um semáforo que utiliza tecnologia LED para automóveis. A introdução inicial dos faróis pode ser atribuída à Audi Car Company. No ano de 2004, a Lumileds Lighting utilizou dispositivos Luxeon numerados 111 para seus produtos de iluminação. (Cho, *et. al.* 2017)

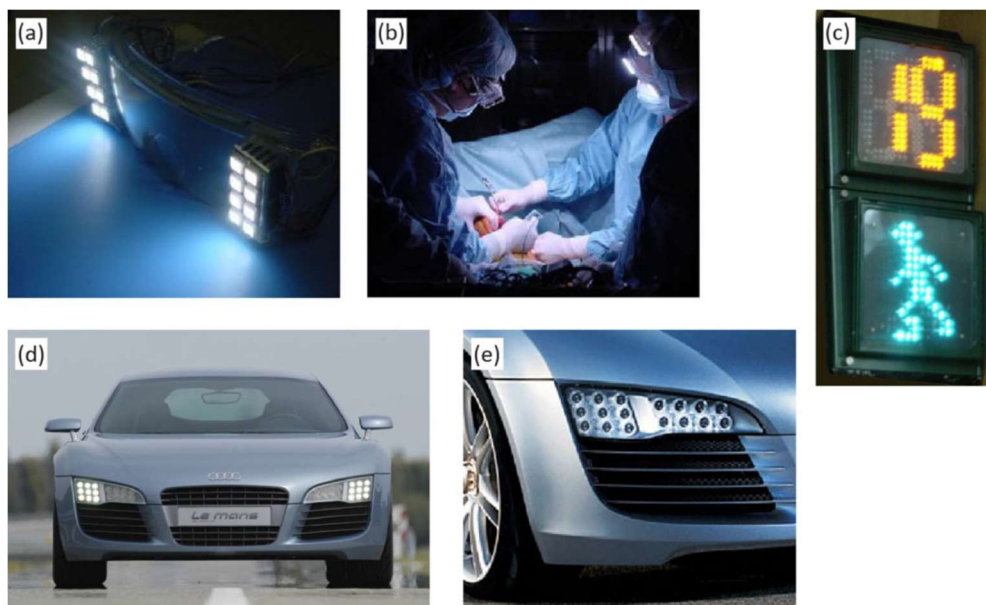
As Figuras 10(d) e 10(e) representam o automóvel. As lâmpadas LED destinadas a substituir as lâmpadas incandescentes tradicionais foram introduzidas pela primeira vez no ano de 2010. Após seu lançamento, o produto ficou acessível para compra em lojas de varejo em todo o mundo. A importância de sua disponibilidade não pode ser exagerada. Os produtos LED vêm em uma ampla gama de variedades, incluindo dispositivos individuais montados em superfície (SMDs). LEDs, ou diodos ópticos externos sem perdas, são uma escolha popular para iluminação devido à sua eficiência energética e longevidade. (Cho, *et. al.* 2017)

Além disso, relata-se que as lâmpadas LED retrofit fornecem uma maneira econômica de atualizar as luminárias existentes para utilizar esta tecnologia. A quantidade aproximada de perda óptica para fibras e tubos é de cerca de 20%. Os produtos disponíveis abrangem cenários de perda de fornecimento elétrico de até 10%. A seleção de temperaturas de cor abrange um amplo espectro que varia de 2.700 K a 6.500 K. Os valores do CRI (Índice de Reprodução

cromática) podem abranger uma gama de medições, especificamente o CRI geral, Ra. (Cho, *et. al.* 2017)

Em termos de especificações do sistema, há diversas variáveis a serem consideradas, como o valor numérico de 95 e a diversidade de configurações do sistema que podem incluir recursos reguláveis ou outras configurações. A luminosidade do objeto em questão é inalterável ou pode ser alterada através de uma mudança de cor. Não pode ser modificado por nenhum outro meio. A eficácia da fonte irá variar de acordo com a situação. Pode-se fazer a suposição razoável de que as futuras fontes de luz, incluindo lâmpadas e tubos, serão de natureza diferente. (Cho, *et. al.* 2017)

Figura 10 - (a) Primeiros óculos com LEDs brancos integrados usados para (b) iluminação durante cirurgia médica (c) Placa de pedestre indicando o número de segundos restantes para atravessar a rua (d) e (e) Primeiras luzes diurnas automotivas baseadas em LEDs



Fonte: Cho, *et. al.*, 2017.

Existem vantagens claras das lâmpadas LED em relação às convencionais, incluindo:

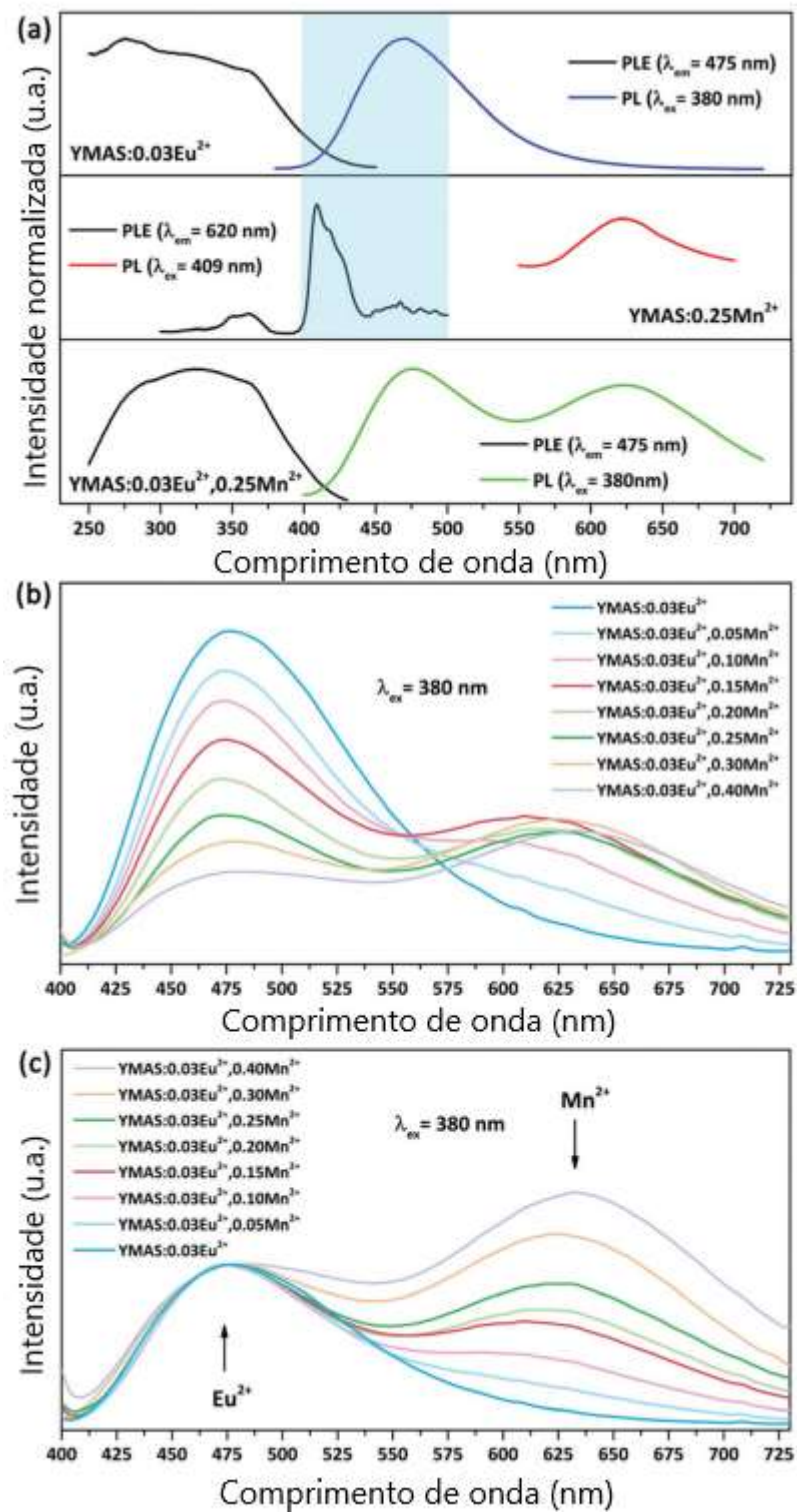
- Alta eficiência luminosa e, conseqüentemente, baixo consumo de energia
- Reprodução de cores de alta qualidade (alto índice de reprodução de cores, IRC)
- Disponível em uma ampla gama de temperaturas de cor correlacionadas
- (2.700 mil – 6.000 mil)

- Nenhum Hg (mercúrio) está contido na lâmpada (em contraste com lâmpadas fluorescentes)
- Sem radiação UV e IR levando ao branqueamento ou desbotamento de objetos coloridos
- Longa vida útil, por ex. 25.000 horas de operação (a 70% manutenção do lúmen).

Evidenciando as aplicações de TR em LEDs temos um estudo do cientista Zhang de 2020, onde foram sintetizados, através do processo de sol-gel, os fósforos monofásicos $\text{Y}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}(\text{YMAS}):\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ de espectro total visível para W-LEDs com renderização de cores ultra alta. Os fósforos sintetizados passaram por diversos processos de caracterização a fim de comprovar o melhoramento de emissão da luz nos LEDs. (Zhang, 2020)

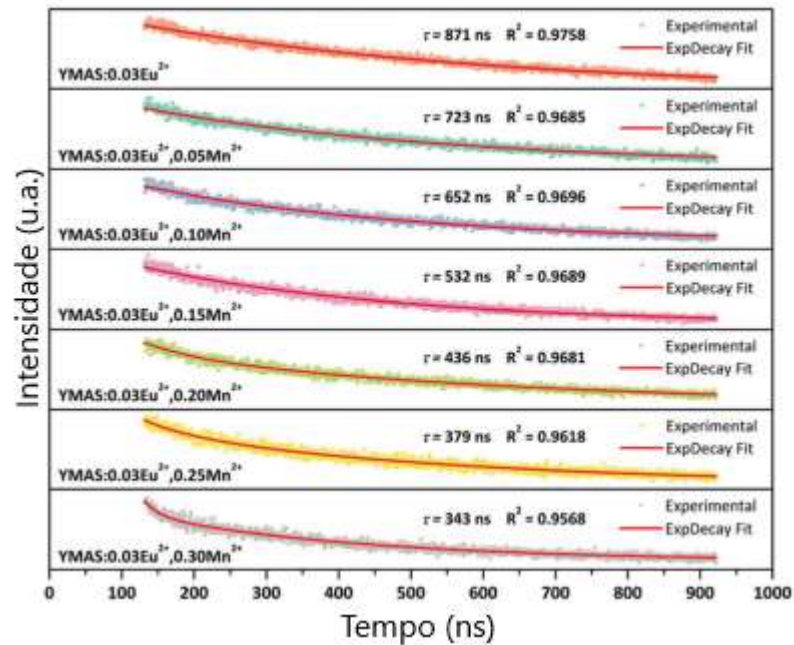
Os resultados mostraram que a luminescência do Mn^{2+} foi bastante aumentada através do processo de transferência de energia do Eu^{2+} para o Mn^{2+} ($\text{ET}_{\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}}$). O fenômeno de $\text{ET}_{\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}}$ foi comprovado a partir dos espectros de fotoluminescência (Figura 11) e curvas de decaimento de fluorescência (Figura 12), sendo a eficiência da transferência aumentada em 60%. (Zhang, 2020)

Figura 11 - (a) Espectros PLE e PL de YMAS:0,03Eu^{2+} , YMAS:0,25Mn^{2+} e $\text{YMAS:0,03Eu}^{2+},0,25\text{Mn}^{2+}$. Espectros PL (b) e espectros PL normalizados (c) de $\text{YMAS:0,03Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0-0,40$) excitados a 380 nm.



Fonte: Zhang, 2020.

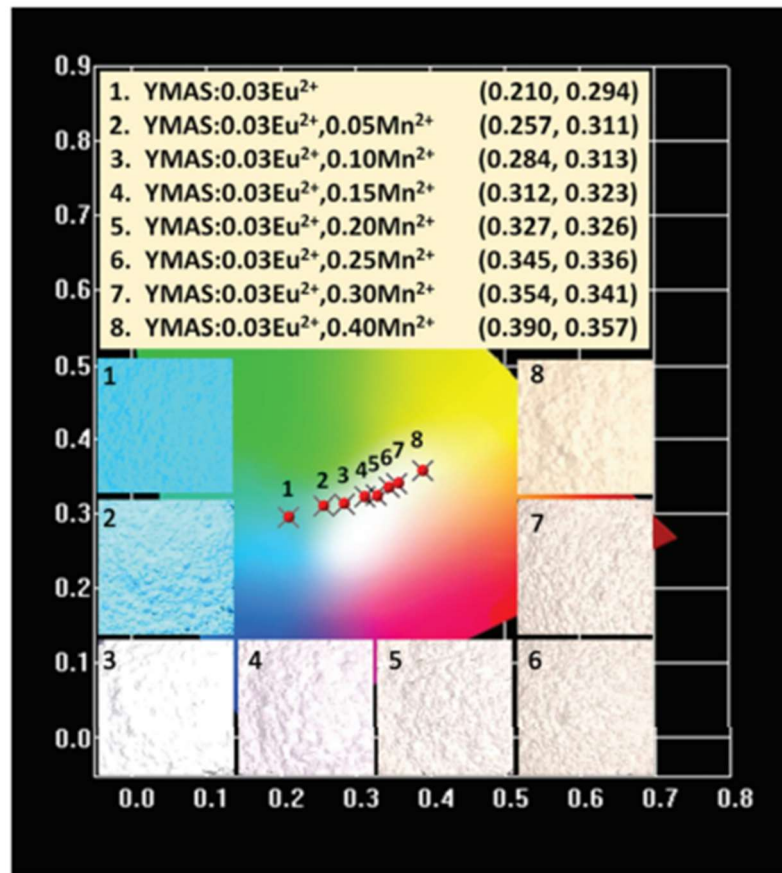
Figura 12 - Curvas de decaimento de fluorescência de YMAS:0,03Eu²⁺,xMn²⁺ (x = 0–0,30) excitado a 380 nm e monitorado a 475 nm.



Fonte: Zhang, 2020.

Através da regulação da concentração e do processo $ET_{Eu^{2+}-Mn^{2+}}$, o ponto de cor pode ser ajustado de ciano para branco frio, depois para branco quente e finalmente para a região amarela (Figura 13). O desempenho fotocromico estável sob excitação de 365 a 395 nm indicou que atenderia aos requisitos de aplicação de diferentes chips UV. (Zhang, 2020)

Figura 13 - Coordenadas de cromaticidade CIE de fósforos YMAS:0,03Eu²⁺,xMn²⁺ (x = 0–0,40) e as imagens correspondentes sob excitação com uma lâmpada UV de 365 nm.



Fonte: Zhang, 2020.

Dentro das aplicações na medicina, será destacado no tópico a seguir os estudos referentes ao uso de terras raras para melhoramento dos fotossensibilizadores utilizados na terapia fotodinâmica, bem como delimitador de área afetada pelo câncer. (Cho, *et. al.* 2017)

3.3 Terapia fotodinâmica (TFD)

Uma área que tem utilizado bastante a aplicação de TR como dopante dentro da medicina é a de Terapia Fotodinâmica (TFD). Este tipo de terapia consiste na destruição seletiva de um tecido através de uma reação química que é ativada por luz, e necessita de um agente fotossensibilizante no tecido-alvo, uma fonte de luz e oxigênio molecular. (Issa M. C. A, *et. al.*, 2010)

Esta técnica tem sua origem no início do século XX em Munique, através de observações feitas por Oscar Raab e seu professor Herman von Tappeiner. Foi observado por Raab a morte

rápida de um protozoário depois de exposto a luz na presença de corante acridina. Posteriormente, von Tappeiner executou novos experimentos onde descobriu a necessidade da presença de oxigênio molecular para que a reação ocorresse, surgindo assim o termo TFD. (Issa M. C. A, *et. al.*, 2010)

Já no início da década de 60, surgiu uma nova droga sensibilizante, esta sintetizada a partir da hematoporfirina (Hp), chamada de derivado hematoporfirina (HpD). No decorrer das próximas décadas foram encontradas dificuldades para aprimorar o uso da TFD como método de tratamento como escassez de material de estudo e métodos mais práticos para a obtenção do mesmo resultado de cura. Tal fato se estendeu por quase todo o período até 1990, quando Kennedy e Cols, propuseram o uso de ALA como precursor metabólico de fotossensibilizante endógeno, a protoporfirina IX (Pp IX). A partir da década e 90, a utilização de ALA e MAL, seguida de irradiação de luz vermelha de amplo espectro tornou-se o método mais utilizado por ser simples e eficaz. (Issa M. C. A, *et. al.*, 2010)

Como relatado anteriormente, a TFD utiliza-se de fotossensibilizantes, e dentre os mais utilizados pode-se destacar o ácido-5-aminolevulínico (ALA) e seu derivado lipofílico, o metilaminolevulinato (MAL). É importante destacar que, um fotossensibilizante ideal deve ter como características principais a pureza química, a capacidade de localização específica em tecido neoplástico com intervalo pequeno entre a administração da droga e o acúmulo máximo no tumor, a meia-vida curta, a ativação por comprimentos de onda ótima penetração no tecido-alvo e a capacidade de produzir grande quantidade de produtos citotóxicos. (Issa M. C. A, *et. al.*, 2010)

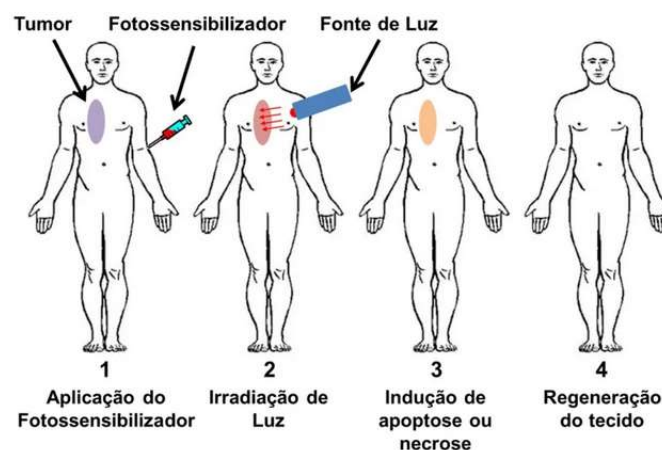
Há uma diversidade de fontes de luz que podem ser usadas na TFD, atentando-se ao fato de que a absorção máxima de luz pelas porfirinas está próxima de 405 nm chamada de *scoret band*. Existem também picos menores de absorção, os *Q-bands*, em 510, 545, 580 e 630 nm, os estudos clínicos em sua maioria são realizados com comprimentos de onda entre 625 e 633 nm, por permitirem maior penetração na pele sem gerar danos. (Issa M. C. A, *et. al.*, 2010)

Para a TFD existem três grandes grupos de fonte de luz disponíveis, sendo eles: as lâmpadas de amplo espectro, as lâmpadas de diodo (LED) e os lasers. Estudos mostram que apesar de os lasers proporcionarem comprimento de onda específico correspondente ao pico de absorção do fotossensibilizante e um precisão de foco (o que permite tratar pequenas lesões sem danificar o tecido saudável e volta), não são a melhor opção de uso por não apresentarem

vantagens sobre equipamentos mais baratos e práticos. Deste modo, o uso se dá em maior escala de fontes de luz não coerentes (lâmpadas halógenas projetoras de diapositivos, LEDs e luz intensa pulsada), que possuem um maior campo de irradiação tratando uma maior área superficial cutânea, além do custo-benefício. (Issa M. C. A, *et. al.*, 2010)

A TFD é uma técnica terapêutica de duas etapas, onde utiliza-se de uma droga sensibilizante tópica ou sistêmica, e em seguida há a irradiação de uma luz visível. De modo que, os fotossensibilizantes administrados exogenamente ou formados endogenamente, são ativados pela luz e transferem energia ao oxigênio, assim tem-se espécies reativas de oxigênio que induzem a morte célula, o esquema de ação pode ser visto na Figura 14. (Issa M. C. A, *et. al.*, 2010)

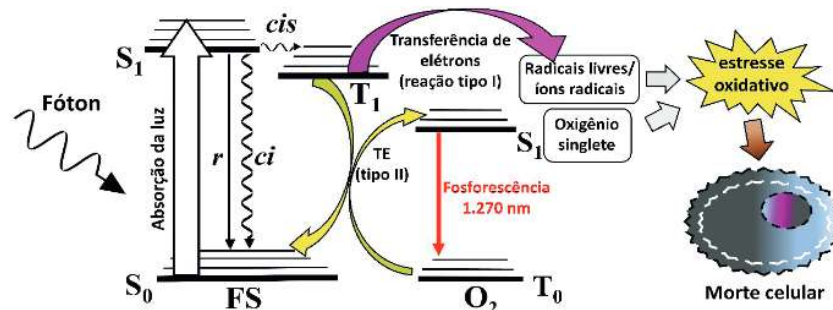
Figura 14 - Esquema ilustra como é aplicada a terapia fotodinâmica para tratar o câncer, com aplicação do fotossensibilizador, irradiação de luz, eliminação do tecido doente e regeneração do tecido tratado.



Fonte: Jornal da USP, 2020.

Demonstra-se na Figura 15, que a reação envolvida na TFD, acontece primariamente pela excitação do sensibilizante por luz, seguida de dois mecanismos de reação, a partir do estado excitado. (Machado, 2000)

Figura 15 - Diagrama de energia típico de um composto FS, seus estados eletrônicos singletos (S_i) e tripletos (T_j), os processos fotofísicos de absorção da luz e relaxação, produção de espécies reativas que levarão ao estresse oxidativo e morte celular.



Fonte: Gonçalves (UFG), 2021.

- 1º Mecanismo → há a transferência de elétron do fotossensibilizador no estado tripleto excitado para componentes do sistema, o que gera uma tendência de os íons radicais reagirem com o oxigênio no estado fundamental, resultando em produtos oxidados.

A exatidão da natureza do processo (se serão formados S^+ e A^- ou S^- e B^+) dependerá das propriedades de 3S e de A. (Machado, 2000)

- 2º Mecanismo → Pode haver transferência de energia do fotossensibilizador a partir do estado tripleto para a formação de oxigênio singleto, sendo uma espécie muito citotóxica.

Gollnick foi o primeiro a associar a atividade termocida da TFD a ação de radicais livres. Desde o final dos anos 90 vem sendo evidenciado a ação do oxigênio singleto na morte celular. Assim é possível compreender a importância do oxigênio juntamente com o fotossensibilizante e a fonte de luz na TFD. (Machado, 2000)

As aplicações da TFD são nos seguintes casos de câncer: bexiga, pulmão, pele, intestino trato digestivo superior, dentre outros, bem como na detecção e delineamento de lesões por fluorescência. (Machado, 2000)

Tal tratamento é muito utilizado também em uma área da medicina responsável por tratar doenças relacionadas a pele, a dermatologia. Os processos em que se utiliza de luz e químicos são chamados de fotoquimioterapia. A TFD é indicada para tratamento de câncer de pele,

dermatoses não neoplásticas, para tratamento de lesões de ceratoses actínicas, carcinoma basocelular (CBC) e doença Bowen. (Issa M. C. A, *et. al.*, 2010)

Com o entendimento de como esse tipo de terapia funciona, pode-se então observar como o uso dos TR se dá e para que é utilizado. É crescente a necessidade de novas técnicas para tratamento dos diversos tipos de câncer, bem como também o melhoramento das técnicas já existentes, de modo que muitos novos estudos surgiram, dentre eles os referentes ao uso de terras raras como dopantes das matrizes dos fotossensibilizadores. Para isso fez-se necessário a síntese de um bom fotossensibilizador utilizando íons TR^{3+} através de um estudo de matrizes e dopantes. Pensando nisto abaixo serão apresentados alguns hospedeiros e dopantes que apresentaram bons resultados aos requisitos necessários para desempenhar uma boa aplicação.

Os hospedeiros Gd_2O_3 têm tido bons resultados no desenvolvimento de materiais devido a propriedades como sua estrutura eletrônica de baixa energia, estabilidade térmica e durabilidade química, alta absorção na região UV e compatibilidade com dopantes TR^{3+} . Estudos anteriores mostram que essas propriedades se tornam ainda melhores quando partículas dopadas com Gd_2O_3 são encapsuladas por SiO_2 , formando uma matriz binária na qual o SiO_2 atua na superfície do Gd_2O_3 , reduzindo os defeitos da superfície, favorecendo valores de vida útil mais altos e proteger os fósforos dos processos de oxidação. O encapsulamento por SiO_2 possibilita a obtenção de materiais com boa biocompatibilidade, um parâmetro importante para aplicações biológicas. Este tipo de material biocompatível vem sendo utilizado como marcador biológico, como rastreador de células, permitindo obter informações sobre propriedades da membrana celular e suas interações com outras proteínas. (Rocha, 2018)

Os íons terras raras (TR^{3+}), utilizados nessas dopagens, promovem o surgimento de propriedades fotoluminescentes, não existentes antes de sua incorporação. O íon de érbio (Er^{3+}), por exemplo, pode absorver dois ou mais fótons com comprimentos de onda longos na região IV (infravermelho) e emitir um fóton com maior energia, na região visível. O Er^{3+} também possui um mecanismo de conversão adequado, absorvendo um fóton (980 nm) e depois emitindo um fóton com menor energia (1150 nm) processo conhecido como *Downconversion*, e tem emissão verde sob excitação na região IV atribuída à emissão de correspondência Er^{3+} a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. De modo a atuar com um bom delimitador da área desejada para morte das células cancerígenas. (Buarque, *et. al.*, 2018)

O íon itérbio (Yb^{3+}), por sua vez, possui apenas dois níveis de energia: $^2\text{F}_{7/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$ e não apresenta absorção no estado excitado ou conversão. Além disso, o nível $^2\text{F}_{5/2}$ é ressonante com o nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} , sendo assim um sensibilizador de érbio. (Buarque, *et. al.*, 2018) Ademais, o Yb^{3+} possui um longo tempo de vida do estado excitado, que permite armazenamento eficiente de energia, admitindo processos de transferência e conversão de energia. O laser de neodímio é o mais popular, entre os lantanídeos, esse laser funciona aumentando a emissão de luz e estimulando a liberação de fótons dos íons Nd^{3+} excitados (neste caso). Os íons Nd^{3+} estando em um estado excitado (por exemplo, $^4\text{F}_{5/2}$ ou $^4\text{F}_{7/2}$), podem emitir mais elétrons do que pode absorver; esses íons excitados decaem rapidamente para o estado $^4\text{F}_{3/2}$. Se um fóton de energia correta atinge um íon Nd^{3+} no estado $^4\text{F}_{3/2}$, o íon Nd^{3+} é estimulado a liberar outro fóton do mesmo comprimento de onda, que cai para o estado $^4\text{I}_{11/2}$. O estado $^4\text{I}_{11/2}$ é um nível excitado do estado fundamental, que não é preenchido termicamente e, portanto, sofre um relaxamento rápido para o estado fundamental. Diz-se, portanto, que o neodímio age como um laser de 'quatro níveis'. (Cotton, 2006)

Nota-se que os estudos para a dopagem dos fotossensibilizantes com íons TR visam um melhor desempenho dos mesmos no tratamento com o uso de TFD, o Eu^{3+} , desempenha um papel fundamental para que essa técnica seja cada vez mais pontual, já que devido a sua alta emissão permiti delimitar a área cancerígena diminuindo a área sã danificada durante o tratamento. A TFD é muito utilizada também dentro da Dermatologia para tratamentos estéticos e de terapia suavização das marcas de envelhecimento.

4. CONCLUSÃO

Constata-se através do estudo histórico sobre os Terras Raras que por muito tempo foram erroneamente nomeados desta forma, mas que tal nomenclatura perdurou. Ao longo dos anos foram realizados testes e estudos por diversos cientistas das diversas nacionalidades sobre as suas características e propriedades. Se fez necessária a procura de métodos de separação destes e purificação dos compostos que apresentam um alto valor comercial. Ainda se faz necessário melhorias nesta separação e novas técnicas.

Com os estudos mencionados nesta monografia, foi possível evidenciar o quanto os TR possuem características e propriedades importantes para a área industrial e tecnológica e com os hospedeiros certos podem ter resultados impressionantes em diversas áreas. Dentre essas

áreas, pudemos destacar o uso em iluminação, em especial para melhoria da emissão de luz branca em LEDs.

Referente as aplicações em marcação biológica e Terapia fotodinâmica, nota-se que os Terras Raras tem apresentado grande progresso e os estudos revelam que suas propriedades de *Upconversion*, emissão de luz e como sonda espectroscópica tornam essas técnicas de tratamento ainda mais eficientes e facilitam os tratamentos. São necessárias análises mais aprofundadas, mais testes e estudos mais aprofundados, mas é notável que os TR trarão muita evolução para a área médicas.

5. REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras-Raras. Rio de Janeiro: **CETEM-CNPq**, 1994.
- ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras Raras: uma revisão**. Série Tecnologia Mineral nº 73 CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1997.
- AHRLAND, S.; CHATT, J.; DAVIES, R.R. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. **Quart. Rev. Chem. Soc.** 12:265–276, 1958.
- AN, Z; et. al. Color-tunable Eu²⁺, Eu³⁺ co-doped Ca₂₀Al₂₆Mg₃Si₃O₆₈ phosphor for w-LEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, 2019.
- BARBOSA, H. P. Materiais luminescentes de tungstato e molibdato de cálcio dopados com íons terras raras preparados pelo método de coprecipitação Tese (Doutorado). **Universidade de São Paulo – Instituto de Química**, 2018.
- BBC News World** –What are ‘rare earths’ used for? – 13 de março de 2012. <http://www.bbc.co.uk/news/world-17357863> acesso em 16/12/2022.
- BHARAT, L. K; et al. Preparation of Eu³⁺ ions activated Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂ oxyapatite nanophosphors through two-step surfactant-free method and their optical and electrical properties. **Nanotechnology** – 28, 2017.
- BLASSE G. The Eu³⁺ luminescence as a measure for chemical bond differences in solids. *Chemical Physics Letters*, Holanda: **ELSEVIER**, - Vol. 20, 1973.
- BUARQUE J. M. M. [et al.] SiO₂-TiO₂ doped with Er³⁺/Yb³⁺/Eu³⁺ photoluminescent material: A spectroscopy and structural study about potential application for improvement of the efficiency on solar cells [Artigo] // *Materials Research Bulletin*. São João Del Rei: **ELSEVIER**, 2018. -Vol. 107.
- BUNZLI, J-C.G. Metal íons in Biological Systems, **New York: Marcel Dekker Inc.**, v.42, cap. 2, pag.39-75, 2004.
- CHELLAMPILLAI, B. & PAWAR, A. P. - Eur. J. Drug Metab. **Pharmacokinet.**,35, p.123 <http://dx.doi.org/10.1007/s13318-010-0016-7>, 2011.
- CHEPCANOFF, V. Desenvolvimento de uma metodologia para a separação de Samário e Európio a partir de mistura de óxidos de Terras Raras por redução eletroquímica/ precipitação. Tese (Doutorado). **Universidade de São Paulo – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, 2006.
- CHO, J; PARK, J. H; KIM, J. K; SCHUBERT, E. F. White light-emitting diodes: History, progress, and future. **Laser & Photonics Reviews**, 2017.
- COTTON, S. Lanthanide and Actinide Chemistry. **Chichester: Wiley**, 2006.

- DOSEV, D., et al. Application of luminescent Eu:Gd₂O₃ nanoparticles to the visualization of protein micropatterns. **Journal of Biomedical Optics**, v. 10 (6), 2005.
- FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem. Rio de Janeiro: **CETEN/MCTI**, 2013.
- GAO, F.; LUO, F.; TANG, L.; DAÍ, L.; WANG, L. Preparation of a novel fluorescence probe of terbium-europium co-luminescence composite nanoparticles and its application in the determination of proteins. **J. Lumin.**, v.128, p.462-468, 2008.
- GECKELER, K.E.; ROSENBERG, E. (Eds.) Functional nanomaterials, **American Scientific Publishers**, Valencia, USA, 2006.
- GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. **International Materials Reviews**, vol. 37 (5), p. 197-210, 1992.
- HAXEL, G. B; HEDRIK, J. B; and ORRIS, G. J. Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology. **USGS – Science for a changing world**, 2002. <http://geopubs.wr.usgs.gov/fact-sheet/fs087-02/>
- HOSOKAWA, K.; NOGI, M.; NAITO, T.; YOKOYAMA. Nanoparticle technology handbook. **Elsevier**, Amsterdam, Netherlands, 2007.
- HUHEEY, J.E., et al. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity. **s.l.: Pearson Education Índia**, 2006.
- HUN, X.; ZHANG, Z. A novel sensitive staphylococcal enterotoxin C1 fluoroimmunoassay based on functionalized fluorescent core-shell nanoparticle labels. **Food Chemistry**, v. 105, p. 1623-1629. 2007.
- ISSA M. C. A. [et al.] Terapia fotodinâmica: revisão da literatura e documentação iconográfica. [Revisão] // Rio de Janeiro: **An Bras Dermatol**, 2010. -Vol. 4.
- JINQING, C. [et al.] Preparation of nano scaled yttrium oxide by citrate precipitation method. **Journal of rare earths**. - Xiamen, China.: **ELSEVIER**, 2017. - 1: Vol. 35.
- JORGENSEN, C.K. and REISFELD, R. Judd-Ofelt parameters and Chemical bonding. **Journal of the Less Common Metals**, Vol. 93, 1, p. 107-112, 1983.
- JUSTINO, L. G. Desenvolvimento de nanopartículas dopadas com íons terras raras visando aplicação em sistemas biológicos. Tese (Mestrado). **Universidade de São Paulo – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras**, 2018.
- KAI, J. Desenvolvimento de Sistemas Luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras. Tese (Doutorado). **Universidade de São Paulo – Instituto de Química**, 2009.
- KAMTEKAR K. T. [et al.] Avanços recentes em materiais e dispositivos emissores de luz orgânicos brancos (WOLEDs). [Artigo] // *Advanced mater*, Estados Unidos.: **NCBI** , 2010.

KAWA, L. **Blog da professora Luciane Kawa** – A química geral dos Terras Raras – 24 de dezembro de 2014. <http://professoralucianekawa.blogspot.com/2014/12/a-quimica-geral-das-terras-raras.html>. Acesso em 13/12/2022.

KOERTH-BAKER, M. (2012, MAY). 4 rare earth elements that will only get more important. Popular mechanics, Retrieved from <http://www.popularmechanics.com/technology/engineering/news/important-rare-earth-elements>.

KOKKO, L.; LOVGREN, T.; SOUKKA, T. Europium(III)-chelates embedded in nanoparticles are protected from interfering compounds present in assay media. *Anal.Chim.Acta*, v.585, p 17-23, 2007.

LABAKI, H. do P. Tantalatos de ítrio dopados com íons terras raras: avaliação das propriedades estruturais, fotoluminescentes e de cintilação para aplicações em fotônica e Nanomedicina. Tese (Mestrado). **Universidade de São Paulo – Departamento de Química**, 2023.

LABAKI, H. do P. Tantalatos de ítrio dopados com íons Pr^{3+} e Yb^{3+} para aplicações em fotônica e biofotônica. (Monografia). **Universidade de São Paulo – Departamento de Química**, 2019.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V. O Brasil e a Reglobalização da Indústria das terras raras. **CETEMCNPq**. Rio de Janeiro, 2013.

LOURENÇO, A.V.S.; KODAIRA, C.A.; RAMOS-SANCHEZ, E.M.; FELINTO, M.C.F.C.; GOTO, H.; GIDLUND, M.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Luminescent material based on the $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex incorporated into modified silica particles for biological applications. *Journal of Inorg.Chem.* vol.123, p11-17, 2013.

LUCAS P. R. [et al.] Rare Earths: Science, Technology, Production and Use. Estados Unidos.: **ELSEVIER**, 2014.

MACHADO, A. E. da H. Terapia Fotodinâmica: Princípios, potencial de aplicação e perspectiva. *Química nova*, vol 23(2), 2000.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, vol. 28, Nno1, p. 111-117, 2005.

MORAIS, C. A., Terras Raras, **XXIII Simpósio Mineralógico da UFMG**, 17/10/2012.

MOURA, R.T., et al. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of $4f-4f$ transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *Journal of Luminescence*, Vol. 170, p. 420-430, 2016.

NARA, S.; TRIPATHI, V.; CHAUBE, S. K.; RANGARI, K.; SINGH, H.; KARIYA, K. P.; SHRIVASTAV, T. G. Use of biotin–streptavidin system for developing a viable, sensitive and specific antigen heterologous assay for haptén. *Talanta*, v. 77, p. 210-216. 2008.

OAKDENE HOLLINS RESEARCH & CONSULTING LTD. Lanthanide resources and alternatives. **Aylesbury**, May 2010.

OLLIKKA, P.; YLIKOSKI, A.; KAATRASALO, A.; HARVALA, H.; HAKALA, H.; HOVINEN, J. Minisequencing with acyclonucleoside triphosphates tethered to lanthanide (III) chelates. **Bioconjugate Chem.**, v.19, p.1269-1273, 2008.

PELKKIKANGAS, A.M.; JAAKOHUHTA, S.; LOVGREN, T.; HARMA, H. Simple, rapid, and sensitive thyroid-stimulating hormone immunoassay using europium (III) nanoparticle label. **Anal. Chim. Acta**, v.517, p.169-176, 2004.

Recursos Minerais de Minas Gerais - RMMG – Terras Raras – 26 de maio de 2018.
<http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/terras-raras/>. Acesso em 15/09/2023.

ROCHA L. A. [et al.] Biocompatibility and photoluminescence of Sm³⁺-doped SiO₂-Gd₂O₃: A promising non-toxic red phosphor to plasmatic membrane tracking [Artigo] // *Ceramics International*. São João Del Rei: **ELSEVIER**, Vol. 44, 2018.

RODRIGUES, L.C.V. Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras (Tese de Doutorado). **Instituto de Química, Universidade de São Paulo**, 2012.

ROSENTAL, S. Terras-raras. Rio de Janeiro: **CETEM**, dez. 2008. (Comunicação Técnica: CT2008-188-00).

SALUM, D. C. Marcadores á base de Terras Raras para detecção de estrogênios sinalizadores em fluídos biológicos (Tese de Doutorado). **São Paulo: IPEN**, 2014.

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

SASTRI, V.S., et al. Mordern Aspects of Rare Earth and their complexes. Amsterdã: **Elsevier**, 2003.

SERRA O. A. [et al.] Rare Earths - Brazil x China. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo.: **SCIELO**, 2011.- Vol. 22.

SOUZA FILHO, P; SERRA, O. A. Terras Raras no Brasil: histórico, produção e perspectiva. Ribeirão Preto: **Química Nova**, 2014.

TEOTONIO, E. E. de S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. Tese (Doutorado). **Universidade de São Paulo – Instituto de Química**, 2004.

THOMPSON, L.C.; Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, Gscheidner, K. A.; Eyring, L.; Eds., **North-Holland Physics Publishing**, Amsterdam, cap. 25, 1978.

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

VIEIRA, E.V.; LINS, F.F. Concentração de minérios de terras raras: uma revisão. **Série: Tecnologia Mineral nº 73 CETEM**, Rio de Janeiro, 1997.

USGS – **United States Geological Survey**. Mineral Commodity Summaries: rare earths, 2011.

WANG, S.; FENG, J.; SONG, S.; ZHANG, H. Rare earth fluorides upconversion nanophosphors: from synthesis to applications in bioimaging. **Cryst Eng Comm**. Issue 36, 2013.

WERTS, M. H. V. Making sense of lanthanide luminescence. **Science Progress**: 2005.

WHAN, R. E.; CROSBY, G. A. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 8 issue 1-6, p. 315-327, 1962.

WYBOURNE, B.G. and SMETEK, L. Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions. s.l.: **CRC press**, 2007.

ZAMPIVA, R. Y. S. Síntese de forsterita nanoestruturada dopada com érbio para a produção de lasers de estado sólido. Tese (Doutorado). **Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Química**, 2017.

ZEPT, V. Rare Earth Elements. Berlim: **Springer these**, 2013.

ZHANG, W.; GAO, J.; ZHU, Q.; ZHANG, M.; DING, X.; WANG, X.; HOU, X.; FAN, W.; DING, B.; WU, X. & GAO, S. –**Int. J. Pharm.**, 402, p.205 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.09.037> , 2010.

ZHAO, J; JIA, C; DUAN, H; SUN, Z. Structural and photoluminescence properties of europium-doped titania nanofibers prepared by electrospinning method. Journal of alloys and compounds.- Lanzhou, China.: **ELSEVIER**, Vol. 455, 2008.

ZHANG, X; ZHANG, D; ZHENG, Z; ZHENG, B; ZHENG, K; SHENG, Y; SHI, Z; ZOU, H. A single-phase full-visible-spectrum phosphor for white light-emitting diodes with ultra-high color rendering.- Lanzhou, China.: **ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY**, 2020.