

Artigo

A Luz e as Terras Raras**Serra, O. A.;*** Lima, J. F.; de Sousa Filho, P. C.*Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (1), 242-264. Data de publicação na Web: 28 de outubro de 2014<http://www.uff.br/rvq>**The Light and the Rare Earths**

Abstract: The light follows the development of humankind since the prehistoric times, when men tried to create light to chase away the darkness. The need for artificial light, for simple home or street lighting or even for displays, has led to incessant research in this field and to the development of theories and materials that are adequate to the desired purposes. In this sense, the application of the group of the Rare Earths arise, which consist in chemically similar elements with strongly different physical properties that enable a diversity of applications, such as optical, magnetic, electronic, and ceramic devices, for instance. The Rare Earths were and currently are widely applied in the generation of visible light, and the properties of these elements still raise interest from the researchers, thus leading to the development and application of new materials and devices. Therefore, this contribution presents an introduction to the general characteristics of light and its correlation with the Rare Earths, with a special focus on the historical development of these elements and on the evolution of their application in lighting systems.

Keywords: Light; rare earths; lanthanides; lighting.

Resumo

A luz acompanha o desenvolvimento da humanidade desde a pré-história, época em que o homem tentava criar a luz para afugentar as trevas. A necessidade de luz artificial, seja para simples iluminação de ruas e casas ou até mesmo para televisores e computadores, levou a pesquisas incessantes nessa área e ao desenvolvimento de teorias e materiais adequados para as finalidades desejadas. Neste contexto, surgem os elementos que constituem o grupo das Terras Raras, os quais são quimicamente semelhantes, porém, em relação às propriedades físicas, apresentam grandes diferenças que permitem uma diversidade de aplicações, tais como dispositivos ópticos, magnéticos, elétricos, cerâmicos, entre outros. As Terras Raras foram e são amplamente empregadas na geração de luz, e sua ciência ainda desperta grande interesse, levando ao desenvolvimento e aplicação de novos materiais contendo tais elementos. Dessa forma, o presente trabalho apresenta uma introdução às características gerais da luz e sua correlação com as Terras Raras, com foco na trajetória histórica desses elementos e na evolução de sua aplicação em sistemas de iluminação.

Palavras-chave: Luz; terras raras; lantanídeos; iluminação.

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

✉ osaserra@usp.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150012](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150012)

A Luz e as Terras Raras

Oswaldo Antonio Serra,* Juliana F. de Lima, Paulo Cesar de Sousa Filho

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

* osaserra@usp.br

Recebido em 28 de outubro de 2014. Aceito para publicação em 28 de outubro de 2014

1. A Luz

1.1. Absorção

1.2. Emissão

2. As Terras Raras

2.1. Histórico

2.1. Propriedades

2.3. Aplicações

3. As Terras Raras e a Iluminação

3.1. Lâmpadas Incandescentes

3.2. Lâmpadas Fluorescentes

3.3. LEDs e excitação no ultravioleta de vácuo (VUV, $\lambda < 200$ nm)

4. Considerações Finais

1. A Luz

As propriedades e os fenômenos relacionados à luz instigam e despertam o interesse da humanidade, em especial da comunidade científica, há mais de dois mil anos. Filósofos e cientistas tentam elucidar a natureza da luz desde o começo dos tempos e as primeiras teorias sobre a luz datam do ano 500 a.C.,¹ os filósofos gregos já tinham conhecimento que a luz provinha de um fonte luminosa e acreditavam que tal fonte luminosa (chama) também existia dentro dos olhos, não fazendo, portanto, distinção entre a luz e a visão.^{1,2} As teorias foram

aprimoradas e passaram a acreditar que a luz era formada por pequenas partículas que se propagavam em alta velocidade e em linha reta.

Somente seis séculos depois surgiram novas teorias a respeito da natureza da luz, tantos cientistas estudaram a luz e seus fenômenos que se torna difícil afirmar qual estudioso formulou a primeira teoria e discutir suas ideias de forma resumida. No entanto, destacam-se duas teorias rivais e a princípio opostas, as quais trouxeram importantes questões e marcaram a história da física; uma abordava a luz pela teoria corpuscular enquanto a outra usava o modelo ondulatório.^{3,4}

A primeira teoria foi proposta por Isaac Newton quem afirmou, baseado no modelo mecânico, que a luz era constituída por vários corpúsculos (partículas pequenas) que se movimentam no espaço em todas as direções e em alta velocidade. Através da teoria corpuscular, Newton explicou fenômenos físicos já conhecidos como a reflexão e a refração por meio de experimentos com prismas. Além disso, explicou quantitativamente o fenômeno de formação das cores quando luz branca incide no prisma sendo posteriormente decomposta no espectro visível, afirmando que a luz branca é uma mistura heterogênea de raios de todas as cores.^{2,5,6}

Por outro lado, a segunda teoria trata a luz como onda. Christiaan Huygens, principal defensor desta teoria, descreveu em sua obra apresentada à Academia Real de Ciências na França que a luz consistia de movimento de matéria propagado em um meio.⁷ Huygens acreditava que a luz se propagava semelhantemente ao som, ou seja, por um movimento que passa sucessivamente de uma parte a outra com igual velocidade; e como resultado desse movimento superfícies esféricas chamadas por ele de ondas seriam formadas.^{4,8,9} Observa-se também a forte influência do modelo mecânico, no entanto a discussão em torno da propagação de movimento em um meio material contraria a possibilidade do modelo corpuscular para a natureza da luz.

As teorias da natureza da luz movimentaram o século XVII e os séculos posteriores, tendo ainda a influência de muitos outros cientistas renomados, os quais tentavam explicar e defender uma teoria em detrimento da outra. Somente em 1900, com o advento da mecânica quântica provou-se que a luz poderia se comportar tanto como onda ou partícula.¹⁰ Aceita-se atualmente o caráter dual da luz, e somente desta maneira é possível explicar todos os fenômenos ópticos. Fenômenos de refração, reflexão e interferência, difração e polarização podem ser explicados adotando a luz como onda, enquanto os fenômenos de emissão e absorção como partícula.

A luz pode ser proveniente de fonte natural, o Sol, ou de fontes artificiais. Costuma-se classificar o termo luz, mais especificamente, como a parte do espectro da radiação eletromagnética situada entre os comprimentos de onda das radiações ultravioleta e infravermelha, constituindo então a parte visível do espectro (~400 –700 nm).¹¹ De maneira geral, pode-se também utilizar o termo luz para descrever toda radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética é definida como uma onda constituída das componentes de campo magnético e elétrico perpendiculares entre si e à direção de propagação,¹² como ilustrado na Figura 1. E ainda, pode ser descrita como uma partícula com quantidade discreta de energia (fóton ou quantum).¹³

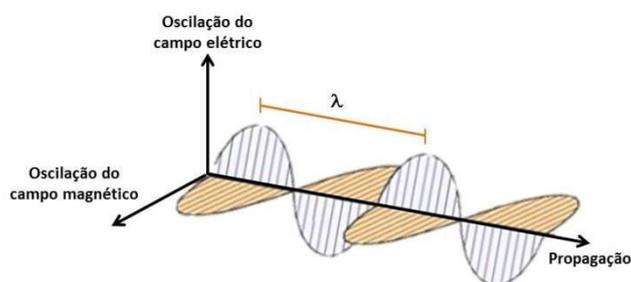


Figura 1. Ilustração da propagação de uma radiação eletromagnética

A luz desempenha importante papel no dia-a-dia e no desenvolvimento da

humanidade, sendo que suas aplicações variam desde a iluminação básica,

televisores, fotografia, e até mesmo processamento de dados. A compreensão de sua interação com a matéria é fundamental para aprimorar o desenvolvimento de novos materiais com propriedades desejáveis. A interação da radiação com a matéria gera

inúmeros processos, compreendendo a reflexão, refração, espalhamento, absorção, emissão, difusão, entre outros.^{14,12} Fenômenos como a absorção, transmissão e reflexão encontram-se exemplificados na Figura 2.

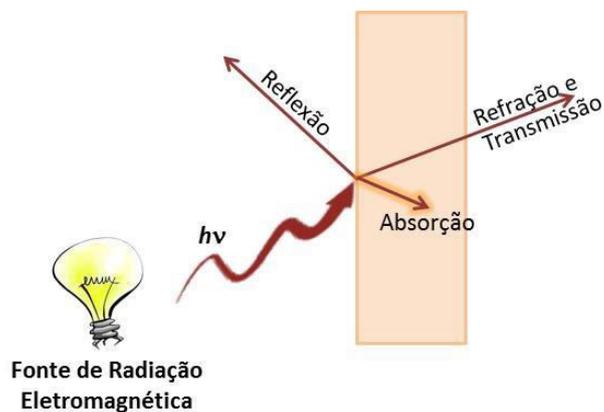


Figura 2. Raio de luz se propagando entre dois meios

Em especial, destacam-se as Terras Raras (TR) que em virtude de suas propriedades ópticas são altamente aplicadas em lasers, fósforos, dispositivos para conversão de luz, entre outros.¹⁵ Por este motivo, os processos de absorção e a emissão de luz serão discutidos de maneira simplificada nesta seção, lembrando ainda que a discussão será limitada à luz visível.

1.1 Absorção

Sendo a luz uma fonte de energia, a absorção de luz pela matéria torna esta mais energética. No processo de absorção a energia é transferida da radiação eletromagnética para átomos, íons ou moléculas que compõem a matéria em questão, promovendo a excitação dos níveis eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. A luz

visível, em particular, provoca a transição entre os níveis eletrônicos de diferentes energias. O comprimento de onda da luz absorvida é aquele responsável pela promoção da espécie em um estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado), Figura 3.^{14,13}

No processo de absorção somente fótons com energia igual a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado são absorvidos, uma vez que a diferença de energia entre esses dois estados é bem definida. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a radiação incidente (I_0) e a radiação transmitida (I), e pode ser calculada por uma simples relação entre a luz absorvida e as propriedades do material; tal relação é descrita pela lei de Beer-Lambert,¹³ apresentada por meio das equações inseridas na Figura 4.

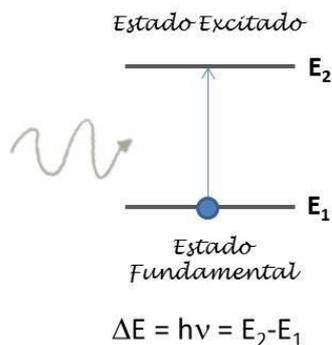


Figura 3. Transição eletrônica com absorção de um fóton

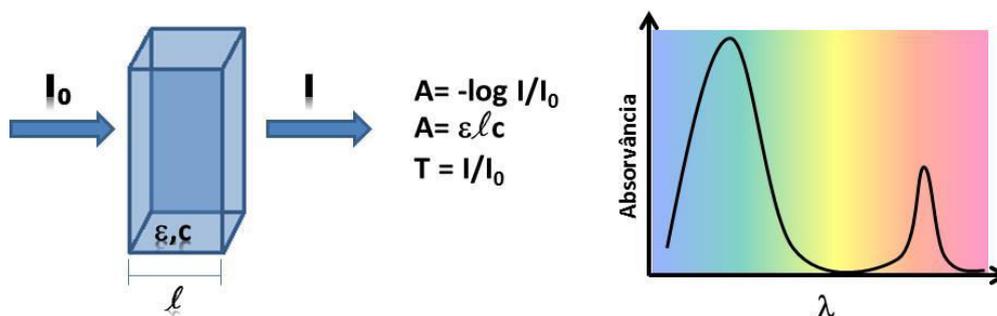


Figura 4. Absorção de luz pela lei de Beer-Lambert, em que A é a absorvância, I₀ é a radiação incidente e I a transmitida, ℓ é o caminho óptico, ou seja, a distância que a luz atravessa pelo corpo, ε e c são respectivamente a absorvidade molar e a concentração da substância

A quantidade de luz absorvida nos diferentes comprimentos de onda fornece espectros de absorção, os quais são distintos para cada material e fornecem informações importantes acerca dos mesmos, uma vez que as energias dos estados dependem da natureza dos átomos e estrutura das moléculas; este fato torna a espectroscopia a base de vários métodos quantitativos.¹⁷

1.2 Emissão

Outro processo importante proveniente da interação da luz com a matéria, considerando-se especialmente os materiais contendo TRs, é o processo de emissão da luz. São conhecidos dois tipos de emissão, por incandescência e por luminescência.

Materiais incandescentes são aqueles que emitem radiação quando são aquecidos.¹⁸ O

sol, nossa maior fonte de luz e vida, é um importante exemplo de emissão de luz por incandescência. A temperatura na superfície desta estrela chega a 5500 °C levando-a a emitir radiação eletromagnética, principalmente na região visível. Paralelamente, encontram-se as lâmpadas comerciais incandescentes para iluminação artificial e neste caso, por exemplo, um filamento de tungstênio pode ser aquecido a temperaturas elevadas (~2500 °C) por estimulação elétrica, e então emitir luz por incandescência.

Por outro lado, materiais luminescentes emitem luz na região visível como resultado de transições eletrônicas, Figura 5. Neste caso, estão envolvidos os processos de excitação (absorção de luz) e liberação da energia absorvida. O fenômeno de luminescência pode ser ainda dividido em fluorescência e fosforescência.^{19,20}

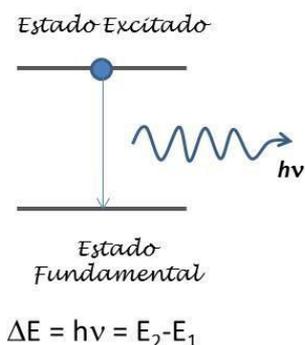


Figura 5. Transição eletrônica com emissão de um fóton

Quando uma molécula (ou outra espécie) absorve um fóton, esta é promovida a um estado eletronicamente excitado o qual pode dissipar energia pelos processos citados. Na fluorescência ocorre emissão do fóton e a espécie excitada retorna imediatamente ao estado fundamental. Na fosforescência a espécie excitada decai para um nível intermediário de energia, e ao retornar deste para o fundamental emite luz. Os tempos de

vida das emissões fosforescentes são superiores aos das fluorescentes.^{20,13} Tais processos são ilustrados na Figura 6.

Para exemplificar o efeito de luminescência encontram-se as lâmpadas fluorescentes que são influenciadas pela radiação ultravioleta (254 nm) emitida pelo mercúrio, o qual é usado para excitar substâncias que são fluorescentes na região do visível.¹⁹

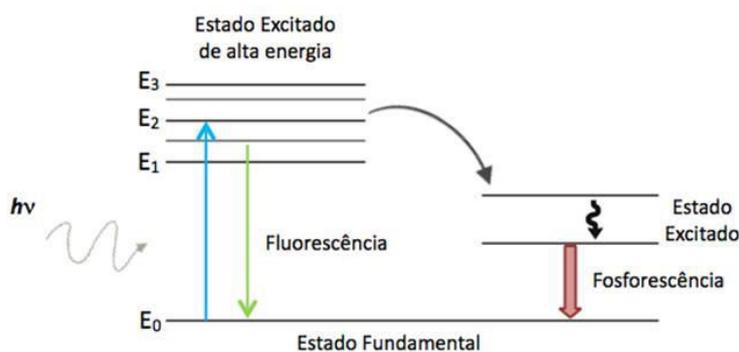


Figura 6. Processos de emissão por luminescência

Vale ressaltar que o processo de desativação dos estados excitados pode ocorrer por transições não-radiativas, em que a energia de excitação é dissipada através de calor, vibrações moleculares ou, no caso de sistemas líquidos ou gasosos, colisões intermoleculares. Nesses casos, diz-se que há uma supressão (*quenching*) da luminescência, não se observando a emissão de radiação.

Além disso, os processos de luminescência também podem conduzir a emissões em faixas que não sensibilizam a visão humana, como no ultravioleta e no infravermelho. No entanto, como citado anteriormente, o presente trabalho se concentra na luz definida como parte da radiação eletromagnética referente aos comprimentos de onda da região visível (~400 - 700 nm).

Como veremos (item 3), as terras raras tiveram grande importância no passado pelas suas propriedades incandescentes e atualmente de emissão por luminescência.

2. As Terras Raras

A IUPAC recomenda,²¹ com relação à nomenclatura de grupos de elementos químicos, que o termo “Terras Raras” seja utilizado para os elementos de Z=21 (escândio), Z=39 (ítrio) e os elementos da série dos lantanídeos (entre Z=57, lantânio, e

Z=71, lutécio). Note-se, portanto, que os elementos actinídeos (${}_{89}\text{Ac}$ - ${}_{103}\text{Lr}$) não se incluem nessa denominação. Conste, ainda, que, em Língua Inglesa, a IUPAC sugere^{21,22} o uso dos termos “lanthanoids” e “actinoids” em substituição a “lanthanides” e “actinides” (em virtude de que a terminação “ide” é associada a ânions monoelementares ou pseudo-haletos); em Língua Portuguesa, contudo os termos “lantanídeos” e “actinídeos” são perfeitamente aceitos e recomendados, uma vez que não há, nesse caso, o mesmo tipo de confusão. A Figura 7 mostra a Tabela Periódica com destaque para as Terras Raras.

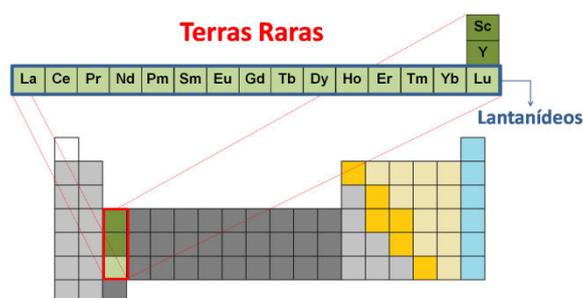


Figura 7. Representação da Tabela Periódica, com destaque para os grupos de elementos classificados como Lantanídeos e Terras Raras

As Terras Raras (TR) constituem um grupo especial de elementos no que tange à ocorrência natural, similaridade de comportamentos químicos, e propriedades ópticas e magnéticas, sendo, portanto, de papel tecnológico imensamente importante nos dias de hoje. Embora sejam um tema explorado pela ciência há várias décadas, apenas recentemente as TR começaram a deixar de ser um assunto obscuro e pouco divulgado entre os não-especialistas, sejam eles químicos ou não. A própria posição dos lantanídeos na maioria das tabelas periódicas normalmente leva, por exemplo, à impressão de que esse grupo de elementos é uma espécie de exceção ou nota de rodapé sem importância prática. Por exemplo, o Prof. William B. Jensen certa vez (1986) afirmou, sobre o posicionamento desses elementos como um bloco à parte na tabela periódica, que:²³

“The only result of this convention at present is to suggest to students that these elements are somehow dull and unimportant and so can be set to one side and ignored, which is regrettably just what happens in most introductory courses and not a few advanced inorganic courses as well”.

Mencione-se, ainda, a famosa frase de Georges Pimentel sobre os lantanídeos em seu livro de Química Geral:²⁴

“Lanthanum has only one important oxidation state in aqueous solution, the +3 state. With few exceptions, this tells the whole boring story about the other lanthanides.”

Os nomes dos elementos TR também podem, a priori, sugerir que se tratam de raridades. De fato, nomes como enxofre, fósforo, ouro e ferro são facilmente assimilados há séculos pelas sociedades, ao passo que disprosio, hólmio ou lutécio simplesmente soarão estranhos sob um ponto de vista do senso comum. Contudo, vários desses elementos estão incrivelmente próximos da realidade cotidiana e, apesar de serem associadas a exceções, as TR foram primordiais para o desenvolvimento e consolidação de diversas teorias nas áreas da química, que vão desde a espectrometria de chama ao princípio de *aufbau* e às teorias atômicas. Dessa forma, a presente seção do texto se destina à apresentação e discussão das propriedades gerais e aspectos históricos associados às TR.

2.1. Histórico

O termo Terras Raras não é, definitivamente, próprio para a descrição do grupo de elementos químicos a que se refere; contudo, essa terminologia é bastante propícia para uma introdução à trajetória histórica da química desses elementos. Primeiramente, o termo “terras” correspondia à antiga designação dos elementos que eram isoláveis na forma de óxidos. Lavoisier, por exemplo, em seu *Traité Élémentaire de Chimie*,²⁵ organizou as 33 espécies por ele consideradas como elementos (entre eles luz e “calórico”) como gases, metais, não-metais e terras. Atualmente, pode-se notar que os elementos classificados como “terras” correspondem a metais com elevados potenciais de oxidação e que formam óxidos estáveis e insolúveis em água. Assim, como as TR foram inicialmente isoladas na forma de seus óxidos, esse grupo de elementos recebeu tal designação. Essa classificação persiste, em termos de nomenclatura, tanto no caso das TR quanto dos metais alcalino-terrosos (ou “terras alcalinas”, assumindo-se uma tradução literal de *alkaline earth*). Normalmente, as terras

recebiam nomes latinos femininos a partir do prefixo dos metais correspondentes, sendo que alguns desses nomes ainda são extensivamente utilizados, como *alumina*, *sílica*, *soda*, *potassa*, *céria*, *titânia*, *zircônia* etc. Já o termo “raras” é devido ao fato de que esses elementos foram inicialmente constatados apenas em alguns minerais encontrados nas regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação e identificação eram bastante complexas. Talvez o termo “raras” seja ainda mais particularmente impróprio do que “terras”, pois hoje sabe-se que as TR são consideravelmente abundantes e dispersas na crosta terrestre, com exceção do promécio (Z=61), que não apresenta isótopos estáveis. Por exemplo, o cério é tão abundante quanto o zinco; já túlio e lutécio, os mais raros elementos dentre as TR de ocorrência natural, são mais abundantes do que a prata.²⁶⁻³⁰

A descoberta das TR se iniciou em 1787 e durou aproximadamente 160 anos, período compreendido entre o início do isolamento do ítrio e a constatação do promécio em produtos de fissão do urânio em 1947. O primeiro registro histórico associado às TR data de 1751, ano em que um novo mineral é descoberto pelo sueco Axel Frederik Cronstedt.³¹ O mineral, que fora encontrado nas minas de Bastnäs, nas proximidades de Riddarhyttan, Suécia, era descrito como avermelhado e incomumente denso, daí sua denominação de “pedra pesada” (“*tung sten*”) de Bastnäs. Esse mineral foi analisado por outro químico sueco, Carl Wilhelm Scheele, que chegou à conclusão de que a “*tung sten* de Bastnäs” consistia em um silicato de ferro e alumínio. Nessa análise, as TR, então desconhecidas, foram confundidas com cálcio, de modo que o mineral foi esquecido por praticamente cinco décadas, sendo posteriormente rebatizado de cerita.³⁰⁻³³ Por esse engano com relação aos elementos e pelo atraso decorrente, normalmente atribui-se o início da química das TR a Carl Axel Arrhenius, um então tenente de artilharia sueco que atuava como mineralogista amador, descobrindo, em

1787, um mineral negro de alta densidade nas proximidades de Ytterby, vila distante 30 km de Estocolmo, na Suécia. Esse mineral foi batizado de iterbita (ou “pedra de Ytterby”) em homenagem à localização de sua descoberta e passou a ser analisado, em 1792, pelo químico finlandês Johan Gadolin, considerado o pai da química das TR, na cidade de Åbo (atual Turku, Finlândia). Atualmente, sabe-se que a iterbita, posteriormente rebatizada de gadolinita, tem composição $\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. Em 1794, Gadolin realizou a separação química dos componentes desse mineral (Figura 8), dele isolando a terra que foi inicialmente batizada de “itérbia” (*ytterbia*, na forma latina),

concluindo que a mesma se tratava de uma “terra elementar”, pois, apesar de possuir similaridades à alumina e à cal, distinguia-se de ambas e das demais então conhecidas.^{33,34} Em anos seguintes, Anders Gustaf Ekeberg confirmou que a *ytterbia* era, de fato, uma nova terra, sugerindo que seu nome fosse contraído para ítria (*yttria*). Note-se, também, que, em virtude de outro engano, a presença de mais um elemento desconhecido à época, o berílio, passou despercebida a Gadolin; durante sua confirmação, Ekeberg acabou por identificar a presença do berílio, que havia sido descoberto cerca de um ano antes pelo francês Nicolas Louis Vanquelin.³³

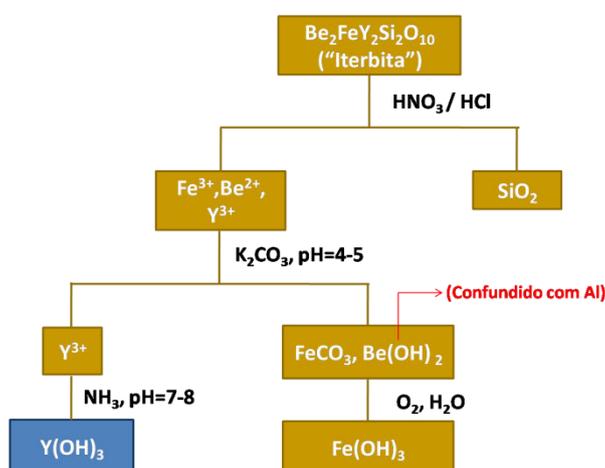


Figura 8. Esquematisação do processo empregado por Johan Gadolin para a separação dos componentes da iterbita (gadolinita) e identificação do ítrio

A ítria que Gadolin pensava se tratar do óxido de ítrio puro era, na verdade, uma mistura de óxidos de dez outros elementos, correspondendo ao que hoje se conhece como *terras ítricas*, isto é os óxidos do ítrio e dos lantanídeos pesados (Gd-Lu). Isso deu origem a um dos dois ramos que

representam a separação e identificação das TR do que se pensava tratar de elementos puros (Figura 9). O outro ramo corresponde à separação e identificação das *terras céricas*, os óxidos dos lantanídeos leves (La-Eu, com exceção do Pm) a partir da cerita anteriormente descrita.

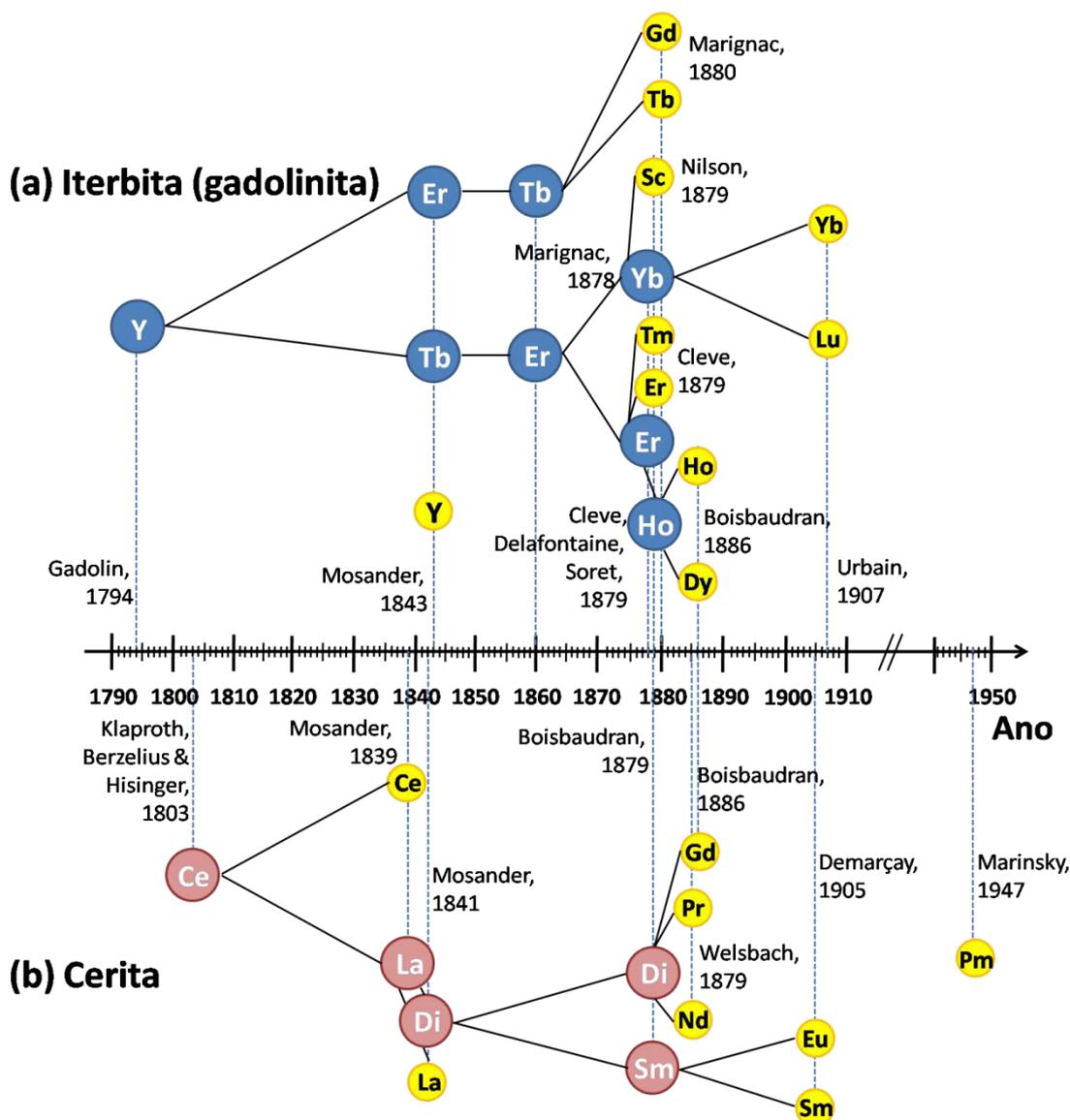


Figura 9. Trajetória histórica da descoberta das Terras Raras: (a) cronologia de separação das “terras ítricas” a partir da gadolinita e (b) das “terras céricas” a partir da cerita

A investigação da “*tung sten* de Bastnäs” intensificou-se após a descoberta da “íttria” por Gadolin, de modo que as análises nesse mineral apontavam para a presença de uma nova substância com propriedades distintas. Amostras desse mineral foram enviadas, independentemente, ao alemão Martin Heinrich Klaproth e ao sueco Jöns Jacob Berzelius, duas autoridades em análise mineral.^{34,35} Klaproth, ao redor de 1803, constata a presença de uma nova terra na “*tung sten* de Bastnäs”, que diferia da “íttria” por adquirir cor parda após aquecimento, entre outros motivos. Tratando-se de uma

nova substância, Klaproth sugere que a terra seja chamada de “ocroíta” (do alemão, *ochroit*, devido à formação de sais coloridos com ácidos). No mesmo período, na Suécia, Wilhelm Hisinger e J.J. Berzelius também analisam a pedra de Bastnäs, com o objetivo de nela identificar a “íttria”, e também constata a presença de um óxido de metal até então desconhecido. Hisinger e Berzelius sugeriram que a nova terra fosse chamada de “céria” (*ceria*) e que o mineral de Bastnäs fosse rebatizado para “cerita”, em virtude da descoberta do planeta Ceres por Giuseppe Piazzi cerca de dois anos antes.³³ O nome

“Ceres”, dado por Piazzzi ao planetoide e que foi usado para batizar a *ceria*, tem origem no nome latino da deusa greco-romana da agricultura, de modo que as palavras “cério”, “cerita”, “cereal” e “cerveja”, por exemplo, têm a mesma origem etimológica, tendo sido “cério” o nome preferido pelos químicos da época. Curiosamente, o paládio, que havia sido descoberto no mesmo ano (1803), foi inicialmente batizado de “*ceresium*” (também em homenagem ao planetoide Ceres), tendo sido renomeado por seus descobridores para “*palladium*” em homenagem a outro corpo celeste, o asteroide Pallas.³⁶

A *ceria* de Hisinger, Berzelius e Klaproth também consistia em uma mistura de óxidos de sete elementos (as terras *céricas*), que foram, tal como as TR do ramo do ítrio, separadas e identificadas ao longo do século XIX e início do século XX. Devido à elevada similaridade química e física entre as TR, a separação de misturas de elementos era uma tarefa extremamente complexa, dificultada pelo fato de que, à época, empregavam-se apenas metodologias clássicas de fracionamento químico. Tais técnicas incluíam recristalizações e dissoluções fracionadas explorando as diferenças muito pequenas entre as solubilidades dos compostos de TR. Assim, eram necessários trabalhos cuidadosos e consideravelmente exaustivos até se conseguirem pequenas quantidades de óxidos “puros”; afirma-se, por exemplo, que Charles James teria realizado 15000 recristalizações a fim de purificar sua amostra de bromato de túlio, por exemplo.³⁷ Dessa forma, no período entre a descoberta do ítrio (1794) e do lutécio (1907, última das TR naturais a ser isolada), relataram-se quase cem anúncios de descobertas de elementos TR, que se tratavam de diferentes misturas não completamente separadas.²⁷ Nesses 113 anos, por exemplo, elementos como *áustrio*, *berzéliu*, *carolínio*, *céltio*, *colúmbio*, *cósmio*, *damário*, *decípio*, *demônio*, *denébio*, *didímio*, *donário*, *dúbio*, *eurossamário*, *euxênio*, *filípico*, *glaucodímio*, *incógnito*, *iônio*, *junônio*, *lúcio*, *metacério*, *mônio*, *mosândio*, *moseleio*, *neocósmio*, *nipônio*, *rogério*, *rússio*, *sírio*,

torino, *véstio*, *victório*, *wásmio* e *wélsio* figuraram e rapidamente desapareceram das tabelas dos químicos da época.^{33,34,38} Nessas situações, deve-se mencionar, ainda, a extrema importância dos recém desenvolvidos métodos de espectroscopia de chama, iniciados após os experimentos de Bunsen e Kirchoff, que normalmente permitiam a determinação da ocorrência ou não de mistura e a decorrente confirmação dos novos elementos.^{31,39}

Os nomes atribuídos aos novos elementos encontrados nas misturas que antes eram consideradas como “*terras elementares*” também refletem a dificuldade envolvida na separação em TR individuais. Por exemplo, cerca de 36 anos após a descoberta do *cério*, Carl Gustaf Mosander determinou que, na verdade, a *ceria* de Hisinger, Berzelius e Klaproth continha uma outra terra elementar, à qual ele chamou de “*lantana*” (*lanthana*), dando origem ao nome do elemento *lantânio*. Esse termo de origem grega (*lanthaneim*) significa “*estar escondido*”, em alusão ao fato de que, por mais de três décadas, esse elemento estava escondido na *ceria* que se considerava como um *óxido elementar*. Três anos depois, o mesmo Mosander constata que a “*lantana*” que havia isolado também era uma mistura de *óxidos*, chamando de “*didímia*” a nova terra encontrada; o nome tem origem na palavra grega “*didymos*”, que significa *gêmeo*, pois, segundo Mosander, o *didímio* seria o *gêmeo* do *lantânio*. O *didímio* foi reconhecido como elemento durante mais de três décadas, constando, inclusive, na primeira Tabela Periódica de Mendeleiev (1869). Em 1879, o químico francês Paul Emile LeCoq de Boisbaudran, constatou, através da observação de raias espectrais, que o *óxido* do elemento conhecido como *didímio* continha, na verdade, uma outra terra, à qual chamou de “*samária*” em virtude do nome do mineral que analisava (a *samarskita*). O nome desse mineral é uma homenagem a um mineralogista russo, chamado Vasilij Evgrafovič Samarskij-Byhovec; dessa forma, o *samário* foi (em 1879) o primeiro elemento a ter o nome construído em homenagem a uma pessoa,

ainda que seja um cientista relativamente pouco conhecido.^{34,38} Menos de dez anos após a descoberta do samário, o químico austríaco Carl Auer von Welsbach constatou que o espectro de chama característico do didímio consistia, na verdade, na soma de dois espectros. Assim, Welsbach demonstrou que o didímio era uma mistura de dois elementos, aos quais sugeriu os nomes de praseodímio e neodímio, mantendo-se o sufixo original “dímio” relativo à mistura precursora. O prefixo *praseo* foi sugerido em virtude da cor verde dos sais de praseodímio, ao passo que o neodímio, pela junção das palavras, seria o “novo didímio”. Por fim, a série de descoberta das terras céricas termina em 1901, quando Eugène-Anatole Demarçay, um especialista na análise de espectros de chama, constata a presença de um novo elemento no que se conhecia como samário, dando a ele o nome de európio. Com efeito, o európio, a mais explorada das terras raras com relação às propriedades espectroscópicas, não poderia deixar de ser envolvido, já em sua descoberta, com a análise de espectros.

No caso das terras ítricas, os nomes dados às TR desse grupo são predominantemente alusões a localizações geográficas. Exceções são o disprósio, assim chamado por Boisbaudran em 1886 em alusão à sua dificuldade de separação e identificação (*dysprositos*, do grego, significa “difícil de obter”) e o gadolínio, assim nomeado pelo suíço Jean Charles Galissard de Marignac em homenagem a Johan Gadolin. A constatação da presença de novos elementos na ítria inicia-se também com Mosander, um ano após sua descoberta do lantânio. Mosander determina que a ítria é, na verdade, uma mistura de três óxidos: um incolor, um róseo e um amarelado. Ao elemento do óxido incolor, Mosander manteve o nome de ítrio, dando os nomes de térbio e érbio, respectivamente, aos elementos de óxidos róseo e amarelado; os três nomes remetem a Ytterby, vila em que originalmente se encontrou o mineral de onde se isolou o ítrio. Em virtude das confusões decorrentes da similaridade das TR, os nomes originalmente

atribuídos a térbio e érbio foram, após 1860, trocados entre si, e assim permanecem até os dias atuais. Entre 1878 e 1880, juntamente com Marignac, Per Teodore Cleve e Lars Frederik Nilson investigam a “térbia” e a “érbia” e nela constataam a presença de diversos outros elementos TR. Todos esses elementos foram batizados com nomes que remetem à Suécia e suas regiões: itérbio (também em homenagem à vila de Ytterby, pela semelhança com o ítrio em relação à cor e com o érbio em relação à massa equivalente), hólmio (parte do nome Stockholm, capital sueca), escândio (de Escandinávia, nome à região dos países nórdicos, o primeiro dos elementos a ter sua existência prevista, o *eka-boro*) e túlio (de *Thule*, nome histórico da Escandinávia). A conclusão da descoberta das terras ítricas e das TR naturais se dá em 1907, quando Georges Urbain, um químico francês, anuncia a descoberta de um novo elemento no itérbio de Marignac. A esse novo elemento ele deu o nome de lutécio, em homenagem ao antigo nome latino da cidade de Paris (*Lutetia*, ou *Lutèce*, em francês). No mesmo ano, Carl Auer von Welsbach também havia constatado a presença desse elemento no itérbio, sugerindo a ele o nome de “cassiopeio”, ao passo que ambos se acusavam de que seus resultados haviam sido apropriados pelo outro. Durante vários anos, as Tabelas Periódicas de influência alemã traziam o “cassiopeio” como sendo o último dos lantanídeos; contudo, após determinação da IUPAC, o elemento passou a ser chamado de lutécio.^{33,34}

O promécio (Z=61) tem uma história à parte com relação às TR. Trata-se, primeiramente, de um dos mínimos de estabilidade nuclear entre os elementos químicos de baixo número atômico (Z<92), não se observando, portanto, núcleos estáveis com 61 prótons. Já em 1902, Bohuslav Brauner (químico tcheco, estudante de Bunsen) suspeita sobre a ocorrência de um elemento entre o neodímio e o samário dada a grande diferença em relação às suas massas, em comparação às outras TR.³⁴ A constatação desse elemento se inicia no

estudo dos produtos de fissão do urânio, quando se observou que, entre as espécies radioativas produzidas, mais de trinta eram TR.³³ Assim, o Projeto Manhattan passou a destinar uma grande atenção ao grupo das TR, levando, por exemplo, a um intenso desenvolvimento das metodologias de separação por troca iônica.⁴⁰⁻⁴² Durante o curso do projeto, constatou-se a ocorrência de alguns produtos de fissão não identificados, entre eles o elemento 61. Após a separação dos diferentes radioisótopos por técnicas convencionais e por coluna de troca de cátions, foi possível a clara identificação dos picos associados a esse elemento por Marinsky e seus colaboradores,^{33,43} que também mencionaram:

“A uranium pile operating at the power level of 1,000 kW produces 3×10^{16} fissions per second. From the data [...], there is produced, therefore, ~16 mg per day of ^{147}Nd , which, after suitable decay, is transformed into $^{147}\text{61}$ of sufficient half-life for isolation and chemical study.”

Por fim, após a confirmação adequada de sua existência, o elemento 61 foi nomeado promécio como sugestão de Grace Mary, esposa de Charles D. Coryell, um dos colaboradores de Marinsky.^{34,38} O nome é referente a Prometeu, um titã da mitologia grega que havia roubado o fogo dos deuses, em alusão à manipulação da energia nuclear pelos seres humanos para a síntese de novos elementos. O isótopo mais estável já isolado do promécio possui tempo de vida de menos de 20 anos,⁴⁴ de modo que o elemento só existe na natureza (como consequência de decaimentos do urânio e de alguns isótopos do európio) em concentrações desprezíveis. Estima-se, por exemplo, que em toda a crosta terrestre haja ~570 g de promécio, quantidade que, apesar de baixa, ainda é maior que a de frâncio (~350 g) e astato (~0,19 g) naturalmente disponíveis segundo cálculos similares.⁴⁵

Mesmo no período entre a descoberta do lutécio (1907) e do promécio (1947), já havia

uma grande discussão entre os químicos da época com relação à acomodação das TR nos sistemas de classificação periódica dos elementos, além da própria determinação do número de elementos pertencentes a esse grupo. A inserção das TR na tabela periódica é um assunto particularmente interessante no desenvolvimento da química desses elementos e na compreensão das propriedades periódicas. Ao leitor interessado em maiores detalhes, recomenda-se uma literatura mais específica.³⁴ Brevemente, a tabela periódica de Mendeleiev, em sua última versão em 1905, podia acomodar, a priori, apenas um elemento da série dos lantanídeos. No mesmo ano, Alfred Werner, o pai da Química de Coordenação, propôs que se deixasse uma lacuna de 17 elementos entre o bário e o tântalo (uma vez que o elemento 72, o háfnio, também não era conhecido à época), em um formato bastante similar ao atualmente adotado.³¹ Posteriormente, em 1913, Henry Moseley passa a empregar técnicas de espectroscopia de raios-X e introduz o conceito de número atômico dos átomos. Com a realização desses experimentos, Moseley confirma, em sua grande parte, as proposições anteriores de Werner, demonstrando que a existência de apenas 16 elementos era possível entre o bário e o tântalo, o que correspondia aos 15 lantanídeos e ao háfnio. Isso permitiu a Niels Böhler a interpretação de que o ordenamento periódico dos elementos com relação aos números atômicos correspondia ao preenchimento gradual dos orbitais atômicos. Dessa forma, o grupo dos lantanídeos corresponderia ao preenchimento dos orbitais *4f*, com a expansão da quarta camada quântica que acomodaria 32 elétrons ao invés de 18.^{27,29,34} Assim, teorias posteriormente desenvolvidas, como a regra de Madelung (1936) e o princípio de *aufbau*, além do próprio princípio da exclusão de Pauli (1925), corroboram com esse ordenamento dos elementos e permitem a correlação com suas propriedades eletrônicas. Contudo, ainda recentemente,⁴⁶ as TR geram discussões acerca de sua colocação na Tabela Periódica,

sobretudo com relação às posições do lantânio e do lutécio (tanto como do actínio e do laurêncio). No entanto, ainda que haja variações nos livros texto de química, é razoavelmente aceito que o grupo 3 da Tabela Periódica seja composto por Sc, Y, Lu e Lr, enquanto os elementos do bloco *f* são representados como as séries La-Yb e Ac-No.^{34,47}

2.2. Propriedades Gerais

Conforme ilustrado pela sua trajetória histórica, a grande dificuldade de separação das TR ocorre em virtude da elevada similaridade química entre esses elementos, sendo muito sutis as diferenças relacionadas à solubilidade de seus sais ou formação de complexos, por exemplo.^{26,27} Como geralmente esses elementos ocorrem no estado de oxidação 3+, possuindo, ainda, raios iônicos bastante próximos, as TR sempre são encontradas simultaneamente em seus minerais (isto é, um mineral contendo TR sempre apresenta uma mistura desses elementos, sejam leves ou pesadas). Essas características similares quanto ao tamanho dos íons e ao estado trivalente, em particular no caso dos lantanídeos, é decorrente das configurações eletrônicas, que assumem a forma $[\text{Xe}] 6s^2, 4f^n, 5d^x$ com $0 \leq n \leq 14$ e $x=1$ para La, Ce, Gd e Lu ($x=0$ para os demais), no caso dos átomos neutros no estado fundamental. Assim, a formação de íons trivalentes é facilmente visualizada pela perda dos elétrons $6s^2$ e $5d^1$, no caso de La, Ce, Gd e Lu, ou da perda dos elétrons $6s^2$ e um elétron $4f^n$, no caso dos demais, dando origem a cátions com uma distribuição do tipo $[\text{Xe}] 4f^{n-1}$. As exceções ao estado trivalente correspondem aos íons que podem dar origem a configurações semi-preenchidas ($4f^7$) ou fechadas ($4f^0$ ou $4f^{14}$); esse é o caso do Ce^{4+} ($4f^0$, o único estável em solução aquosa), do Eu^{2+} ($4f^7$), do Tb^{4+} e do Yb^{2+} ($4f^{14}$), sendo que os íons Pr^{4+} ($4f^1$), Sm^{2+} ($4f^6$) e Tm^{2+} ($4f^{11}$) também são observáveis, particularmente no estado sólido.^{28,14}

O preenchimento dos orbitais $4f$ também leva à ocorrência do efeito conhecido como contração lantanídica, que consiste na diminuição progressiva dos raios atômicos e iônicos dos lantanídeos com o aumento do número atômico. O preenchimento dos orbitais $4f$, que possuem baixa capacidade de blindagem e são de natureza interna (isto é, seu máximo de distribuição radial ocorre mais internamente em relação aos orbitais $5s$, $5p$ e $6s$), resulta em um aumento da carga nuclear efetiva sobre os elétrons da configuração fechada $[\text{Xe}]$. Isso ocorre pois o aumento da repulsão intereletrônica é largamente superado pelo aumento da carga nuclear, o que resulta numa diminuição contínua dos raios atômicos e iônicos dos lantanídeos e fazendo com que os mesmos se comportem quimicamente de maneira muito similar.

Os raios iônicos dos lantanídeos e do ítrio são da ordem de 80-100 pm (dependendo o número de coordenação), o que faz com que esses íons acomodem com facilidade um alto número de ligantes. Assim, os números de coordenação associados aos lantanídeos são 8-9, chegando a 12 em alguns casos.²⁷ Observa-se, ainda, uma tendência de diminuição de números de coordenação ao longo da série em virtude da contração lantanídica, sendo que o ítrio normalmente apresenta comportamento comparável ao disprósio ou ao hólmio. Como esses cátions apresentam altas razões carga/raio, tratam-se de íons bastante polarizantes, classificados, portanto, como ácidos duros de Pearson. Dessa forma, as TR possuem preferência por ligantes que se comportem como bases duras, o que pode ser relacionado, por exemplo, com sua ocorrência natural, visto que as TR ocorrem apenas em minerais à base de óxidos, oxossais ou fluoretos.²⁸⁻³⁰

Além de assumirem altos números de coordenação, os lantanídeos também não apresentam, ao contrário dos metais do bloco *d*, direcionalidade com relação às geometrias de coordenação, que são determinadas quase que exclusivamente por

fatores estéricos (isto é, de modo que os ligantes apresentem as menores repulsões entre si). Essa característica é consequência da natureza interna dos orbitais $4f$, que se situam internamente à configuração fechada [Xe]; com isso, tais orbitais são pouco disponíveis para a formação de ligações com recobrimento com outros orbitais, o que resulta em um baixo efeito sobre as geometrias de coordenação. Dessa forma, as ligações estabelecidas pelos íons lantanídeos têm caráter predominantemente iônico, com compostos de coordenação altamente lábeis.¹⁴

Se os orbitais $4f$ são mais internos com respeito aos $5s$, $5p$ e $6s$, é de se esperar que haja uma proteção por parte dos últimos no que se refere ao efeito do ambiente químico sobre as propriedades desses orbitais. Dessa forma, os elétrons $4f$ são pouco afetados pelo campo ligante em que os íons lantanídeos se inserem, fazendo com que esse efeito seja muito menos significativo em comparação aos orbitais d de elementos de transição. Isso resulta em espectros eletrônicos com transições $f-f$ bastante estreitas, que apresentam uma dependência consideravelmente pequena com respeito aos ligantes.^{29,30}

2.3. Aplicações

A grande maioria das propriedades especiais das TR passou despercebida à época de sua descoberta, não sendo surpreendente que tais elementos fossem tidos como “raros” e exóticos. Até o início da década de 1950, com poucas exceções, as TR eram tidas como meras curiosidades de laboratório, sobretudo em virtude da grande dificuldade de obtenção de seus compostos puros.¹⁴ As principais aplicações das TR até essa época eram a fabricação de mantas para

lampiões a gás (posteriormente discutidas) e a manufatura de pedras para isqueiros (*mischmetal*, liga contendo 50% de Ce, 25% de La e diferentes quantidades de Pr, Nd, Fe e Mg). Como já mencionado, o Projeto Manhattan foi um grande impulsionador da obtenção de TR puras, pois nele houve um extensivo emprego de técnicas de cromatografia de troca iônica para a separação de lantanídeos como modelo para a separação de actinídeos.⁴⁰⁻⁴² O emprego dessas técnicas e o desenvolvimento de outros processos (como cromatografia de extração e extração com solventes) permitiu a obtenção de quantidades cada vez maiores e cada vez mais puras de TR, o que conduziu ao desenvolvimento das aplicações atualmente conhecidas.^{27,29,38} Embora se conheçam mais de 250 minerais contendo TR, destacam-se a monazita ((La,Ce,Th)PO₄), a bastnasita ((La,Ce,Nd)CO₃F) e a xenotima ((Y,Dy,Yb)PO₄) como as principais fontes desses elementos para utilizações comerciais.^{26,28}

De maneira geral, essas diferentes aplicações, ilustradas na Figura 9, são resultado da exploração das características ópticas, magnéticas ou redox associadas a esses elementos. Entre as aplicações mais comuns, a catálise consome aproximadamente 20% do volume total de TR, sobretudo destinadas ao craqueamento do petróleo e na elaboração de redutores da emissão de poluentes por motores automotivos. Por empregar principalmente Ce e La, TR mais abundantes e baratas, a catálise corresponde a apenas 5% do valor agregado a esses elementos ainda que contribua com um consumo bastante elevado. A produção de magnetos também corresponde a ~20% do volume total consumido de TR; porém, ao contrário da catálise, a produção de magnetos é a atividade que mais agrega valor às TR, sendo 37% do total em termos de valor.

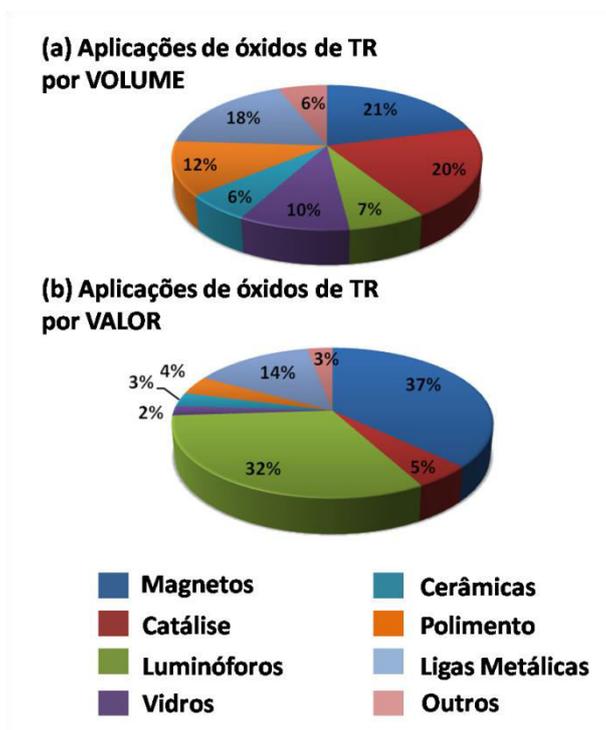


Figura 9. Principais aplicações comerciais das Terras Raras, segundo a classificação por (a) volume utilizado e (b) valor agregado^{14,38}

Os magnetos de TR, sobretudo os ímãs permanentes Sm-Co (SmCo_5) e Nd-Fe-B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) (que podem conter diferentes quantidades de Dy, Tb e Pr), são, por exemplo, aplicados em discos rígidos, dínamos, autofalantes e turbinas para a geração de energia eólica.^{29,38,14} Já a produção de materiais luminescentes (conhecidos como fósforos ou luminóforos) corresponde a um consumo de apenas 7% do volume total de TR; contudo, os produtos gerados por essa atividade representam mais de 30% do valor agregado às TR. Isso ocorre pois, para esse tipo de aplicação, são necessários elementos de menor abundância e com graus mais elevados de pureza (normalmente >99,9%); tais aplicações são melhor descritas nas seções subsequentes. Entre as outras aplicações das TR, destacam-se a fabricação de vidros especiais (controle da coloração e da absorção de determinados comprimentos de onda) e o polimento de vidros, a produção de baterias recarregáveis (níquel-hidreto metálico), a produção de cerâmicas de alta resistência, entre outros.¹⁴

3. As Terras Raras e a Iluminação

3.1. Lâmpadas Incandescentes

A participação das Terras Raras nos sistemas artificiais de iluminação foi introduzida no final do século XIX por Carl Auer von Welsbach, austríaco e discípulo de Bunsen (em Heidelberg) de 1880 a 1882. Apaixonado pelas TR, Auer isolou o praseodímio e o neodímio em 1885 da mistura denominada didímio descoberta por Mosander em 1842, também tendo, como já mencionado, isolado o “cassiopeio”. Durante sua permanência nos laboratórios de Bunsen, Auer observou que os óxidos de TR emitiam uma “luz brilhante” na chama dos bicos Bunsen. Em 1885, depositou a patente do invento após denominado “lâmpada de Auer”: nitrato ou acetato de terras raras embebiam um tecido de algodão (tela) que, após tratamento com vapor de amônia, ao ser queimado produzia uma fina e delicada

tela de óxidos que intensificava fortemente (incandescência) a chama na queima de gases.^{29,48} Várias modificações foram efetuadas e novas patentes depositadas. A fábrica de Auer (próxima de Viena, fechada em 1889) foi reaberta em 1891, produzindo as mantas (ou camisas) para lampiões (Figura 10) com composição final de óxido de tório contendo 1% de óxido de cério. Em 1913 a produção chegou a 300.000.000 de peças, utilizando tório e TR provenientes de 3.000 ton. de areia monazítica brasileira, exportadas (a baixo custo) por J. Gordon das praias da Bahia (Prado) e Espírito Santo (Guarapari) (Figura 10).^{14,48} A empresa reaberta na Áustria por Auer em 1891, hoje com o nome Treibacher Industrie AG,

continua suas atividades no uso da Terras Raras em diversos setores inclusive iluminação.⁴⁹ Auer também introduziu o filamento de ósmio nas lâmpadas incandescentes e, a seguir, o tungstênio, dando origem à OSRAM (OSmium-WOLFRAM), hoje importante companhia no setor de iluminação.⁵⁰ No Brasil a Aladdin, fabricante inglesa de lampiões a gás, produziu e exportou o modelo C BRAZILBRASS Lamp (Figura 10).⁵¹ Com o menor custo da iluminação por eletricidade, as lâmpadas incandescentes Auer foram caindo em desuso, embora ainda em 1930 iluminassem metade das ruas de Londres; atualmente, são usadas apenas em áreas remotas e em atividades esportivas (camping).^{14,29,48}



Figura 10. (a) Praia de Areia Preta em Guarapari (ES), de onde se retirava a areia monazítica “exportada” para os EUA e para a Europa nos séculos XIX e XX; (b,c) lampião a gás convencional utilizando a manta contendo óxidos de tório e TR, mostrada em detalhe em (d); e (e,f) lampião modelo C BRAZILBRASS Lamp produzido pela Aladdin no Brasil⁵¹

3.2. Lâmpadas Fluorescentes

A televisão a cores teve seu ingresso no início da década de 1930 e as lâmpadas fluorescentes em 1938 (GE, Sylvania, etc.). Os primeiros emissores de luz branca com excitação em 254 nm (Hg) foram o MgWO_4 azul e o $(\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x)_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ vermelho. Não eram emissores adequados, principalmente $(\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x)_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ pela sua toxicidade e reatividade com o Hg, sendo ainda decomposto rapidamente pela radiação UV. Depois da 2ª guerra mundial, novos emissores (halofosfatos) foram introduzidos com êxito na fabricação das lâmpadas fluorescentes.⁵² Os halofosfatos de fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl}):\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$, também excitados em 254 nm (Hg), apresentavam a vantagem de não serem tóxicos, além de inertes na presença de Hg e de radiação UV, permitindo a geração de luz branca com um único fósforo. A luz branca advinha das emissões azul do Sb^{3+} em 480 nm e vermelha do Mn^{2+} em 585 nm. Estas duas emissões (bandas largas) não preenchiam completamente a região de luz visível

distorcendo as cores quando comparada com a radiação de corpo negro ou luz solar. Para suprir esta deficiência, um novo emissor foi introduzido o $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ e com máximo de emissão em 620 nm.⁵³

Embora as propriedades luminescentes dos compostos de TR fossem conhecidas desde o fim do século XIX⁵⁴ e início do século XX⁵⁵ o primeiro composto utilizado contendo uma terra rara foi o vanadato de ítrio dopado com európio(III),⁵⁶ emissor vermelho catodo catodoluminescente e componente das lâmpadas de vapor de mercúrio a alta pressão ("HPMV lamps"). Ao vanadato seguiram-se o óxido e o oxissulfeto de ítrio também dopados com o íons európio(III). No final da década de 1960, foram introduzidos fosfatos de estrôncio dopados com európio(II) como emissores azuis.^{29,53,57,58} Os emissores verdes tendo o íon térbio(III) surgiram na década de 1970, quando a Philips introduziu o primeiro sistema das três cores primárias, vermelho, verde e azul (RGB), contendo unicamente compostos de terras raras, como ilustra a Tabela 1.^{53,58}

Tabela 1. Composição do primeiro sistema RGB contendo Terras Raras

Cor	Emissão (nm)	Matriz	Ativador
Azul	450	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	Eu^{2+}
Verde	541	$\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	Tb^{3+}
Vermelho	611	Y_2O_3	Eu^{3+}

Com a tendência em diminuir o diâmetro dos tubos das lâmpadas, os halofosfatos se mostram menos eficientes, principalmente com respeito ao tempo de vida útil.⁵⁹ Quando da introdução das lâmpadas fluorescentes compactas, no início da década de 90, e a progressiva diminuição do diâmetro das

tubulares (Figura 11), os halofosfatos começaram a ser abandonados e os compostos de TR passaram a ser mais utilizados. As lâmpadas tubulares são denominadas T12, T8, T5, T4, T2, em função de seus diâmetros, conforme a Tabela 2.



Figura 11. Das lâmpadas tubulares (à esquerda) às lâmpadas fluorescentes compactas (CFL, à direita)

Tabela 2. Diâmetro das lâmpadas tubulares

Lâmpadas Tubulares	Polegadas	Milímetros
T12	12/8" (1 1/2")	38
T8	8/8" (1")	26
T5	5/8"	16
T4	4/8"	12
T2	2/8"	7

As lâmpadas tubulares, atualmente com predominância da T8, tendem para T5, enquanto as compactas de T5/T4 para diâmetros menores. Hoje, assistimos à desativação da produção de lâmpadas incandescentes com base nos filamentos de tungstênio devido ao elevado consumo energético, de 4 a 5 vezes ao de uma fluorescente de igual luminosidade. As atuais lâmpadas fluorescentes, bem mais econômicas têm seus dias contados (10 anos?) devido a problemas ambientais causados pela presença do mercúrio. Deverão e estão sendo substituídas por novos sistemas de excitação como nos LEDs (*Light Emitting Diodes*) ou emissão de radiação dos gases nobres em região de maior energia, como abordaremos a seguir.

3.3. LEDs e excitação no Ultra Violeta de Vácuo (VUV, $\lambda < 200$ nm)

O prêmio Nobel de Física de 2014 foi atribuído a Hiroshi Amano, Isamu Akasaki e

Shuji Nakamura pelo desenvolvimento dos diodos com emissão azul e sua utilização na emissão de luz branca.⁶⁰ A tecnologia das lâmpadas de LED é uma das fontes de luz de estado sólido mais energeticamente favoráveis, que consiste na combinação das emissões de pelo menos dois compostos.^{58,61} Os semicondutores que compõem esse arranjo geram, sob a aplicação de uma corrente elétrica, emissões ao redor de 450 nm. A emissão proveniente desses LEDs azuis (de GaN ou InGaN) excitam um luminóforo presente na lâmpada, que é responsável pela emissão de uma luz amarela. A combinação da luz azul do LED com a luz amarela do luminóforo resulta na composição da luz branca utilizada em iluminação (Figura 12), ao mesmo tempo em que se obtêm um sistema energeticamente econômico em que a própria radiação excitante compõe as emissões finais.^{58,61} Uma das classes mais estudadas de compostos para tais finalidades são as granadas de ítrio e alumínio (YAGs, $Y_3Al_5O_{12}$), amplamente aplicadas como matrizes para íons Nd^{3+} para lasers de estado sólido.^{53,58} Como resultado de sua estrutura

crystalina, tais compostos apresentam elevada estabilidade química, sendo degradados apenas em condições consideravelmente enérgicas. Quando dopadas com íons Ce^{3+} (isto é, com íons Ce^{3+} ocupando os sítios dodecaédricos),⁵⁸ as YAGs apresentam a capacidade de absorver

eficientemente luz fornecida por um LED azul (de GaN ou InGaN) e emitir na faixa do amarelo (transições $4f-5d$ do íon Ce^{3+}), permitindo a geração da luz branca para iluminação com a combinação das emissões (Figura 12).^{58,61-63}

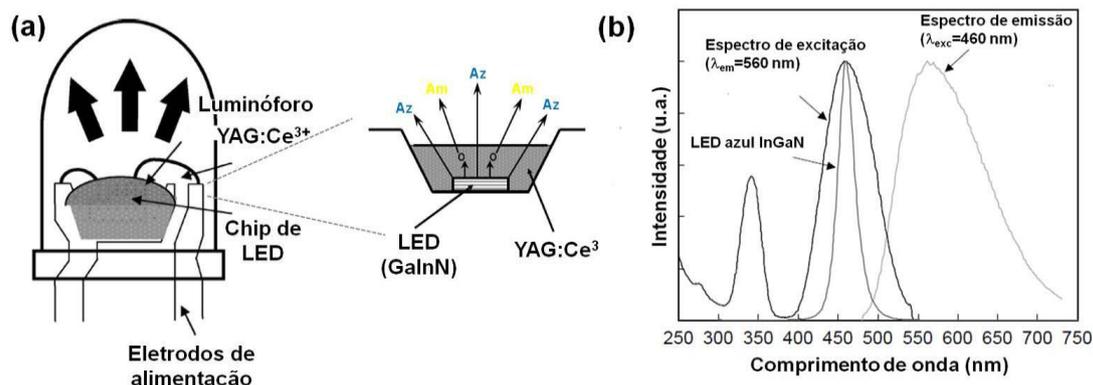


Figura 12. (a) Esquemática de uma lâmpada de LED e (b) espectros de emissão e excitação do $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce³⁺) e perfil de emissão do LED azul de InGaN. Adaptado da literatura.⁵⁸

O aprimoramento das tecnologias de iluminação comercial e pública compreende, ainda, o desenvolvimento de luminóforos de ultravioleta de vácuo (VUV) e a elaboração de lâmpadas fluorescentes livres de metais pesados potencialmente nocivos, substituindo-se o Hg atualmente usado por uma mistura de Xe/Ne, que emite radiações na faixa espectral do VUV (<200 nm).^{64,65} Nesse sentido, embora a tecnologia das lâmpadas de LED se mostre como a mais promissora para compor a nova geração de sistemas de iluminação, com suas características de alta eficiência, longos tempos de vida, direcionalidade das emissões, por exemplo, algumas restrições associadas a esses sistemas devem ser consideradas. Primeiramente, do ponto de vista econômico, os bulbos de LED são consideravelmente mais dispendiosos do que os sistemas normais de iluminação, mesmo considerando-se o preço por lúmen do equipamento e sua durabilidade.^{66,67} Além disso, LEDs são fundamentalmente dispositivos de baixa potência, e não podem ser aumentados (*scale-up*) com a mesma

facilidade que outras lâmpadas (como incandescentes ou fluorescentes) para fornecer luz de alta potência.⁶⁶ Outros problemas, associados à alta dependência da eficiência e da cromaticidade com a temperatura de operação, também são recorrentes nesse tipo de dispositivo.⁵⁸ Por fim, a ideia de que os LEDs são “ambientalmente amigáveis” em virtude apenas do não uso de mercúrio tem sido questionada, uma vez que estudos recentes associam aos LEDs um potencial de toxicidade considerável, sobretudo devido à presença de cobre em altos teores, além de arsênio e chumbo.^{68,69} Dessa forma, uma alternativa promissora para a substituição do Hg e a elaboração de novos dispositivos de iluminação é a utilização dos plasmas de gases nobres, notadamente Xe/Ne.⁷⁰⁻⁷³ Contudo, como os luminóforos atuais são adaptados para a excitação proveniente do Hg (254 nm), a simples troca dos gases leva à perda da luminosidade da lâmpada, já que os máximos de emissão das misturas de gases nobres estão na faixa do VUV. Nesse sentido, alguns luminóforos à base de TR preenchem

vários dos requisitos necessários aos luminóforos de VUV, sendo, portanto, potencialmente aplicáveis no desenvolvimento dessa tecnologia. Alguns dispositivos baseados nesse modelo de operação já foram desenvolvidos recentemente, sendo a Planon[®] da Osram⁷⁴ e a Planilum[®] da Saint Gobain⁷⁵ os principais exemplos dessa nova tecnologia de iluminação. Ambos os protótipos consistem em sistemas planares (DBD, *dielectric barrier discharge*) em que os eletrodos são separados do compartimento de descarga por uma barreira dielétrica, como vidro, quartzo, cerâmica ou polímeros e, portanto, não ficam em contato direto com o plasma gerado. Tais arranjos podem dar origem a dispositivos com tempos de vida útil de 100.000 a 500.000 h (mesmo para altas frequências de ciclos *on-off*), já que é mínima a eventual degradação do gás de descarga devido ao contato com os eletrodos, com diversas vantagens sobre os sistemas normalmente utilizados. Primeiramente, cumpre-se a tarefa de eliminação do mercúrio, sem o uso dos metais pesados associados às lâmpadas de LED (tais como os presentes na composição dos semicondutores). Além disso, como os gases de descarga são quimicamente inertes, minimiza-se a ocorrência de possíveis reações de degradação irreversível dos luminóforos, tal como se observa, por exemplo, com lâmpadas contendo Hg e luminóforos a base de sulfetos.^{53,58} Outra vantagem associada a esses arranjos é, por exemplo, a geração de luz em um processo praticamente instantâneo, em que não se necessita de um período de *warm-up* para o funcionamento pleno da lâmpada. Nesses casos, ao contrário dos LEDs, o rendimento e a cromaticidade são independentes da temperatura de operação, já que o mecanismo de emissão de luz visível compreende fundamentalmente a excitação óptica dos luminóforos. Por fim, em tais sistemas o design da lâmpada é essencialmente arbitrário, isto é, seu formato pode ser adaptado a qualquer necessidade frente às características do ambiente.

4. Considerações Finais

Desde o período das primeiras constatações desses elementos, a luz e as Terras Raras são assuntos indissociáveis, pois várias das descobertas das TR somente foram possíveis pela aplicação de métodos de espectrometria de chama. Já no final do século XIX e início do século XX, suas propriedades ópticas especiais são constatadas, ao mesmo tempo em que o emprego de TR em camisas para lâmpadas incrementa a eficiência da iluminação incandescente, levando luz à maioria das cidades europeias. Quando as tecnologias de separação permitiram a obtenção de TR mais puras e em maiores quantidades, os compostos luminescentes de TR, sobretudo de Ce^{3+} , Eu^{3+}/Eu^{2+} e Tb^{3+} , passaram a ser extensivamente empregados na geração das cores primárias em tubos fluorescentes, que atualmente substituem quase que completamente as lâmpadas incandescentes. Contudo, as restrições ambientais com relação ao mercúrio dirigem a uma evolução dessas tecnologias, que atualmente encontram nas lâmpadas de LED, sistemas em que a presença de compostos de TR é fundamental, os principais candidatos para uma iluminação ambientalmente limpa e de baixo consumo energético. Paralelamente, busca-se o aprimoramento da qualidade da iluminação e da durabilidade dos sistemas com o desenvolvimento de lâmpadas de excímero baseadas em excitação no VUV, sendo, novamente, as TR as principais candidatas para a composição dos materiais apropriados. Destarte, constata-se que as Terras Raras acompanham os sistemas de iluminação desde os seus primórdios, sendo que não se encontram substitutos equivalentes para a geração de luz nos sistemas atuais, de modo que as mesmas já estão presentes no futuro desses dispositivos. Assim, mais de 200 anos após a descoberta desses elementos, a compreensão das relações entre a luz e as Terras Raras é e continuará sendo fonte inesgotável de interesse acadêmico, enquanto as TR continuarão a iluminar o

cotidiano dos seres humanos, por mais “raras” que possam parecer.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq, ao inct-INAMI e à FAPESP (Proc. 2012/24165-6 JFdL e Proc. 2013/01669-1 PCdSF) pelos auxílios financeiros.

Referências Bibliográficas

- ¹ Zemplén, G. A.; *The history of vision, colour, & light theories*, 1a. ed., Bern Studies: Bern, 2005.
 - ² Beech, M.; *The physics of indivisibility: A story of light and deception*, 1a. ed., Springer: New York, 2012.
 - ³ Sítio da University of British Columbia. Disponível em: <<https://www.phas.ubc.ca/~berciu/PHILIP/TEACHING/PHYS340/SLIDES/PDF/P340-08-PP17-Light.pdf>>. Acesso em: 17 outubro 2014.
 - ⁴ Zilio, S. F., Óptica moderna: Fundamentais e aplicações, Fotônica –IFSC–USP. Disponível em: <<http://www.fisica.net/optica/Optica-Moderna.pdf>>. Acesso em: 17 outubro 2014.
 - ⁵ Silva, C. C.; Martins, R. A. A “nova teoria sobre luz e cores” de Isaac Newton” uma tradução comentada, *Revista Brasileira de Ensino de Química* **1996**, *18*, 313. [Link]
 - ⁶ Sítio sobre a teoria corpuscular da luz segundo Newton. Disponível em: <<http://galileo.phys.virginia.edu/classes/609.ral5q.fall04/LecturePDF/L20-LIGHTII.pdf>>. Acesso em: 17 outubro 2014.
 - ⁷ Huygens, C.; *Traitéde la Lumière*, Dunod: Paris, 1992.
 - ⁸ Krapas, S.; Queiros, G. R. P.; Uzêda, D. O tratado sobre a luz de Huygens: “Comentários”, *Caderno Brasileiro de Ensino de Física* **2011**, *28*, 123. [CrossRef]
 - ⁹ Dijksterhuis, F. J.; *Lenses and Waves. Christiaan Huygens and the mathematical Science of optics in the seventeenth century*, Archimedes Series, Book 9, 1a. ed., Kluwer academic: Dordrecht, 2004.
 - ¹⁰ Mendonça, J. T. Maxwell and the classical wave particles, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **2008**, *366*, 1771. [CrossRef]
 - ¹¹ Vandergriff, L. J. Nature and properties of light. Disponível em: <<http://spie.org/Documents/Publications/00%20STEP%20Module%2001.pdf>>. Acesso em: 17 outubro 2014.
 - ¹² Callister Jr., W. D. *Materials science and engineering: An introduction*, 7a. ed., Wiley: New York, 2007.
 - ¹³ Owner, T. *Fundamentals of UV-Visible spectroscopy*, 1a. ed., Agilent Technologies: Germany, 2000.
 - ¹⁴ de Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova* **2014**, *37*, 753. [CrossRef]
 - ¹⁵ Taylor, A. E. F. *Illumination Fundamentals*, 1a. ed., Rensselaer: New York, 2000.
 - ¹⁶ Sítio do Departamento de Física da University of Guelph. Disponível em: <<http://www.physics.uoguelph.ca/~pgarrett/teaching/PHY-1070/lecture-21.pdf>>. Acesso em: 17 outubro 2014.
 - ¹⁷ Lavorenti, A., Interação da radiação eletromagnética com a matéria. Disponível em <www.lce.esalq.usp.br/arquimedes/Atividade01.pdf>. Acesso em: 17 outubro 2014.
 - ¹⁸ Vichi, F. M., Absorção e emissão de luz. Disponível em: <<http://www.iq.usp.br/fmvichi/html/EXP%204.pdf>>. Acesso em: 17 outubro 2014.
 - ¹⁹ Csele, M. *Fundamentals of light sources and lasers*, 1ª ed., Wiley: New Jersey, 2004.
- Sítio da San Diego Miramar College. Disponível em: <<http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/labm>

[atters/instruments/aa/AAS_Theory/AASTheory.pdf](#)>. Acesso em: 17 outubro 2014.

- ²¹ Connelly, N. G.; Damhus, T.; Hartshorn, R. M.; Hutton, A. T. *Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing: Cambridge, 2005.
- ²² Mencione-se, contudo, que, apesar dessa recomendação, na grande maioria das publicações (> 90%) os autores preferem as palavras “lanthanide” ou “actinide” por se tratarem de termos de uso consagrado na literatura, como se pode conferir por buscas no portal ISI Web of Knowledge (<<http://pcs.webofknowledge.com>>).
- ²³ Jensen, W. B. Classification, Symmetry and the Periodic Table. *Computers & Mathematics with Applications* **1986**, *12B*, 487. [CrossRef]
- ²⁴ Pimentel, G. C.; Sprately, R. D.; *Understanding Chemistry*, Holden-Day: San Francisco, 1971.
- ²⁵ Lavoisier, A. L.; *Traité Élémentaire de Chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après des découvertes modernes*, Paris, 1789. Disponível online em <<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/btv1b8615746s>>. Acesso em: 17 outubro 2014.
- ²⁶ Abrão, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
- ²⁷ Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley: Chichester, 2006.
- ²⁸ Zongsen, Y.; Minbo, C. *Rare Earth Elements and their Applications*, Metallurgical Industry Press: Beijing, 1995.
- ²⁹ Saez-Puche, R.; Caro, P. (Eds.) *Rare Earths*, Editorial Complutense: Madrid, 1998.
- ³⁰ Sastri, V. R.; Bünzli, J.-C. G.; Rao, V. R.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J. R. *Modern Aspects of Rare Earth and their Complexes*, Elsevier: Amsterdam, 2003.
- ³¹ Weeks, M. E. *Discovery of the Elements* 6a. ed., Journal of Chemical Education: Easton, 1956.
- ³² Werts, M. H. V. Making sense of lanthanide luminescence. *Science Progress* **2005**, *88*, 101. [CrossRef] [PubMed]
- ³³ Davis, H.M.; Seaborg, G. T. *The Chemical Elements*, 3a. ed, Science Service: Washington DC, 1961.
- ³⁴ Thyssen, P.; Binnemans, K. em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 41; Gschneider Jr., K. A.; Bünzli, J.-C. G.; Pecharsky, V. K. (Eds.); Elsevier: Amsterdam, 2011, Cap. 248.
- ³⁵ Gschneidner, Jr., K. A.; Capellen, J. (Eds.) *1787-1987: Two hundred years of Rare Earths*, Rare-earth Information Center/North-Holland: Ames/Amsterdam, 1987.
- ³⁶ Emsley, J. *Nature's Building Blocks – An A – Z Guide to the Elements*, Oxford University Press: Oxford, 2001.
- ³⁷ James, C.; Thulium, I. *Journal of the American Chemical Society* **1911**, *33*, 1332. [CrossRef]
- ³⁸ Hoatson, D. M. *The major rare-earth deposits of Australia: geological setting, exploration, and resources*; Geoscience Australia: Camberra, 2011, Cap. 1.
- ³⁹ Leone, M.; Robotti, N. Are the elements elementary? Nineteenth Century Chemical and Spectroscopic Answers. *Physics in Perspective* **2003**, *5*, 360. [CrossRef]
- ⁴⁰ Spedding, F. H.; Voigt, A. F.; Gladrow, E. M.; Sleight N. R. The Separation of Rare Earths by Ion Exchange. I. Cerium and Yttrium. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2777. [CrossRef]
- ⁴¹ Spedding, F. H.; Voigt, A. F.; Gladrow, E. M.; Sleight N. R.; Powell, J. E.; Wright, J. M.; Butler, T. A.; Figard, P. The Separation of Rare Earths by Ion Exchange. II. Neodymium and Praseodymium. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2786. [CrossRef]
- ⁴² Spedding, F. H.; Fulmer, E. I.; Butler, T. A.; Gladrow, E. M.; Gobush, M.; Porter, P. E.; Powell, J. E.; Wright, J. M. The Separation of Rare Earths by Ion Exchange. III. Pilot Plant Scale Separations. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2812. [CrossRef]
- ⁴³ Marinsky, J. A.; Glendennin, L. E.; Corye, C. D. The Chemical Identification of Radioisotopes of Neodymium and of Element 61. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2781. [CrossRef]
- ⁴⁴ Wieser, M. E. Atomic Weights of the Elements (IUPAC technical reports). *Pure and Applied Chemistry* **2006**, *78*, 2051. [CrossRef]
- ⁴⁵ Belli, P.; Bernabei, R.; Cappella, F.; Cerulli, R.; Dai, C. J.; Danevich, F. A.; d'Angelo, A.; Incicchitti, A.; Kobaychev, V. V.; Nagorny, S. S.; Nisi, S.; Nozzoli, F.; Prospero, D.; Tretyak, V. I.; Yurchenko, S. S. Search of β decay of natural

- europium. *Nuclear Physics A* **2007**, 789, 15. [CrossRef]
- ⁴⁶ Clark, R. W.; White, G. D. The Flyleaf Periodic Table. *Journal of Chemical Education* **2008**, 85, 497. [CrossRef]
- ⁴⁷ Jensen, W. B. The positions of lanthanum (actinium) and lutetium (lawrencium) in the periodic table. *Journal of Chemical Education* **1982**, 59, 634. [CrossRef]
- ⁴⁸ Stock J. T. Carl Auer von Welsbach and the Development of Incandescent Gas Lighting. *Journal of Chemical Education* **1991**, 68, 801. [CrossRef]
- ⁴⁹ Sítio da Treibacher Industrie AG. Disponível em: <<http://www.treibacher.com>>. Acesso em: 17 outubro 2014.
- ⁵⁰ Sítio da OSRAM Licht AG. Disponível em: <<http://www.osram.com/media/resource/HIRES/334233/2591693/history---100-years-of-osram.pdf>>. Acesso em: 17 outubro 2014.
- ⁵¹ Sítio da Aladdin Lamps. Disponível em: <http://www.aladdinlamps.info/ModelC_Brazil.html>. Acesso em: 17 outubro 2014.
- ⁵² McKeag, A. H.; Ranby, P. W., Alkaline Earth Halophosphate Phosphors, *US Patent 2488773*, **1949**. [Link]
- ⁵³ Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*, Springer-Verlag:Berlin, 1994.
- ⁵⁴ Russel, J. G. B. Pioneer Discovery of rare earth fluorescence. *The British Journal of Radiology* **1989**, 62, 765. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁵ Urbain, G. Sur la phosphorescence cathodique de l'euporium. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L'Academie des Sciences* **1906**, 142, 205. [Link]
- ⁵⁶ Levine A. K.; Palilla F. C. A new, highly efficient red-emitting cathodoluminescent phosphor (YVO₄:Eu) for color television. *Applied Physics Letters* **1964**, 5, 118. [CrossRef]
- ⁵⁷ Butler, K. H. *Fluorescent Lamp Phosphors; Technology and Theory*. The Pennsylvania University Press USA, 1980.
- ⁵⁸ Yen, W. M.; Shinoya, S.; Yamamoto, H. (Eds) *Phosphor Handbook*, 2a. ed., CRC Press: Boca Raton, **2007**.
- ⁵⁹ Smets, B. M. J. Phosphors based on rare-earths, a new era in fluorescent lighting. *Materials Chemistry and Physics* **1987**, 16, 283. [CrossRef]
- ⁶⁰ Sítio oficial do Prêmio Nobel; Disponível em <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014>. Acesso em: 17 outubro 2014.
- ⁶¹ Ye, S.; Xiao, F.; Pan, Y. X.; Ma, Y. Y.; Zhang, Q. Y. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering R* **2010**, 71, 1. [CrossRef]
- ⁶² Shang, M.; Li, G.; Geng, D.; Yang, D.; Kang, X.; Zhang, Y.; Lian, H.; Lin, J. Blue emitting Ca₈La₂(PO₄)₆O₂:Ce³⁺/Eu²⁺ Phosphors with High Color Purity and Brightness for White LED: Soft-Chemical Synthesis, Luminescence, and Energy Transfer Properties. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 10222. [CrossRef]
- ⁶³ Revaux, A.; Dantelle, G.; Decanini, D.; Haghiri-Gosnet, A.-M.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Synthesis of YAG:Ce/TiO₂ nanocomposite films. *Optical Materials* **2011**, 33, 1124. [CrossRef]
- ⁶⁴ Toda, K. Recent research and development of VUV phosphors for a mercury-free lamp. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 408-412, 665. [CrossRef]
- ⁶⁵ Moine, B.; Bizarri, G. Rare earth phosphors: oldies or goldies? *Materials Science and Engineering B*. **2003**, 105, 2. [CrossRef]
- ⁶⁶ Schubert, E. F. *Light-Emitting Diodes*, Cambridge University Press: Cambridge, 2003.
- ⁶⁷ Wendt, M.; Andriessse, J.-W. LEDs in real lighting applications: from niche markets to general lighting. *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting* **2006**, 1-5, 2601. [CrossRef]
- ⁶⁸ Lim, S.-R.; Kang, D.; Ogunseitan, O. A.; Schoenung, J. M. Potential environmental impacts of light-emitting diodes (LEDs): metallic resources, toxicity, and hazardous waste classification. *Environmental Science and Technology* **2011**, 45, 320. [CrossRef]
- ⁶⁹ Lim, S.-R.; Kang, D.; Ogunseitan, O. A.; Schoenung, J. M. Potential environmental impacts from the metals in incandescent,

compact fluorescent lamp (CFL), and light-emitting diode (LED) bulbs. *Environmental Science and Technology* **2013**, *47*, 1040. [CrossRef]

⁷⁰ Bendella, S.; Larouci, B.; Belasri, A. Modeling Kr-Xe discharge excimer lamp. *EPJ Web of Conferences* **2013**, *33*, 04004. [CrossRef]

⁷¹ Oppenländer, T.; Sosnin, E.; Mercury-free vacuum-(VUV) and UV excilamps: Lamps of the future?. *IUVA News* **2005**, *7(4)*, 16. [Link]

⁷² Nakano, H. Lighting device for dielectric barrier discharge lamp. *US Patent 20040239260 A1*, **2004**. [Link]

⁷³ Németh, Z.; Csoma, C.; Reich, L.; Bánkuti, L. Dielectric barrier discharge lamp. *US Patent US749596 B2*, **2009**. [Link]

⁷⁴ Sítio da LampTech UK. Disponível em <<http://www.lamptech.co.uk/Spec%20Sheets/Osram%20Planon.htm>>. Acesso em: 17 outubro 2014.

⁷⁵ Sítio da Saint-Gobain USA. Disponível em: <<http://usa.saint-gobain-glass.com/b2b/default.asp?nav1=pr&nav2=details&nav3=Design&nav4=9428>>. Acesso em: 17 outubro 2014.