

## Terras Raras - Brasil x China

Ao contrário do que pode ser sugerido pelo nome, as terras raras (TR) não são terras e nem raras. Só foram descobertas em 1794 por Gadolin.<sup>1</sup> Dificuldades nos processos de separação levaram a essa denominação os elementos<sup>2</sup> compreendidos entre os números atômicos 57 e 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), além de Sc (21) e Y (39).

O mais abundante, Ce, é tão abundante quanto o Zn e o menos, Tm, tanto quanto a Ag. A porcentagem média da ocorrência das TR na crosta terrestre é de aproximadamente 0,01% e são catalogados mais de 250 tipos de minerais que as contêm, a maioria em baixos teores.

São apenas três os minérios mais explorados comercialmente: a monazita (fosfato), a bastnasita (fluorocarbonato) e a xenotima (fosfato). Os dois primeiros são responsáveis por cerca de 90% da produção e contêm principalmente TR leves (La e Ce), já o terceiro contém Y e as TR pesadas.

O fato de serem elementos de transição interna, que formam na prática somente íons trivalentes de camada eletrônica mais externa  $5s^2, 5p^6$  com pouca diferença entre seus raios iônicos, faz com que eles se encontrem sempre misturados e sejam de difícil separação.

No Brasil, sua exploração iniciou-se em 1885 com a retirada da monazita das praias da Bahia (Prado). Até 1896, foi retirada gratuitamente como lastro de navios; nas décadas subsequentes, cobrava-se menos de 10 dólares por tonelada. O destino era a Europa (Áustria e Alemanha), onde os nitratos de Th e de Ce eram usados na fabricação das camisas para iluminação a gás. Mas a extração, purificação e separação em compostos de elevada pureza são processos que exigem tecnologia especializada e podem provocar sérios danos ambientais.

Na década de 1950, o Brasil, por meio da iniciativa privada (ORQUIMA),<sup>3</sup> dominou todo esse processo e chegou a obter óxidos bastante puros (99,9 – 99,99%), tendo inclusive fornecido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para fabricação de barras metálicas destinadas ao controle, por absorção de nêutrons, do reator do primeiro submarino nuclear do mundo, o Nautilus.

Em 1962, como estagiário na ORQUIMA, juntamente com Pawel Krumholz, produzimos dez gramas de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (> 99,9%). Era a maior quantidade deste composto já produzida em todo o mundo! A empresa, que processava até 2 mil toneladas por ano de monazita (retirada das praias de Espírito Santo e Rio de Janeiro), foi estatizada no início dos anos 60 e “obsoletizada” até só extrair a monazita e produzir um concentrado de TR e  $\text{CeO}_2$  de baixa pureza, sendo praticamente desativada a produção pela Indústrias Nucleares do Brasil (INB) em 2002. Todo o investimento tecnológico e em recursos humanos foi praticamente perdido e, quando as TR começaram a ter maior valor agregado nos anos 70 e 80, especialmente com luminóforos e magnetos, o Brasil já não tinha competitividade no setor.

A China, detentora das maiores reservas mundiais (mais de 60% de um total de 150 milhões de toneladas), investiu em todas as fases dos processos, desde a extração até a obtenção de compostos com elevada pureza elementar (> 99,99%).

Areia monazítica (monazita, zirconita, ilmenita e rutilo) pode ser concentrada em monazita por processos gravitacionais e eletromagnéticos, usados no Brasil desde o início do século passado. Nos maiores depósitos da China (Bayanebo, Mongólia Interior), ocorre uma mistura íntima de monazita e bastnasita juntamente com outros minérios de Fe, Nb etc. Desde a década de 1950, os chineses investiram em processos de extração que envolvem agentes químicos (como derivados de ácido hidroxâmico) em cuidadosos sistemas de flotação intercalados com procedimentos eletromagnéticos.<sup>4</sup>

Em 1990, a produção mundial era de aproximadamente 25 mil toneladas e a China era responsável por menos da metade. Contudo, o baixo custo das TR produzidas pela China a partir da década de 1990 e um maior controle ambiental fizeram com que produtores de países como os Estados Unidos, Austrália e Canadá encerrassem todas as suas atividades no final do século passado e início deste.

Inicialmente com baixos custos e sem preocupação ambiental, a China passou a dominar o mercado

nestes vinte anos e hoje comercializa mais de 97% dos compostos de TR (principalmente metais e óxidos),<sup>5</sup> mas a demanda interna crescente (mais de 70% de sua produção), causada pelo domínio das tecnologias de fabricação dos produtos finais (geradores eólicos, luminóforos, baterias, etc.), e as restrições ambientais fizeram com que a China elevasse, nos últimos dois anos, o preço médio das TR em mais de dez vezes. E não apenas elevou o preço, mas também estabeleceu cotas de exportação para óxidos e metais.

Os principais consumidores de TR, Japão e Estados Unidos, juntamente com outros países (entre eles o Brasil), tentaram inicialmente acordos mais favoráveis, ao mesmo tempo em que iniciaram gestões internas para retomar sua produção das TR.

O consumo mundial de TR foi, em 2010, de, aproximadamente, 125 mil toneladas e cresce de 5 a 10% ao ano. Estima-se que, pelo menos, dois anos seriam necessários para que os países (EUA – 19 mil toneladas em Mountain Pass; Austrália – 22 mil toneladas em Mount Weld) que já iniciaram o processo de retomada na produção possam atenuar um pouco a situação.

No Brasil, cientistas reunidos no 4º Encontro Nacional sobre Terras Raras (ocorrido em Aracaju, abril de 2010) enviaram ao Ministro de Ciência e Tecnologia uma carta alertando sobre a necessidade da retomada da produção de terras raras. Em resposta, foi criado o Grupo de Trabalho Interministerial do Ministério de Minas e Energia (MME) e do Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) de Minerais Estratégicos (Portaria Interministerial N° 614/2010 de 30 de junho de 2010). Após várias reuniões com representantes de órgãos governamentais (CETEM, INB, universidades), esse grupo elaborou uma minuta sobre a situação em novembro de 2010, sugerindo aos respectivos ministros as medidas a serem tomadas.

Afinal, por que a demanda por terras raras cresceu tanto nas últimas décadas? Para que elas servem atualmente?

Uma boa parte do seu uso no Brasil está concentrada na formulação de catalisadores de Ce e La para processamento do petróleo. A Fábrica Carioca

de Catalisadores (FCCSA) utiliza 900 toneladas por ano de  $\text{La}_2\text{O}_3$  importado da China e vê, com preocupação, a crescente dificuldade de suprimento. Mas também se usam as terras raras na tecnologia dos supermagnetos: Nd, Tb e Dy, em iluminação e *displays*: Eu, Tb e Y. As TR também compõem as matérias primas para geradores eólicos, veículos híbridos (o Prius da Toyota utiliza aproximadamente 10 kg de TR), fibras ópticas, etc.

O total das reservas reconhecidas do Brasil atinge apenas cerca de 50 mil toneladas, mas se considerarmos jazidas com menores teores (aproximadamente 10%) como as de Catalão, em Goiás, que necessitam de novas técnicas para extração, esse número chega ao valor estimado de quase cinco milhões de toneladas! Portanto, a pergunta que fica é: aceitamos o desafio de explorar de maneira ambientalmente correta e de desenvolver as tecnologias necessárias para chegarmos aos produtos comerciais de alto valor agregado no Brasil ou continuamos a importar as *commodities* e esses produtos da China, dos EUA, do Japão e de outros países?

**Oswaldo Antonio Serra**

*Departamento de Química - FFCLRP-USP*  
*osaserra@usp.br*

## Referências

1. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC; [http://old.iupac.org/reports/periodic\\_table/](http://old.iupac.org/reports/periodic_table/) acessado em 22 de março de 2011.
2. IUPAC; [http://old.iupac.org/reports/periodic\\_table/IUPAC\\_Periodic\\_Table-21Jan11.pdf](http://old.iupac.org/reports/periodic_table/IUPAC_Periodic_Table-21Jan11.pdf) acessado em 22 de março de 2011.
3. BRASIL, DOU, Diário Oficial da União, Decreto N° 37697, de 05 de agosto de 1955. Autoriza Orquima Indústrias Químicas Reunidas SA a lavrar Ilmenita, Zirconita, Monazita e associados no Município de Serra, Estado do Espírito Santo. Disponível em <http://br.vlex.com/vid/orquima-ilmenita-zirconita-monazita-34066294> acessado em 22 de março de 2011.
4. Yu Zongsen, Chen Minbo; *Rare Earth Elements and Their Applications*, Metallurgical Industry Press, Beijing, 1995.
5. British Geological Survey; [www.bgs.ac.uk](http://www.bgs.ac.uk) acessado em 22 de março de 2011.

## Rare Earths – Brazil x China

Contrary to what may be suggested by the name, rare earths (RE) are neither earth nor rare. They were discovered by Gadolin only in 1794.<sup>1</sup> Their name came from the difficulty in separating the elements<sup>2</sup> between atomic numbers 57 and 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), besides Sc (21) and Y (39).

The most abundant element, Ce, is as abundant as Zn and the least abundant one, Tm, as abundant as Ag. The average percentage of the RE occurrence in the Earth crust is about 0.01% and more than 250 mineral types containing them are cataloged, the great majority of them in low concentrations.

From those, the most commercially exploited ones are only three: monazite (phosphate), bastnasite (fluorocarbonate) and xenotime (phosphate). The first two are responsible for about 90% of the production and contain mainly light RE (La and Ce), the third one contains Y and the heavy RE.

The fact that they are inner transition elements, which actually form only trivalent ions with  $5s^2$ ,  $5p^6$  outermost electron shells and with little ionic radii difference, makes them to be always mixed up and so, difficult to separate.

In Brazil, their exploitation started in 1885 with the extraction of monazite from the Prado shores, in the Northeastern state of Bahia. Until 1896, they were freely used as ship ballast. In the following decades, the monazite ton was worth less than US\$10. Their destination was Europe (Austria and Germany), where Th and Ce nitrates were used to produce incandescent gas mantles. But the extraction, purification and separation of high purity compounds are processes that require specialized technology and can cause serious environmental damage.

In the 50's, Brazil, through ORQUIMA,<sup>3</sup> a private company, dominated the whole process and managed to obtain quite pure oxides (99.9 - 99.99%), having even exported  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  for the production of metallic bars to control by neutron absorption the reactor of the world's first nuclear submarine, the Nautilus.

In 1962, as an intern at ORQUIMA, along with Pawel Krumholz, we produced ten grams of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (> 99.9%), the largest amount of such compound ever produced in the world!

The company, which came to process up to 2 thousand tons of monazite a year (extracted from Espírito Santo and Rio de Janeiro shores) was nationalized in the early 60's and obsoleted until it was restricted to only extracting the monazite and producing a low purity RE and  $\text{CeO}_2$  concentrate, being the production practically disabled by the Nuclear Industries of Brazil (INB) in 2002. All technological and human resources investment was virtually lost and when the RE started to have greater added value in the 70's and 80's, especially with phosphors and magnets, Brazil had no market competitiveness anymore.

China, holding the largest world reserves (more than 60% of a total of 150 million tons), has invested in all stages of the processes, from the extraction to the production of high elemental purity compounds (> 99.99%).

Monazitic sand (monazite, zircon, ilmenite and rutile) can be concentrated into monazite by gravitational and electromagnetic processes, used in Brazil since the beginning of last century. In the largest deposits of China (Bayanobo, Inner Mongolia), an intimate mixture of monazite and bastnasite together with other minerals (Fe, Nb, etc.) occurs.

Since the 50's, the Chinese have been investing in extraction processes that involve chemical agents (such as hydroxamic acid derivatives) in careful flotation systems interspersed with electromagnetic procedures.<sup>4</sup>

In 1990, the world production was approximately 25 thousand tons and China accounted for less than half. However, the low cost of the RE produced by China since the 90's and a greater environmental control made producers from countries like the United States, Australia and Canada close down all their activities at the end of last century and the beginning of the current one.

At first, at low cost and with no environmental concern, China has come to dominate the market

for these twenty years and currently sells over 97% of the RE compounds (mainly oxides and metals),<sup>5</sup> but the growing domestic demand (over 70% of its production) caused by the mastering of the technologies that enabled the manufacturing of final products (wind turbines, phosphors, batteries, etc.) and the environmental constraints have made China raise the average price of RE more than ten times in the last two years. And not only raised the price, but also established exportation quotas for oxides and metals.

The main RE importers, Japan and the United States, together with other countries, including Brazil, have initially tried more favorable trade agreements while, in the meantime, they started internal management to resume their RE production.

The world consumption of RE was, in 2010, approximately 125 thousand tons and is growing 5 to 10% a year. It is estimated that it would take at least two years for the countries that have already started the process of resuming production (USA – 19 thousand tons in Mountain Pass; Australia – 22 thousand tons in Mount Weld) to somewhat mitigate the situation.

In Brazil, scientists at the 4<sup>th</sup> National Meeting on Rare Earths, held in Aracaju (Northeast of Brazil), in April 2010, submitted a letter to the Minister of Science and Technology warning about the necessity of resuming the production of rare earths. In response, the Work Group on Strategic Minerals, related to the Ministry of Mines and Energy (MME) and the Ministry of Science and Technology (MCT) was created (614/2010 joint Decree, issued on June 30, 2010). After several meetings with representatives of governmental agencies and universities, in November 2010, that group produced a draft on the situation, suggesting to both Ministers measures to be taken.

After all, why has the demand for rare earths grown so much in recent decades? What are they useful for nowadays?

Much of their use in Brazil is concentrated on the formulation of Ce- and -La-based catalysts for oil

processing. The FCCSA, a catalyst factory in Rio de Janeiro, which imports 900 tons of  $\text{La}_2\text{O}_3$  from China every year, is concerned about the increasing supply difficulty. But the rare earths are also used in the super magnet technology: Nd, Tb and Dy, for lighting and displays: Eu, Tb and Y. The RE are also the raw materials for wind turbines, hybrid vehicles (the Toyota Prius uses about 10 kg of RE), optical fibers, etc.

The total recognized Brazilian reserves reach only about 50 thousand tons, but if one considers the lower-level deposits (approximately 10%), such as the Catalão one, in Goiás (central Brazil), which requires new techniques for extraction, the estimated value soars to nearly five million tons! So, the question to be asked is: will Brazil accept the challenge of exploiting the RE ores in an environmentally sustainable way and of developing the required technologies to get to high added-value commercial products or will it go on importing such commodities and products from China, USA, Japan and other countries?

**Oswaldo Antonio Serra**  
Chemistry Department - FFCLRP  
University of São Paulo, Brazil  
osaserra@usp.br

## References

1. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC; [http://old.iupac.org/reports/periodic\\_table/](http://old.iupac.org/reports/periodic_table/) accessed on March 22, 2011.
2. IUPAC; [http://old.iupac.org/reports/periodic\\_table/IUPAC\\_Periodic\\_Table-21Jan11.pdf](http://old.iupac.org/reports/periodic_table/IUPAC_Periodic_Table-21Jan11.pdf) accessed on March 22, 2011.
3. BRAZIL, DOU, Official Gazette, Decree No. 37697 of August 5, 1955. Authorizes Orquima Chemical Industries to exploit Ilmenite, Zircon, Monazite and associates in the municipality of Serra, Espírito Santo State. Available at <http://br.vlex.com/vid/orquima-ilmenita-zirconita-monazita-34066294> accessed on March 22, 2011.
4. Yu Zongsen, Chen Minbo; *Rare Earth Elements and Their Applications*, Metallurgical Industry Press, Beijing, 1995.
5. British Geological Survey; [www.bgs.ac.uk](http://www.bgs.ac.uk) accessed on March 22, 2011.