REBECCA SOUZA RIBEIRO

BIORRECUPERAÇÃO DE TERRAS RARAS A PARTIR DO RESÍDUO DE LÂMPADAS FLUORESCENTES

Dissertação apresentada ao Instituto de química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Denise Bevilaqua

Araraquara
2024

R484b

Ribeiro, Rebecca Souza
Biorrecuperação de terras raras a partir do resíduo de lâmpadas fluorescentes / Rebecca Souza Ribeiro. -- Araraquara, 2024
126 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientadora: Denise Bevilaqua

1. Terras raras. 2. Sustentabilidade. 3. Lixiviação bacteriana. 4. Lâmpadas fluorescentes. 5. Biotecnologia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara.
Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Com o desenvolvimento de um bioprocesso para recuperar metais terras raras a partir de resíduos eletroeletrônicos, no caso as lâmpadas fluorescentes, os impactos que podem ser gerados incluem a diminuição da poluição, o tratamento de um resíduo que cresce cada vez mais e a possibilidade de aliviar a demanda por esses metais, que são indispensáveis no desenvolvimento de tecnologias verdes e energia limpa.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

With the development of a bioprocess to recover rare earth metals from electronic waste, in this case fluorescent lamps, the impacts that can be generated include the reduction of pollution, the treatment of an increasingly growing waste and the possibility of alleviating the demand for these metals, which are essential in the development of green technologies and clean energy.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Biorrecuperação de terras raras a partir do resíduo de lâmpadas fluorescentes"

AUTORA: REBECCA SOUZA RIBEIRO
ORIENTADORA: DENISE BEVILAQUA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela Comissão Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
DENISE BEVILAQUA
Data: 26/07/2024 12:05:26-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profª. Drª. DENISE BEVILAQUA (Participaçao Virtual)
Departamento de Bioquimica e Quimica Orgânica / Instituto de Quimica - UNESP - Araraquara

Profª. Drª. ANA TERESA LOMBARDI (Participaçao Virtual)
Departamento de Botânica / Centro de Ciências Biológicas e da Saúde - UFSCar - São Carlos

Prof. Dr. DOUGLAS FAZA FRANCO (Participaçao Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 26 de julho de 2024

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Rebecca Souza Ribeiro

Nome em citações bibliográficas: RIBEIRO, R. S.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química da UNESP

Av. Prof. Francisco Degni, 55 – Jd. Quitandinha, Araraquara, SP.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/ TITULAÇÃO

Bacharel em Química pela UNESP, Instituto de Química de Araraquara.

Período: 2016 – 2021.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Estágio-docência na disciplina “Bioquímica Geral e Experimental I”, no período de 24 de agosto a 26 de outubro de 2022, ministrada no Instituto de Química da UNESP, Campus Araraquara, SP.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Apresentação do trabalho intitulado “Estudos de lixiviação de calcopirita na presença de íons ferrosos” na primeira fase do XXXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, realizado no período de 20 a 22 de outubro de 2020, de forma remota.

Apresentação do trabalho intitulado “Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) no estudo da lixiviação de calcopirita” no XXIII SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado no período de 24 a 26 de novembro de 2021, de forma remota.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

Participação no XXVIII ENTMME – Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, realizado no período de 4 a 7 de novembro de 2019, em Belo Horizonte, MG.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha mãe, por me colocar no mundo e por me criar tão bem, mãe solteira. Agradeço também à minha família, pelo apoio e por complementar minha criação simples, mas honesta, em especial à minha tia Cris por ter me incentivado a estudar e a entrar na Universidade Pública. Todos são modelos a serem seguidos, família forte nordestina e de grandes matriarcas.

Eu comecei esse trabalho em 2021, com um tema totalmente novo para mim, mas que me chamou a atenção, pois pude notar que a sustentabilidade é uma pauta que vem recebendo bastante atenção, e eu quis fazer parte desse movimento, e esse trabalho é a minha contribuição inicial. Com isso, também agradeço a mim mesma por ter realizado essa pesquisa com as minhas próprias mãos.

Mas eu não fiz tudo sozinha, tenho muito a agradecer desde os meus professores do Ensino Fundamental e Médio, que me auxiliaram na construção de uma educação de base forte e útil, aos amigos que fiz na vida até o Instituto de Química da UNESP, que me permitiu florescer. Dentro do IQ, os agradecimentos são vários:

- Aos funcionários, desde os terceirizados que mantém o nosso local limpo e seguro, passando pelo pessoal das Seções Técnicas e dos Departamentos que trabalham com muito profissionalismo e pelos técnicos de laboratório, que zelam pelo uso correto dos diversos equipamentos que o Instituto possui, em especial a técnica Neide, que realizou as análises de difração de raios X.

- Aos professores, que nos passam seus conhecimentos e são responsáveis pela qualidade da nossa formação, em especial aos Professores Fabíola e Edenir, que me auxiliaram em um momento de urgência;

- Aos amigos que fiz, que me proporcionaram muitos momentos de diversão, reflexão e de discussão, levarei todos para a vida;

Agradeço também ao CNPq pelo auxílio financeiro durante o desenvolvimento do trabalho (processo 161858/2021-0), que foi de muita ajuda, e aos Professores Sidney e Elias, do grupo de Materiais Fotônicos do IQ, que forneceram a amostra de trabalho e mediaram a realização das análises quantitativas, tão necessárias para a conclusão do projeto. Por fim, um agradecimento especial ao Grupo de Pesquisa BAMMA, que me acolheu e me mostrou uma união e apoio muito legais entre os membros do grupo e aos Professores Denise Bevilaqua e Assis Vicente, que são excelentes orientadores, sempre dando suporte e incentivando a independência e o crescimento dentro da pesquisa, muito obrigada!

RESUMO

Os elementos terras raras são de extrema importância para o desenvolvimento de tecnologias verdes, tanto as atuais quanto as futuras, e isso se deve as suas propriedades ópticas, redox e magnéticas singulares. A mineração desses metais apresenta problemáticas, poucos depósitos são viáveis para exploração e os minerais são complexos e diversos. Além disso, o processo é custoso do ponto de vista ambiental e econômico. A China domina a cadeia produtiva de terras raras, sendo o principal país exportador e gerando dependência dos demais países pela importação, o que torna alguns metais críticos e caros. Com a crescente necessidade de garantir um estoque doméstico e com as preocupações ambientais, a reciclagem de resíduos eletroeletrônicos ganha destaque, pois representam uma fonte potencial de metais e auxilia na diminuição dos impactos ambientais, o que vai na direção de uma Economia Circular. As lâmpadas fluorescentes são portadoras de quantidades significativas de algumas terras raras, sendo produzidas em larga escala e descartadas de modo inadequado, o que gera um desperdício dos metais e aumento da poluição. A biohidrometalurgia é uma técnica que utiliza microrganismos para produzir insumos capazes de solubilizar os metais de interesse, sendo uma técnica ambientalmente amigável, simples e barata. O objetivo do trabalho é processar o resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas através da biolixiviação para a recuperação de terras raras. Para isso, foi realizado o cultivo das bactérias *A. thiooxidans* e *A. ferrooxidans*, que produzem H_2SO_4 e Fe^{3+}, respectivamente. Para garantir um volume maior de ácido e de ferro, foi feita uma etapa de bioprodução desses insumos, que foram utilizados em ensaios subsequentes de biolixiviação com meio oxidado. Os ensaios de biolixiviação contaram com 3 sistemas: biolixiviação com ácido, com ferro, e com ácido e ferro. O resíduo inicial das lâmpadas e os resíduos sólidos de biolixiviação foram caracterizados por DRX e ICP-MS como forma de comparar o antes e o depois do processo e para verificar a quantidade de terras raras extraída. Inicialmente, 6 terras raras estavam presentes: ítrio, európio, cério, lantânio, térbio e gadolínio (ordem de concentração decrescente). Em todos os sistemas houve extração de 100% de ítrio e 80-85% de európio dentro de 3-5 dias, sendo que a extração dos demais elementos foi inexpressiva devido a estrutura refratária das suas fases cristalinas. A *A. ferrooxidans* apresentou atividade de crescimento durante a biolixiviação com ferro, se mostrando tolerante ao resíduo das lâmpadas, e por isso foi considerado o sistema mais eficiente. Ítrio e európio são considerados metais críticos pois são insubstituíveis em suas

aplicações, e a extração desses elementos em pouco tempo juntamente a rápida bioprodução de insumos abre um precedente para o aumento na escala dos experimentos. As lâmpadas se mostraram um resíduo adequado para a obtenção desses metais, e técnicas mecânicas podem auxiliar na extração dos demais elementos, o que demonstra o potencial do bioprocesso elaborado, que pode vir a garantir um suprimento de terras raras mais estável de uma forma mais sustentável, diminuindo a necessidade por matérias-primas virgens e tratando de um problema ambiental ao mesmo tempo.

Palavras-chave: terras raras; mineração urbana; biolixiviação; lâmpadas fluorescentes; bioprocesso.

ABSTRACT

Rare earth elements are extremely important for the development of green technologies, both current and future, and this is due to their unique optical, redox and magnetic properties. Mining these metals presents problems, few deposits are viable for exploration and the minerals are complex and diverse. Furthermore, the process is costly from an environmental and economic point of view. China dominates the rare earth production chain, being the main exporting country and generating dependence on other countries for imports, which makes some metals critical and expensive. With the growing need to guarantee a domestic stock and environmental concerns, the recycling of electronic waste is gaining prominence, as it represents a potential source of metals and helps reduce environmental impacts, which moves towards a Circular Economy. Fluorescent lamps carry significant amounts of some rare earths, being produced on a large scale and discarded inappropriately, which generates waste of metals and increases pollution. Biohydrometallurgy is a technique that uses microorganisms to produce inputs capable of solubilizing the metals of interest, being an environmentally friendly, simple and cheap technique. The objective of the work is to process the waste from exhausted fluorescent lamps through bioleaching to recover rare earths. For this, the bacteria *A. thiooxidans* and *A. ferrooxidans* were cultivated to produce H_2SO_4 and Fe^{3+}, respectively. To guarantee a greater volume of acid and iron, a bioproduction step of these inputs was carried out, which were used in subsequent bioleaching tests with spent medium. The bioleaching tests included 3 systems: bioleaching with acid, with iron, and with acid and iron. The initial residue from the lamps and the solid bioleaching residues were characterized by XRD and ICP-MS as a way of comparing before and after the process and to verify the amount of rare earths extracted. Initially, 6 rare earths were present: yttrium, europium, cerium, lanthanum, terbium and gadolinium (in descending order of concentration). In all systems, 100% yttrium and 80-85% europium were extracted within 3-5 days, with the extraction of the other elements being insignificant due to the refractory structure of their crystalline phases. *A. ferrooxidans* showed growth activity during bioleaching with iron, proving tolerant to the lamp residue, and therefore it was considered the most efficient system. Yttrium and europium are considered critical metals as they are irreplaceable in their applications, and the extraction of these elements in a short time together with the rapid bioproduction of inputs sets a precedent for increasing the scale of experiments. The lamps proved to be a suitable residue for obtaining these metals, and mechanical techniques can help in

the extraction of the other elements, which demonstrates the potential of the elaborate bioprocess, which can guarantee a more stable supply of rare earths in a more sustainable way, reducing the need for virgin raw materials and addressing an environmental problem at the same time.

Keywords: rare earths; urban mining; bioleaching; fluorescent lamps; bioprocess.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do estágio inicial de reciclagem e separação física de lâmpadas fluorescentes esgotadas..... 41
Figura 2 - Ilustração da Economia Circular..... 43
Figura 3 - Biolixiviação em pilhas em escala industrial..... 48
Figura 4 – Fotografia do resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas..... 54
Figura 5 – Etapas realizadas para o quarteamento da amostra..... 55
Figura 6 – Procedimento de digestão ácida da amostra para a determinação dos ETR presentes..... 57
Figura 7 – Protocolo de amostragem para os ensaios e análises contidos no projeto. *Cálculo considerando 1mL de H_2O = 1g..... 64
Figura 8 – a) Protocolo de titulação do padrão primário. b) Protocolo de titulação dos Analitos. *Analito = alíquotas retiradas durante os ensaios..... 66
Figura 9 – Determinação de Fe^{2+} por espectrofotometria..... 68
Figura 10 – Curva analítica utilizada nas determinações de Fe^{2+} presente nos ensaios contendo ferro..... 68
Figura 11 – Protocolo de preparo dos resíduos sólidos de biolixiviação..... 70
Figura 12 – Concentração de ETR presentes no resíduo de lâmpadas esgotadas (amostra)..... 71
Figura 13 – Espectro de Raios X da Amostra. Y_2O_3: PDF 86-1326/ $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$: PDF 36-73/ $Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$: 38-256/ $La_4(P_2O_7)_3$: PDF 4-635..... 72
Figura 14 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de crescimento da *A. thiooxidans*..... 75
Figura 15 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de enriquecimento da *A. thiooxidans*..... 76
Figura 16 – Variação do potencial redox com o tempo durante o ensaio de crescimento da *A. ferrooxidans*..... 79
Figura 17 – Variação da concentração de Fe^{2+} com o tempo durante o ensaio de crescimento da *A. ferrooxidans*..... 80
Figura 18 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de bioprodução de ácido sulfúrico..... 81
Figura 19 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de bioprodução de ácido otimizado. LVR: Enxofre em Lentilha + Volume Reduzido./ SVR: Enxofre em pó (S^0) + Volume Reduzido..... 82
Figura 20 – Variação da quantidade de ácido sulfúrico produzido com o tempo durante o ensaio de bioprodução de ácido otimizado. LVR: Enxofre em Lentilha + Volume Reduzido./ SVR: Enxofre em pó (S^0) + Volume Reduzido..... 83
Figura 21 – Concentração de Y e Eu presentes no resíduo de Biolixiviação com ácido sulfúrico. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ ABB: Ácido Biogênico + Bactérias./ ABF: Ácido Biogênico Filtrado./ ACA: Ácido Comercial Abiótico..... 85
Figura 22 – Concentração de Ce, La e Tb presentes no resíduo de Biolixiviação com ácido sulfúrico. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ ABB: Ácido Biogênico + Bactérias./ ABF: Ácido Biogênico Filtrado./ ACA: Ácido Comercial Abiótico..... 86
Figura 23 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico..... 87
Figura 24 – Variação da quantidade de ácido produzido com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico..... 88

Figura 25 – Espectro de Raios X do resíduo de biolixiviação proveniente do sistema ABB (Ácido Biogênico + Bactérias). $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$: PDF 36-73/ $La_4(P_2O_7)_3$: PDF 4-635/ $BaMgAl_{10}O_{17}$: PDF 26-163/ $CaSO_4(H_2O)_2$: PDF 74-1433/ SiO_2: PDF 77-1060..... 89
Figura 26 – Concentração de Y e Eu presentes no resíduo de Biolixiviação com Fe^{3+}. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ FBB: Ferro Biogênico + Bactérias./ FBF: Ferro Biogênico Filtrado./ FCA: Ferro Comercial Abiótico..... 92
Figura 27 – Concentração de Ce, La e Tb presentes no resíduo de Biolixiviação com Fe^{3+}. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ FBB: Ferro Biogênico + Bactérias./ FBF: Ferro Biogênico Filtrado./ FCA: Ferro Comercial Abiótico..... 94
Figura 28 – Variação do potencial redox com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com Fe^{3+}..... 95
Figura 29 – Variação da concentração de Fe^{2+} com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com Fe^{3+}..... 96
Figura 30 – Variação da concentração de Fe^{3+} com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com Fe^{3+}..... 97
Figura 31 – Espectro de Raios X do resíduo de biolixiviação proveniente do sistema FBB (Ferro Biogênico + Bactérias). $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$: PDF 36-73/ $Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$: 38-256/ $La_4(P_2O_7)_3$: PDF 4-635/ $BaMgAl_{10}O_{17}$: PDF 26-163/ SiO_2: PDF 77-1060/ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$: PDF 71-1777..... 98
Figura 32 – Concentração de Y e Eu presentes no resíduo de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ AFBB: Ácido + Ferro Biogênico + Bactérias./ AFBF: Ácido + Ferro Biogênico Filtrado./ AFCA: Ácido + Ferro Comercial Abiótico..... 99
Figura 33 – Concentração de Ce, La e Tb presentes no resíduo de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ AFBB: Ácido + Ferro Biogênico + Bactérias./ AFBF: Ácido + Ferro Biogênico Filtrado./ AFCA: Ácido + Ferro Comercial Abiótico..... 100
Figura 34 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}..... 101
Figura 35 – Variação do potencial redox com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}..... 102
Figura 36 – Variação da concentração de Fe^{2+} com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}..... 103
Figura 37 – Variação da concentração de Fe^{3+} com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}..... 104
Figura 38 – Espectro de Raios X do resíduo de biolixiviação proveniente do sistema AFBB (Ácido + Ferro Biogênico + Bactérias). $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$: PDF 36-73/ $La_4(P_2O_7)_3$: PDF 4-635/ $BaMgAl_{10}O_{17}$: PDF 26-163/ $CaSO_4(H_2O)_2$: PDF 74-1433/ SiO_2: PDF 77-1060/ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$: PDF 71-1777..... 105
Figura 39 – Espectro de Raios X do resíduo de biolixiviação proveniente do sistema AFBF (Ácido + Ferro Biogênico Filtrado). $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$: PDF 36-73/ $Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$: 38-256/ $BaMgAl_{10}O_{17}$: PDF 26-163/ $CaSO_4(H_2O)_2$: PDF 74-1433/ SiO_2: PDF 77-1060/ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$: PDF 71-1777..... 106

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Símbolos, abundância e origem dos nomes dos elementos terras raras. Z = número atômico..... 24

Quadro 2 - Aplicações de algumas terras raras..... 28

Quadro 3 - Quantidade de ETR em alguns produtos..... 29

Quadro 4 - Principais minerais portadores de ETR..... 32

Quadro 5 – Disposição dos materiais estéreis utilizados durante o projeto..... 65

Tabela 1 – Parâmetros operacionais utilizados do ICP-MS para a determinação de ETR na amostra..... 56

Tabela 2 – Composição do meio de cultura 9K..... 58

Tabela 3 – Composição do meio de cultura T&K..... 59

Tabela 4 – Composição do sistema para a bioprodução de ácido sulfúrico..... 60

Tabela 5 - Composição dos sistemas para a bioprodução de ácido otimizada..... 60

Tabela 6 – Composição do sistema para a bioprodução de Fe^{3+}..... 61

Tabela 7 – Composição dos sistemas de biolixiviação com meio oxidado..... 62

Tabela 8 – Preparo da solução tampão HAc/Ac^-..... 67

Tabela 9 – Consumo de ácido pela amostra..... 74

Tabela 10 - Dados quantitativos de extração de ETR nos sistemas de biolixiviação estudados..... 108

Tabela 11 - Projeção para a recuperação de Y e Eu a partir dos fósforos de ETR de lâmpadas fluorescentes esgotadas..... 110

LISTA DE ABRVIATURAS E SIGLAS

Ac^-	Acetato
HAc	Ácido acético
ABB	Ácido Biogênico + Bactérias
ABF	Ácido Biogênico Filtrado
ACA	Ácido Comercial Abiótico
AFBB	Ácido + Ferro Biogênico + Bactérias
AFBF	Ácido + Ferro Biogênico Filtrado
AFCA	Ácido + Ferro Comercial Abiótico
AM	Amazonas
aq.	Aquoso
COP-28	Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas
DOE	Departamento de Energia (*Department of Energy*)
DRX	Difração de raios X
LED	Diodo emissor de luz (*Light emitting diode*)
LCD	Display de cristal líquido (*Liquid Crystal Display*)
Dr.	Doutor
EC	Economia circular
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético (*Ethylenediaminetetraacetic acid*)
ETR	Elementos Terras Raras
SHE	Eletrodo Padrão de Hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode*)
LVR	Enxofre em Lentilha + Volume Reduzido
SVR	Enxofre em pó + Volume Reduzido
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*)
EUA	Estados Unidos da América
Eq.	Equação
FBB	Ferro Biogênico + Bactérias
FBF	Ferro Biogênico Filtrado
FCA	Ferro Comercial Abiótico
g	Gasoso
GO	Goiás
INCT	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia
LACAQUE	Laboratório Central de Análises Químicas e Estruturais

LEMA	Laboratório de Espectrometria de Massas e Atômica
l	Líquido
m/m	Massa sobre a massa total
m/V	Massa sobre o volume total
MOF	*Metal-organic framework*
mi	Milhões
min	Minutos
mod.	Modelo
ONU	Organização das Nações Unidas
P.A.	Para análise
ppm	Partes por milhão
PATRIA	Processamento e Aplicações de Ímãs de Terras Raras para Indústria de Alta Tecnologia
PIB	Produto interno bruto
Prof.	Professor
STR	Reator de tanque agitado (*Stirred tank reactor*)
3R	Reduzir, Reutilizar e Reciclar
rpm	Rotações por minuto
SP	São Paulo
s	Sólido
EPS	Substancia polimérica extracelular (*Extracellular polymeric substance*)
u.m.a.	Unidade de massa atômica
USP	Universidade de São Paulo
Unesp	Universidade Estadual Paulista
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Ultravioleta
vs.	Versus
V/V	Volume sobre o volume total

LISTA DE SÍMBOLOS

Z	Número atômico
%	Porcentagem/ Por cento
t	Tonelada
mg kg^{-1}	Miligramas por quilo
Sc	Escândio
Y	Ítrio
La	Lantânio
Ce	Cério
Pr	Praseodímio
Nd	Neodímio
Pm	Promécio
Sm	Samário
Eu	Eu
Gd	Gadolínio
Tb	Térbio
Dy	Disprósio
Ho	Hólmio
Er	Érbio
Tm	Túlio
Yb	Itérbio
Lu	Lutécio
Ln	Lantanídeos
V	Volt
TR^{3+}	Íon terra rara trivalente
Eu^{2+}	Íon európio divalente
Yb^{2+}	Íon itérbio divalente
Ce^{4+}	Íon cério tetravalente
Tb^{4+}	Íon térbio tetravalente
Y^{3+}	Íon ítrio trivalente
Tb^{3+}	Íon térbio trivalente
Dy^{3+}	Íon disprósio trivalente
Sc^{3+}	Íon escândio trivalente

Al	Alumínio
La^{3+}	Íon lantânio trivalente
Lu^{3+}	Íon lutécio trivalente
°C	Grau Celsius
CeO_2	Óxido de cério
NiMH	Níquel hidreto metálico
H	Hidrogênio
NdFeB	Neodímio-ferro-boro
Li	Lítio
kg	Quilograma
Mt	Megatonelada
$(Ce,La,Nd,Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$	Fórmula química do mineral gadolinita
YPO_4	Fórmula química do mineral xenotima
$(Y, Fe^{3+}, U)(Nb, Ta)xO_4$	Fórmula química do mineral samarskita
$(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$	Fórmula química do mineral euxenita
$(Ce, Nd, Y)NbO_4$	Fórmula química do mineral fergusonita
$(Ce, La, Y)CO_3F$	Fórmula química do mineral bastnasita
$(Ce, La, Nd, Th)PO_4$	Fórmula química do mineral monazita
$(Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3$	Fórmula química do mineral loparita
$CaLaAl_2Fe^{2+}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$	Fórmula química do mineral allanita
=	Igual
R$	Real/ Moeda brasileira
kt	Quilotonelada
MJ	Megajoule
L	Litro
NaOH	Hidróxido de sódio
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
Th	Tório
Fe	Ferro
NaCl	Cloreto de sódio
$(NH_4)_2SO_4$	Sulfato de amônio
W	Tungstênio/ Watt
Ni	Níquel

Cu	Cobre
$Ca_5(PO_4)_3(Cl, F)$: Sb, Mn	Halofosfato de cálcio
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	Óxido de ítrio dopado com o íon európio trivalente
$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	Aluminato de bário e magnésio dopado com o íon európio divalente
$(Sr, Ca, Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$	Halofosfato de estrôncio, cálcio ou bário dopado com o íon európio divalente
$CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$	Aluminato de cério e magnésio dopado com o íon térbio trivalente
$LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$	Fosfato de lantânio dopado com cério ou térbio trivalente
mg	Miligrama
Hg	Mercúrio
As	Arsênio
Cd	Cádmio
Pb	Chumbo
Mn	Manganês
Ca	Cálcio
P	Fósforo
HCl	Ácido clorídrico
HNO_3	Ácido nítrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
Ba	Bário
g	Grama
Au	Ouro
α	Letra grega alfa
β	Letra grega beta
Co	Cobalto
Zn	Zinco
U	Urânio
pH	Potencial hidrogeniônico
Fe^{2+}	Íon ferro divalente/ ferroso
Fe^{3+}	Íon ferro trivalente/ férrico
CO_2	Dióxido de carbono/ Gás carbônico
S^0	Enxofre elementar
O_2	Gás oxigênio

H_2O	Água
SO_4^{2-}	Íon sulfato
H^+	Íon hidrogênio/ Próton
H_2	Gás hidrogênio
®	Marca registrada
mm	Milímetro
°	Grau
° min^{-1}	Graus por minuto
mL	Mililitro
µL	Microlitro
µg L^{-1}	Microgramas por litro
Rh	Ródio
R^2	Coeficiente de determinação
Pt	Platina
ms	Milissegundo
L min^{-1}	Litros por minuto
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
HF	Ácido fluorídrico
H_3BO_3	Ácido bórico
K_2HPO_4	Fosfato de potássio dibásico
$MgSO_4.7H_2O$	Sulfato de magnésio hepta hidratado
KCl	Cloreto de potássio
$FeSO_4.7H_2O$	Sulfato ferroso heptahidratado
Eh	Potencial redox
$Ag\|AgCl\|KCl_{sat.}$	Eletrodo de prata cloreto de prata com solução saturada de cloreto de potássio
mV	Milivolt
+	Mais
µm	Micrômetro
$Fe_2(SO_4)_3.XH_2O$	Sulfato férrico hidratado
$KHC_8H_4O_4$	Biftalato de potássio
$C_{20}H_{14}O_4$	Fenolftaleína
mol L^{-1}	Mols por litro

C_{NaOH}	Concentração do NaOH padronizado
V_{NaOH}	Volume de NaOH consumido na padronização/ titulação do Analito
C_{Bif}	Concentração do padrão primário
V_{Bif}	Volume estabelecido de padrão primário
$C_{Analito}$	Concentração determinada do Analito
$V_{Analito}$	Volume de Analito titulado
$C_{12}H_8N_2$	Fenantrolina
$g\ L^{-1}$	Gramas por litro
CH_3COONa	Acetato de sódio
CH_3COOH	Ácido acético
$[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O]$	Sulfato ferroso amoniacal hexa hidratado
$mg\ L^{-1}$	Miligramas por litro
nm	Nanômetro
A	Absorbância
$[Fe^{2+}]$	Concentração de íons ferrosos
NaF	Fluoreto de sódio
$g\ kg^{-1}$	Gramas por quilograma
X	Vezes
$Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$	Fosfato de cálcio e térbio
$La_4(P_2O_7)_3$	Fosfato de lantânio
θ	Letra grega teta
Tb_2O_3	Óxido de térbio
$MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Fórmula química do mineral jarosita
Na^+	Íon sódio
K^+	Íon potássio
$Y_2(SO_4)_3$	Sulfato de ítrio
$[Fe^{3+}]$	Concentração de íons férricos
$[H^+]$	Concentração de prótons
$BaMgAl_{10}O_{17}$	Aluminato de bário e magnésio
$CaSO_4(H_2O)_2$	Sulfato de cálcio/ Gesso
SiO_2	Óxido de silício/ Sílica
$Fe(OH)_2$	Hidróxido de ferro
$mmol\ L^{-1}$	Milimols por litro

$Kg\ t^{-1}$	Quilogramas por tonelada
US$	Dólar/ Moeda estadunidense

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO..... 22

2. REVISÃO DA LITERATURA..... 24

2.1. Elementos terras raras: propriedades, aplicações e importância na sociedade..... 24
2.2. Mercado das terras raras..... 30
2.3. Fontes alternativas de terras raras: Lâmpadas fluorescentes..... 37
2.4. Mineração urbana, Logística reversa e Economia circular..... 42
2.5. Biohidrometalurgia..... 47

3. OBJETIVOS..... 53

3.1. Objetivo Geral..... 53
3.2. Objetivos Específicos..... 53

4. METODOLOGIA..... 54

4.1. Resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas..... 54
4.1.1. Caracterização da amostra..... 55
4.2. Linhagens bacterianas..... 57
4.3. Bioprodução de ácido sulfúrico..... 60
4.4. Bioprodução de Fe^{3+}..... 61
4.5. Ensaios de biolixiviação com meio oxidado..... 61
4.6. Protocolo de acompanhamento dos ensaios e de esterilização dos materiais..... 64
4.7. Análises químicas..... 65
4.7.1. Titulação ácido-base..... 65
4.7.2. Análise de íons ferrosos..... 67
4.7.3. Análise de ferro total..... 69
4.8. Resíduos sólidos de biolixiviação..... 70

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 71

5.1. Caracterização do resíduo das lâmpadas esgotadas..... 71
5.2. Ensaios de crescimento da *A. thiooxidans* e *A. ferrooxidans*..... 74
5.3. Bioprodução de ácido sulfúrico e Fe^{3+}..... 80
5.4. Biolixiviação com ácido sulfúrico..... 84
5.5. Biolixiviação com Fe^{3+}..... 91
5.6. Biolixiviação com ácido sulfúrico e Fe^{3+}..... 99
5.7. Discussão..... 107

6. CONCLUSÃO..... 113

REFERÊNCIAS..... 115

1. INTRODUÇÃO

As terras raras são uma classe de elementos metálicos que compreende a série dos lantanídeos (Z = 57 até Z = 71), o ítrio (Z = 39) e o escândio (Z = 21). O interesse por esses elementos se dá por conta de suas singulares propriedades ópticas, redox e magnéticas, que conferem aos produtos obtidos aspectos como leveza, eficiência energética e resistência (SOUZA FILHO; SERRA, 2014), o que permite a sua aplicação na indústria da alta tecnologia. Um dos principais projetos futuros para os elementos terras raras (ETR) é o desenvolvimento da energia verde, e esses metais serão chave nesse processo. Atualmente, o modo como produzimos energia está se mostrando cada vez mais insustentável, e ações já estão sendo tomadas para uma transição das matrizes energéticas, vide o encontro da COP-28 que estabeleceu como meta a eliminação da queima de combustíveis fósseis até 2050 (DIAS, 2023), o que está alinhado com as metas de desenvolvimento sustentável da ONU.

Na natureza, os ETR estão na forma mineral e os depósitos apresentam distribuição fina e complexa, ou seja, muitos deles são encontrados em associação e com uma baixa concentração (10-300 ppm) (SOUZA; NASCIMENTO; GIESE, 2019). Nesse contexto, a extração e a purificação desses metais apresentam algumas dificuldades. No processo convencional, o minério passa por etapas de beneficiamento (concentração) e de processamento químico (KIM; OSSEO-ASARE, 2012). As problemáticas envolvendo essas técnicas aumentam o custo do processo e incluem uma alta demanda energética e um grande consumo de reagentes como ácidos e solventes orgânicos, que são de difícil reciclagem/reuso e prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (BARMETTLER *et al.*, 2016).

Atualmente, a China controla o mercado de terras raras, sendo responsável por 58% da produção desses metais, seguido dos EUA (16%), Burma (12%) e Austrália (7%) (DANG *et al.*, 2021). Com o crescente consumo interno do país, e um dos poucos que dominam as técnicas de refino desses elementos, a China reduziu a cota de exportações de ETR de 50.154 t em 2009 para 31.130 t em 2012 (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013), o que gerou um aumento no preço de alguns elementos e preocupação nos demais países, visto que dependem da importação desses metais. Com o possível cenário de escassez e com o domínio chinês, o Departamento de Energia dos EUA (DOE) listou os cinco ETR, neodeímio, európio, térbio, disprósio e ítrio como elementos muito críticos no relatório "*Crieetical Material Strategy*", de 2011.

Esses elementos estão relacionados a um risco de escassez e são de extrema importância na formulação de tecnologias verdes (BINNEMANS *et al.*, 2013). Além disso, outras estratégias como a reabertura de minas antigas e a reciclagem de resíduos de produtos eletroeletrônicos começaram a ser estudadas em diversos países.

Seguindo a ideia da reciclagem, as lâmpadas fluorescentes se apresentam como uma fonte potencial de algumas terras raras, visto que possuem concentrações metálicas acima das contidas nos depósitos minerais (NAKAMURA, NISHIHAMA, YOSHIZUKA, 2007) e representam um suprimento contínuo, pois são produzidas em larga escala. Os fósforos das lâmpadas fluorescentes são os responsáveis pela qualidade da luz emitida e são neles que residem os ETR. Agora que temos a fonte, é preciso um método, pois a extração convencional também deve ser reavaliada e pensada em termos mais sustentáveis.

Como proposta, a hidrometalurgia é um processo que utiliza soluções ácidas ou alcalinas para lixiviar (solubilizar) certos metais de interesse para posterior recuperação (refino). Dentro dessa técnica existe a biohidrometalurgia, que consiste na dissolução assistida por microrganismos capazes de produzir ácidos e/ou agentes oxidantes no meio (BEVILAQUA *et al.*, 2013). Ambas as técnicas são de baixo custo e fácil operação, porém a biohidrometalurgia apresenta a vantagem de consumir menos reagentes e gerar menos resíduos (AKCIL *et al.*, 2015), pois os agentes lixiviantes são produzidos pelos próprios microrganismos, o que diminui a demanda por insumos químicos e a geração de águas residuais que requerem tratamento. Atualmente, cerca de 20% da mineração de metais é feita por esta rota, com destaque para a extração de cobre e ouro (LEVETT; GLEESON; KALLMEYER, 2021).

Unindo a reciclagem de ETR à biohidrometalurgia, o trabalho apresentado a seguir busca uma rota promissora para a solubilização de elementos terras raras contidos no resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas. Além disso, espera-se contribuir com a escassez de trabalhos sobre o tema, que intersecciona as áreas de biotecnologia e mineração urbana.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Elementos terras raras: propriedades, aplicações e importância na sociedade

As terras raras não são tão comentadas quanto os outros elementos da tabela periódica, e por isso, antes de tudo, vamos conhecê-las. O quadro 1 abaixo mostra uma relação entre os ETR existentes e a origem de seus nomes.

Quadro 1 - Símbolos, abundância e origem dos nomes dos elementos terras raras. Z = número atômico.

ELEMENTO	ABUNDÂNCIA NA CROSTA TERRESTRE (mg kg^{-1})	ORIGEM/SIGNIFICADO
Escândio (Sc); Z = 21	22	Escandinávia, região que compreende a Dinamarca, a Noruega, a Suécia, a Finlândia e a Islândia.
Ítrio (Y); Z = 39	33	Ytterby, cidade histórica sueca em que se descobriu o mineral preto rico em elementos de terras raras.
Lantânio (La); Z = 57	39	Estar escondido.
Cério (Ce); Z = 58	66,5	Ceres (planeta anão). Ambos, o elemento cério e o planeta anão foram descobertos na mesma época.
Praseodímio (Pr); Z = 59	9,2	Gêmeo verde.
Neodímio (Nd); Z = 60	41,5	Gêmeo novo.

Promécio (Pm); Z = 61	0	Prometeu (mitologia grega: personagem que roubou o fogo dos deuses e o entregou aos seres humanos).
Samário (Sm); Z = 62	7,05	Samarskita (mineral).
Európio (Eu); Z = 63	2,0	Europa (continente).
Gadolínio (Gd); Z = 64	6,2	J. Gadolin, professor da Universidade de Abo em 1794.
Térbio (Tb); Z = 65	1,2	Ytterby, cidade histórica sueca em que se descobriu o mineral preto rico em elementos de terras raras.
Disprósio (Dy); Z = 66	5,2	De difícil acesso.
Hólmio (Ho); Z = 67	1,3	Estocolmo, capital da Suécia.
Érbio (Er); Z = 68	3,5	Ytterby, cidade histórica sueca em que se descobriu o mineral preto rico em elementos de terras raras.
Túlio (Tm); Z = 69	0,52	Thule (antigo nome da Escandinávia).
Itérbio (Yb); Z = 70	3,2	Ytterby, cidade histórica sueca em que se descobriu o mineral preto rico em elementos de terras raras.

Lutécio (Lu); Z = 71	0,8	Lutetia (antigo nome de Paris).

Fonte: Adaptado de Moeller (1975) e Hurst (2010).

O promécio não existe na crosta terrestre, ele é um subproduto da fissão nuclear do urânio, sendo utilizado como fonte de radiação beta (HURST, 2010). Esses elementos foram descobertos entre 1750 e 1800, e na época, terras era como se chamavam os óxidos; o termo "raras" foi adicionado porque se acreditava que aqueles minerais eram raros, seja por sua ocorrência, propriedades e/ou complexidade. Entretanto, hoje já se sabe que os ETR existem em relativa abundância, e até mesmo os mais raros, túlio e lutécio, são mais abundantes do que elementos como a prata e o bismuto (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984; LIMA; LEAL FILHO, 2016).

No que diz respeito ao seu comportamento químico, os lantanídeos (Ln) apresentam configuração $6s^2$ e preenchimento do subnível f, o que confere a característica de elementos de transição internos. Além disso, os Ln apresentam potenciais de redução relativamente baixos e muito próximos, -2,38V *vs*. SHE (La) e -2,28V *vs*. SHE (Lu), uma pequena diferença de 0,10V que se estende pelos 15 elementos da série. Isso indica que além de altamente eletropositivos, esses metais possuem uma reatividade muito semelhante (HESLOP; JONES, 1976; HAYNES, 2017).

Os ETR se ligam a outros elementos de maneira majoritariamente iônica. A forma mais estável é a de íon trivalente (TR^{3+}), podendo haver íons divalentes (Eu^{2+} e Yb^{2+}) e tetravalentes (Ce^{4+} e Tb^{4+}) estáveis de configuração f0, f7 ou f14. O íon Y^{3+} tem raios iônico e atômico próximos dos íons Tb^{3+} e Dy^{3+}. Já o íon Sc^{3+} tem raios menores e se situa entre o Al e os Ln (ABRÃO, 1994). Um fenômeno que deve ser destacado é a contração lantanídica, que expressa a diminuição do raio atômico e iônico com o aumento do número atômico. Isso acontece como consequência do preenchimento dos elétrons f, que aumentam a carga nuclear efetiva, gerando uma blindagem, que é imperfeita por conta da forma desses orbitais. Dessa maneira, quanto maior a blindagem, maior a contração e menor o raio. De um Ln para o outro, a diferença de raio é praticamente indistinta, porém do La ao Lu, as propriedades diferem substancialmente. A contração lantanídica cria uma tendência de aumento na estabilidade dos complexos e decréscimo na basicidade dos íons trivalentes e atividade dos metais (ABRÃO, 1994).

Todas as terras raras são paramagnéticas, ou seja, formam um imã quando um campo magnético externo é aplicado, e o Gd é ferromagnético à temperatura ambiente (o imã permanece após a retirada do campo). Exceções incluem o Yb e os íons La^{3+}, Ce^{4+}, Yb^{2+} e Lu^{3+}. Por serem metais, são elementos condutores de eletricidade, sendo que o La se comporta como um supercondutor em temperaturas ao redor dos -267 °C. Além disso, apresentam também as propriedades de luminescência e fluorescência, ductilidade, maleabilidade, baixa resistência à tração e aspecto branco-prateado (ABRÃO, 1994; HESLOP; JONES, 1976).

O primeiro produto industrial contendo terras raras foi a camisa para lampião a gás, que surgiu em 1891 e é utilizada até os dias de hoje em áreas remotas sem eletricidade e em alguns dispositivos de sinalização em ferrovias. A camisa foi criada pelo austríaco Carl Auer von Welsbach, e continha um óxido composto de 99% tório e 1% cério que gerava uma luz brilhante em uma época onde a eletricidade não era estabelecida (MARTINS; ISOLANI, 2005). A partir de então, as aplicações dos ETR se tornaram mais finas, atingindo a tecnologia de ponta.

Atualmente, os ETR estão presentes no nosso cotidiano em diversos produtos e dispositivos, como celulares, telas, lentes, vidros, pedras de isqueiro, LEDs, pigmentos, ligas metálicas e muitos outros. Entretanto, o real interesse nas terras raras reside nas suas aplicações de alta tecnologia, tanto as atuais quanto às futuras, que serão bastante pautadas na sustentabilidade. Um ponto importante é que os ETR são considerados metais estratégicos, suas propriedades são tais que muitas das aplicações são específicas, não havendo elementos substitutos. Alguns exemplos são (GANGULI, COOK, 2018):

- Tubos de raios catódicos coloridos e visores de LCD, que utilizam o Eu como fonte de fluorescência vermelha;
- Cabos de fibra óptica, que utilizam amplificadores de sinal óptico a *laser* dopados com Er para emitir sinais a longa distância, sendo esse o único elemento com as propriedades ópticas adequadas;
- Praticamente todos os produtos de vidro polido, como óculos e espelhos, utilizam como abrasivo no polimento o óxido de cério (CeO_2), não havendo outro agente de que se iguale.

O quadro 2 abaixo mostra mais algumas das aplicações dos ETR:

Quadro 2 - Aplicações de algumas terras raras.

ELEMENTO	APLICAÇÕES
Cério	Purificação de água, conversão catalítica, fabricação e polimento de vidros, fósforos, cerâmicas, área nuclear, baterias de NiMH, pigmentos
Európio	Fósforos, materiais luminescentes, vidros, cerâmicas, cristais
Gadolínio	Cerâmicas, vidros, detecção óptica e magnética, visualização de imagens médicas, lasers, absorção de nêutrons
Lantânio	Baterias recarregáveis (absorção de H), conversão catalítica, cristais, materiais supercondutores, materiais luminescentes, ligas especiais
Térbio	Fósforos, imãs, lasers, vidro óptico, ligas, cerâmicas
Ítrio	Capacitores, fósforos, radares e supercondutores

Fonte: Adaptado de Ferreira e Nascimento (2013).

Cada vez mais as aplicações ambientais ganham destaque, tendo em vista as preocupações com as mudanças climáticas causadas pela emissão de poluentes na atmosfera e no ambiente e também o fornecimento de energia no futuro, já que os combustíveis fósseis representam uma fonte finita. As principais aplicações são (ISE, 2019; XU *et al.*, 2024):

- Ímãs de neodímio (NdFeB): possuem propriedades magnéticas excelentes, sendo utilizados em celulares, fones de ouvido e discos de computadores. As terras raras presentes somam 60-75% do preço de produção dos ímãs, que apresentam maior eficiência energética e menor consumo de eletricidade. No âmbito da produção de energia, serão indispensáveis para o desenvolvimento de turbinas eólicas e carros elétricos.

- Baterias recarregáveis de níquel hidreto metálico (NiMH): utilizam as terras raras (La) por sua capacidade de armazenar hidrogênio, sendo superiores em eficiência e capacidade de carga e descarga do que as baterias de cádmio e chumbo. O lantânio apresenta baixa toxicidade, o que facilita a sua recuperação e o descarte das baterias. Desde que apareceram no mercado, seu crescimento foi rápido devido a sua aplicação em equipamentos eletrônicos, câmeras fotográficas, computadores e carros híbridos.
- Baterias recarregáveis de íon lítio dopadas com ETR (Ce, Dy, Pr): são uma atualização das baterias de íon lítio convencionais, que utilizam o metal como anodo em uma solução eletrolítica não aquosa, e apresentam requisitos ambientais rígidos de produção devido à alta reatividade do Li. No novo modelo, as terras raras agem como "pilares", mantendo a estrutura do retículo ao mesmo tempo que aumenta o volume da célula eletrolítica. Além disso, podem bloquear fisicamente o contato direto entre o eletrodo e o eletrólito e prevenir a ocorrência de reações paralelas, aumentando assim a estabilidade da bateria.
- Fósforos luminescentes de ETR (Y, Eu, Ce e Tb): são utilizados em lâmpadas fluorescentes, LEDs e materiais de conversão luminescente. As terras raras presentes oferecem uma forte absorção de luz, alta taxa de conversão, alcance espectral amplo e estabilidade química e térmica, sendo os fósforos de ETR superiores aos fósforos de haleto. Com a capacidade de economizar energia, gerando mais luz por mais tempo, esses materiais também são importantes para o desenvolvimento de energia limpa.

Em grande parte das aplicações, os ETR são utilizados em pequenas quantidades para aumentar a efetividade do produto ou são essenciais para determinada função. O quadro abaixo mostra as quantidades utilizadas em alguns produtos (GANGULI, COOK, 2018).

Quadro 3 - Quantidade de ETR em alguns produtos.

Celular	0,0005 kg
Ar condicionado	0,12 kg
Toyota Prius (carro híbrido)	15 kg

Lockheed-Martin F-35 (avião caça)	416 kg
Superfície de navios da Marinha	1818 kg
Submarinos da Marinha	3636 kg

Fonte: Retirado de Ganguli e Cook, 2018.

Pesquisadores brasileiros também estão desenvolvendo trabalhos para a aplicação dos ETR, como por exemplo em células solares (FRANCISCO *et al.*, 2021), fotocatálise para a remoção de poluentes na água (BARBOSA *et al.*, 2017) e separação magnética de terras raras (ALMEIDA; TOMA, 2019). Dada a importância das terras raras, iniciou-se uma corrida para a obtenção desses elementos e para o desenvolvimento de novas tecnologias que podem contribuir para uma sociedade mais sustentável. Entretanto, isso se deu por uma necessidade, e não por uma consciência lógica de preservação da natureza e dos recursos naturais, o intuito maior ainda é continuar produzindo.

2.2. Mercado das terras raras

As terras raras não existem como metais puros na natureza, são sempre encontradas em associação a óxidos, carbonatos, fluoretos, fosfatos e silicatos. Apesar de abundantes na crosta terrestre, são poucos os depósitos minerais economicamente viáveis para exploração, é isso se deve à quantidade de ETR e à complexidade dos minérios presentes (SOUZA; NASCIMENTO; GIESE, 2019). As terras raras podem ser classificadas como leves (La ao Nd), médias (Sm ao Gd) e pesadas (Tb ao Lu e Y) (AUER *et al.*, 2017), o que influencia na sua abundância, facilidade de extração e preço.

O quadro 3 abaixo apresenta a distribuição das reservas de ETR ao redor do mundo. De um total de 120 milhões de toneladas métricas disponíveis na crosta terrestre, apenas 6 países concentram 96% dos depósitos (GAMBOGI, 2021).

Quadro 3 - Distribuição das reservas globais de ETR.

PAÍS	RESERVAS
China	38% (45,6 Mt)
Vietnã	19% (22,8 Mt)
Brasil	18% (21,6 Mt)
Rússia	10% (12 Mt)
Índia	6% (7,2 Mt)
Austrália	5% (6 Mt)

Fonte: Adaptado de Gambogi (2021).

O Brasil possui a 3ª maior reserva, o que pode tornar o nosso país independente de importações mediante o domínio das tecnologias adequadas para separação, refino e produção de bens. De 1886 até meados dos anos 1950, o Brasil foi o maior exportador de terras raras a partir da monazita, presente nas areias litorâneas da Bahia, porém as atividades de mineração foram encerradas nos anos 90 devido a presença de altas concentrações de elementos radioativos nos depósitos. O Brasil nunca foi um grande *player* nesse mercado, em 2010 a produção de óxidos de ETR foi de apenas 550 toneladas, com uma demanda interna de 1% em relação ao resto do mundo (ROCIO *et al.*, 2012). Na última década, entretanto, alguns esforços estão sendo tomados para alcançar as metas de desenvolvimento sustentável, como o mapeamento geológico e estudo da cadeia produtiva nas regiões de Pitinga (AM) e Catalão (GO), entre outras (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). Outros projetos incluem o Projeto Caldeira, que vai viabilizar a exploração do maior depósito de argilas iônicas do mundo (com exceção da China), localizado em Minas Gerais (METEORIC RESOURCES, 2023) e o Projeto PATRIA do INCT, que visa desenvolver uma cadeia produtiva para os ímãs de terras raras (LANDGRAF, 2023). O quadro 4 abaixo apresenta as principais fontes de terras raras.

Quadro 4 - Principais minerais portadores de ETR.

MINERAL	COMPOSIÇÃO
Gadolinita	$(Ce, La, Nd, Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$
Xenotima	YPO_4
Samarskita	$(Y, Fe^{3+}, U)(Nb, Ta)xO_4$ (x = 1 ou 5)
Euxenita	$(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$
Fergusonita	$(Ce, Nd, Y)NbO_4$
Bastnasita	$(Ce, La, Y)CO_3F$
Monazita	$(Ce, La, Nd, Th)PO_4$
Loparita	$(Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3$
Allanita	$CaLaAl_2Fe^{2+}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$

Fonte: Adaptado de Rocio *et al.*, 2012.

O elemento mais abundante é o cério, seguido pelo neodímio, lantânio, ítrio e escândio (HURST, 2010). Com isso, os minerais mais explorados são a bastnasita e a monazita, fontes de ETR leves como Ce, La e Nd, juntamente à xenotima e em menor escala às argilas de adsorção iônica, fontes de ETR pesados como Y e Tb (ZHANG; JIA; LIAO 2015). A seguir são listados alguns preços de terras raras (por kg) referentes a 2023 (XINGLU CHEMICAL, 2023):

- Minério de Eu rico em Y: R$160
- Óxido de Nd e Pr (liga didímio): R$352
- Nd e Pr (liga didímio) metálico: R$432
- Óxido de Nd: R$360
- Nd metálico: R$437
- Óxido de Pr: R$360
- Óxido de La: R$3,60
- Óxido de Eu: R$144

- Óxido de Dy: R$1.730
- Óxido de Tb: R$5.445
- Tb metálico: R$6.895
- Óxido de Ho: R$420
- Óxido de Y: R$35
- Óxido de Er: R$195

Grande parte dos ETR é utilizado na forma de óxidos, visto que o metal puro é bem mais caro e pode ser desnecessário dependendo da aplicação. O preço das terras raras varia não apenas de acordo com a sua abundância e método de processamento, mas também de acordo com a sua aplicação; alguns desses metais são insubstituíveis, o que os valoriza. Um exemplo é o térbio, que custa 13 vezes mais do que o hólmio; ambos são escassos na crosta terrestre, porém o térbio agrega mais valor tecnológico, e está diretamente ligado a aplicações voltadas para a eficiência energética, como lâmpadas e células a combustível. O disprósio é mais barato e mais abundante do que o térbio, porém suas aplicações são altamente específicas, o que justifica seu preço ainda alto. Já o túlio e o lutécio são tão raros e caros, que não existem muitas aplicações práticas para esses elementos. O neodímio e o praseodímio possuem preços próximos, porém o primeiro é muito mais abundante. Os ímãs permanentes de neodímio estão presentes em produtos amplamente consumidos, como celulares e computadores, que precisam de um preço competitivo; já o praseodímio possui aplicações menos específicas, como a formulação de pigmentos, aditivo de ligas, coloração de vidros e esmaltes, o que barateia o metal em detrimento da sua abundância. Ítrio e lantânio, os mais baratos, além de abundantes, são mais eficientes em suas aplicações do que outros substitutos possíveis, e também estão presentes em uma variedade de produtos do dia a dia. (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013).

No que diz respeito à produção de terras raras, a China domina toda a cadeia produtiva, pois além de possuir as maiores reservas mundiais de ETR, com 44 milhões de toneladas (SANTOS, 2024), é um dos únicos países que detém a tecnologia para o processamento e separação eficientes e de baixo custo desses metais. O país é responsável por quase toda a oferta de terras raras e de seus óxidos desde os anos 90, e em 2012, ao restringir as cotas de exportação e dar origem à chamada "Crise das terras raras", deixou os demais países em alerta (BARDANO, 2014). A justificativa para isso foi a preservação das reservas minerais e o controle da poluição. Até então, a

China vendia terras raras a preços muito competitivos, sendo mais economicamente viável importar do que produzir os ETR localmente, ou seja, não havia interesse por parte dos outros países em prospectar minas e desenvolver rotas de extração e refino desses metais. Com a crescente importância das terras raras para o desenvolvimento de tecnologias verdes e de energia limpa, os países que não tiverem acesso a essas matérias-primas no futuro irão enfrentar dificuldades no cumprimento das metas de redução de poluentes e no fornecimento de energia. Em 2024 é esperada uma produção de 175,03 kt de ETR, e esse número deve crescer até 2029, chegando aos 214,89 kt, um aumento de 4,19% (MORDOR INTELLIGENCE, 2024). Entretanto, a demanda pode ultrapassar a produção. A Agência Internacional de Energia indica que a demanda por ETR deve aumentar de três a sete vezes em relação aos valores atuais até 2040, enquanto a demanda por outros minerais essenciais pode aumentar em até 40 vezes (MIT TECHNOLOGY REVIEW, 2024). Nesse sentido, os países buscam garantir suas próprias fontes, pois aqueles que tiverem o controle sobre as terras raras e suas tecnologias serão considerados os mais desenvolvidos.

Em 2023, a China impôs novas restrições ao suspender a exportação das tecnologias necessárias para o refino das terras raras (SANTOS, 2024), o que indica que o país tem como interesse vender a tecnologia pronta, e não a matéria-prima. Em contrapartida, a busca por fontes alternativas de ETR se intensificou, visto que a abertura de novas minas pode levar décadas. Essas fontes incluem resíduos eletrônicos e industriais, como baterias esgotadas e cinzas de carvão. O mercado que mais deve crescer é o de ímãs permanentes para a produção de turbinas eólicas e carros elétricos, que utilizam os ETR Nd, Pr, Dy e Tb (MIT TECHNOLOGY REVIEW, 2024; MORDOR INTELLIGENCE, 2024). A China é responsável por 70% da produção de Nd e Pr, e em 2023 ao mesmo tempo que aumentou a sua produção em 20%, também restringiu a exportação desses metais. Para que o ocidente consiga acompanhar a produção chinesa, será necessário um investimento de 15 a 30 bilhões de dólares, e mesmo assim a demanda por Nd e Pr pode ser maior que a oferta a partir de 2028 (BRASIL MINERAL, 2023). Para diminuir essa dependência, alguns projetos já estão em andamento: a Rússia investiu 1 bilhão de dólares na autossuficiência de terras raras (NMB, 2013), a Europa formou uma coalizão para garantir o acesso a matérias-primas críticas (NMB, 2020), e os EUA investiram na reabertura da mina de Mountain Pass, que fez do país o maior exportador de terras raras entre os anos 60 e

80, além do investimento em pesquisa e *startups* (MIT TECHNOLOGY REVIEW, 2024; SOUZA; NASCIMENTO; GIESE, 2019).

As problemáticas para a obtenção das terras raras começam na mina. Apesar de abundantes, se encontram dispersas na crosta terrestre, e são poucos os depósitos com uma concentração apreciável. Além disso, os minérios geralmente estão associados a elementos como o tório e o urânio, e a sua extração da mina pode levar ao acúmulo de resíduos radioativos, que são de difícil transporte e tratamento (LAURITA; ROCHEDO, 2005; BRADSHER, 2011). A exploração da mina requer a retirada de vegetação e solo, gerando toneladas de rejeitos que são despejados em vales e riachos juntamente com as águas residuais, ricas em sulfato de amônio e metais pesados (SU, 2009). Após a retirada do minério, os processos subsequentes de extração e obtenção dos ETR são igualmente problemáticos.

Primeiramente o minério é triturado e moído para expor os ETR, que serão quimicamente processados. O minério fragmentado segue para uma etapa de beneficiamento, onde é enriquecido para gerar um concentrado mineral. As técnicas utilizadas podem ser a classificação por raios X e separação magnética ou por gravidade, e o concentrado obtido é recolhido através de flotação. Essa etapa é responsável por grande parte do custo total da operação e é uma das que mais demanda energia. Para cada quilo de óxido de ETR são necessários 4,64 MJ de eletricidade, 10,11 MJ de calor e 3.200 L de água (GANGULI; COOK, 2018; KOLTUN, THARUMARAJAH, 2014).

Durante a etapa de extração dos ETR é utilizada a técnica de lixiviação, que pode ser dividida em 4 sistemas, a depender do minério que está sendo processado (VAUGHAN et *al.*, 2021).

- Sistema alcalino: digestão com NaOH e Na_2CO_3 em 800-900 °C. Adequado para minerais fosfatados (monazita e xenotima).
- Sistema ácido: são diversas etapas de digestão, calcinação, lavagem e conversão para concentrados de ETR de elevada pureza, com a separação de outros elementos presentes como Th e Fe.
- Sistema de cloração: produz cloretos anidros de ETR diretamente a partir do concentrado, porém carrega muitas impurezas e é um sistema de difícil operação.

- Sistema de troca iônica: adequado apenas para as argilas de adsorção iônica. A dissolução dos ETR não é necessária, o sistema utiliza soluções eletrolíticas (NaCl, $(NH_4)_2SO_4$) para eluir os metais do minério.

A purificação e o refino dos metais são realizados em uma série de etapas de extração com solventes seguida de precipitação com ácido oxálico para gerar oxalatos de ETR, que são finalmente calcinados para produzir os óxidos puros de ETR (GANGULI, COOK, 2018). De maneira geral, o consumo médio de energia e água durante todo o processo é de cerca de 180 MJ e 38.000 L para cada 1kg de óxido processado, e como várias terras raras estão contidas no minério, o custo é bastante próximo para a extração de ETR leves e pesados, mesmo que o preço final de cada elemento seja diferente (KOLTUN, THARUMARAJAH, 2014).

A lixiviação ácida a quente é capaz de solubilizar cerca de 80 a 90% das terras raras (RIBEIRO; SANTOS, 2014), e mesmo com o alto gasto energético e consumo de ácido, essa etapa é bastante eficiente, mas pode ser repensada em termos de processos com temperaturas mais brandas e produção de ácido mais ecológica. O real entrave é em relação à separação desses elementos, que geralmente se encontram associados em minérios complexos. A grande semelhança química entre os ETR dificulta a separação, o que demanda o consumo de grande quantidade de reagentes orgânicos e tóxicos (CHEN *et al.*, 2022). Com isso, a literatura acerca de métodos de separação de ETR vem crescendo.

No Instituto de Química da USP, o grupo de pesquisa do Prof. Henrique Toma criou um processo de hidrometalurgia magnética para a separação de ETR. A ideia é utilizar nanopartículas magnéticas modificadas em um pequeno reator para capturar as terras raras de minérios e lixo eletrônico, que serão recuperadas com um imã de neodímio, que após ajuste na acidez, libera os ETR, tornando as nanopartículas reutilizáveis. Com isso, o processo convencional de separação (extração por solvente) poderia ser substituído por um processo não poluente e tão eficaz quanto (ALMEIDA; TOMA, 2019).

Outras alternativas de separação dos ETR mais ambientalmente amigáveis são as resinas de troca iônica (CHEN *et al.*, 2017), extração com solvente utilizando líquidos iônicos (ÖNAL *et al.*, 2020), adsorção em materiais à base de sílica (ASHOUR *et al.*, 2018) e em biomateriais como celulose (IFTEKHAR; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2017), polímeros de coordenação como os MOFs, do inglês *metal-organic frameworks* (TU *et al.*, 2020) e técnicas eletroquímicas (HALEY; JOHANNES, XIAO, 2021). Até

então, a adsorção é a única tecnologia que compete com a extração com solvente, e apresenta ainda benefícios ambientais como a redução no uso de solventes e aditivos mantendo uma alta capacidade de concentração, o que agrega maior valor comercial (JIANG *et al.*, 2016).

Quando falamos em terras raras, estamos falando essencialmente de eficiência energética, e a uma taxa de extração de 300.000 t por ano, as reservas durariam 433 anos. Entretanto, para uma transição energética bem-sucedida alguns metais base também são indispensáveis e já estão se tornando escassos, como o cobre (MAPFRE GLOBAL RISKS). É preciso pensar em vários aspectos para alcançar as metas impostas, como a rentabilidade e a sustentabilidade dos processos, além do desenvolvimento de novas tecnologias que encontrem essas metas.

2.3. Fontes alternativas de terras raras: Lâmpadas fluorescentes

Toda vez que o ser humano produz ou usa algo, trivial ou não, acaba deixando rastros, que podem ser traduzidos como resíduos, sejam eles o lixo, rejeitos de mineração, águas residuais, gases do efeito estufa ou qualquer material que jogamos fora. Todas essas coisas acabam se acumulando na natureza, sem nenhuma utilidade, gerando poluição e riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Com o aumento da demanda por terras raras e com o seu risco de escassez (geopolítica, não geológica), a diversificação das fontes para a obtenção desses metais se faz necessária. E é aí que entra a reciclagem. As terras raras estão presentes em diversos dispositivos, de uso comum ou não, que são constantemente produzidos e descartados, não agregando nenhum valor após o uso. Como forma de, ao mesmo tempo, garantir um suprimento estável de ETR e lidar com os resíduos provenientes de diversas operações, a reciclagem pode e deve ser adotada.

Para que isso aconteça, algumas barreiras devem ser ultrapassadas. A reciclagem dos ETR ainda apresenta muitos desafios: como são utilizados em pequenas quantidades nas suas aplicações, a recuperação dos metais se torna mais difícil, e além de não haver um sistema eficiente de coleta, os custos para o desmonte e recuperação dos componentes de interesse são muito altos, e faltam métodos de recuperação dos metais com um bom custo-benefício que justifique a reciclagem (FUJITA; MCCALL; GINOSAR, 2022). Os materiais mais promissores são aqueles que possuem uma concentração significativa de terras raras, seja pela quantidade ou

concentração, e apresentam métodos mais baratos de processamento (FUJITA; MCCALL; GINOSAR, 2022). As fontes alternativas de ETR podem ser classificadas em quatro classes, sendo elas (DANG *et al.*, 2021):

1. Materiais secundários de mineração, como rejeitos da produção de urânio, ferro e bauxita;

2. Carvão e produtos da combustão de carvão (cinzas);

3. Apatita e subprodutos de minerais fosfatados;

4. Resíduos eletroeletrônicos (*e-waste*).

O processo de reciclagem possui as etapas de coleta, desmonte, separação e processamento, sendo as 3 primeiras realizadas através de vias mecânicas (separação manual, trituração, triagem) e a última através de tecnologias de engenharia (metalurgia, hidrometalurgia e eletrometalurgia) (USEPA, 2012). Atualmente, o *e-waste* é uma das categorias de resíduo que mais cresce, e isso apresenta um potencial risco ambiental, visto que grande parte dos eletrônicos produzidos leva em sua composição metais pesados e outros componentes biotóxicos. Em 2016, 44,7 milhões de toneladas métricas de *e-waste* foram geradas (XAVIER *et al.*, 2021), e quando falamos em lixo eletrônico, não é apenas um celular ou *notebook*, estamos falando também de carros, geladeiras, motores, são muitos os bens descartados. O país que mais consome produtos eletrônicos é a Finlândia, seguida de outros países desenvolvidos, que descartam seu *e-waste* em contêineres para países de terceiro mundo (XAVIER *et al.*, 2021).

As fontes mais estudadas para a recuperação de terras raras a partir da reciclagem são os ímãs permanentes (FILIPPAS; SEMPROS; SARAFIDIS, 2021), as baterias de NiMH (SILVESTRI *et al.*, 2021), as lâmpadas de LED (REBELLO *et al.*, 2020) e as lâmpadas fluorescentes (TAN; LI; ZENG, 2015). Apesar dos benefícios ambientais e garantia de um suprimento de ETR, apenas 1% é reciclado, sendo o restante direcionado a aterros sanitários e retirados do ciclo produtivo de materiais (JOWITT *et al.*, 2018). Outra vantagem inclui a ausência de elementos radioativos nos produtos, que são produzidos apenas com os elementos necessários, reduzindo a complexidade em relação aos minérios e, portanto, as etapas de processamento (FUJITA; MCCALL; GINOSAR, 2022).

A iluminação sempre foi uma necessidade para o ser humano, desde o fogo, passando por lampiões e até vaga-lumes, criamos as lâmpadas. Um dos primeiros

modelos foram as lâmpadas incandescentes, desenvolvidas por Thomas Edison, que utilizavam irradiação termal através de um filamento de tungstênio para produzir luz. Entretanto, grande parte da energia era perdida na forma de calor, o que tornava essas lâmpadas ineficientes (BARDANO, 2014). O modelo seguinte, a lâmpada incandescente de halógeno, apresentava maior eficiência por utilizar gases inertes e halogênios para capturar o tungstênio de volta para o filamento (BARDANO, 2014). Com o advento da tecnologia, as lâmpadas fluorescentes foram criadas; elas operam a partir de uma descarga elétrica em um meio de gases rarefeitos, o que as tornam muito mais eficientes. Essas lâmpadas substituíram as incandescentes rapidamente, sendo produzidas em grande quantidade por apresentarem um menor consumo de energia e maior vida útil (DURÃO JR.; WINDMÖLLER, 2008).

As lâmpadas fluorescentes podem ser classificadas como de descarga ou indução, e tubulares ou compactas, existindo diversos formatos. De maneira geral, são compostas por terminais de alumínio ou plástico, eletrodos de W, Ni, Cu ou Fe, e pelo fósforo, um pó branco que reveste o tubo de vidro da lâmpada. Além disso, o vapor de mercúrio e argônio são utilizados no interior para manter um ambiente inerte (BARDANO, 2014; DAWAN; TANVAR, 2022).

Para gerar a iluminação, uma corrente elétrica flui através dos eletrodos e ioniza o vapor de mercúrio para produzir luz UV (radiação de alta energia), que é absorvida pelo fósforo e emitida na forma de luz visível (radiação de baixa energia) (DAWAN; TANVAR, 2022). Os primeiros fósforos desenvolvidos foram os halofosfatos de cálcio, $(Ca_5(PO_4)_3(Cl, F)$: Sb, Mn), capazes de emitir radiação em toda a região do espectro visível, porém com baixa eficácia. Os novos modelos utilizam uma mistura de fósforos, cada um emitindo em comprimentos de onda específicos que produzem em conjunto a luz visível (YOCOM, 1996).

- Fósforo vermelho: Y_2O_3:Eu^{3+}
- Fósforo azul: $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu^{2+} e $(Sr, Ca, Ba)_5(PO_4)_3Cl$:Eu^{2+}
- Fósforo verde: $CeMgAl_{11}O_{19}$:Tb^{3+} e $LaPO_4$:Ce^{3+}, Tb^{3+}

Os ETR presentes nos fósforos são os responsáveis pela produção eficiente e de qualidade da luz branca, seja pela dopagem ou pela presença direta, graças às transições eletrônicas de baixa energia entre seus orbitais f, garantindo uma grande capacidade de luminescência (JOWITT *et al.*, 2018). Uma das maiores preocupações é a presença do mercúrio, metal altamente tóxico que pode causar danos extensos à

saúde. A Convenção de Minamata estipulou a erradicação do uso de mercúrio em produtos, como os termômetros, até 2020, porém as lâmpadas fluorescentes ainda necessitam desse metal para o seu funcionamento, mas devem conter menos de 5mg de Hg (LENNETT; GUTIERREZ, 2014). O mercúrio pode ser recuperado das lâmpadas através de tratamento térmico ou químico para ser reutilizado (WIJESEKARA; NAVARRO; MATSUMURA, 2011). Outros elementos tóxicos, como As, Cd, Pb, Mn e os próprios ETR também podem ser um potencial problema ambiental, entretanto são negligenciados durante o descarte, e os estudos sobre seus efeitos ainda são poucos (VIANA *et al.*, 2022).

A reciclagem de ETR a partir de lâmpadas fluorescentes ainda é um desafio, e os principais motivos para isso são a falta de incentivos financeiros e logísticos para a coleta após o fim da vida útil, a falta de legislações específicas e a desinformação da população acerca do tema (BACILA; FISCHER; KOLICHESKI, 2014). Os países desenvolvidos estão muito a frente nessa questão, Holanda e Alemanha são pioneiras e reciclam, respectivamente, 85% e 50% das lâmpadas que consomem. No Brasil são comercializadas anualmente cerca de 206 milhões de lâmpadas, e apenas 6% do total são recicladas (BACILA; FISCHER; KOLICHESKI, 2014), entretanto o processo trata apenas os metais estruturais e o mercúrio, enquanto os fósforos são encaminhados para aterros sanitários ou utilizados no coprocessamento do cimento, o que gera um desperdício dos ETR presentes (BARDANO, 2014). Algumas empresas estrangeiras, como a Rhodia e a OSRAM, realizam a reciclagem dos fósforos (BARDANO, 2014).

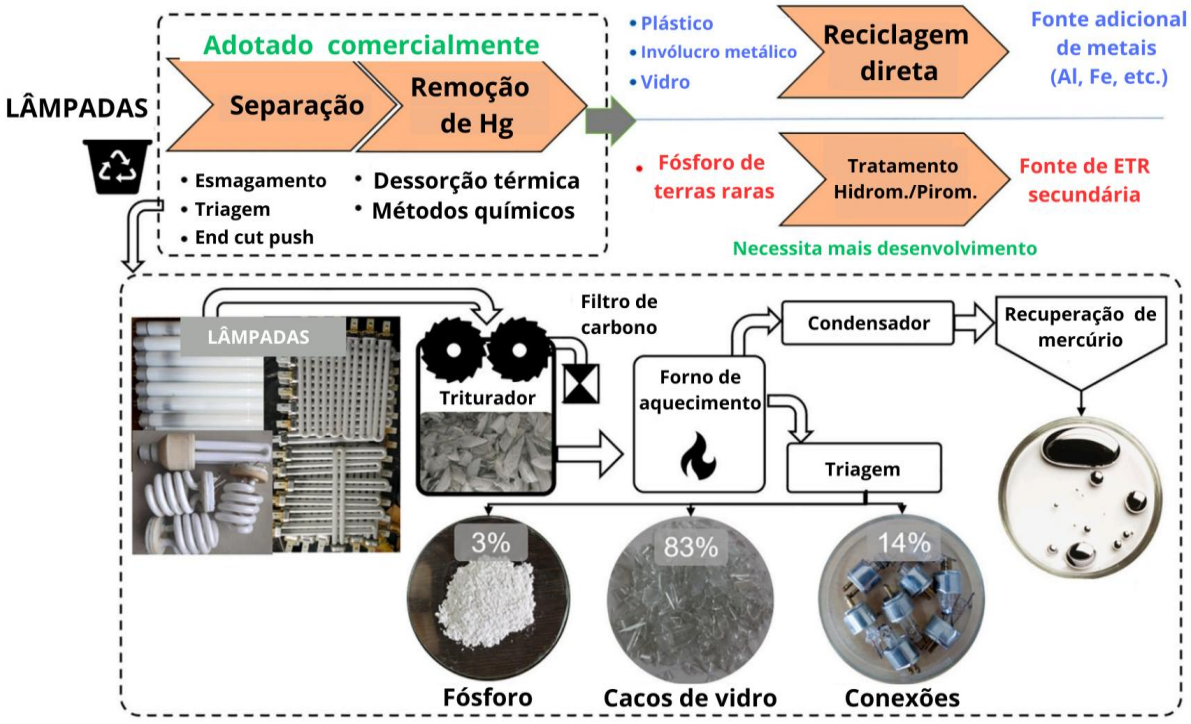
Uma das vantagens em reciclar lâmpadas fluorescentes é que a concentração de terras raras é maior do que a presente em minérios, além de representar uma fonte potencial de ETR pesados, que são menos abundantes na natureza. Os teores médios (m/m) são (DAWAN; TANVAR, 2022):

- Y 29,1%
- Eu 1,9%
- Ce 5,7%
- Tb 3,4%
- La 7,8%
- Al 34,4%
- Ca 2,8%
- P 6,6%

Atualmente, as lâmpadas fluorescentes estão sendo gradualmente substituídas pelas lâmpadas de LED (do inglês *light emitting diode*), que são ainda mais eficientes, devendo alcançar 90% das vendas até 2030 (IEA, 2020). Mesmo assim, as lâmpadas fluorescentes ainda são produzidas, e deve levar anos até que todos os resíduos sejam eliminados. Com isso, essas lâmpadas representam uma fonte, mesmo que finita, de ETR que podem ser utilizados para a produção de LEDs, contribuindo também para a transição das lâmpadas.

As tecnologias utilizadas para a recuperação de ETR nas lâmpadas fluorescentes são as mesmas utilizadas no tratamento dos minérios. Como dito anteriormente, as etapas de separação e reciclagem de alguns componentes já são realizadas pela indústria, enquanto que a reciclagem dos fósforos ainda requer desenvolvimento. A figura 1 abaixo mostra um esquema de como é realizado esse processo (DAWAN; TANVAR, 2022).

Figura 1 - Fluxograma do estágio inicial de reciclagem e separação física de lâmpadas fluorescentes esgotadas.



Fonte: Adaptado de Dawan; Tanvar (2022).

Para a obtenção dos fósforos, dois processos podem ser realizados, o método *end cut push* e o método de operações de trituração. No primeiro, os terminais de Al são removidos ou cortados, e o fósforo é expelido através de um raspador ou injeção de água ou ar sob alta pressão (SHIN; KIM, 2015) enquanto o mercúrio é recuperado

pelo filtro de carvão ativado (CHANG *et al.*, 2009). Os terminais metálicos e o vidro são reciclados diretamente, e o fósforo obtido é de alta pureza, com o ônus de muitas etapas manuais e longo período de processamento. Esse método é especialmente adequado para lâmpadas tubulares e já atingiu a capacidade de processar 300 milhões de unidades por ano (BARDANO, 2014; WU *et al.*, 2014). Nas operações de trituração, as lâmpadas inteiras são esmagadas por via seca ou úmida; na via úmida, as lâmpadas são quebradas imersas em etanol ou acetona para capturar os vapores de Hg e evitar possíveis contaminações (WU *et al.*, 2014) e na via seca, as lâmpadas são quebradas em um ambiente fechado com o mesmo intuito, porém o fósforo obtido apresenta partículas de vidro contaminantes e o processo exige mais etapas para remover essas impurezas (BINNEMANS *et al.*, 2013). A remoção do mercúrio é de extrema importância para a reciclagem das lâmpadas.

A lixiviação ácida é o método de preferência para a obtenção dos ETR. As lâmpadas de 1ª e 2ª geração ainda levam halofosfatos de cálcio em sua composição, que devem ser separados devido á interferência de Ca e P durante a dissolução. Para isso, algumas técnicas de separação física são utilizadas, como a flotação, centrifugação e separação magnética ou por gravidade (DAWAN; TANVAR, 2022). A lixiviação pode ser feita com HCl, HNO_3 ou H_2SO_4. Os três ácidos apresentam comportamentos similares, porém o ácido nítrico carrega mais impurezas para a solução, enquanto o ácido sulfúrico retira alguns interferentes, como Ba, Ca e Pb, que precipitam na forma de sulfatos insolúveis (DE MICHELIS *et al.*, 2011). A separação dos ETR é realizada através de precipitação, extração com solventes ou reações de redução (DAWAN; TANVAR, 2022).

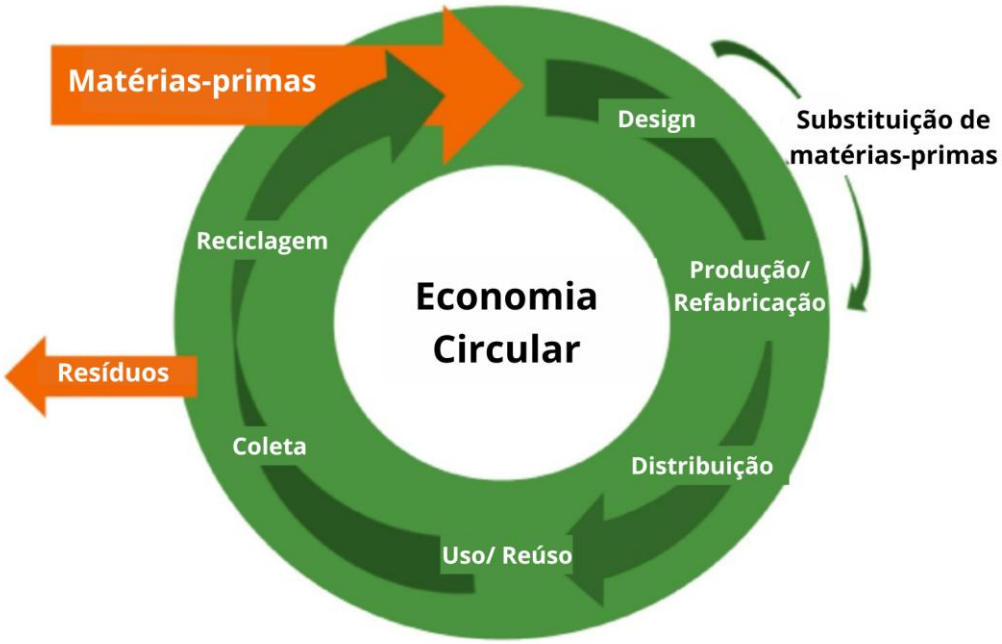
2.4. Mineração urbana, Logística Reversa e Economia Circular

Desde a Revolução Industrial e a criação do capitalismo, passamos a produzir bens em larga escala e a vendê-los para obter lucro. A economia adotada pela sociedade segue um modelo linear de produção, consumo e descarte, que não contabiliza os custos do impacto ambiental e à saúde pública, tratando os recursos como infinitos e descartáveis (AYRES, 2008). Nesse modelo tradicional, o crescimento econômico é avaliado do ponto de vista do PIB, com uma relação direta entre o consumo e a qualidade de vida (ROBEYNS, 2005). Os setores do agronegócio, energia e mineração são os grandes pilares que sustentam nossa sociedade, porém são postos

em prática de maneira insustentável para sua continuidade perpétua, pois são pautados apenas no uso de recursos naturais, que por definição são finitos. É claro que não devemos abrir mão do que a sociedade moderna nos proporciona, como o fácil acesso à tecnologia, água, luz elétrica, comida, saúde e etc., porém, devemos entender que para garantir essas comodidades por um longo período é necessário repensar o modo como chegamos a elas.

Com a escassez dos recursos naturais, não será possível dar continuidade ao modelo linear, e novas formas de economia devem ser pensadas. A economia circular (EC) traz uma mudança de paradigma na relação entre o ser humano e o meio ambiente, é um sistema cujo objetivo é produzir através de ciclos fechados e otimizados de produtos, componentes e materiais, não gerando nenhum desperdício e mantendo o mais alto nível de utilidade e valor do que é produzido (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2013). Para que isso aconteça, os produtos devem ser pensados desde a matéria-prima até o descarte, pois o desperdício é considerado uma "falha de *design*", e os ciclos da natureza e de produção, consumo e descarte devem ser alinhados. A figura 2 abaixo ilustra o funcionamento do modelo circular.

Figura 2 - Ilustração da Economia Circular.



Fonte: Adaptado de Grafström; Aasma (2021).

O termo EC entrou na literatura em 1966 quando o economista Kenneth E. Boulding criticou a "economia *cowboy*" do passado e descreveu o futuro como uma "economia de nave espacial", onde todos os recursos utilizados retornam ao sistema

produtivo (BOULDING, 1966). A partir dessa ideia, os economistas Pearce e Turner (1989) discutiram a falta de um mercado para bens ambientais, como o ar e água potável, enfatizando a necessidade de integração desses aspectos na economia. Para que haja uma implementação prática da EC, devem haver iniciativas em três níveis.

O primeiro nível é o micro, que envolve as empresas e a prática dos 3R: Reduzir, Reutilizar e Reciclar. A redução envolve minimizar o consumo de energia, matérias-primas e a formação de resíduos, a reutilização envolve o uso dos materiais por diversas vezes, diminuindo a necessidade por recursos naturais e no trabalho para a fabricação dos bens. A reciclagem se refere ao reprocessamento dos eventuais resíduos, ou seja, aquilo que não puder ser reutilizado como tal deve ser encaminhado para a fabricação de novos produtos (MASI *et al.*, 2018). No nível meso, deve ocorrer a colaboração entre empresas e suas cadeias e setores, como a criação de parques eco industriais e a promoção de propriedades comuns para o uso mais eficiente dos recursos (MASI *et al.*, 2018). O nível macro traz as implementações feitas por governos e seus políticos (MASI *et al.*, 2018).

Antes de atingir a EC, devemos lidar com os resíduos da economia linear. Conceitos como a sustentabilidade, a mineração urbana e a logística reversa são as ferramentas que podem ser utilizadas nessa transição. Já sabemos que parte dos danos são irreversíveis, porém podemos trabalhar com a ideia de mitigar os impactos já causados. No que diz respeito ao *e-waste*, esse tipo de resíduo apresenta uma alta concentração de metais, sendo proveniente das atividades de mineração. A sustentabilidade implica no uso consciente dos recursos naturais de maneira que as gerações futuras também tenham acesso a esses recursos, e a mineração implica na retirada direta de minérios da natureza, que não são renováveis, ou seja, não existe mineração sustentável (XAVIER *et al.*, 2021). É muito difícil implementar iniciativas sustentáveis na indústria de recursos, pois os aspectos ambientais, sociais e econômicos que englobam o conceito de sustentabilidade vão de encontro ao objetivo de maximizar a produção no menor tempo e com o menor custo possível. Preservar a natureza custa caro.

A mineração urbana é a prática de processar os resíduos metálicos de equipamentos eletroeletrônicos na fase pós-consumo com o objetivo de recuperar os metais, como se as minas fossem os aterros sanitários, esgotos e os lixões a céu aberto e os minérios fossem o *e-waste*. Uma das vantagens da mineração urbana é que a

concentração de metais valiosos que podem ser recuperados é até 10 vezes maior que a extraída de minérios (SZAMAŁEK; GALOS, 2016). Por exemplo, o ouro recuperado a partir da mineração convencional possui 1-5g de Au por tonelada de minério, enquanto o *e-waste* pode concentrar 250-350g por tonelada (OWENS, 2013).

Os resíduos eletroeletrônicos são compostos por polímeros, metais e cerâmicas, sendo que os metais podem ser encontrados na sua forma nativa ou em ligas envoltas por partes não metálicas, e são classificados como metais de base, preciosos ou tóxicos (OGUCHI; SAKANAKURA; TERAZONO, 2013). Os metais de base, preciosos e os ETR formam uma categoria denominada "metais tecnológicos", o que demonstra seu potencial tecnológico e econômico (IŞILDARA *et al.*, 2018). O lixo eletrônico é muito complexo, pois cada dispositivo é produzido de uma forma, o que dificulta a recuperação eficiente e de baixo custo do conteúdo metálico, então é necessário investir no desenvolvimento de processos adequados e economicamente viáveis para processar os resíduos já existentes e também os futuros. Para facilitar a mineração urbana é interessante que as próximas gerações de produtos sejam pensadas em termos de longevidade, possibilidade de reuso ou conserto, facilidade no desmonte e compatibilidade entre os diferentes componentes (XAVIER *et al.*, 2021). A reciclagem só deve ser adotada em último caso, pois exige mais etapas de processamento e maior complexidade técnica para reintegrar os materiais de volta à cadeia produtiva. A mineração urbana tem o potencial para diminuir o consumo de energia, as emissões de poluentes, reforçar os padrões de sustentabilidade e auxiliar na preservação dos recursos naturais.

Algumas barreiras ainda limitam a Economia Circular, sendo elas:

- Tecnológica: *design* de produtos duráveis e que possam ser reciclados/reutilizados. Há falta de logística e capacidade de coletar o *e-waste*, e a qualidade do lixo reciclável também é um fator. Muitos países não possuem um gerenciamento de resíduos eficiente pois não existe uma infraestrutura para a separação do lixo desde o domicílio, e a presença de resíduos orgânicos torna a recuperação dos materiais de interesse especialmente difícil (RANTA *et al.*, 2018). Os materiais reciclados podem apresentar qualidade inferior ou fora dos padrões, o que gera uma preferência por materiais virgens (MILIOS *et al.*, 2018). Falta o *know-how*, as tecnologias necessárias para o processamento eficiente e econômico de materiais recicláveis ainda não existem (TURA *et al.*, 2019).

- Mercadológica: obstáculos devido à mercados inexistentes ou que não funcionam bem. Há dificuldade em financiar projetos de EC devido aos elevados custos de investimento inicial *vs.* o preço atraente dos materiais virgens. Não existe um mercado para a recuperação de produtos, o que é evidente para os produtos reciclados, que falham devido a aspectos como padrão de qualidade, percepção de qualidade, incertezas no fornecimento e falta de incentivos econômicos (TURA *et al.*, 2019). O mercado dos materiais reciclados não consegue acompanhar as mudanças de preço dentro do sistema econômico, sendo inelástico e com uma grande volatilidade de preços, o que gera uma incerteza quanto a investimentos (ÅKESSON, 2014).
- Institucional: são os entraves na regulamentação. Falta uma infraestrutura institucional que valorize a EC através de legislações e mensagens políticas consistentes. Como muitas empresas são integradas internacionalmente, a heterogeneidade nas políticas entre países é o maior obstáculo, pois seria ideal que fossem as mesmas (GRAFSTRÖM; AASMA, 2021). Muitas vezes os subprodutos são classificados como resíduos antes do fim do ciclo de vida, e essa propriedade passa de privada a pública, elevando os custos administrativos para lidar com esse fluxo prematuro de resíduos. Outros fatores como as legislações complexas sobre resíduos e a má implementação das políticas de EC já existentes também são citadas como obstáculos (DE JESUS; MENDONÇA, 2018).
- Cultural: se divide em 3 camadas, a cultura empresarial resistente, a falta de bom senso dos consumidores e a fraca cooperação entre as cadeias de abastecimento. Muitas vezes, as iniciativas circulares não estão alinhadas com o sistema de incentivos de uma empresa, o que acarreta em resistência por parte dos gestores, iniciativas isoladas das operações principais e baixo envolvimento nas estratégias de gestão (MANGLA *et al.*, 2018). Acerca dos consumidores, Singh e Giacosa (2019) concluíram que as atitudes negativas em relação à bens circulares têm por trás a propriedade psicológica dos produtos, o viés do *status quo* e a cultura consumista. Durante o processo de decisão na compra, a circularidade tem prioridade baixa, e muitos consumidores são ignorantes quanto ao significado do conceito e a circularidade de seus próprios bens (RIZOS *et al.*, 2015). Por último, a cooperação entre empresas não é vista como

uma prática economicamente benéfica nos modelos de negócio, e sim como intrusiva e prejudicial a natureza competitiva do livre mercado, o que dificulta a simbiose industrial e a troca de subprodutos (o resíduo de um pode ser a matéria-prima do outro) (AGYEMANG *et al.*, 2019; MASI *et al.*, 2018)

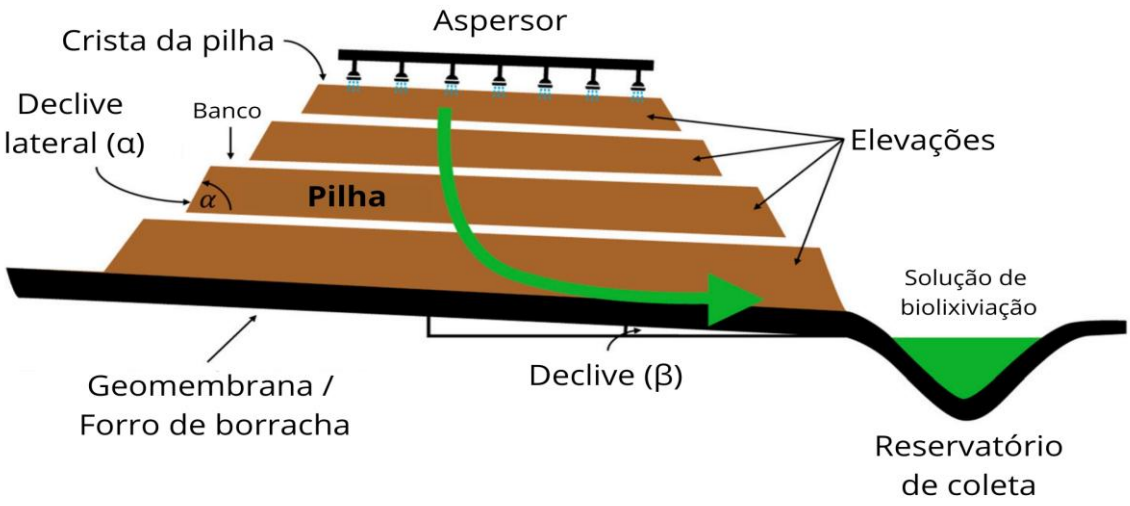
A implementação da EC vai além das preocupações ambientais, engloba também a disponibilidade de matérias-primas e a dependência econômica de importá-las de outro país, além da variação de preços, volatilidade do mercado e momento político que cada país vive (GRAFSTRÖM; AASMA, 2021). A Economia Circular oferece uma "abordagem restaurativa" para lidar com os problemas ambientais, e pode economizar muito dinheiro, mais de 600 bilhões de dólares por ano, mostrando que o lucro também é um objetivo, só não é o único (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2013).

2.5. Biohidrometalurgia

A natureza é um grande organismo autossuficiente com bilhões de anos de evolução, tudo que é necessário para a vida existe naturalmente, porém muitas vezes o ser humano cria processos alternativos aos naturais, desperdiçando o *design* fino que nos é oferecido. Na mineração, muitos processos sintéticos são realizados, gerando resíduos que são incompatíveis com a natureza. Entretanto, é possível utilizar processos naturais para a obtenção de metais e gerar resíduos mais biodegradáveis. Para que isso aconteça, investimentos massivos e uma mudança na mentalidade acerca do que significa a indústria de recursos são necessários.

A biohidrometalurgia é um exemplo de mineração mais ambientalmente amigável justamente porque explora processos naturais. A dissolução dos minérios ocorre através da biolixiviação, que utiliza microrganismos produtores de agentes lixiviantes para recuperar os metais de interesse (SALDAÑA *et al.*, 2023). A operação industrial é realizada em pilhas de biolixiviação, como mostra a figura 3 abaixo. Como esse processo é capaz de tratar minérios de baixo teor metálico, não é necessária uma etapa de beneficiamento, e o preparo do material envolve apenas etapas mecânicas, como a diminuição do tamanho de partícula para maximizar o contato com os microrganismos. O minério é empilhado sobre uma base impermeável para evitar perdas e contaminações (HOQUE; PHILIP, 2011), e um sistema de irrigação é instalado para percolar reagentes e os microrganismos sobre a pilha.

Figura 3 - Biolixiviação em pilhas em escala industrial.



Fonte: Adaptado de Saldaña *et al.* (2023).

Os microrganismos se alimentam de elementos minerais, como ferro e enxofre, e separam naturalmente os metais de interesse das impurezas (PETERSEN; DIXON, 2007). A solução rica em metais é coletada na base da pilha e segue para tratamento e purificação por meio de técnicas como extração com solventes e *electrowinning* (CODELCO, 2018). Esse método é utilizado atualmente para a obtenção de Cu, Co, Ni, Zn, Au e U, que são extraídos de sulfetos insolúveis ou óxidos (VERA *et al.*, 2022).

A biolixiviação pode ser realizada de duas formas (VERA *et al.*, 2022; MONACHON; ALBELDA-BERENGUER; JOSEPH, 2019).

- Direta: os microrganismos utilizam o próprio minério como fonte de energia e se aderem na sua superfície para solubilizá-lo. Esse contato é mediado através de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) que circundam as células microbianas.
- Indireta: os microrganismos produzem os agentes lixiviantes separadamente, e essas soluções são utilizadas posteriormente para a dissolução mineral.

Os microrganismos mais utilizados na biolixiviação são bactérias e *archeas* acidófilas, que são capazes de resistir a condições extremas de pH e a altas concentrações de metal (VERA *et al.*, 2022). Dentro das formas Direta e Indireta, existem algumas modalidades de biolixiviação (MALIK; HEDRICH, 2022; GLOMBITZA; REICHEL, 2014).

- Biolixiviação oxidativa: geralmente aplicada à sulfetos metálicos, onde íons Fe^{2+} e microrganismos oxidantes de compostos de enxofre utilizam oxigênio molecular como aceptor de elétrons para lixiviar os metais em uma série de reações descritas como vias de tiossulfato e polissulfeto.
- Biolixiviação ácida: geralmente aplicada à óxidos minerais, com o uso de ácidos inorgânicos para solubilizar os metais. O ácido sulfúrico pode ser produzido pelos microrganismos mediante a adição de enxofre elementar ao meio ou através da oxidação do enxofre presente em sulfetos metálicos, e nesse caso o ácido produzido é utilizado para a manutenção do pH, visto que grande parte dos sulfetos metálicos é insolúvel. Alguns fungos e bactérias capazes de produzir ácidos orgânicos também podem ser utilizadas, e a extração é baseada na acidez e na complexação dos metais.
- Biolixiviação redutiva: envolve a dissolução do minério através de reações de redução catalisadas por microrganismos, sendo a principal a redução dissimilatória de íons Fe^{3+}. Como vários microrganismos são capazes de acoplar a oxidação do hidrogênio com a redução do Fe^{3+}, o hidrogênio pode vir a ser um agente redutor utilizado em biolixiviação.
- Biooxidação: utilizada na extração de ouro, e difere da biolixiviação de metais de base pois o ouro permanece insolúvel. Os microrganismos são responsáveis por liberar o Au de matrizes minerais sulfídricas, que é solubilizado com a adição de um lixiviante adequado, geralmente o cianeto (ROBERTO; SCHIPPERS, 2022).

A biolixiviação é bastante efetiva na dissolução de óxidos e sulfetos simples, porém ainda apresenta limitações para materiais refratários, como minerais complexos e resíduos eletroeletrônicos, que são resistentes à ataques ácidos e oxidantes devido à estrutura cristalina de alta energia reticular. É imperativa a combinação adequada do microrganismo com determinado minério para que o processo funcione, e parâmetros como pH, oxigênio disponível, temperatura, fonte de carbono e razão sólido/líquido devem ser controlados para selecionar os microrganismos de interesse (VERA *et al.*, 2022).

Os microrganismos mais utilizados na biolixiviação industrial pertencem ao gênero *Acidithiobacillus*, formado por bactérias Gram-negativas não formadoras de esporos e que prosperam em ambientes aeróbicos, sendo tipicamente quimiolitoautotróficas (utilizam CO_2 atmosférico como fonte de carbono). A fonte de energia é proveniente da

oxidação de compostos reduzidos ou parcialmente reduzidos de enxofre, como sulfetos, tiossulfato e enxofre elementar que são convertidos em sulfato. Essas bactérias vivem em ambientes ácidos, com pH de 1,5 a 3, e sua função é converter os sulfetos insolúveis em sulfatos solúveis através de reações bioquímicas (SALDAÑA *et al.*, 2023). As principais espécies utilizadas são a *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans*, capazes de produzir ácido sulfúrico a partir de enxofre e Fe^{3+} a partir de Fe^{2+}, respectivamente, de acordo com as reações abaixo (BEVILAQUA; GARCIA JR.; TUOVINEN, 2010):

$$2S^{0}_{(s)} + 3O_{2\,(g)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2{SO_4}^{2-}_{(aq.)} + 4{H^+}_{(aq.)}\ (Eq.1)$$

$$4{Fe^{2+}}_{(aq.)} + O_{2\,(g)} + 4{H^+}_{(aq)} \rightarrow 4{Fe^{3+}}_{(aq.)} + 2H_2O_{(l)}\ (Eq.2)$$

A *A. thiooxidans* tem temperatura ótima ao redor dos 30 °C (mesofílica) e tolera ambientes de pH entre 0,5 e 6, sendo mais ativa em pH abaixo de 2. Essa bactéria é encontrada em ambientes ácidos ricos em enxofre, como cavernas sulfídricas, drenagem ácida de minas e pilhas de lixiviação de minérios (YANG *et al.*, 2019). Pela alta afinidade com o enxofre, esses microrganismos são aplicados principalmente na dissolução de sulfetos metálicos, porém recentemente surgiram estudos visando a recuperação de metais de baterias esgotadas, placas de circuito impresso, lodo de esgoto, etc. (TAYAR *et al.*, 2020; JIA *et al.*, 2019).

Como o ácido sulfúrico é um dos produtos químicos mais consumidos pela indústria, o suprimento desse insumo é de extrema importância e a sua produção é realizada através da queima do enxofre sob altas temperaturas, o que envolve um alto custo e geração de névoas ácidas (YANG *et al.*, 2020), que quando não tratadas podem gerar problemas ambientais como as chuvas ácidas. Uma vez que o preço do ácido sulfúrico produzido convencionalmente pode flutuar bastante de acordo com a demanda e o local das operações (DE OLIVEIRA *et al.*, 2014) e que seu transporte apresenta diversos riscos, a bioprodução de ácido possui a vantagem de produzir esse insumo localmente e de utilizar uma fonte de energia barata, não sendo necessário transportá-lo, o que também barateia o processo e o torna mais seguro (PAKOSTOVA; JOHNSON, 2019).

A *A. ferrooxidans* é a bactéria acidófila mais amplamente estudada, sendo encontrada em diferentes ambientes de pH baixo e em ambientes antropogênicos,

como os sítios de mineração. Seu pH ótimo para o crescimento é ao redor de 2, sendo inativa em pH abaixo de 1,3. É um microrganismo bastante flexível, utiliza como fonte de energia compostos reduzidos de enxofre, Fe^{2+} e H_2, sendo capaz de catalisar a oxidação dissimilatória de ferro, enxofre e hidrogênio e a redução de ferro e enxofre, o que a torna uma produtora de ácido sulfúrico e também de Fe^{3+}. Além disso, é uma anaeróbia facultativa, pois pode utilizar, além de O_2, Fe^{3+} e enxofre como aceptores de elétrons, e impacta diretamente nos ciclos geoquímicos desses elementos em ambientes de pH baixo (QUATRINI; JOHNSON, 2019).

As vantagens de utilizar a *A. ferrooxidans* são que ela oxida o Fe^{2+} a uma taxa de 10^5-10^6 vezes mais rápido do que a oxidação química e que o ferro pode ser regenerado (SALDAÑA *et al.*, 2023). Uma vez que o Fe^{3+} produzido pela bactéria oxida um material, perde elétrons e retorna à forma reduzida (Fe^{2+}), sendo consumido novamente pela bactéria para produzir mais Fe^{3+} (VERA *et al.*, 2022), desencadeando um ciclo próprio que além de baratear o processo por demandar menos reagente, também oferece uma geração pequena de resíduos.

Os microrganismos acidófilos são essenciais para vários processos de biolixiviação e para o tratamento de drenagem ácida de minas, pois podem prosperar em condições aeróbias e anaeróbias, utilizam diversas fontes de energia e são tolerantes a altas concentrações de metais e baixa disponibilidade de nutrientes. Além disso, podem atuar na forma de consórcios bacterianos, gerando efeitos sinérgicos entre os microrganismos e maximizando a eficiência da biolixiviação (VERA *et al.*, 2022).

A biohidrometalurgia tem como objetivo extrair metais de maneira eficiente e econômica, diminuindo os impactos ambientais das atividades de mineração e viabilizando a recuperação de metais a partir de minérios de baixo teor metálico e/ou contendo elementos tóxicos e metais pesados, que não poderiam ser recuperados pelos métodos tradicionais (SALDAÑA *et al.*, 2023; BOSECKER, 1997). O processo como um todo gera menos resíduos e consome menos energia e recursos necessários para a extração mineral, não emite gases ou poeira, tem uma aplicação barata e possibilita operações de pequeno porte e remotas (HABASHI, 1993).

Para um uso mais amplo da biohidrometalurgia, é importante que haja interesse na bioprospecção de microrganismos tolerantes ao ambiente de mineração, juntamente ao estudo desses microrganismos, principalmente para compreender como eles

operam em nível molecular e microbiológico e em contato com os minérios e outros materiais, de forma a desenvolver bioprocessos assertivos e eficientes para a recuperação de metais (VERA *et al.*, 2022).

A biolixiviação de ETR ainda é nova na literatura, e a maior parte dos estudos ainda está na escala de bancada. Entretanto, o número de trabalhos publicados cresceu substancialmente na última década, e o potencial da *A. thiooxidans* e da *A. ferrooxidans* em solubilizar esses elementos já foi demonstrado (MARRA *et al.*, 2018; FATHOLLAHZADEH *et al.*, 2018; FUNARI *et al.*, 2017; TAYAR; PALMIERI; BEVILAQUA, 2016). Outras aplicações incluem a biolixiviação de monazita utilizando linhagens fúngicas como *Aspergillus niger* e *Aspergillus terreus* (BRISSON; ZHUANG; ALVAREZ-COHEN, 2016), biolixiviação de rocha fosfática com *A. ferrooxidans*, que obteve resultados superiores à lixiviação química (TIAN *et al.*, 2022), e biolixiviação de lama vermelha em dois estágios (aeróbio e anaeróbio) utilizando a espécie *Acidianus manzaensis* e adição de pirita (ZHANG *et al.*, 2020). Os parâmetros mais importantes para a biolixiviação de terras raras são o pH e a temperatura, que controlam o mecanismo de lixiviação, a atividade microbiana e a solubilidade dos ETR. Como existem diversas fontes potenciais de ETR e diversos microrganismos que podem atuar no processo, é necessária uma avaliação caso a caso para determinar o sistema mais eficiente de biolixiviação e também ampliar o estudo de biorreatores para o aumento da escala. O processo também deve passar por uma avaliação técnica e de custos para determinar a viabilidade, e a utilização de resíduos como fonte de carbono pode resolver dois problemas, o ambiental e o econômico (RASOULNIA; BARTHEN; LAKANIEMI, 2020).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Visando os conceitos de reciclagem, logística reversa e mineração urbana, este trabalho tem como objetivo solubilizar os elementos terras raras do resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas a partir de um bioprocesso utilizando bactérias acidófilas. Os resultados obtidos serão utilizados para propor alternativas de processamento desses resíduos, além de servirem como meio de explicitar a importância crescente da Economia Circular na sociedade.

3.2. Objetivos específicos

- Realizar ensaios de crescimento e enriquecimento da bactéria *Acidithiobacillus thiooxidans*.
- Realizar ensaios de crescimento da bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*.
- Realizar ensaios de bioprodução de ácido sulfúrico e Fe^{3+}.
- Realizar ensaios de biolixiviação em diferentes condições para determinar a melhor forma de extrair os ETR do resíduo de lâmpadas esgotadas.
- Caracterizar o resíduo de lâmpadas esgotadas e os resíduos sólidos finais de biolixiviação de maneira a comparar o antes e o depois dos bioprocessos.
- Determinar quantitativamente a concentração de ETR no resíduo das lâmpadas esgotadas e nos resíduos sólidos de Biolixiviação.

4. METODOLOGIA

4.1. Resíduos de lâmpadas fluorescentes esgotadas

O resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas contendo os fósforos de terras raras é proveniente da empresa de reciclagem Tramppo, situada em São Paulo – SP. O material foi cedido gentilmente pelo Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro, do Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da Unesp, campus Araraquara. O resíduo será chamado de amostra deste ponto em diante.

A amostra (figura 4) é o resultado da moagem de diversos tipos de lâmpadas e, por isso, continha impurezas como pedaços de vidro e partes metálicas, além de um tamanho de partícula irregular. O preparo da amostra incluiu as seguintes etapas: peneiramento comum, moagem pelo equipamento *SpeedMixer*® e passagem em peneira granulométrica de abertura em 0,088mm. Todo o processo foi realizado por alunos do grupo de Materiais Fotônicos.

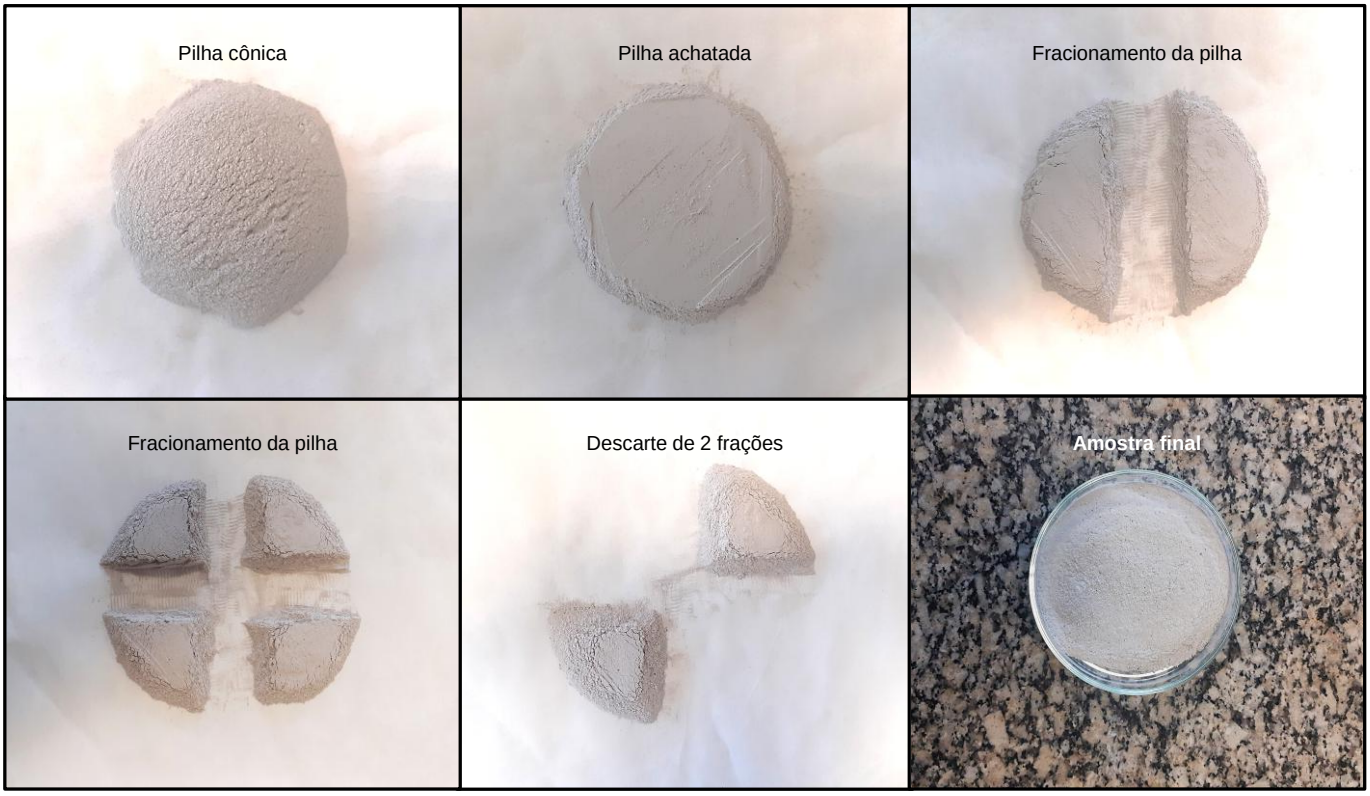
Figura 4 – Fotografia do resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas.

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Previamente à caracterização da amostra, foi realizado um procedimento de quarteamento, de maneira a torná-la mais homogênea para as análises. Foi utilizado o quarteamento manual em pilhas cônicas, por sua fácil execução e por ser adequado para amostras com pouco volume. O objetivo do procedimento é reduzir a massa da

amostra a uma fração representativa da massa total (OLIVEIRA; AQUINO, 2007). A Figura 5 ilustra as etapas realizadas:

Figura 5 – Etapas realizadas para o quarteamento da amostra.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

4.1.1. Caracterização da amostra

A amostra foi caracterizada pelas seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), determinação do consumo de ácido e quantificação de terras raras por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

As medidas de DRX foram realizadas no equipamento Smartlab SE, da Rigaku. Os parâmetros adotados foram os seguintes: ângulo de varredura de 4° a 90°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 5° min^{-1}. A análise foi realizada pelo Laboratório Central de Análises Químicas e Estruturais (LACAQUE) do Instituto de Química da Unesp, Campus Araraquara.

O consumo de ácido é uma medida da quantidade de ácido que um determinado material absorve intrinsecamente. Esse ensaio foi realizado para determinar o comportamento da amostra em solução. A medida do consumo de ácido é expressa em kg de ácido/ t de amostra e como fonte de ácido foi utilizado o ácido sulfúrico comercial 98% P.A. O procedimento foi realizado da seguinte maneira:

- Adição de 1,25g da amostra, pesada em balança semianalítica, em 50mL de água deionizada, o que representa uma carga sólida de 2,5% (m/V).
- Adição de H_2SO_4 98% P.A. em volume conhecido até pH 1,5 – 2.
- Correção do pH com volumes conhecidos de ácido até estabilização de acordo com o valor inicial.
- Cálculo do consumo de ácido obtido em µL de ácido/ g de amostra e normalizado para kg de ácido/ t de amostra a partir da densidade do H_2SO_4.

O ensaio foi realizado em triplicata em frascos Erlenmeyer de 250mL tampados com espuma, que ficaram armazenados em local fechado à temperatura ambiente, não sendo necessária a esterilização por conta do baixo risco de contaminação. Durante as medidas de pH, os frascos estavam sob agitação magnética para garantir a homogeneidade do líquido e o pH foi medido diretamente nos frascos. O ensaio durou alguns dias, sendo necessária a reposição da água perdida por evaporação para manter a razão sólido/líquido. A escolha dos parâmetros é arbitrária, porém é necessário trabalhar com uma massa razoável de material, não muito alta, para que as variações de pH sejam pronunciadas.

A quantificação dos ETR presentes na amostra foi realizada em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Elan 6000 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, Canadá) com gás argônio (99,996%, White Martins, São Paulo, Brasil). As condições operacionais estão apresentadas na tabela 1. Os isótopos monitorados foram ^{139}La, ^{140}Ce, ^{53}Eu, ^{158}Gd, ^{159}Tb, ^{164}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{169}Tm, ^{174}Yb, ^{175}Lu, ^{152}Sm, ^{141}Pr, ^{142}Nd, ^{89}Y e ^{45}Sc, os quais foram selecionados de acordo com abundância e potenciais interferências. A calibração foi realizada com padrão multielementar dos ETR com faixa de concentração entre 1 e 80 µg L^{-1}, usando padrão interno (Rh 5µg L^{-1}). Os valores de R^2 foram superiores a 0,996. Todo o procedimento foi realizado pelo Prof. Dr. Eduardo Chaves e pela Dra. Klaiani Fontana, do Laboratório de Espectrometria de Massas e Atômica (LEMA), que fica localizado no Departamento de Química, Campus Trindade, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Tabela 1 – Parâmetros operacionais utilizados do ICP-MS para a determinação de ETR na amostra.

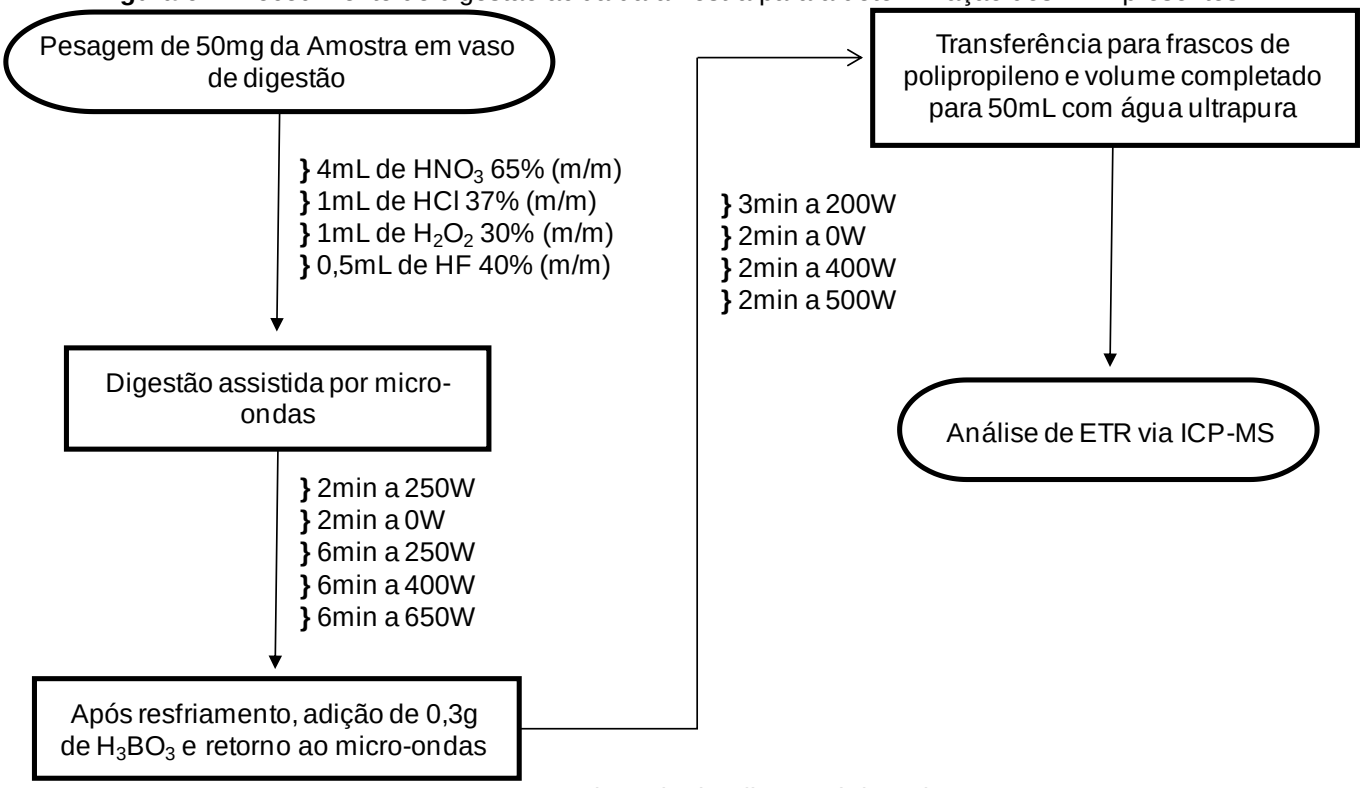
Potência da Radiofrequência	1100 W
Cones amostrador e *skimmer*	Pt
Resolução	0.7 u.m.a. (10% Altura de pico)
Varreduras/Leitura	1

Leituras/Replicata	50
Replicatas	2
Dwell time	40ms
Gás do plasma	15 L min^{-1}
Gás auxiliar	1,2 L min^{-1}
Gás nebulizador	1,05 L min^{-1}
Nebulizador	Pneumático de fluxo cruzado com câmara Scott de duplo passo

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Anteriormente à análise, a amostra sólida foi solubilizada com digestão ácida assistida por micro-ondas, de acordo com o esquema da figura 6:

Figura 6 – Procedimento de digestão ácida da amostra para a determinação dos ETR presentes.



Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2014).

4.2. Linhagens bacterianas

As bactérias *Acidithiobacillus thiooxidans* linhagem FG-01 e *Acidithiobacillus ferrooxidans* linhagem LR foram escolhidas para serem utilizadas no projeto pela capacidade que possuem de produzir ácido sulfúrico a partir de enxofre elementar e Fe^{3+} a partir de fontes de Fe^{2+}, respectivamente. As cepas pertencem à coleção do

laboratório de Biohidrometalurgia do Instituto de Química da Unesp, Campus Araraquara (GARCIA JR., 1991). Todos os cultivos foram realizados em triplicata e os frascos foram mantidos tampados com espuma em mesa com agitadores orbitais a 150rpm e 30 °C.

Para o crescimento da *A. thiooxidans*, foram realizados ensaios em frascos Erlenmeyer de 250mL contendo 100mL do meio de cultura 9K (SILVERMAN; LUNDGREN, 1959), 10% (V/V) de inoculo e 1% (m/V) de enxofre elementar em pó (fonte de energia). O inoculo é proveniente da solução estoque de *A. thiooxidans* FG-01. O meio de cultura 9K apresenta a seguinte composição:

Tabela 2 – Composição do meio de cultura 9K.

Componentes sólidos	**Massa (g)**
$(NH_4)_2SO_4$	3,0
K_2HPO_4	0,50
$MgSO_4.7H_2O$	0,50
KCl	0,10
Componentes líquidos	**Volume (mL)**
Água deionizada	1000
H_2SO_4 98% P.A.	Até pH = 2,8

Fonte: Adaptado de Silverman e Lundgren (1959).

Os sais do meio 9K foram pesados em balança analítica e o enxofre elementar, em balança semianalítica. Para monitorar o crescimento foram feitas medidas periódicas de pH, e quando o valor de 0,6 foi atingido, o conteúdo dos frascos foi utilizado como inoculo para os ensaios subsequentes de enriquecimento e bioprodução de ácido sulfúrico.

O ensaio de enriquecimento foi realizado para analisar o comportamento da *A. thiooxidans* durante o seu crescimento frente à presença da amostra, pois é possível que a mesma iniba o desempenho do microrganismo, sendo necessário analisar esse cenário. Para o enriquecimento da *A. thiooxidans*, foram adicionadas quantidades crescentes de amostra, pesadas em balança semianalítica, na seguinte ordem: 0,5%, 0,5% e 1% (m/V). Os mesmos parâmetros e condições do ensaio de crescimento foram replicados nesse ensaio. Medidas de pH foram realizadas periodicamente para monitorar o progresso do experimento.

Para o crescimento da *A. ferrooxidans*, foram realizados ensaios em frascos Erlenmeyer de 250mL contendo 100mL do meio de cultura T&K (TUOVINEN; KELLY, 1973) e 5% (V/V) de inóculo. O inóculo é proveniente da solução estoque de *A. ferrooxidans* LR. A fonte de energia (Fe^{2+}) já está presente no meio de cultura T&K, que apresenta a seguinte composição:

Tabela 3 – Composição do meio de cultura T&K.

SOLUÇÃO A	
Componentes sólidos	**Massa (g)**
$(NH_4)_2SO_4$	0,50
K_2HPO_4	0,50
$MgSO_4.7H_2O$	0,50
Componentes líquidos	**Volume (mL)**
Água deionizada	800
H_2SO_4 98% P.A.	Até pH 1,8
SOULUÇÃO B	
Componentes sólidos	**Massa (g)**
$FeSO_4.7H_2O$	33,3
Componentes líquidos	**Volume (mL)**
Água deionizada	200
H_2SO_4 98% P.A.	Até pH 1,8

Fonte: Adaptado de Tuovinen e Kelly (1973).

Os sais do meio T&K foram pesados em balança analítica e o sulfato ferroso, em balança semianalítica. As soluções A e B (fonte de energia) foram preparadas separadamente para depois de esterilizadas comporem o meio T&K. Durante o crescimento, foram feitas medidas do potencial redox (Eh) e quantificação de Fe^{2+} por espectrofotometria (VOGEL, 1981). As medidas de pH e Eh foram realizadas, respectivamente, com um pHmetro e com um eletrodo de referência $Ag|AgCl|KCl_{sat}$, ambos conectados ao mesmo aparelho, um medidor de bancada da marca Gettaka, mod. PG1800. Quando o conteúdo dos frascos atingiu a tonalidade vermelha e Eh ao redor dos 600 mV *vs*. $Ag|AgCl|KCl_{sat.}$ (TUOVINEN; KELLY, 1973), as soluções foram utilizadas no ensaio de Bioprodução e Fe^{3+}.

4.3. Bioprodução de ácido sulfúrico

A bioprodução de ácido sulfúrico é um processo que utiliza microrganismos consumidores de fontes reduzidas de enxofre e que secretam o ácido. Esse processo já foi realizado pelo grupo de pesquisa anteriormente e os parâmetros, definidos (TAYAR; PALMIERI; BEVILAQUA, 2022):

Tabela 4 – Composição do sistema para a bioprodução de ácido sulfúrico.

Conteúdo do frasco (Erlenmeyer – 1000mL)	Quantidade
Meio de cultura 9K	300mL
Inoculo	10% (V/V)
Enxofre elementar em pó	1% (m/V)

Fonte: Retirado de Tayar, Palmieri e Bevilaqua (2022).

O ensaio foi realizado em triplicata e o inoculo foi proveniente do ensaio de crescimento. Os frascos foram mantidos tampados com espuma em mesa com agitadores orbitais a 150rpm e 30 °C. Foram feitas medidas de pH até os sistemas atingirem o valor de 0,6, momento em que as soluções foram utilizadas nos ensaios de biolixiviação com meio oxidado.

Com o intuito de otimizar a cinética da bioprodução de ácido, foram realizados ensaios subsequentes variando a fonte de energia e o volume do meio de cultura. O inóculo foi proveniente da bioprodução de ácido e os parâmetros adotados foram os seguintes:

Tabela 5 - Composição dos sistemas para a bioprodução de ácido otimizada.

Controle	Meio 9K - 100mL
	Inoculo - 10% (V/V)
	Enxofre em pó (S^0) - 1% (m/V)
LVR (Enxofre em Lentilha + Volume reduzido)	Meio 9K - 50mL
	Inoculo - 10% (V/V)
	Enxofre em lentilha – 1% (m/V)
SVR (Enxofre em pó (S^0) + Volume Reduzido)	Meio 9K – 50mL
	Inoculo - 10% (V/V)
	Enxofre em pó (S^0) - 1% (m/V)

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

O controle representa o mesmo sistema descrito para a bioprodução de ácido Sulfúrico. Entretanto, por razões logísticas, a escala foi reduzida para que os experimentos fossem realizados em frascos Erlenmeyer de 250mL, de maneira que foi possível monitorar as três condições simultaneamente.

Durante o processo foram feitas medidas periódicas de pH e titulação ácido-base para determinar a quantidade de ácido produzido. As condições foram realizadas em triplicata e todos os frascos foram mantidos tampados com espuma em mesa com agitadores orbitais a 150rpm e 30 °C.

4.4. Bioprodução de Fe^{3+}

Após a etapa de crescimento da *A. ferrooxidans*, partiu-se para a bioprodução de Fe^{3+} em maior escala. O Fe^{3+} produzido foi utilizado nos ensaios de biolixiviação com meio oxidado e as condições adotadas foram as seguintes:

Tabela 6 – Composição do sistema para a bioprodução de Fe^{3+}.

Conteúdo do frasco (Erlenmeyer – 1000mL)	Quantidade
Meio de cultura T&K	300mL
Inóculo	5% (V/V)

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

O ensaio foi realizado em triplicata e os frascos foram mantidos tampados com espuma em mesa com agitadores orbitais a 150rpm e 30 °C. Como todo o Fe^{2+} é consumido em pouco tempo (2-3 dias), não foi necessário monitorar o experimento com medidas periódicas. Ao final da bioprodução de Fe^{3+} foram feitas medidas de Eh e Fe total por espectroscopia de absorção atômica como forma de obter os parâmetros iniciais do ensaio de biolixiviação com meio oxidado.

4.5. Ensaios de biolixiviação com meio oxidado

No intuito de estudar a dissolução da amostra em meio contendo o ácido sulfúrico e o Fe^{3+} como agentes lixiviantes, três experimentos foram elaborados, sendo eles:

- Biolixiviação com ácido sulfúrico
- Biolixiviação com Fe^{3+}
- Biolixiviação com ácido sulfúrico e Fe^{3+}

Em todos os experimentos, o ácido sulfúrico e o Fe^{3+} foram produzidos, respectivamente, pela *A. thiooxidans* e *A. ferrooxidans* previamente ao contato com a amostra. Os três experimentos contaram com dois controles cada, um com o ácido sulfúrico/Fe^{3+} bioproduzido filtrado e o outro com soluções sintéticas de ácido sulfúrico/Fe^{3+}. Nesses ensaios foi avaliada a capacidade do ácido sulfúrico/Fe^{3+} bioproduzido em solubilizar a amostra em comparação ao ácido sulfúrico/Fe^{3+} comercial e a capacidade dos microrganismos em solubilizar a amostra após produzir o ácido sulfúrico/Fe^{3+}. Todas as condições foram realizadas em triplicata e os frascos Erlenmeyer de 250mL utilizados foram mantidos tampados com espuma em mesa com agitadores orbitais a 150rpm e 30 °C. Não foi utilizado nenhum outro componente nos experimentos além da amostra e das soluções de ácido sulfúrico/Fe^{3+}. Os sistemas estudados em cada experimento foram os seguintes:

Tabela 7 – Composição dos sistemas de biolixiviação com meio oxidado.

BIOLIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO	
Sistema	**Composição**
Ácido Biogênico + Bactérias (ABB)	100mL de solução de H_2SO_4 + 2,5g de amostra
Ácido Biogênico Filtrado (ABF)	
Ácido Comercial Abiótico (ACA)	
BIOLIXIVIAÇÃO COM Fe^{3+}	
Sistema	**Composição**
Ferro Biogênico + Bactérias (FBB)	100mL de solução de Fe^{3+} + 2,5g de amostra
Ferro Biogênico Filtrado (FBF)	
Fe^{3+} Comercial Abiótico (FCA)	
BIOLIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO + Fe^{3+}	
Sistema	**Composição**
Ácido + Ferro Biogênico + Bactérias (AFBB)	50mL de solução de H_2SO_4 + 50mL de solução de Fe^{3+} + 2,5g de amostra
Ácido + Ferro Biogênico Filtrado (AFBF)	
Ácido + Ferro Comercial Abiótico (AFCA)	

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Para os sistemas filtrados, após a bioprodução de ácido sulfúrico/Fe^{3+} uma parte foi filtrada em membrana de éster celulose de 0,45µm com o auxílio de uma bomba de vácuo e, com isso, soluções sem a presença de bactérias foram obtidas. No sistema ACA a solução de ácido sulfúrico bioproduzido foi mimetizada com o uso de ácido

sulfúrico comercial 98% P.A., com o pH ajustado para o mesmo valor dos sistemas ABB e ABF. No sistema FCA a solução de Fe^{3+} foi mimetizada com o uso de sulfato férrico comercial P.A. ($Fe_2(SO_4)_3.XH_2O$), com a concentração ajustada para o mesmo valor dos sistemas FBB e FBF. No sistema AFCA, as soluções sintéticas de ácido sulfúrico e Fe^{3+} foram preparadas com o pH e concentração de Fe^{3+} ajustados para os mesmos valores dos sistemas AFBB e AFBF.

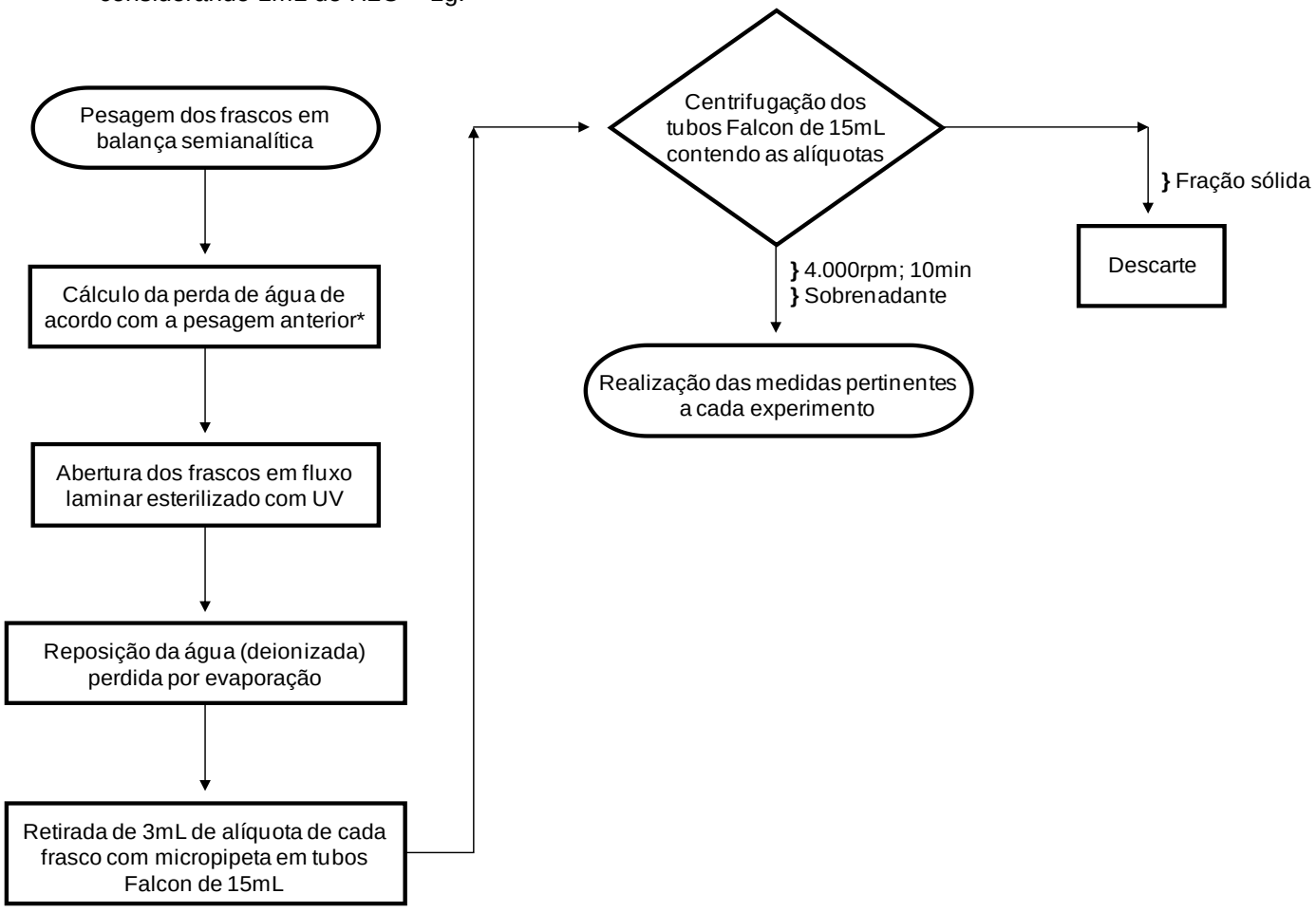
Para acompanhar os experimentos, foram realizadas as seguintes medidas:

- Biolixiviação com ácido sulfúrico – pH e titulação ácido-base.
- Biolixiviação com Fe^{3+} – Eh, quantificação de Fe por Espectrofotometria e de Fe^{3+} por estimativa.
- Biolixiviação com ácido sulfúrico e Fe^{3+} – pH, Eh e quantificação de Fe^{2+} por Espectrofotometria e de Fe^{3+} p por estimativa.

4.6. Protocolos de acompanhamento dos ensaios e de esterilização dos materiais

De forma a acompanhar o desenvolvimento do projeto, amostragens periódicas foram realizadas com a retirada de alíquotas durante os ensaios referentes aos itens 4.2 a 4.5. O procedimento foi realizado da mesma forma para todos os itens e ocorreu da seguinte maneira:

Figura 7 – Protocolo de amostragem para os ensaios e análises contidos no projeto. *Cálculo considerando 1mL de H2O = 1g.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Para evitar possíveis contaminações, foi necessária a esterilização de diversos materiais utilizados no projeto. Tais materiais estão descritos no quadro 5 abaixo, assim como o método de esterilização respectivo:

Quadro 5 – Disposição dos materiais estéreis utilizados durante o projeto.

Material	Método de esterilização
Água deionizada	Autoclave por 20 minutos a 120 °C
Frascos Erlenmeyer de 250mL e 1000mL	
Kit millipore com membrana de éster celulose (0,45µm de diâmetro de poro – Millipore – HAWP 04700)	
Meios de cultura 9K e T&K	
Ponteiras de micropipeta de 5mL	
Provetas de 50mL e 100mL	
Solução sintética de ácido sulfúrico	
Enxofre elementar	Autoclave por 1 hora a 110 °C
Enxofre em lentilha	
Solução sintética de Fe^{3+}	Filtração em membrana de éster celulose com o auxílio de uma bomba de vácuo
Solução de Fe^{2+} (sulfato ferroso)	
Inóculos bacterianos	Previamente estéreis

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

4.7. Análises químicas

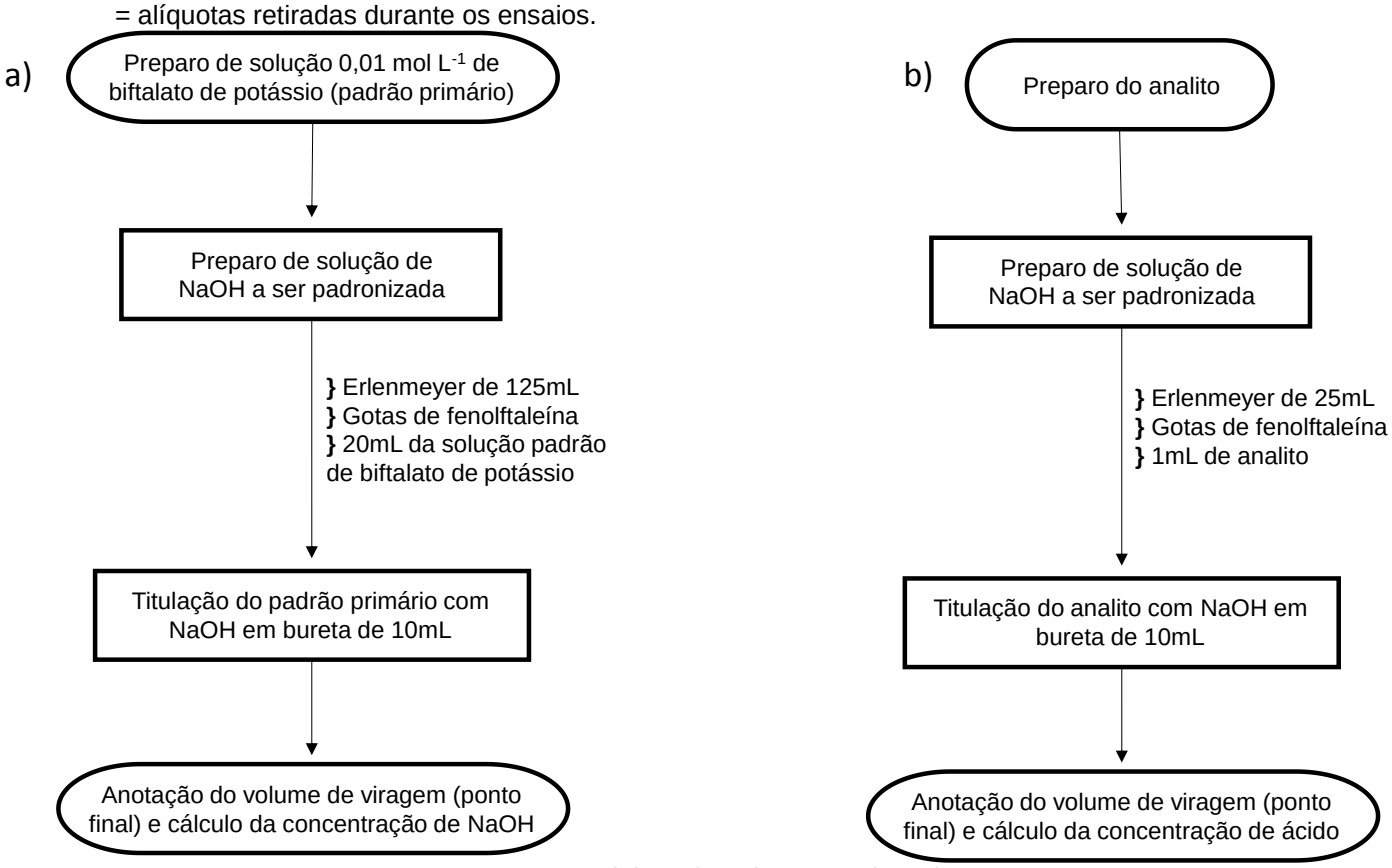
Além das análises de pH e Eh, foram realizadas outras análises mais complexas com o intuito de monitorar e compreender os experimentos desenvolvidos. As técnicas utilizadas foram a titulação ácido-base, a espectrofotometria e a espectroscopia de absorção atômica.

4.7.1. Titulação ácido-base

Para determinar a variação da concentração de ácido durante os ensaios de bioprodução de ácido sulfúrico e biolixiviação com ácido sulfúrico foi utilizada a titulação, técnica baseada na reação estequiométrica entre um reagente de concentração conhecida (titulante) e um analito. A titulação de neutralização utilizando um ácido forte e uma base forte foi escolhida para o projeto devido ao ácido sulfúrico bioproduzido/sintético utilizado nos ensaios ser um ácido forte.

Como titulante foi utilizado o biftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$), como base forte foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) e como indicador foi utilizado uma solução alcóolica de fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$) a 1% (m/V). As titulações foram realizadas da seguinte maneira:

Figura 8 – a) Protocolo de titulação do padrão primário. b) Protocolo de titulação dos Analitos. *Analito = alíquotas retiradas durante os ensaios.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

O biftalato de potássio foi pesado em balança analítica e a massa exata foi utilizada no cálculo da concentração (2,0422g para 1L de solução). A solução de NaOH foi preparada na proporção de cerca de 2-5 lentilhas do reagente para cada 100mL de solução. O cálculo da concentração de NaOH e da concentração de ácido nos analitos foi feito de acordo com as equações abaixo:

$$C_{NaOH} = \frac{C_{Bif} * V_{Bif}}{V_{NaOH}} \quad (Eq.3)$$

$$C_{Analito} = \frac{C_{NaOH} * V_{NaOH}}{V_{Analito}} \quad (Eq.4)$$

Onde:

- C_{NaOH} = concentração do NaOH padronizado (mol L^{-1});

- V_{NaOH} = volume de NaOH consumido na padronização/ titulação do Analito (mL);

- C_{Bif} = concentração do padrão primário (mol L^{-1});

- V_{Bif} = volume estabelecido de padrão primário (mL);

- $C_{Analito}$ = concentração determinada do Analito (mol L^{-1});

- $V_{Analito}$ = volume de Analito titulado (mL);

4.7.2. Análise de íons ferrosos

Para a quantificação de íons ferrosos nos ensaios de crescimento da *A. ferrooxidans*, biolixiviação com Fe^{3+} e biolixiviação com ácido sulfúrico e Fe^{3+} foi utilizada a espectrofotometria na região visível, método da 1,10-fenantrolina (VOGEL, 1981), como descrito a seguir.

A solução de 1,10-fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$) foi preparada na concentração de 2 g L^{-1}, com o sólido sendo pesado em balança semianalítica; a essa solução foram adicionadas duas gotas de HCl concentrado. Para evitar a oxidação da fenantrolina, a solução pronta foi armazenada em um frasco âmbar abrigado do sol e à temperatura ambiente. Como solução tampão foi utilizado o sistema ácido acético/acetato de sódio. A solução final foi armazenada em frasco de vidro comum à temperatura ambiente e em local fechado. Na tabela 8 abaixo constam os reagentes e quantidades utilizadas no preparo do tampão:

Tabela 8 – Preparo da solução tampão HAc/Ac-.

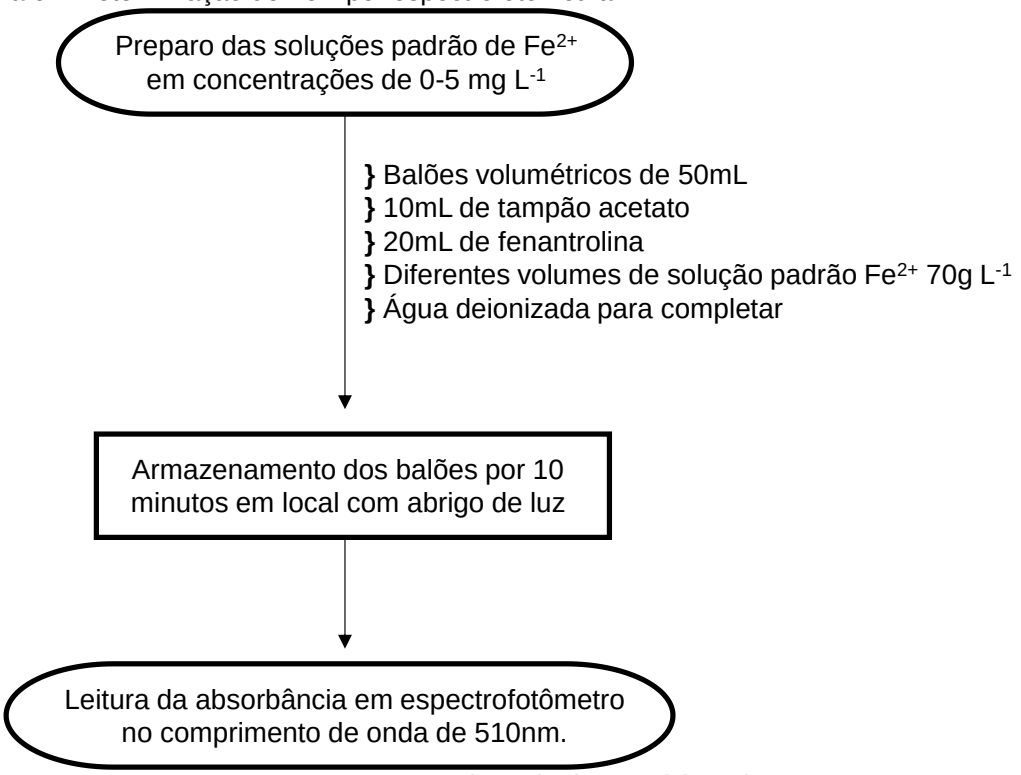
	Solução de acetato de sódio	**Solução de ácido acético**
Quantidade de reagente	41g de CH_3COONa	57mL de CH_3COOH
Volume final da solução	250mL	500mL
Concentração final	2 mol L^{-1}	

Fonte: Adaptado de Vogel (1981).

A última etapa antes da construção da curva analítica foi o preparo da solução padrão de Fe^{2+} na concentração de 70 g L^{-1}. Para 1L de solução, foram pesados em balança analítica 0,4915g de sulfato ferroso amoniacal ($[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O]$), o qual foi dissolvido em água deionizada acidificada com 2,5mL de ácido sulfúrico 98% P.A. A solução padrão foi utilizada somente no dia da construção da curva e o restante foi descartado apropriadamente, visto que o armazenamento não é indicado por se tratar

de um sistema com íons ferrosos que seriam oxidados com o tempo. A solução de fenantrolina e o tampão foram armazenados, pois é necessário que a matriz seja a mesma em todas as análises. A figura 9 abaixo indica as etapas realizadas nesse processo.

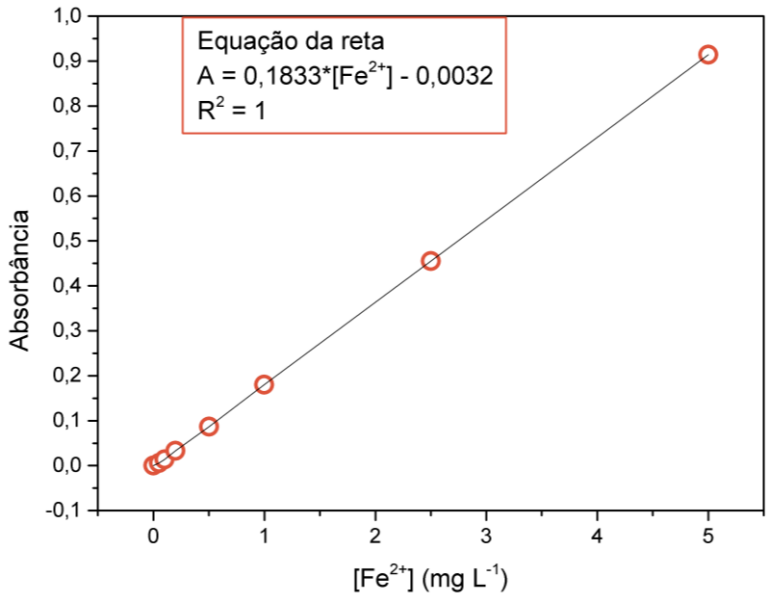
Figura 9 – Determinação de Fe^{2+} por espectrofotometria.



Fonte: Adaptado de Vogel (1981).

A curva analítica obtida foi a seguinte:

Figura 10 – Curva analítica utilizada nas determinações de Fe^{2+} presente nos ensaios contendo ferro.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Para a leitura das alíquotas retiradas durante os ensaios o procedimento foi basicamente o mesmo. Os balões utilizados eram de 10mL e continham 4mL de fenantrolina, 2mL de solução tampão HAc/Ac^-, 800µL de fluoreto de sódio 1 mol L^{-1}, um volume conhecido de amostra e água deionizada para completar. Os balões foram igualmente deixados no escuro por 10 minutos e as absorbâncias foram igualmente medidas em 510nm. O fluoreto de sódio é um agente mascarante de Fe^{3+} e a solução foi preparada pesando-se 42g de NaF em balança semianalítica para 1L de solução.

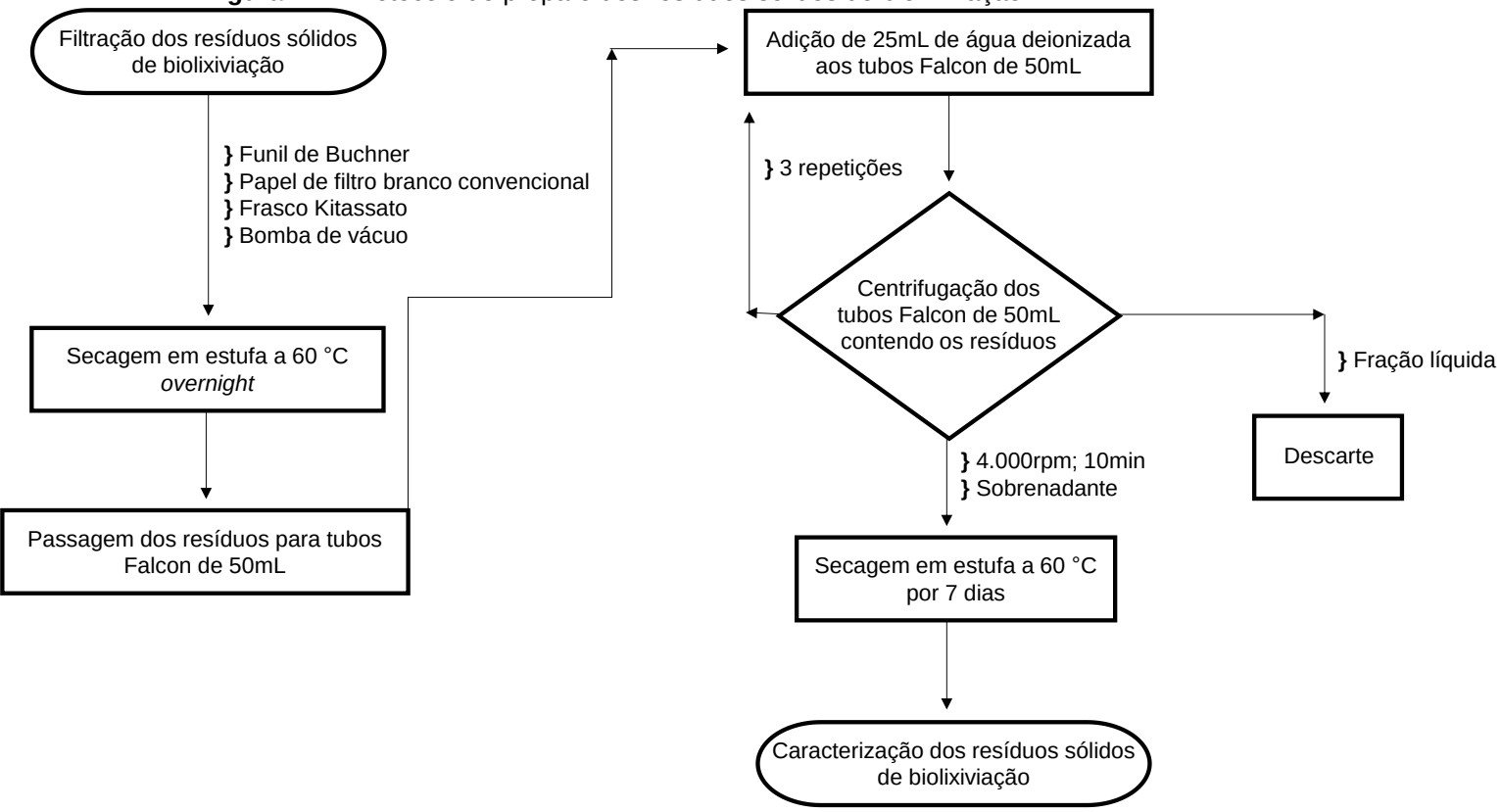
4.7.3. Análise de ferro total

Para a determinação de ferro total ao final do ensaio de bioprodução de Fe^{3+} foi utilizada a Espectroscopia de Absorção Atômica. A fonte de radiação era uma lâmpada de catodo oco de ferro e o combustível da chama, o gás acetileno. No momento das medidas, foi realizada uma diluição das soluções de Fe^{3+} com ácido nítrico 2% (V/V) em balões volumétricos de maneira a manter as concentrações de ferro a serem determinadas dentro da curva de calibração do equipamento utilizado (0 a 5 mg L^{-1}), um espectrômetro da marca Agilente Technologies, mod. 200, serie AA.

4.8. Resíduos sólidos de biolixiviação

Previamente à caracterização, foi realizada uma etapa de preparo para que os resíduos sólidos de biolixiviação estivessem adequados para as análises. O procedimento foi realizado da seguinte forma:

Figura 11 – Protocolo de preparo dos resíduos sólidos de biolixiviação.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

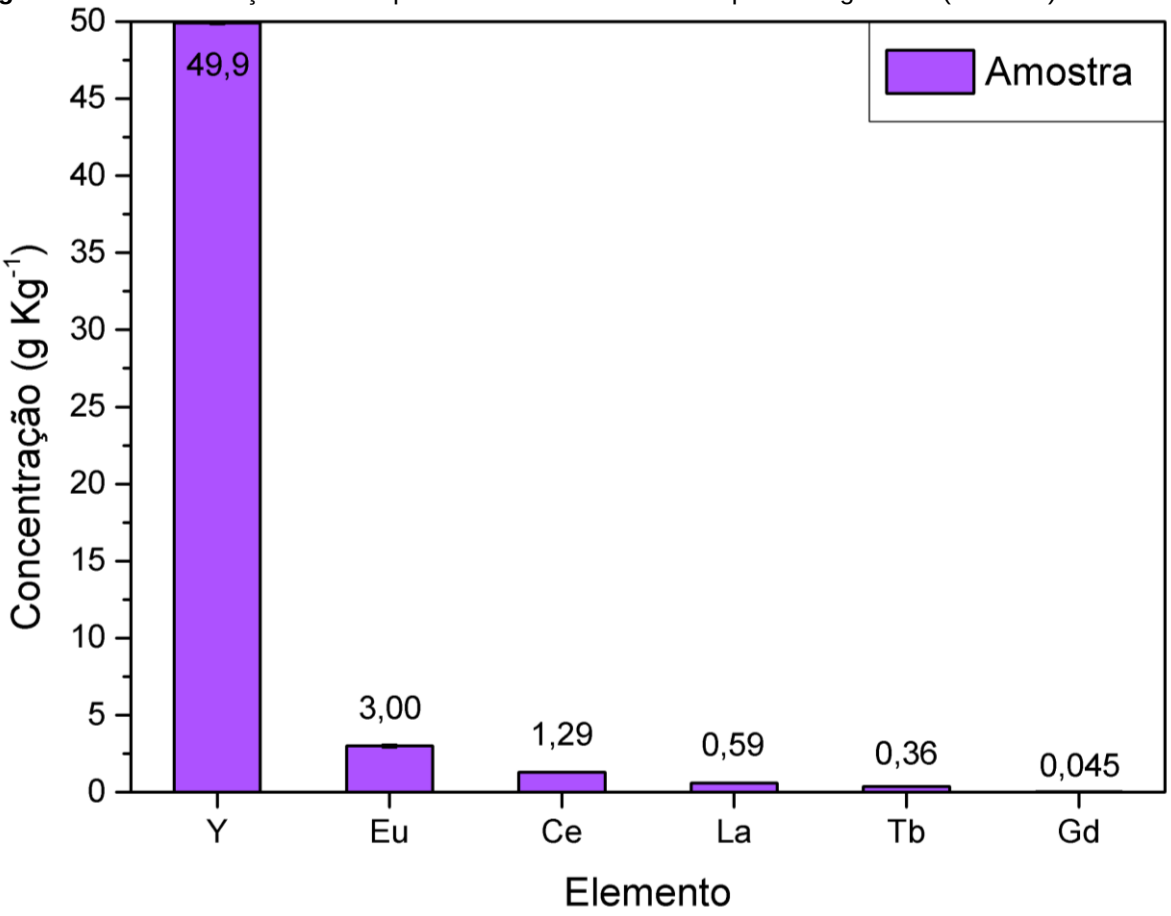
Os resíduos dos ensaios de biolixiviação foram caracterizados com as mesmas técnicas que a amostra, de maneira a comparar o antes e depois das fases cristalinas presentes (DRX) e o teor de terras raras (ICP-MS). Os protocolos de quarteamento e digestão ácida foram os mesmos que os realizados para a amostra, assim como os parâmetros definidos para o DRX e ICP-MS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do resíduo das lâmpadas esgotadas

A caracterização do *e-waste* é um processo desafiador. A composição metálica pode ser muito pequena para a detecção, a presença de espécies interferentes é frequente e as técnicas precisam ser bastante sensíveis para garantir um resultado confiável. Para a determinação dos ETR presentes na amostra, foi utilizada a técnica de ICP-MS, e o resultado é apresentado na figura 12 abaixo.

Figura 12 – Concentração de ETR presentes no resíduo de lâmpadas esgotadas (amostra).

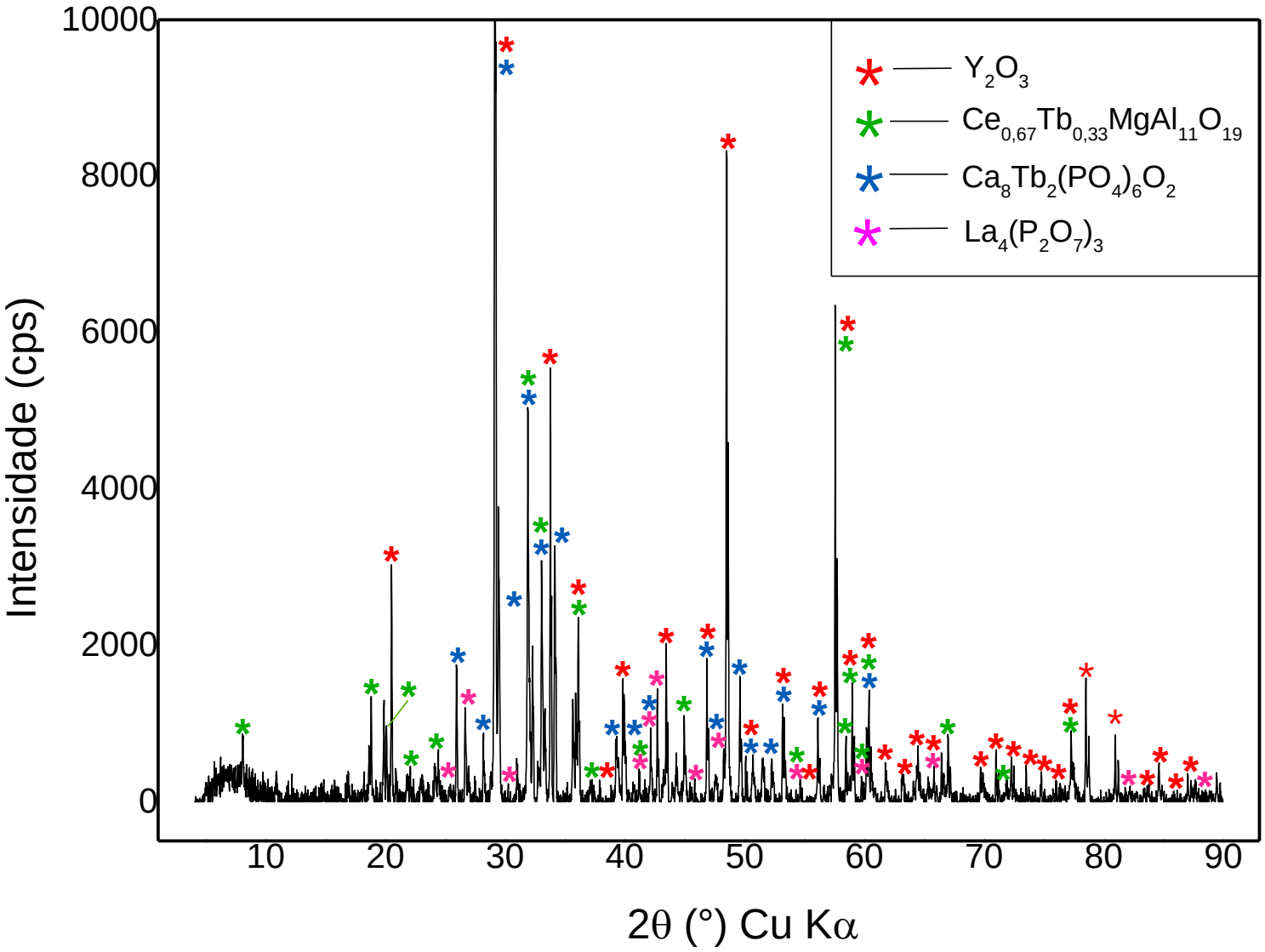


Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

A concentração de ítrio foi a que mais chamou atenção, pois é cerca de 166x maior do que a concentração média de 300ppm, considerada alta, encontrada nos depósitos minerais (FERREIRA; NASCIMENTO; GIESE, 2019). A concentração de Eu e Ce também é apreciável, sendo, respectivamente, 10x e 4,3x maior, e a concentração de La e Tb se assemelham a dos depósitos minerais. O cério e o lantânio são elementos abundantes e baratos, pois sempre aparecem como coadjuvantes na extração de terras raras mais caras e acabam sendo obtidos de maneira paralela (SIMS *et al.*, 2022), o

que pode gerar uma oferta maior do que a demanda. Essa logística do excesso e o modo de armazenamento também devem ser levados em consideração. Os elementos Y, Eu e Tb foram citados no relatório "*Critical Material Strategy*" de 2011, do DOE dos EUA, o que torna os fósforos das lâmpadas fluorescentes, juntamente à alta concentração de ETR, uma fonte mais do que adequada para a recuperação desses elementos. O conhecimento sobre a composição da amostra pode fornecer uma previsão acerca de seu comportamento durante a biolixiviação. O espectro de DRX da amostra (Figura 13) apresenta quatro fases distintas contendo terras raras com quase todos os picos identificados.

Figura 13 – Difratograma de Raios X da amostra. Y_2O_3: PDF 86-1326/ $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$: PDF 36-73/ $Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$: 38-256/ $La_4(P_2O_7)_3$: PDF 4-635.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

O óxido de ítrio dopado com európio ($Y_2O_3:Eu^{3+}$), também conhecido como fósforo vermelho, é a fase presente em maior quantidade, com picos definidos e de alta intensidade. Esse composto apresenta alta estabilidade química, alto ponto de fusão (2.380 °C) e índice de refração (~1,8), e baixa energia fônon (TAIKAR, 2020), o que justifica o seu uso na formulação das lâmpadas fluorescentes. A forma de óxido é interessante para a lixiviação por conta da estrutura cristalina simples, e a dissolução com ácidos inorgânicos ocorre com facilidade (YANG *et al.*, 2012).

A próxima fase identificada foi um aluminato de cério e térbio ($Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$), também conhecido como fósforo verde. A intensidade dos picos indica que essa fase está presente em menor quantidade comparada ao $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Por conta da sua alta estabilidade química e eficiência luminosa, esse composto é amplamente empregado nas lâmpadas fluorescentes (WU *et al.*, 2014). Entretanto, sua estrutura de espinélio altamente estável torna esse tipo de fósforo resistente a ataques ácidos, sendo necessário um pré-tratamento, como, por exemplo, a torrefação, para que os metais passem para a forma de óxido, CeO_2 e Tb_2O_3 (HUA *et al.*, 2019). Com essa dificuldade, é possível que ocorra apenas a dissolução parcial ou nenhuma dissolução desses elementos a partir da amostra.

A fase $Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$ não foi encontrada na literatura, com exceção de um único trabalho sobre recuperação de ETR a partir de lâmpadas fluorescentes que caracterizou essa fase no resíduo estudado (BRESOLIN, 2015). A designação de fósforo verde foi atribuída a esse composto devido a estrutura de fosfato e a presença do térbio, que emite em 545nm, região do verde no espectro visível (SANTOS *et al*., 2015).

Mais um fósforo verde foi identificado em pequenas quantidades, o composto $La_4(P_2O_7)_3$, fosfato de lantânio. Apesar de possuir diversos picos sobrepostos a outras fases cristalinas, alguns picos únicos foram identificados, porém com intensidade muito baixa para aparecer com definição no difratograma. Para a aplicação desse fosforo, é necessário que as partículas sintetizadas sejam esféricas e possuam distribuição monodispersa (KAWASE; SUZUKI; MIURA, 2007). Quanto ao seu comportamento em solução, apresenta baixa solubilidade devido a estrutura de fosfato (ATKINS; JONES, 2006), o que pode limitar a recuperação do lantânio. Nenhum fósforo azul foi identificado, provavelmente porque sua concentração está abaixo do limite de detecção da DRX.

Sob a excitação de raios catódicos ou comprimento de onda UV mais curto (< 300nm), esses fósforos mostram alta eficiência, pureza de cor e nitidez superiores devido à sua transição 4f–4f, que são protegidas pelos orbitais 5s e 5p externos (TAIKAR, 2020). Atualmente os modelos de lâmpadas fluorescentes contêm três tipos de fósforo, o que permite que cada um emita individualmente no vermelho, verde e azul, de maneira que a emissão resultante é a luz branca de alta qualidade que observamos (RAKOVAN; PASTERIS, 2015).

No que diz respeito ao consumo de ácido, a tabela 9 mostra os resultados desse ensaio. O consumo de ácido médio foi de 258,15 kg de ácido para 1 tonelada de amostra, o que representa cerca de 25% da massa total.

Tabela 9 – Consumo de ácido pela amostra.

	Massa de amostra (g)	**Ácido consumido (µL)**	**Consumo em kg ácido/ t amostra**	**Consumo de ácido médio**
Frasco 1	1,2539	179,75	262,34	258,15 kg ácido/ t amostra
Frasco 2	1,2521	180,16	263,31	
Frasco 3	1,2546	170,57	248,80	

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

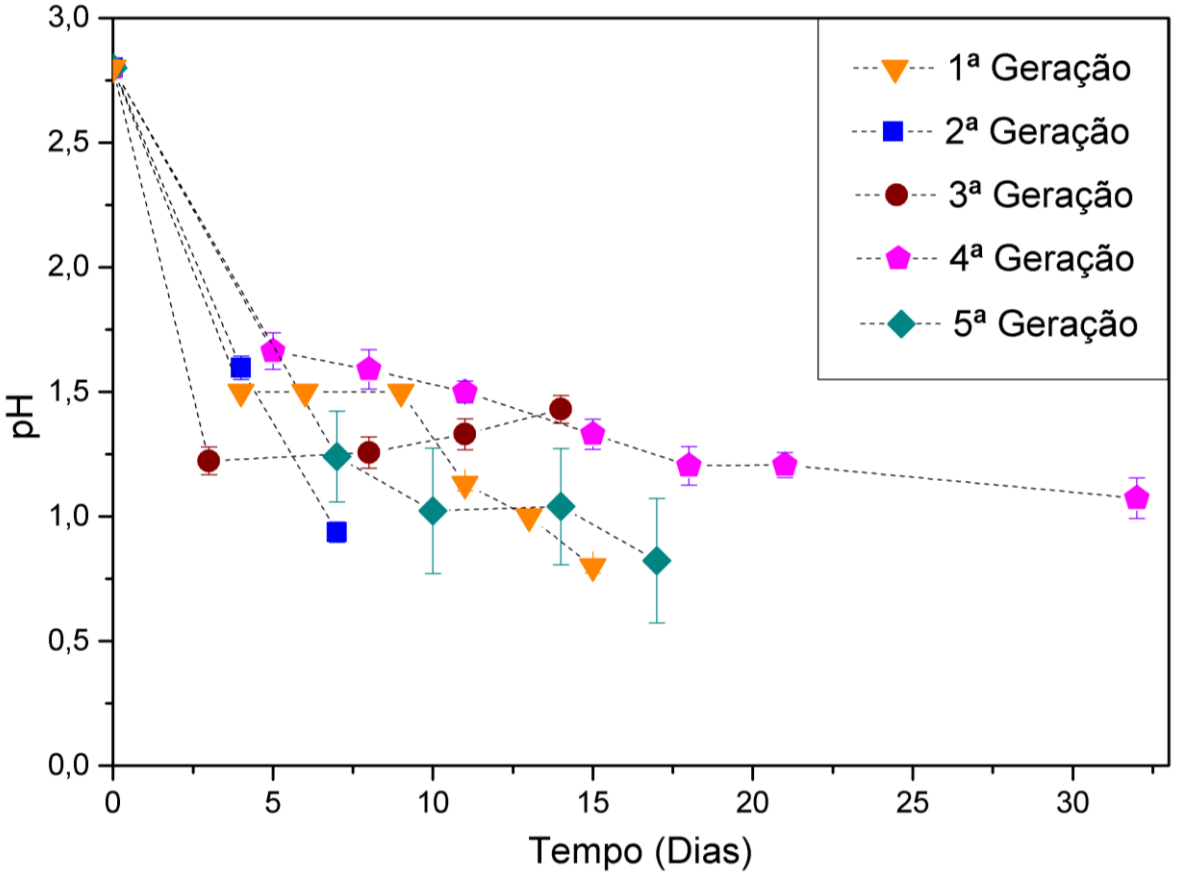
Levando esse resultado em consideração, é importante determinar o consumo de ácido para garantir que a quantidade adicionada para solubilizar a amostra seja suficiente, e também para verificar se há formação de precipitados ou aumento muito acentuado no pH, o que pode prejudicar o desenvolvimento da *A. thiooxidans* quando em contato com a amostra. Como não houve turvação da solução contendo o H_2SO_4 98% P.A., o que indicaria dissolução ou a formação de precipitados, aparentemente o ácido foi consumido pela ganga do material, que é a parte sem valor econômico da amostra, composta por outros fosfatos, silicatos e aluminatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos que geralmente são associados aos fósforos das lâmpadas fluorescentes.

5.2. Ensaios de crescimento da *A. thiooxidans* e *A. ferrooxidans*

Os próximos resultados são referentes ao ensaio de crescimento e de enriquecimento da *A. thiooxidans*. Esses ensaios preliminares foram mais demorados pois leva tempo para a bactéria se desenvolver e estar apta a produzir ácido com eficiência, ainda mais na presença da amostra.

A Figura 14 mostra os resultados do ensaio de crescimento da *A. thiooxidans* e é possível observar que após cada geração o pH diminui, indicando o aumento no número de células bacterianas produzindo ácido. Essa etapa é realizada justamente para isso, é necessário obter uma massa celular apreciável para garantir um inoculo apropriado nos ensaios subsequentes.

Figura 14 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de crescimento da *A. thiooxidans*.



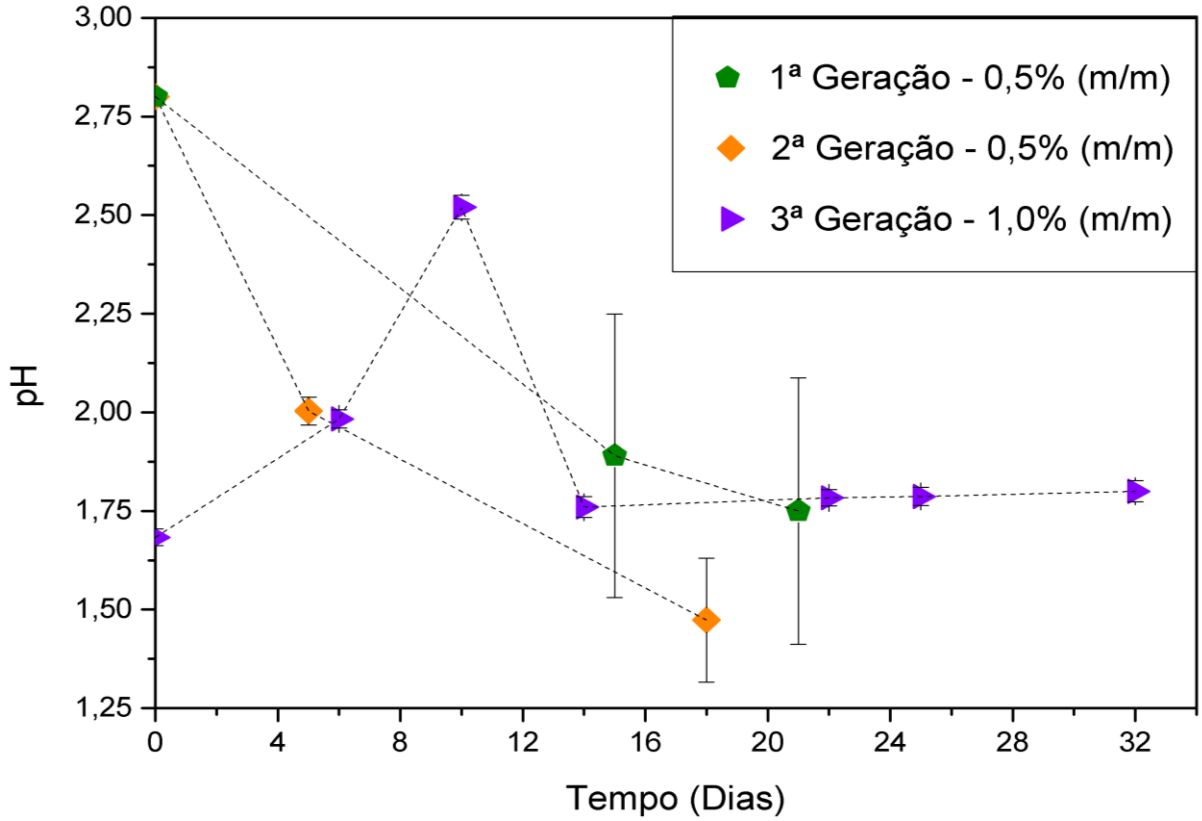
Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

O repique antecipado da 2ª geração foi errôneo, visto que foi preciso o cultivo de mais 2 gerações até que o pH 0,6 fosse atingido. Como não havia células suficientes no momento do repique, a 3ª geração apresentou apenas uma queda pronunciada de pH para 1,2, entre os tempos 0 e 4, sendo que os valores aumentaram ligeiramente até 1,4 no tempo 14, momento em que foi realizado o repique para a geração seguinte. A partir da 4ª geração, por mais que as variações de pH não tenham sido muito pronunciadas, o comportamento da *A. thiooxidans* parece se normalizar e o pH diminuiu até o valor de 1 no tempo 32. O pH 0,6 foi atingido na 5ª geração. As curvas da 1ª e 5ª gerações apresentam o mesmo valor médio de pH 0,8 no último tempo, porém na 1ª geração os três frascos apresentavam valor de pH 0,8 e na 5ª geração um dos frascos

foi responsável por aumentar a média, de maneira que os outros dois frascos atingiram o pH desejável. Isso é constatado com a observação do desvio padrão, que é quase nulo na 1ª geração e se torna mais alto na 5ª geração.

A escolha do meio de cultura e a condição de temperatura foram decisivas no crescimento da *A. thiooxidans*. O meio de cultura 9K é específico para microrganismos acidófilos oxidantes de enxofre, o que permite que a *A. thiooxidans* apresente desempenho superior frente a outras bactérias e *archeas* termofílicas, também testadas anteriormente na bioprodução de ácido pelo grupo de pesquisa (TAYAR; PALMIERI; BEVILAQUA, 2022). A partir disso, o conteúdo dos dois frascos da 5ª geração foi utilizado como inoculo para o ensaio de enriquecimento, cujos resultados são representados na Figura 15.

Figura 15 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de enriquecimento da *A. thiooxidans*.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Como era esperado, o valor de pH 0,6 não foi atingido nas primeiras gerações, que contavam com a presença de 0,5% (m/V) da amostra. Mesmo assim, o enriquecimento inicial é considerado bem-sucedido pois o valor final de pH diminui de 1,75 para 1,47 da 1ª para a 2ª geração. Como o pH só diminuiu, não houve consumo de ácido aparente, o que poderia indicar biolixiviação. Mesmo sendo possível, e até esperado

que a bactéria produza mais ácido do que o necessário para a biolixiviação, não foi observada a formação de turbidez nos frascos, um sinal simples de dissolução.

Os ensaios de enriquecimento não tinham como objetivo a máxima produção de ácido nos estágios iniciais, foram realizados com o intuito de observar a resposta da *A. thiooxidans* e ambientá-la à amostra, de maneira que era esperado que o processo fosse melhorado na etapa subsequente com a adição de maior quantidade da amostra e de inoculo. Entretanto, a primeira tentativa de realizar o ensaio de enriquecimento com 1% (m/V) da amostra se mostrou frustrada pois após 5 dias, o pH aumentou cerca de 2 unidades, indicando que a amostra estava consumindo muito rapidamente o ácido produzido pela bactéria/ meio de cultura, de forma que esse aumento inibiu o desempenho a *A. thiooxidans*.

Com isso e com os resultados do ensaio de consumo ácido, o repique foi realizado em duas etapas: primeiramente foi feita em frascos Erlenmeyer de 250mL a adição de 1% (m/V) da amostra à 150mL do meio de cultura 9K, juntamente com um volume de H_2SO_4 calculado do consumo de ácido médio pela amostra. Após estabilização do pH, os frascos em triplicata foram inoculados a partir da 2ª geração enriquecida com 0,5% (m/V) da amostra e a quantidade de inoculo foi aumentada para 10% (V/V). Dessa forma, foi possível observar o comportamento do microrganismo frente à amostra sem a interferência do consumo de ácido.

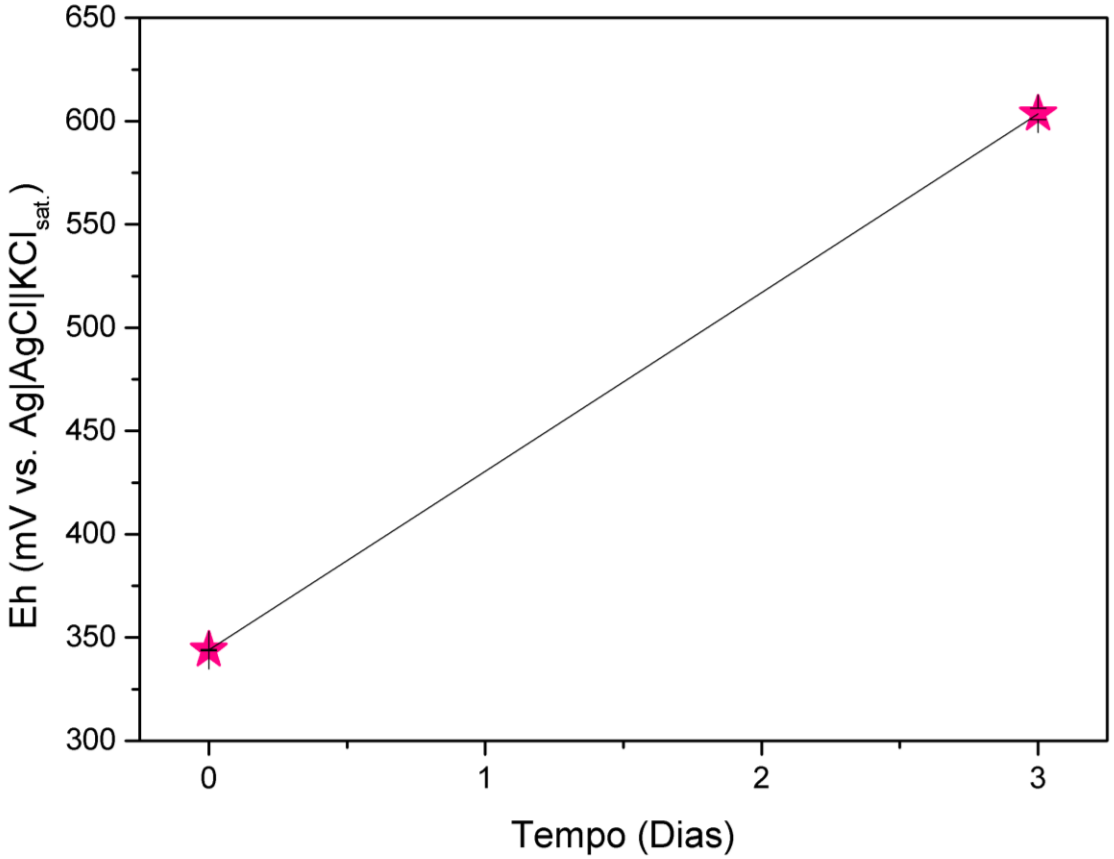
O valor de consumo ácido é bastante alto e esse comportamento apresentou dificuldades no ensaio de enriquecimento, de maneira que foi necessária a adição de 211,60µL de ácido sulfúrico concentrado para que o pH fosse estabilizado antes de os frascos serem inoculados. O ácido adicionado provavelmente foi consumido pela ganga pois não houve dissolução aparente nos frascos. O que se espera é que haja um equilíbrio sustentável entre a dissolução da amostra e a produção de ácido até o final do processo. Mesmo com esta parte do enriquecimento sendo feita em etapas, a *A. thiooxidans* não foi capaz de produzir ácido com eficiência. Ao que parece, a adição de 1% (m/V) da amostra foi mais impactante do que a adição suplementar de ácido, mesmo com a quantidade de inoculo aumentada. A quantidade de ácido adicionada foi suficiente para manter o pH do meio em 2,5, valor próximo ao original de 2,8 do meio de cultura 9K. O pH inicial medido foi de 1,7 devido ao ácido presente no inoculo e após houve aumento do pH até 2,5 no tempo 10. A partir disso houve uma queda de pH até 1,8, valor próximo ao inicial e que se manteve constante até o fim do ensaio. O aumento

de pH pode ser um indício de biolixiviação, processo que consome o ácido sulfúrico, porém é necessária a análise quantitativa do teor de ETR para constatar essa ideia. A bactéria provavelmente produziu ácido visto a queda de pH a partir do tempo 10, porém, como o pH se manteve estável após a queda, os processos de dissolução e bioprodução de ácido deixaram de ocorrer. Mesmo com um pH baixo e coerente para a atividade da *A. thiooxidans*, não houve nenhuma, ou seja, a presença da amostra pode não ter sido benéfica por conta da sua própria composição, já que o consumo de ácido foi sanado e não interferiu no restante do ensaio. Pode ser também que o consumo de ácido necessário para a biolixiviação não seja condizente com a atividade da *A. thiooxidans*, que é sensível a variações de pH e pode não produzir o ácido quando ocorrem perturbações.

Uma coisa interessante é que como a *A. thiooxidans* suporta valores de pH de até 6, mesmo que a bioprodução de ácido não esteja ocorrendo, a bactéria continua viva, porém sem atividade de crescimento, e o ajuste do pH do meio é suficiente para que o processo volte a ocorrer. O planejado era continuar o enriquecimento com a adição de mais amostra, porém de acordo com o comportamento do microrganismo até então, os ensaios subsequentes foram cancelados. Como a produção de ácido concomitante à biolixiviação não ocorreu, não valia a pena investir mais tempo e recursos em um processo que provavelmente não seria frutífero. Também foi considerado que se a presença de apenas 1% (m/V) da amostra estagnou a bioprodução de ácido, o processo deixa de ser economicamente viável em um possível aumento de escala, que exige uma maior quantidade de amostra a ser lixiviada. De acordo com os resultados o aumento proporcional de inoculo e de amostra não resultou em um ‘enriquecimento proporcional’, ou seja, seria muito difícil prever o comportamento da *A. thiooxidans* na presença de maiores quantidades da amostra. Além disso, o alto consumo de ácido exigiria uma adição prévia de quantidades cada vez maiores de ácido ao sistema, o que também foge do escopo do projeto de produzir o ácido biologicamente.

O crescimento da *A. ferrooxidans* foi mais tranquilo e rápido, não foi necessário fazer repiques e o tempo do ensaio foi de apenas 3 dias, como mostram as figuras 16 e 17. Como a resposta do ensaio de enriquecimento da *A. thiooxidans* não foi satisfatória, esse tipo de ensaio não foi realizado com a *A. ferroxidans*.

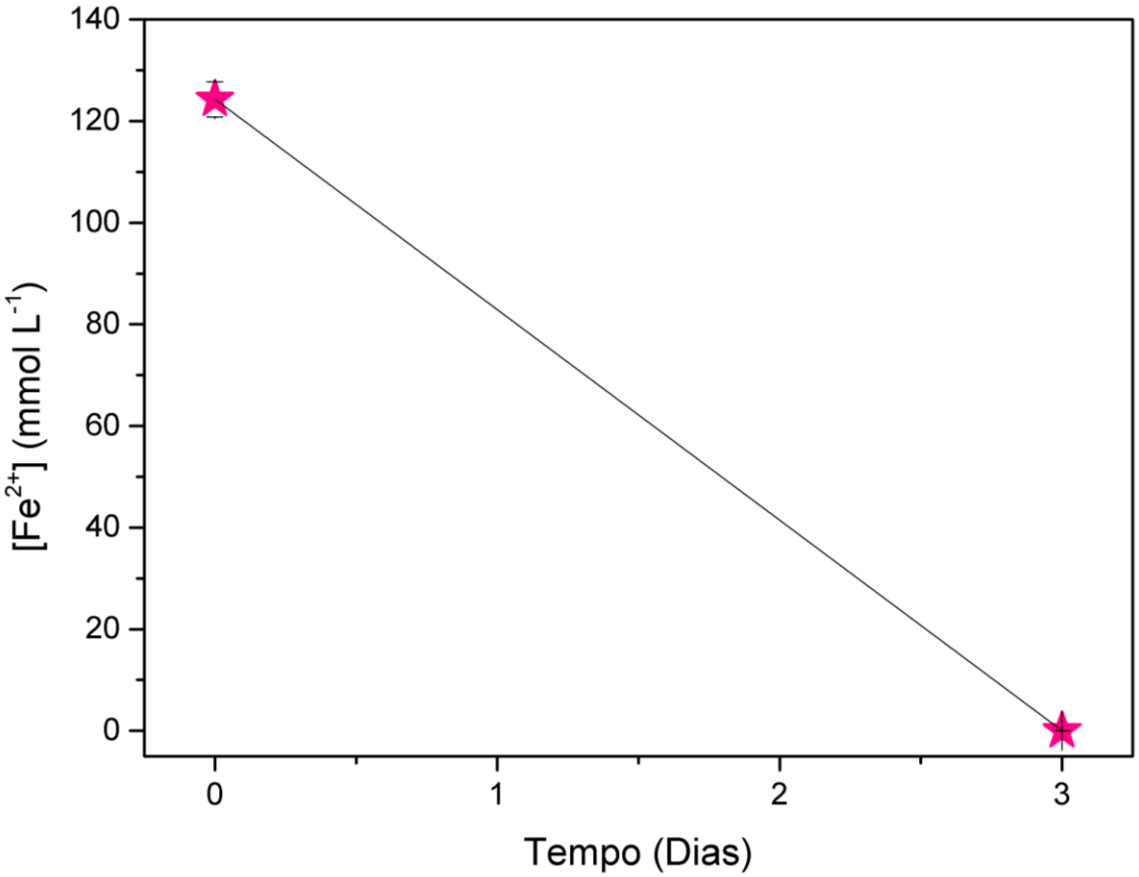
Figura 16 – Variação do potencial redox com o tempo durante o ensaio de crescimento da *A. ferrooxidans*.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Essa bactéria é amplamente estudada e as condições de cultivo já foram otimizadas. Como esperado, o potencial redox variou de cerca de 350mV até cerca de 600mV, e a coloração vermelha do Fe^{3+} formado também foi observada. Para confirmar o crescimento, além do Eh a quantificação do ferro mostra que todo o Fe^{2+} foi consumido dentro de 3 dias. Uma consequência do cultivo da *A. ferroxidans* é a formação de jarositas, que são precipitados de Fe^{3+} com a forma $[MFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$, e que podem interferir negativamente no processo de dissolução pois ficam aderidas na superfície do material e bloqueiam a saída de elementos da matriz (ZHAO *et al.*, 2019). Esses precipitados são formados em temperaturas e potenciais redox mais altos, e mesmo que a bactéria seja mesofílica, o potencial atingido torna a formação de jarositas inevitável.

Figura 17 – Variação da concentração de Fe^{2+} com o tempo durante o ensaio de crescimento da *A. ferrooxidans*.



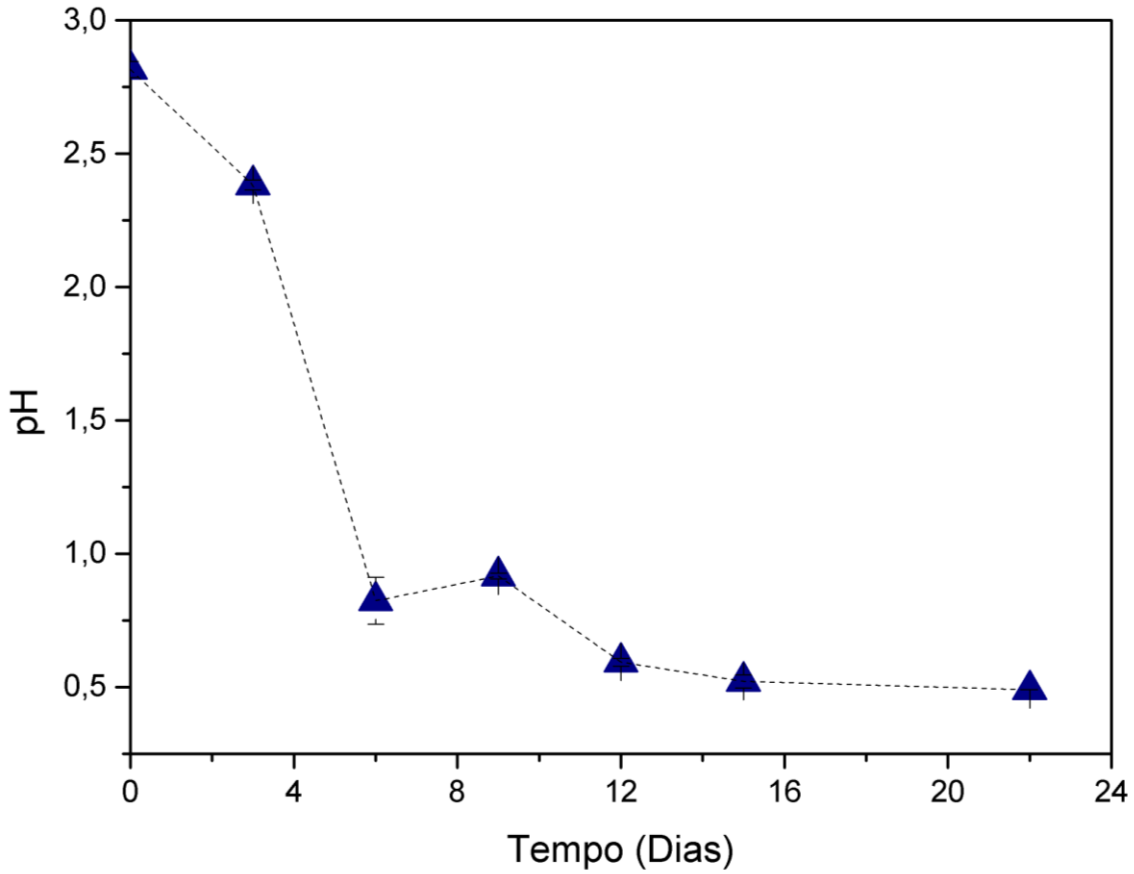
Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

A *A. ferrooxidans* é um microrganismo pouco exigente, se desenvolve em meios inorgânicos simples e não necessita da presença de carbono orgânico para o seu crescimento. Além disso, utiliza quantidades pequenas de nutrientes inorgânicos como Na^+ e K^+ e cresce em altas concentrações externas de H^+, não dependendo do transporte de moléculas orgânicas para o interior de suas células e mantendo um pH interno próximo da neutralidade (TUOVINEN; KELLY, 1973).

5.3. Bioprodução de ácido sulfúrico e Fe^{3+}

Os resultados do ensaio de bioprodução de H_2SO_4 estão na Figura 18. A *A. thiooxidans* levou 12 dias para atingir o pH 0,6 e após, o pH se manteve constante em 0,5 até o dia 22. A maior variação de pH foi de 2,4 no dia 3 para 0,82 no dia 6, e foi nesse período que houve a maior taxa de bioprodução de ácido. O uso de temperaturas mesofílicas é uma vantagem, pois além de a bactéria possuir temperatura ótima na faixa dos 30 °C, a cinética de oxidação do enxofre é aumentada por conta de o processo ser exotérmico e, portanto, mais lento em altas temperaturas (SEBBAR *et al.*, 2018).

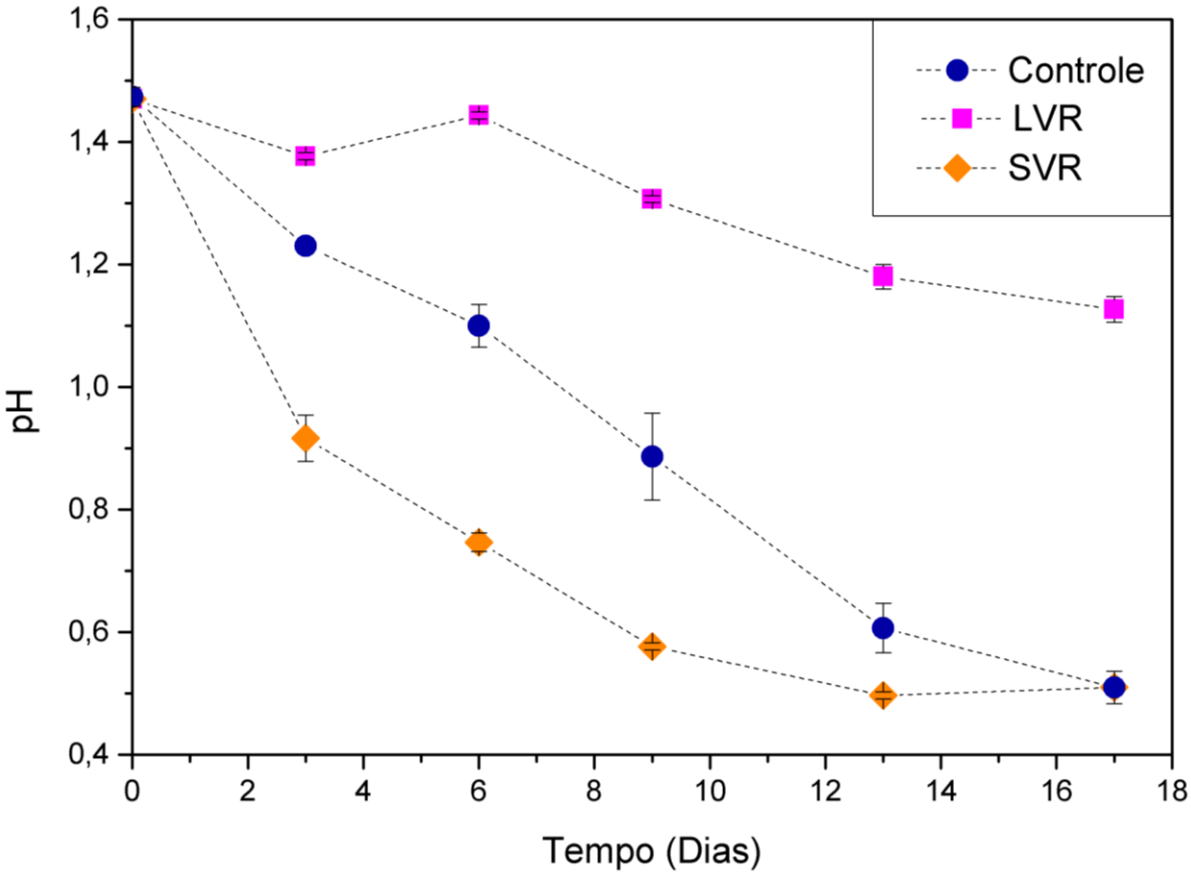
Figura 18 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de bioprodução de ácido sulfúrico.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Mesmo com o pH 0,6 sendo atingido, isso levou 12 dias, o que é bastante tempo quando se pensa em um processo industrial. Para tentar aumentar a cinética do processo, novos ensaios de bioprodução de ácido foram realizados utilizando diferentes parâmetros, e os resultados estão apresentados nas Figuras 19 e 20. A proporção de enxofre e de inoculo foram mantidas pois já representam a melhor condição para a atividade da *A. thiooxidans*, assim como o meio de cultura 9K e a temperatura (TAYAR; PALMIERI; BEVILAQUA, 2022; SILVERMAN; LUNDGREN, 1959). As variáveis alteradas foram o volume do meio e o tipo de enxofre.

Figura 19 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de bioprodução de ácido otimizado. LVR: Enxofre em Lentilha + Volume Reduzido./ SVR: Enxofre em pó (S^0) + Volume Reduzido.



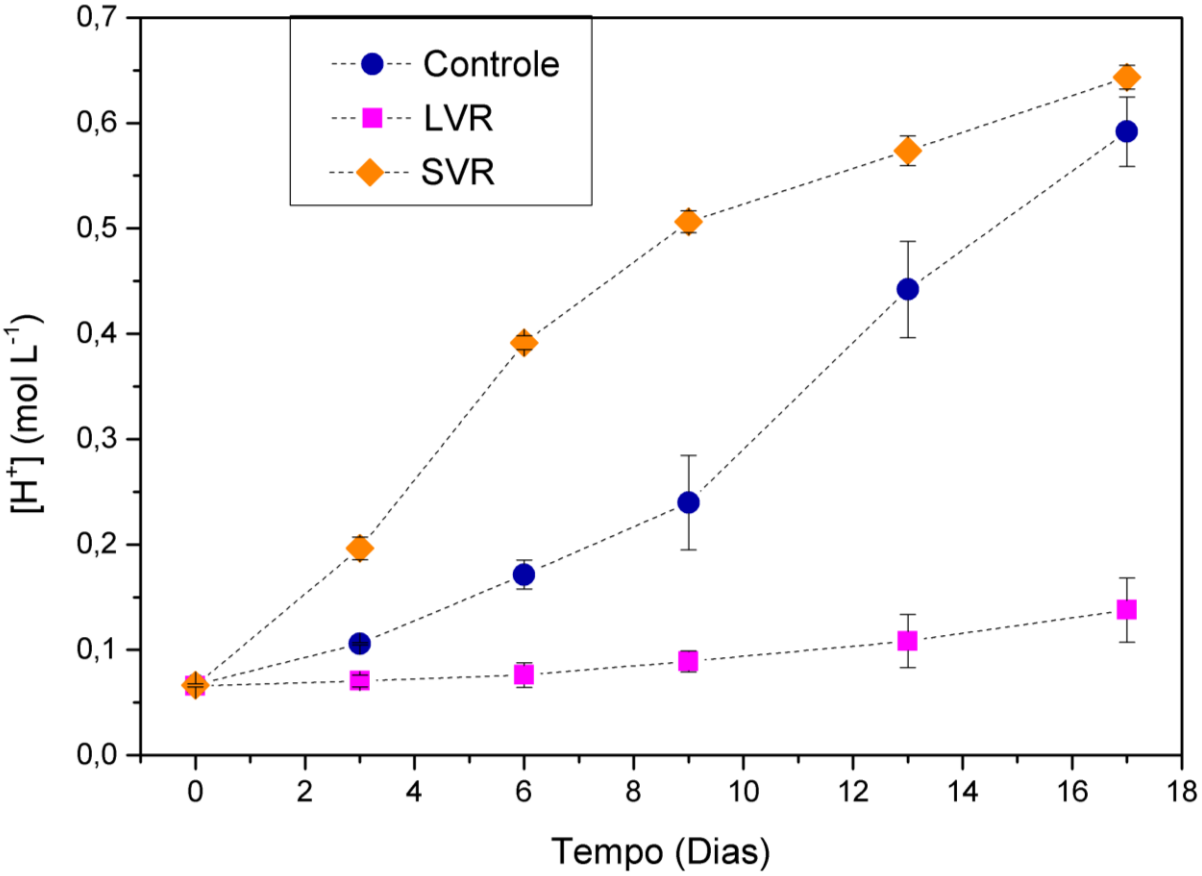
Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

O sistema com volume reduzido e enxofre elementar em pó (SVR) apresentou o melhor desempenho, tendo alcançado o pH de 0,6 em 9 dias, 3 dias a menos do que o sistema anterior. Esse sistema também apresentou a maior produção de ácido, 0,64 mol L^{-1} em 17 dias. A maior variação de pH se deu em apenas 3 dias, de 1,5 para 0,9, o que é interessante do ponto de vista do tempo, ainda mais se essa quantidade de ácido for suficiente para lixiviar a amostra. A maior taxa de produção de ácido foi entre os dias 3 e 6, e 0,2 mol L^{-1} de ácido foram produzidos nesse período de tempo.

O Controle apresentou um comportamento intermediário, com uma cinética um pouco mais lenta, porém atingiu os mesmos valores de pH e concentração de ácido que o sistema SVR no final do ensaio, o que indica que o mecanismo de ação da *A. thiooxidans* é o mesmo, porém o volume do meio interferiu na cinética de bioprodução de ácido. O que se percebe é que a eficiência máxima de produção de ácido foi atingida e o pH mínimo que a bactéria consegue alcançar é de 0,5, visto também o ensaio anterior de bioprodução de ácido. Com isso, formas de alterar a cinética do processo devem ser buscadas e a mudança de alguns parâmetros foi o primeiro passo.

No sistema LVR, que utilizou o enxofre em lentilha, a bioprodução de ácido não foi bem consolidada, apesar de ter ocorrido. A bactéria alcançou nesse sistema o pH mínimo de 1,13 e a produção de ácido máxima de 0,14 mol L^{-1}. Ao que parece, a bactéria não se adaptou bem à fonte de energia, o que indica que a forma como essa fonte é ofertada é de extrema importância. A lentilha de enxofre apresenta um tamanho de partícula maior, o que diminui sua área superficial, e também parece ser recoberta por um material tipo cera, o que pode diminuir a solubilidade do enxofre, que já é baixa, e interferir no desenvolvimento da bactéria caso esse material que recobre a lentilha seja orgânico.

Figura 20 – Variação da quantidade de ácido sulfúrico produzido com o tempo durante o ensaio de bioprodução de ácido otimizado. LVR: Enxofre em Lentilha + Volume Reduzido./ SVR: Enxofre em pó (S^0) + Volume Reduzido.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

A diminuição do volume do meio foi um fator chave para o aumento da cinética, o que favoreceu as trocas gasosas entre o meio e atmosfera, com O_2 para a bioprodução de ácido e CO_2 para ser assimilado pela bactéria durante seu crescimento (YANG *et al.*, 2019). Dessa maneira, o controle da entrada e saída desses gases se torna importante e esses parâmetros podem ser decisivos na cinética de bioprodução

de ácido. O inoculo também desempenhou um papel importante, pois já continha células o suficiente e operando de forma eficiente, de maneira que o pH do meio foi de 2,8 para 1,5 no momento da inoculação.

O ensaio de bioprodução de Fe^{3+} ocorreu rapidamente. Devido à importância da *A. ferrooxidans* para a indústria da mineração, essa bactéria foi amplamente estudada e todos os aspectos acerca do seu crescimento já foram aprimorados. Por conta disso, o aumento da escala foi o suficiente para esse ensaio, e o Fe^{3+} foi produzido em 3 dias, como esperado. Após o ensaio, uma parte do volume total de Fe^{3+} foi filtrada para a remoção da massa celular e armazenada em um frasco de vidro, enquanto a outra parte foi armazenada diretamente. Os frascos ficaram em um refrigerador até o início dos ensaios de biolixiviação, momento em que foi realizada a quantificação do Fe total por espectroscopia de absorção atômica como forma de obter a [Fe^{3+}] inicial.

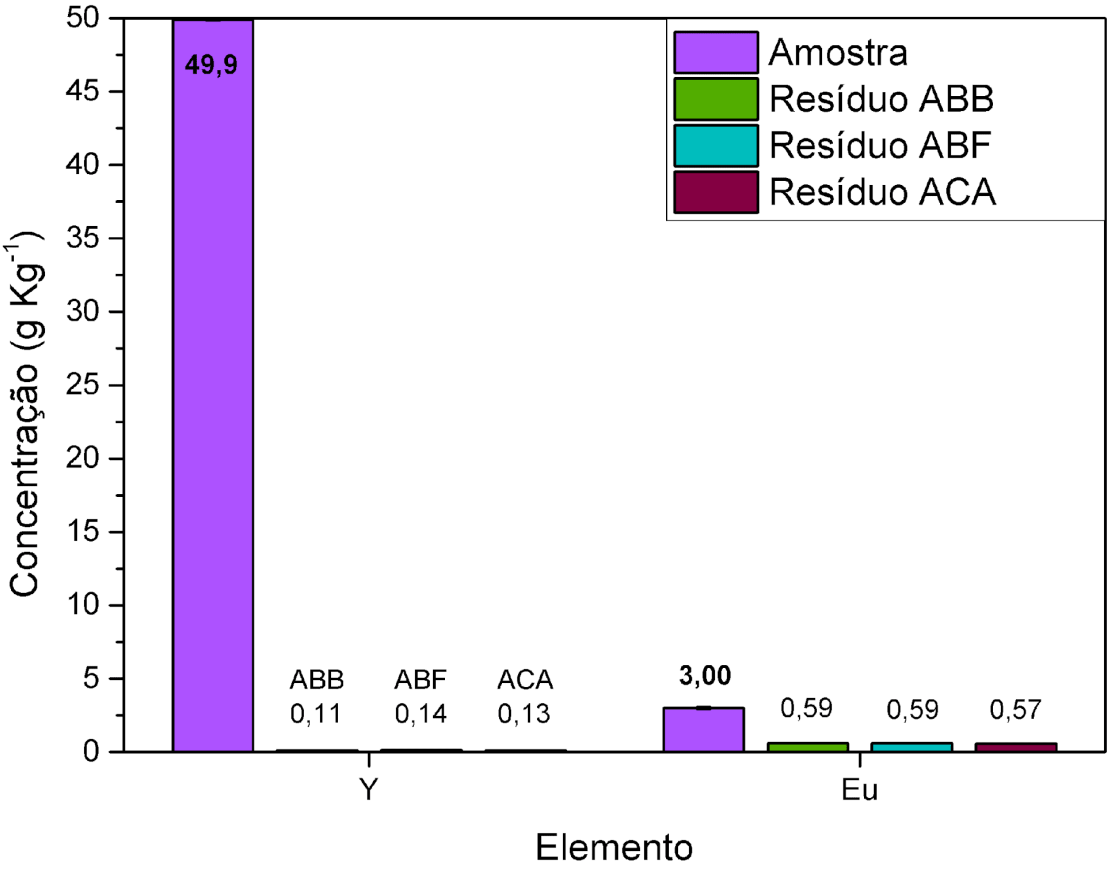
5.4. Biolixiviação com ácido sulfúrico

Após os resultados do ensaio de enriquecimento da *A. thiooxidans*, a biolixiviação indireta foi escolhida para processar a amostra. Durante os ensaios, não foi possível acompanhar a concentração dos ETR com o tempo, pois a obtenção dos padrões para esses elementos é difícil, e o equipamento utilizado é muito específico. Foi um processo logístico intenso e longo para realizar essas análises, e graças ao apoio entre pesquisadores de diferentes universidades, deu tudo certo. As análises foram realizadas, por sua vez, nos resíduos sólidos de biolixiviação, e foi feita uma comparação com os valores da amostra para definir o balanço de massas. A figura 21 mostra a extração de Y e Eu resultante do ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico.

O ítrio foi praticamente 100% extraído, enquanto o európio manteve uma extração de 80%, os resultados mais promissores. O desempenho entre os sistemas com ácido bacteriano, filtrado e comercial foi o mesmo, ou seja, a *A. thiooxidans* não tem influência no processo de dissolução do Y e Eu, e o ácido bioproduzido é virtualmente igual ao ácido comercial. Nesse sentido, o ácido biogênico não fica para trás em eficácia, e se mostra como um substituto adequado e que concorda com a sustentabilidade. A reação proposta para a extração do óxido de ítrio é a seguinte:

$$Y_2O_3{:}\,Eu^{3+}{}_{(s)} + 3H_2SO_{4(aq.)} \rightarrow\ Y_2(SO_4)_{3(aq.)} + Eu^{3+} + 3H_2O_{(l)}\ (Eq.5)$$

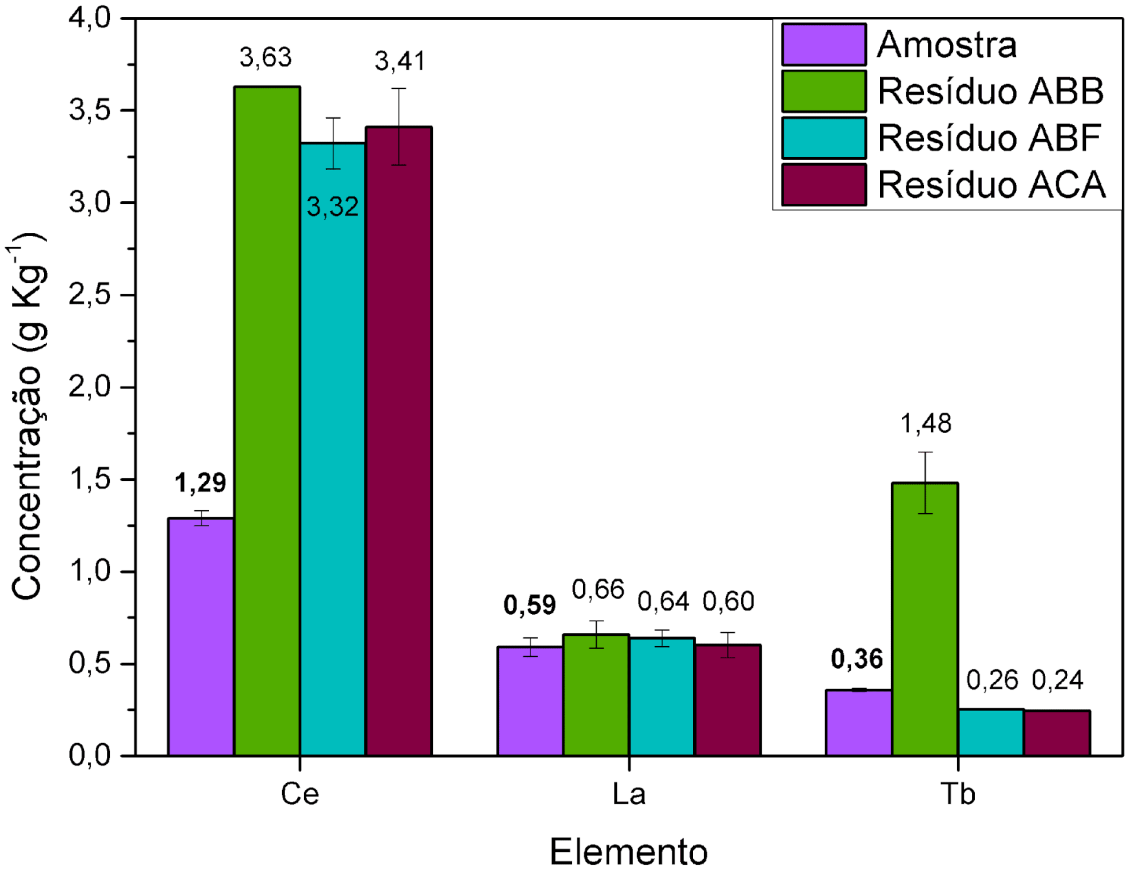
Figura 21 – Concentração de Y e Eu presentes no resíduo de Biolixiviação com ácido sulfúrico. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ ABB: Ácido Biogênico + Bactérias./ ABF: Ácido Biogênico Filtrado./ ACA: Ácido Comercial Abiótico.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Para os demais elementos, não houve tanta uniformidade entre o comportamento nos diferentes sistemas. A figura 22 mostra os resultados para a extração de Ce, La e Tb. Com a saída de Y, Eu e outros elementos da matriz da amostra, houve uma concentração de alguns elementos restantes, como é o caso do cério, e em menor proporção, do lantânio e do térbio. O Ce apresenta uma concentração elevada, indicando que não houve nenhuma extração desse elemento. O lantânio também não foi extraído, porém sua concentração permaneceu próxima da inicial nos três sistemas. Já o térbio apresentou concentração elevada no sistema ABB, enquanto houve dissolução parcial de cerca de 30% nos sistemas ABF e ACA. A única diferença entre os sistemas é a presença da *A. thiooxidans*, que parece ter inibido a extração de térbio. Novamente, o ácido biogênico acompanha o ácido comercial.

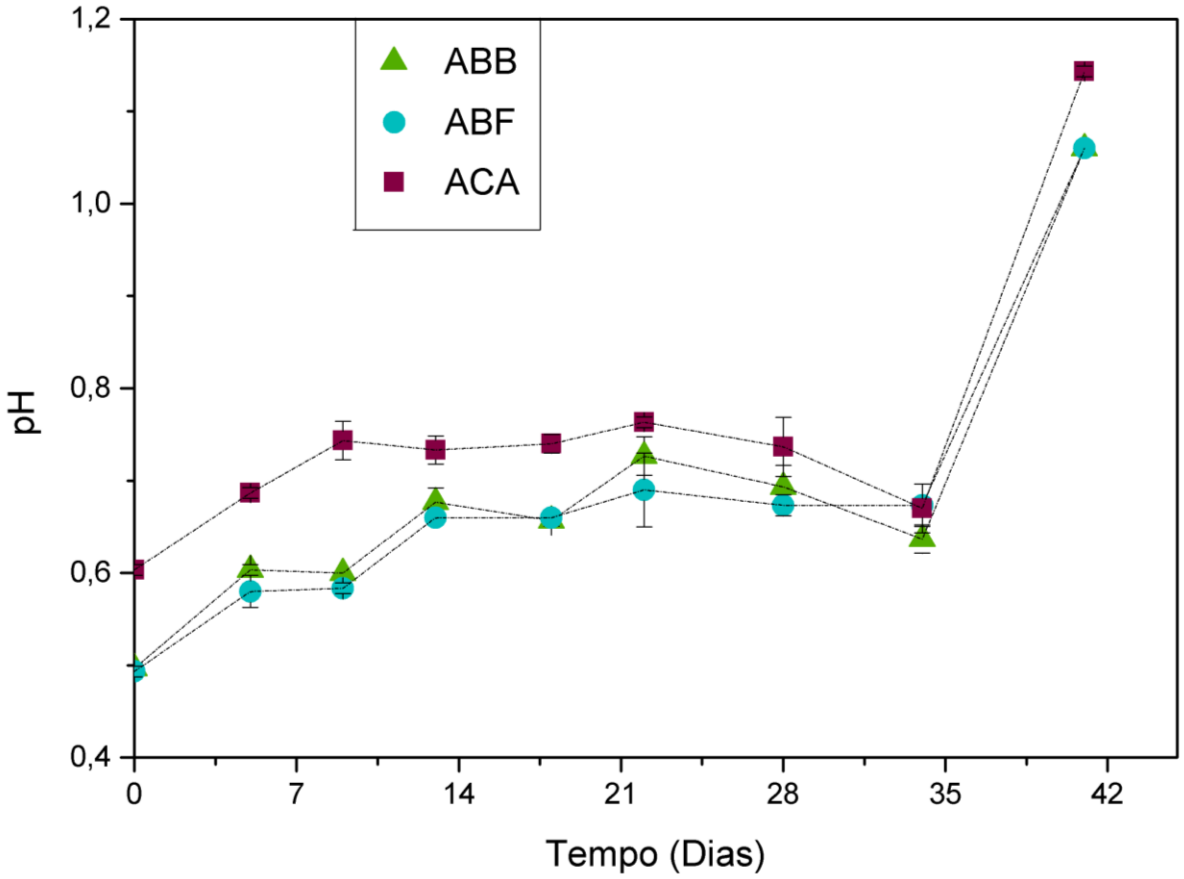
Figura 22 – Concentração de Ce, La e Tb presentes no resíduo de Biolixiviação com ácido sulfúrico. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ ABB: Ácido Biogênico + Bactérias./ ABF: Ácido Biogênico Filtrado./ ACA: Ácido Comercial Abiótico.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

As titulações ácido-base e as medidas periódicas de pH auxiliaram no entendimento da cinética de extração, pois são parâmetros indiretos da ocorrência do processo. O comportamento das curvas de pH (figura 23) foi semelhante para os três sistemas, com um leve deslocamento para o sistema ACA. Isso ocorreu porque o pH inicial desse sistema é 0,6, o que é difícil de atingir ao se fazer uma solução sintética. Como o pH é um número logarítmico, a diferença na concentração de ácido entre unidades de pH cada vez menores é cada vez maior. Por exemplo, a quantidade de ácido utilizada para uma mudança de pH 4 para pH 3 é menor do que a quantidade necessária para uma mudança de pH 2 para pH 1. Além disso, com a adição de cada vez mais ácido em um mesmo volume, a solução vai ficando saturada de íons H^+, o que desloca o equilíbrio para a formação da espécie protonada H_2SO_4 (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006). Nesse sentido, a *A. thiooxidans* tem a capacidade de atingir um pH ligeiramente mais baixo mantendo a estabilidade dos íons H^+.

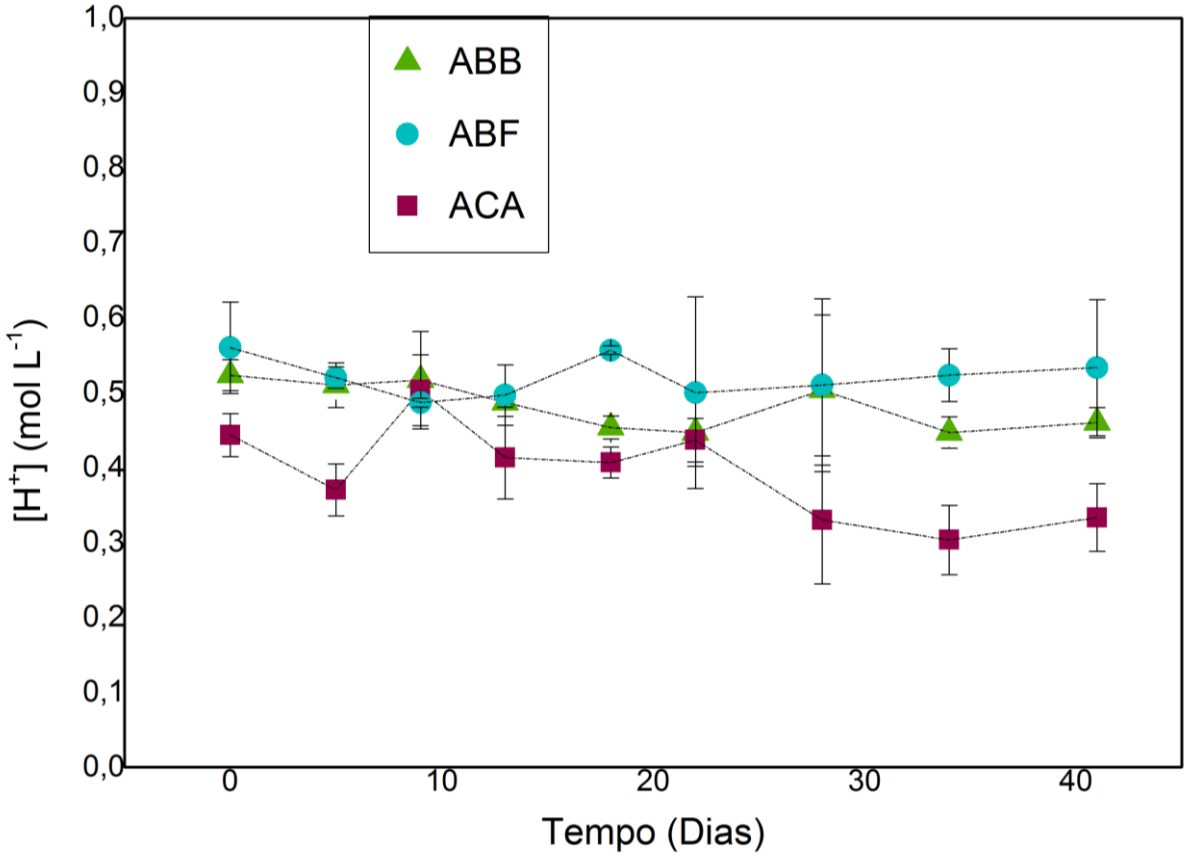
Figura 23 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Entres os dias 0 e 5 houve um aumento mais acentuado do pH, que se manteve aproximadamente constante até o dia 34, momento em que houve um aumento brusco de pH 0,7 para pH 1. Como não há medidas da concentração de ETR com o tempo, o previsto é que a extração ocorreu dentro dos primeiros 5 dias, e que o aumento final de pH deve ser decorrente de processos de hidrólise e/ou precipitação, previstos em tempos mais longos de experimento (ARENA *et al.*, 2016). A variação na concentração de ácido (figura 24) foi pequena, entre 0,3 e 0,6 mol L^{-1}. Como 25% do ácido disponível é consumido pela ganga da amostra, cerca de 0,1-0,15 mol L^{-1} foram utilizados para esse fim, uma outra parte provavelmente foi utilizada para a formação dos precipitados insolúveis de sulfato e o restante foi utilizado na dissolução da amostra, e essa quantidade foi suficiente para o Y e Eu. Como as variações são pequenas, mas existem, é possível que algum ciclo de consumo e geração de ácido externo à *A. thiooxidans* tenha se consolidado, talvez através de outros metabólitos produzidos previamente pela bactéria.

Figura 24 – Variação da quantidade de ácido produzido com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico.

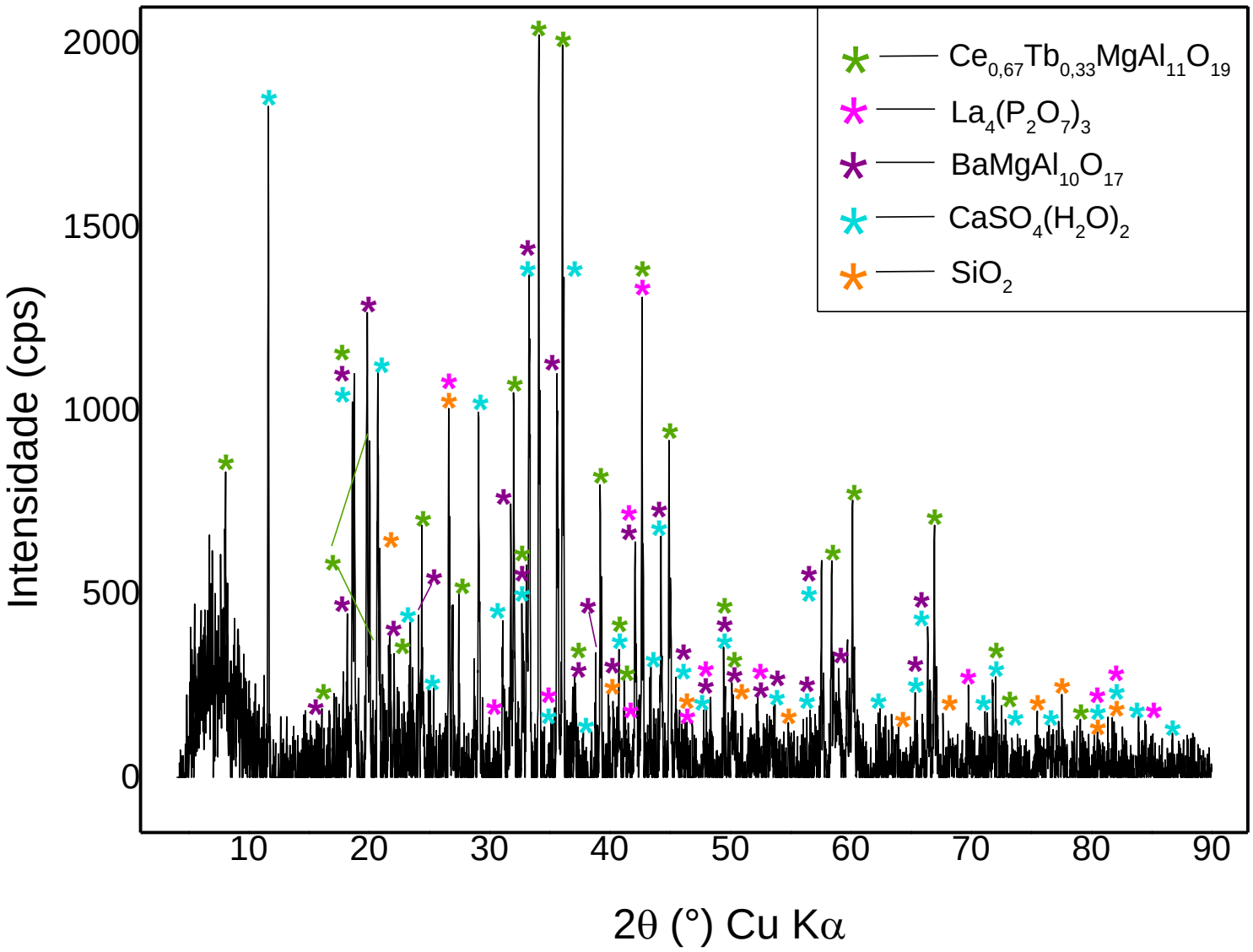


Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

O sistema ACA apresentou um comportamento mais errático, com variações mais pronunciadas na concentração de ácido, que atingiu um mínimo de 0,3 mol L^{-1} no dia 34. Os sistemas com ácido biogênico mantiveram a $[H^+]$ mais elevada e constante, ao redor dos 0,45-0,55 mol L^{-1}. O ácido biogênico demonstrou maior capacidade em manter a acidez, pois de alguma forma o sistema ACA consumiu mais ácido. É importante ressaltar a complexidade e heterogeneidade da amostra, os fósforos já possuem estruturas complexas, com exceção do Y_2O_3:Eu^{3+}, e, além disso, existem diversos outros compostos presentes em pequenas quantidades, e a identificação de todos é quase impossível. Mesmo com o quarteamento, a homogeneidade total da amostra não pode ser garantida, e é possível que essa característica também influencie nas flutuações de pH e $[H^+]$.

A figura 25 mostra o difratograma de DRX do resíduo de biolixiviação. Como o comportamento entre os sistemas foi semelhante, as mesmas fases cristalinas estavam presentes, e o resíduo do ensaio ABB foi escolhido como representante.

Figura 25 – Difratograma de Raios X do resíduo de biolixiviação proveniente do sistema ABB (Ácido Biogênico + Bactérias). $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$: PDF 36-73/ $La_4(P_2O_7)_3$: PDF 4-635/ $BaMgAl_{10}O_{17}$: PDF 26-163/ $CaSO_4(H_2O)_2$: PDF 74-1433/ SiO_2: PDF 77-1060.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Essa análise confirma a remoção total do óxido de ítrio da amostra, nenhum pico para esse composto foi identificado. O fósforo verde de Ce e Tb continua presente e agora em maior concentração, reforçando a resistência desse composto à ataques ácidos e a concentração do Ce no resíduo. O fósforo verde de La também continua presente, com picos de baixa intensidade. A extração de alguns elementos da matriz revelou a presença de fases ocultas, que estavam presentes na amostra original, porém com concentrações muito baixas em relação à outras fases para a detecção no mesmo difratograma. Uma dessas fases é o composto $BaMgAl_{10}O_{17}$, o fósforo azul que faltava, também conhecido como β-alumina (KIM *et al.*, 2002). Sua estrutura de espinélio torna

o aluminato insolúvel em meio ácido, assim como o fósforo verde de Ce e Tb. Esse fósforo tem o íon Eu^{2+} como dopante, e a luminescência ocorre devido à forte energia de campo cristalino, ao alto grau de covalência da matriz hospedeira, e à transição Eu^{2+}-Eu^{2+} permitida entre os orbitais 5d e 4f. Entretanto, existe uma concentração máxima de európio que deve ser utilizada, pois o excesso de dopagem pode suspender a luminescência do fósforo devido à transferência de energia entre os íons Eu^{2+}, que está intimamente relacionada com a estrutura cristalina do fósforo (KUTTY; NAYAK, 2000). Esse fenômeno, chamado *quenching*, explica a baixa concentração de fósforo azul na amostra. A forma iônica permite a saída do európio com facilidade, e o processo parece ser semelhante à uma eluição, pois a matriz se mantém inalterada. Mesmo participando como dopante, a concentração inicial de Eu é alta, e a presença de mais de uma fase contendo esse elemento justifica a determinação inicial. É importante destacar que no óxido de ítrio o Eu se encontra na forma trivalente, que emite em 592nm, no amarelo, em 613nm, no laranja, e em 701nm, no vermelho (SILVA, 2022), enquanto que na β-alumina se encontra na forma divalente, que emite em 420-460nm, no azul (KUTTY; NAYAK, 2000).

Outra fase descoberta foi o óxido de silício, SiO_2, componente principal dos vidros comuns (KURKJIAN; PRINDLE, 2005). A sílica provavelmente não faz parte do fósforo, e deve ter vindo carregada da moagem inicial das lâmpadas inteiras. Foi possível identificar as partículas de vidro a olho nu no resíduo de biolixiviação, assim como outros componentes estranhos, como pequenos pedaços de fios metálicos, fibras de plástico e pedregulhos. Como dito anteriormente, a amostra é bastante heterogênea e o processo de moagem das lâmpadas inteiras permite a passagem dessas impurezas para o fósforo.

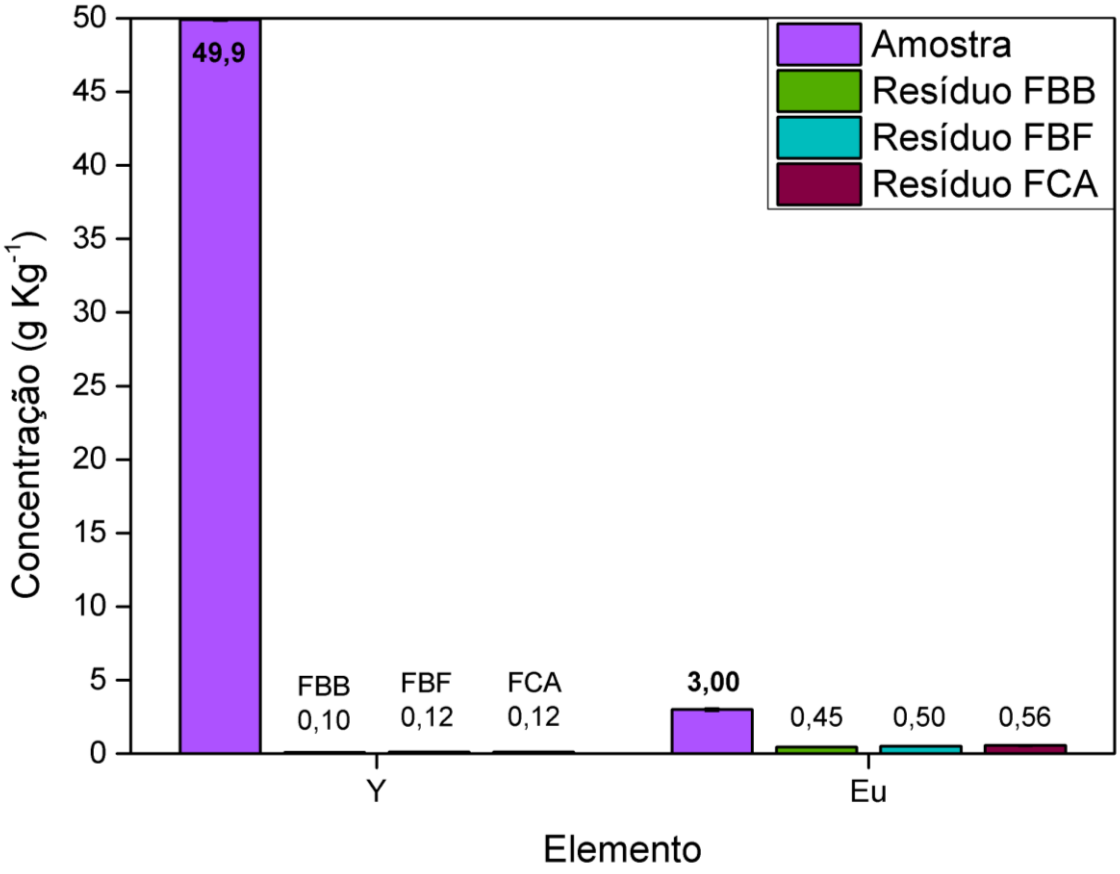
Além das fases descobertas, houve a formação de uma nova fase, o gesso ($CaSO_4(H_2O)_2$). A formação de sulfatos insolúveis já está prevista na extração de fósforos com ácido sulfúrico (DE MICHELIS *et al.*, 2011), e isso se deve a alta concentração de Ca encontrada nesse material, presente nos fósforos de 1ª e 2ª geração. Além disso, outros metais alcalino terrosos, como Ba e Mg, também estão presentes nos fósforos de ETR, porém a estrutura cristalina e baixa solubilidade dessas fases limitam a precipitação. É possível observar no espectro picos únicos e intensos para a formação do sulfato de cálcio, que se encontra bastante concentrado no resíduo de biolixiviação.

O composto $Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$ não foi identificado no resíduo, o que não significa que a fase foi totalmente extraída, só que não pôde ser detectada. Isso parece razoável para os sistemas ABF e ACA, que extraíram cerca de 30% do térbio, que já se encontrava em concentrações mais baixas originalmente. Isso indica que essa fase é mais solúvel em meio ácido do que o fósforo verde de Ce e Tb, que permaneceu no resíduo. O térbio também pode estar presente como dopante do fósforo verde de lantânio, sendo responsável por parte da extração. Entretanto, chama a atenção o sistema ABB, no qual o resíduo de biolixiviação apresenta a concentração do térbio, mas a DRX não identificou nenhum pico para o fosfato de cálcio e térbio. O aumento na concentração de Ce e Tb manteve uma proporção média de 0,7:0,3, referente ao fósforo $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$, ou seja, devido ao aumento da concentração desses elementos no sistema ABB e à formação de gesso, a concentração do $Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$ se tornou diminuta em relação à essas fases, o que justifica o seu desaparecimento do difratograma de RX. Os três sistemas apresentam concentrações semelhantes de Ce, porém o Tb só ficou concentrado no resíduo do sistema ABB. Como o ácido por si só foi capaz de promover extração, é possível que devido a algum mecanismo da *A. thiooxidans*, o Tb tenha ficado retido no resíduo e não atingiu a solução. Entretanto, esse fenômeno teria que ser estudado em ensaios mais específicos e com maior riqueza de detalhes.

5.5. Biolixiviação com Fe^{3+}

Os ensaios de biolixiviação com Fe^{3+} foram elaborados a partir dos resultados da biolixiviação com ácido sulfúrico, que apresentou extração infrutífera de Ce, Tb e La. A ideia é usar o Fe^{3+} como um agente oxidante para reduzir a complexidade das fases que contém esses elementos, transformando-os em óxidos que poderiam ser mais facilmente lixiviados. Como foi observado que a extração do óxido de ítrio levou 5 dias na biolixiviação ácida, o ensaio com Fe^{3+} foi reduzido para 10 dias. A figura 26 apresenta os resultados para a extração de Y e Eu.

Figura 26 – Concentração de Y e Eu presentes no resíduo de Biolixiviação com Fe^{3+}. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ FBB: Ferro Biogênico + Bactérias./ FBF: Ferro Biogênico Filtrado./ FCA: Ferro Comercial Abiótico.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

A dissolução total do óxido de ítrio não era esperada, pois a *A. ferrooxidans* nunca foi testada para extrair ETR a partir desse resíduo de lâmpadas, e os trabalhos referentes a extração de ETR de outros resíduos utilizando essa bactéria também são escassos. O Eu apresentou uma melhora na extração com ferro, e o sistema FBB foi capaz de aumentar a extração para 85%. Com isso, o Fe^{3+} se mostra um agente lixiviante eficaz na dissolução de Y e Eu. A *A. ferrooxidans* apresenta ainda a vantagem de produzir o Fe^{3+} em menos tempo, apenas 3 dias *vs.* 9-12 dias que a *A. thiooxidans* levara para produzir o H_2SO_4. Como a fonte de energia adicionada foi o sulfato ferroso, parece que o ânion SO_4^{2-} é tão importante para a dissolução quanto o cátion que o acompanha. Enquanto o Fe^{3+} e o H^+ atuam como receptores de elétrons, fornecendo energia ao sistema quando são reduzidos, o sulfato atua como o contra íon que estabiliza os ETR em solução. Nesse sentido, a adição de outros ânions, como cloreto e nitrato, ou de outros sulfatos, poderia resultar na extração de Y e Eu, desde que os sais sejam solúveis, os cátions reativos e os ânions não precipitem com os ETR. A

precipitação seria benéfica após a dissolução, a partir de uma solução purificada de ETR. A equação proposta (considerando apenas os caminhos do ferro e do ítrio) para a extração de Y e Eu é seguinte:

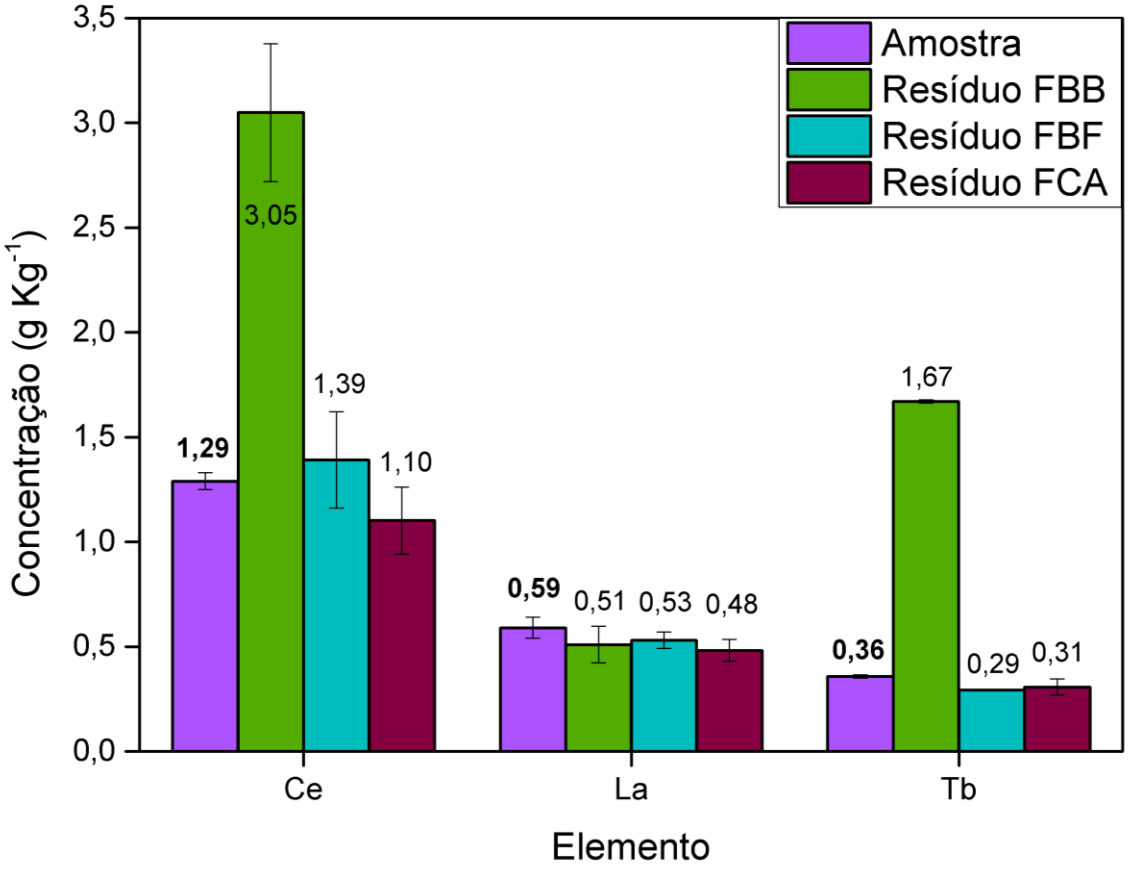
$$Y_2O_3{:}\,Eu^{3+}{}_{(s)} + Fe_2(SO_4)_{3(aq.)} \rightarrow Y_2(SO_4)_{3(aq.)} + Eu^{3+}{}_{(aq.)} + 2Fe^{2+}{}_{(aq.)}\ (Eq.6)$$

$$Fe^{2+}{}_{(aq.)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)}\ (Eq.7)$$

A formação de hidróxidos insolúveis de ferro pode ocorrer em tempos mais longos e em valores mais altos de pH (ARENA *et al.*, 2016), o que não foi o caso, porém é importante ter isso em mente para evitar a formação desse precipitado, que iria retirar íons de ferro da solução e diminuir a extração. O Fe^{3+} biogênico apresenta a mesma eficácia do Fe^{3+} comercial, o que valida o uso dos insumos biológicos na biolixiviação de Y e Eu.

A extração de Ce e Tb (figura 27) apresentou um comportamento semelhante à biolixiviação com ácido, com a concentração de Ce nos resíduos FBB e FBF, e uma pequena extração de 15% no resíduo FCA, e com a concentração de Tb apenas no resíduo FBB com bactérias. A extração de Tb se manteve em 16,7%, abaixo da quantidade extraída na biolixiviação com ácido e houve uma extração mínima de cerca de 15% de lantânio nos 3 sistemas. A *A. ferrooxidans* também inibiu a extração de térbio, então talvez esse comportamento se estenda ao gênero *Acidithiobacillus* ou até a bactérias acidófilas. A ideia de simplificar as estruturas dos compostos de Ce, Tb e La não foi bem-sucedida, visto a extração inexpressiva desses elementos. A energia do sistema de biolixiviação não foi suficiente para quebrar as ligações de alta energia presente nesses compostos. Dessa forma, a injeção de energia ao sistema se faz necessária devido principalmente ao Tb, que é um metal que vale a pena recuperar, mesmo em baixas concentrações.

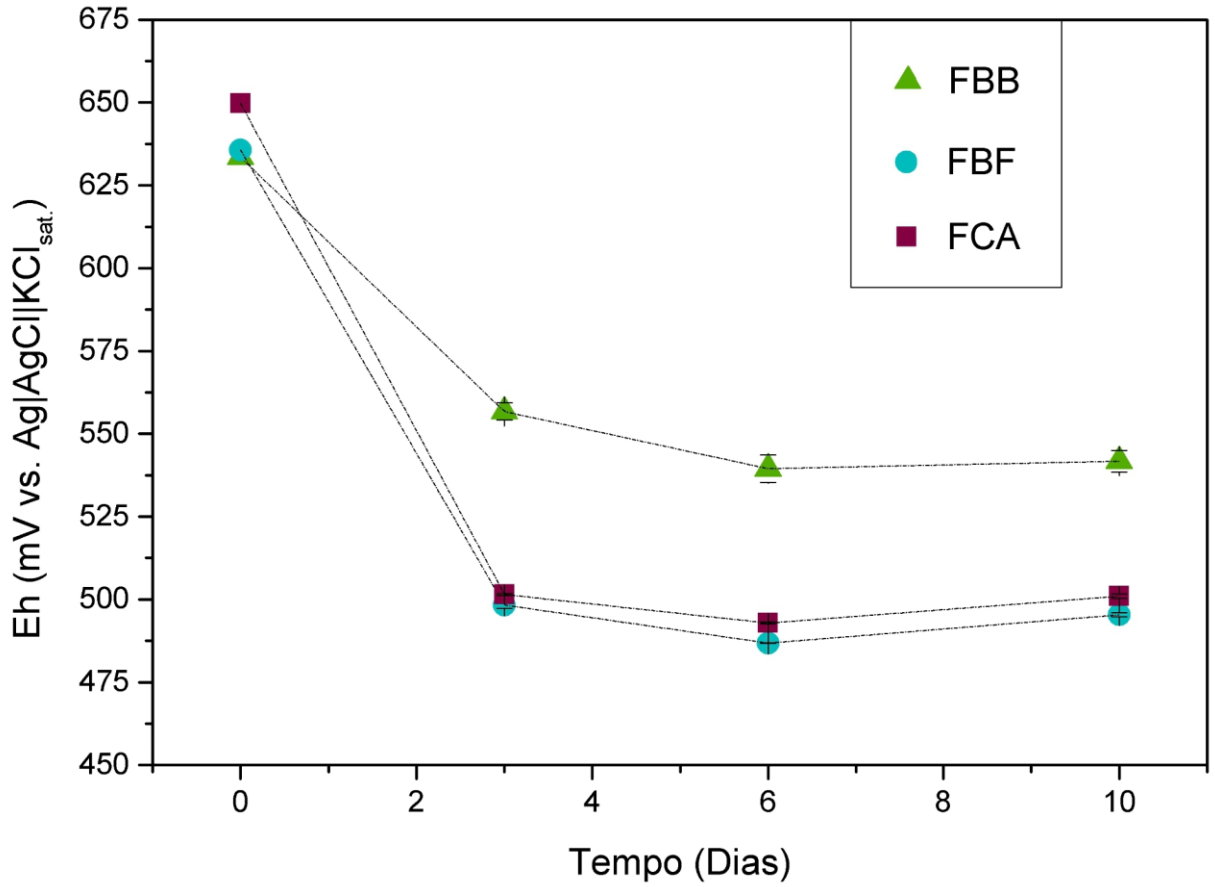
Figura 27 – Concentração de Ce, La e Tb presentes no resíduo de Biolixiviação com Fe^{3+}. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ FBB: Ferro Biogênico + Bactérias./ FBF: Ferro Biogênico Filtrado./ FCA: Ferro Comercial Abiótico.



Fonte: elaborado pela Autora (2024).

Entretanto, o ensaio não foi em vão. Os dados de Eh e quantificação de ferro (figuras 28, 29 e 30) mostram atividade para a *A. ferrooxidans*, pois o sistema FBB apresenta a manutenção de potenciais altos e reciclagem do ferro, evidenciado pela concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+}, que se mantiveram constantes e próximas às concentrações iniciais ao mesmo tempo que houve extração de Y e Eu. Nesse sentido, a lixiviação indireta se tornou direta. A bactéria não consome ferro diretamente da amostra pois não há nenhum, mas a suplementação de Fe^{2+} foi suficiente para mantê-la ativa, o que demonstra a sua baixa exigência quanto à nutrientes e a sua alta tolerância a metais. De fato, a *A. ferrooxidans* apresenta características evolutivas marcantes.

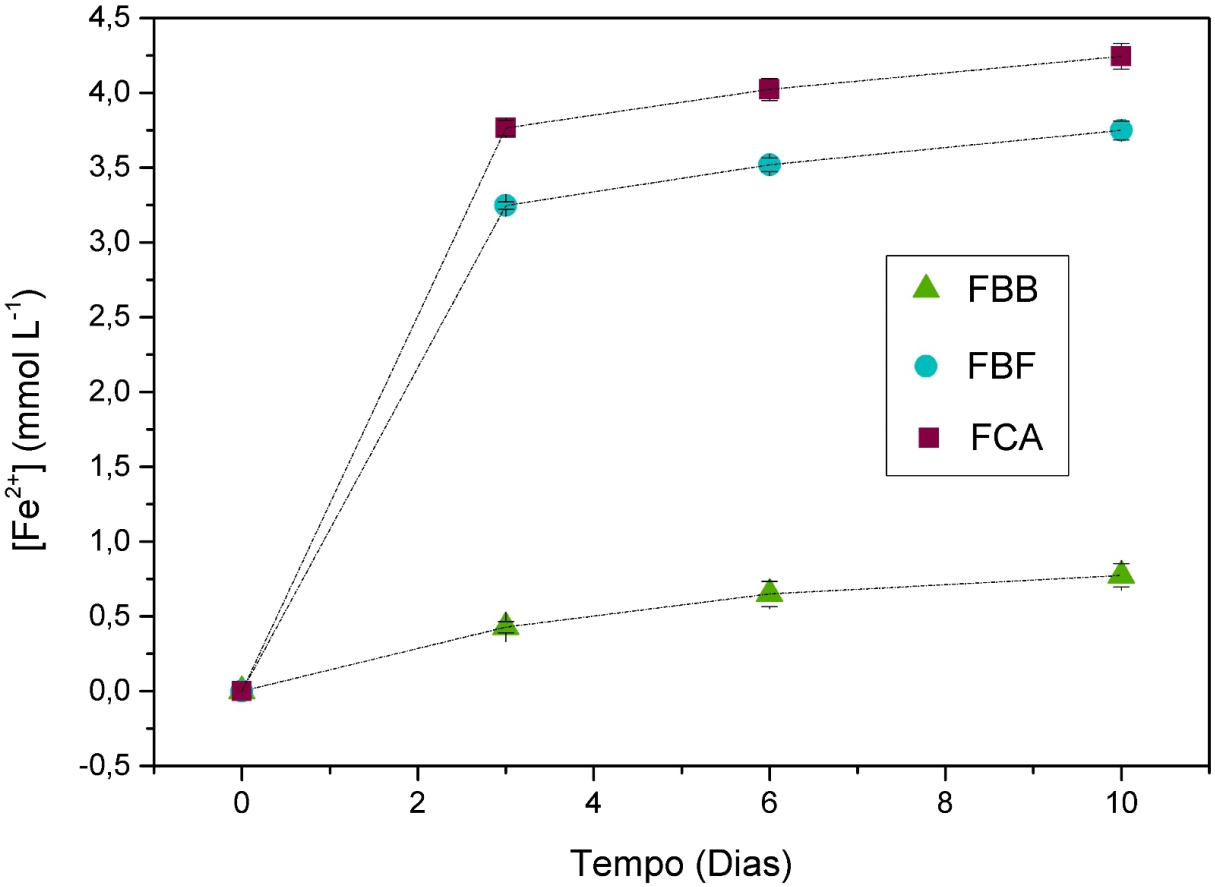
Figura 28 – Variação do potencial redox com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com Fe^{3+}.



Fonte: elaborado pela Autora (2024).

Os sistemas FBF e FCA demonstraram comportamentos semelhantes, com uma queda de potencial de 650mV para 500mV entre os dias 0 e 3, enquanto o sistema FBB teve a mesma queda de potencial, porém com valores mais altos, ao redor dos 575mV. O sistema FCA apresentou maior consumo de Fe^{3+}, atingindo a concentração máxima de Fe^{2+} de 4,3 mmol L^{-1} em 10 dias, seguido pelo sistema FBF, que gerou 3,75 mmol L^{-1} de Fe^{2+}. O sistema FBB produziu, em comparação, apenas 0,5 mmol L^{-1} de Fe^{2+}, ou seja, toda vez que o Fe^{3+} era utilizado na dissolução da amostra, o Fe^{2+} gerado era prontamente consumido pela *A. ferrooxidans* para produzir mais Fe^{3+}. É possível observar nos gráficos das figuras 28, 29 e 30 uma variação pronunciada dos valores iniciais nos primeiros 3 dias, que se mantêm mais constantes, variando menos, no restante do ensaio, o que indica que a maior parte da dissolução acontece nos tempos iniciais de experimento.

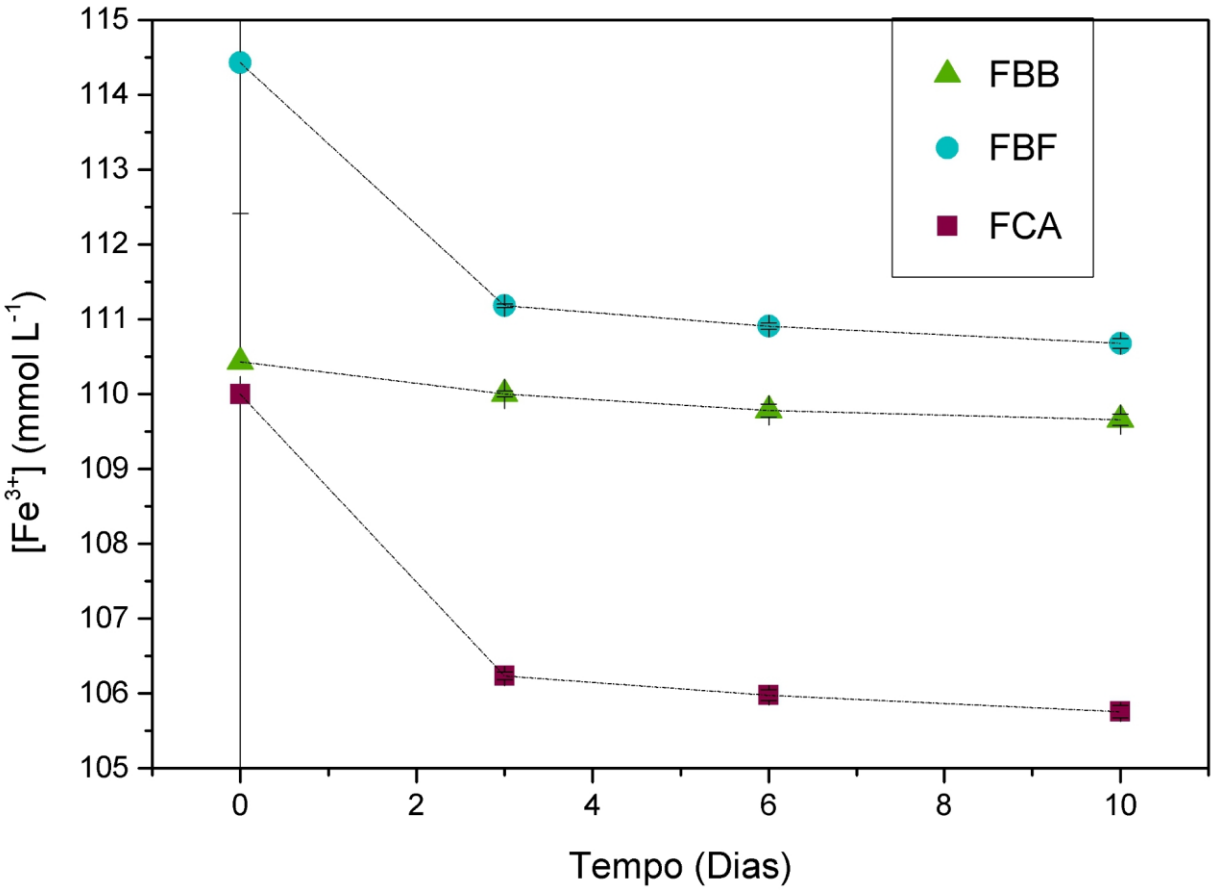
Figura 29 – Variação da concentração de Fe^{2+} com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com Fe^{3+}.



Fonte: elaborado pela Autora (2024).

Previamente ao ensaio de biolixiviação, a quantificação de Fe^{3+} foi realizada. Dos 120 mmol L^{-1} de Fe^{2+} adicionados como fonte de energia no ensaio de bioprodução de Fe^{3+}, o sistema FBB apresentou concentração inicial de Fe^{3+} de 110 mmol L^{-1}, e essa diferença se deve à formação de jarosita. O sistema FBF apresentou concentração de Fe^{3+} ligeiramente maior, 115 mmol L^{-1}. A solução do sistema FCA teve a concentração de Fe^{3+} ajustada para 110 mmol L^{-1} após as medidas de Fe^{3+} do ferro biogênico. As curvas de Fe^{3+} são basicamente o inverso das curvas de Fe^{2+}. Nos sistemas FBF e FCA, apesar dos valores inicias diferentes, a variação na concentração é a mesma para os dois sistemas.

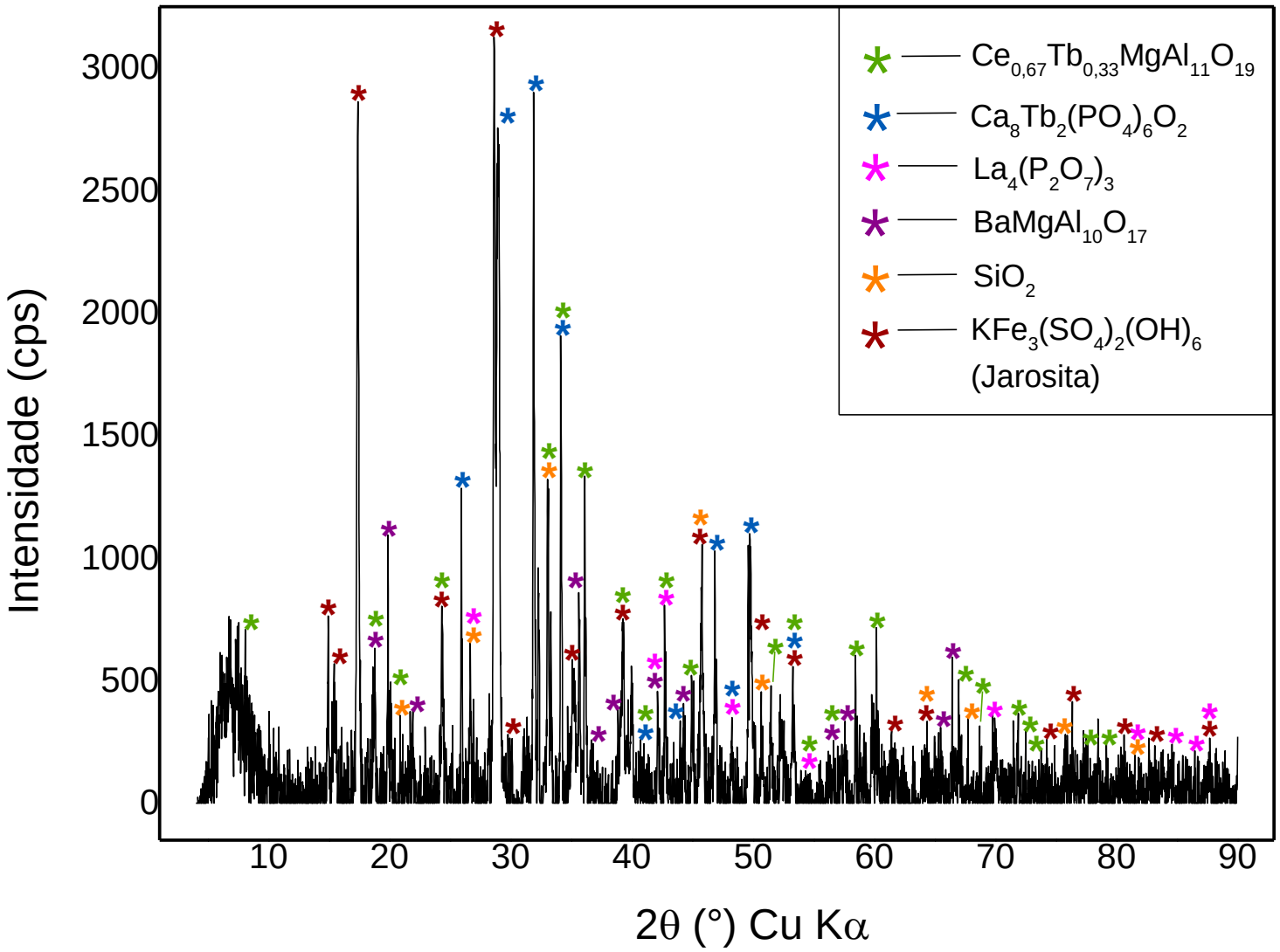
Figura 30 – Variação da concentração de Fe^{3+} com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com Fe^{3+}.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

A figura 31 mostra o difratograma de DRX do resíduo de biolixiviação. Os três sistemas apresentaram as mesmas fases, com exceção da jarosita, que não foi formada no sistema comercial, vide o maior consumo de ferro em solução. O fósforo verde de Ce e Tb está presente no resíduo, como esperado. Como o gesso não foi formado e o Tb praticamente não foi extraído, o fosforo $Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$ foi observado no espectro, inclusive com picos de alta intensidade. O fosforo verde de La também continua presente, pois sua extração foi mínima. O fósforo azul de Ba e Mg dopado com Eu^{2+} apresenta picos bem resolvidos e de menor intensidade. A sílica foi identificada, porém a aparência do resíduo da amostra tratada com Fe^{3+} era mais uniforme, as partículas menores, mais finas e com um tom terroso avermelhado.

Figura 31 – Difratograma de Raios X do resíduo de biolixiviação proveniente do sistema FBB (Ferro Biogênico + Bactérias). $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$: PDF 36-73/ $Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$: 38-256/ $La_4(P_2O_7)_3$: PDF 4-635/ $BaMgAl_{10}O_{17}$: PDF 26-163/ SiO_2: PDF 77-1060/ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$: PDF 71-1777.



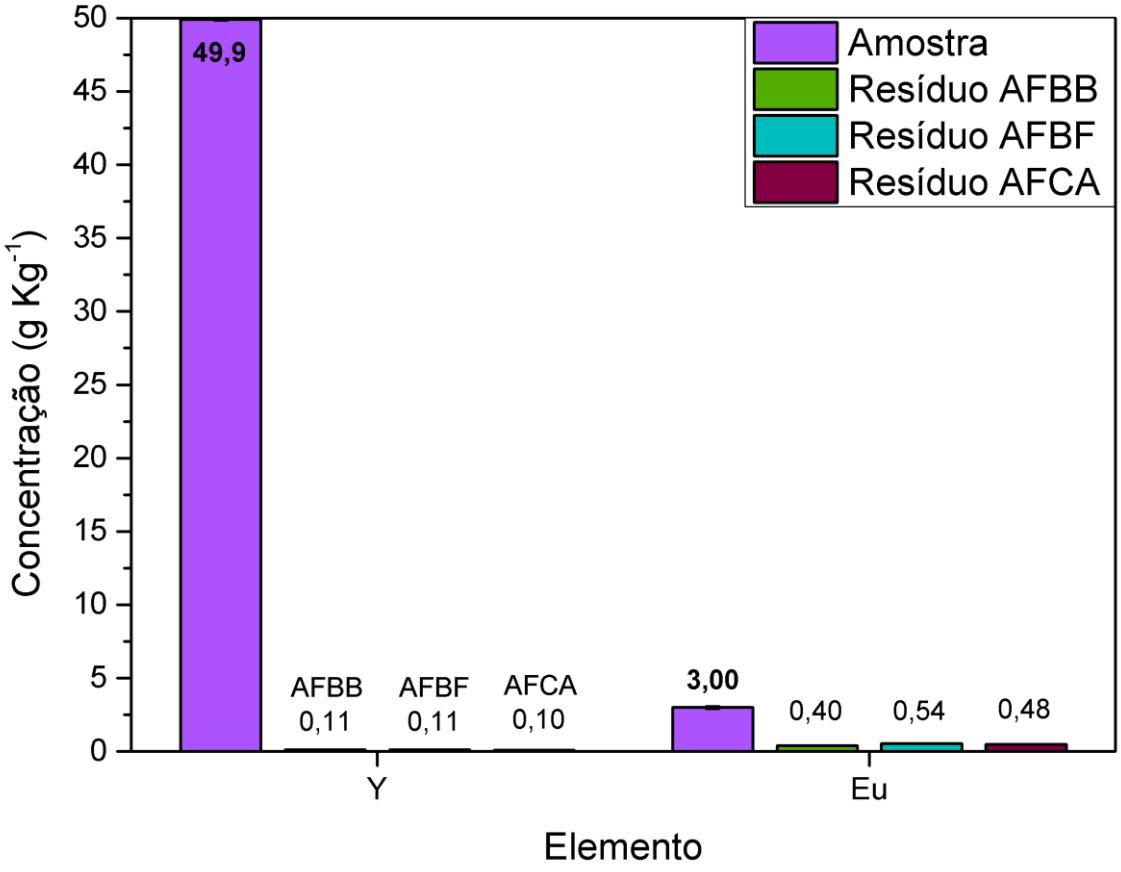
Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

A jarosita é a última fase identificada, e a sua formação já era esperada, porém não interferiu na dissolução de Y e Eu.

5.6. Biolixiviação com ácido sulfúrico e Fe^{3+}

A ideia por trás desse ensaio é avaliar a ação combinada do H_2SO_4 e do Fe^{3+} para verificar se há algum tipo de sinergia que possa beneficiar a dissolução dos ETR. A figura 32 mostra a extração de Y e Eu da amostra, que foi de 100% e cerca de 85%, respectivamente, assim como nos ensaios de biolixiviação com Fe^{3+}. Nesse sentido, não houve vantagem em combinar o ácido e o ferro, mas também não houve perda no desempenho.

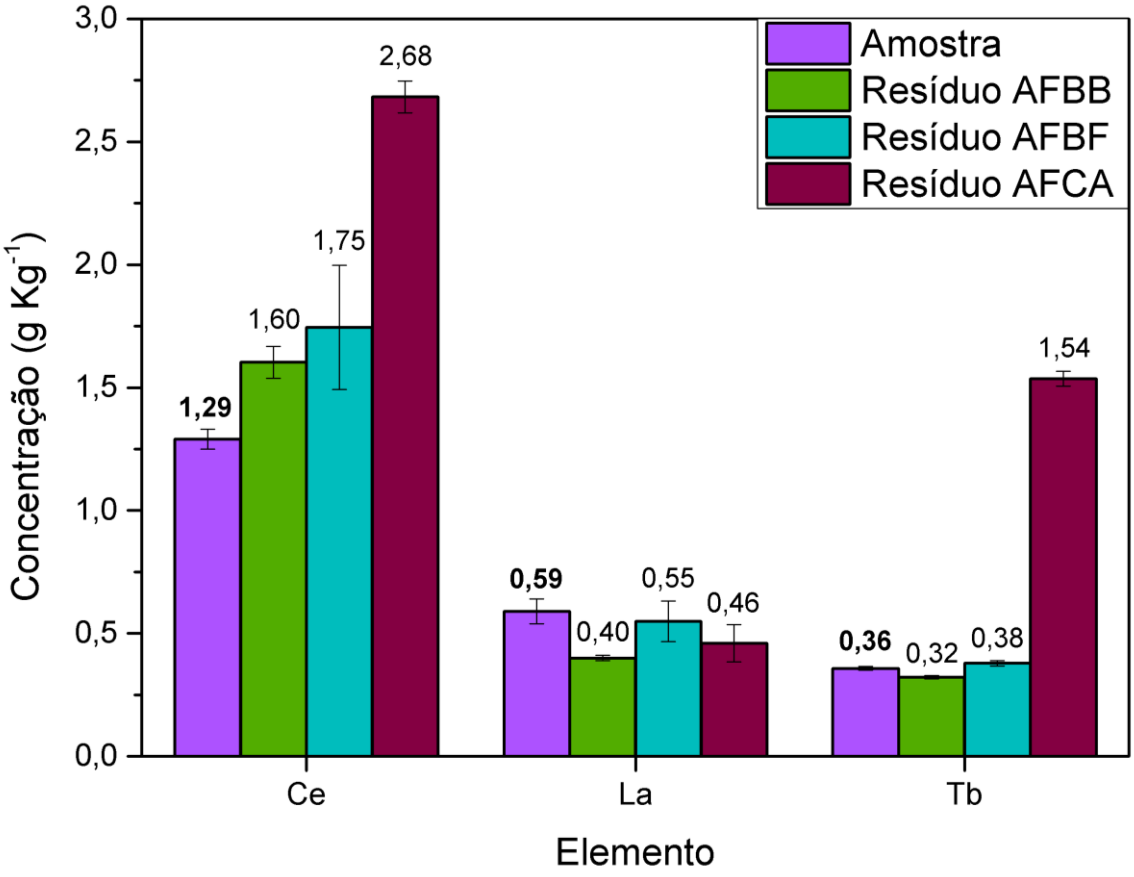
Figura 32 – Concentração de Y e Eu presentes no resíduo de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ AFBB: Ácido + Ferro Biogênico + Bactérias./ AFBF: Ácido + Ferro Biogênico Filtrado./ AFCA: Ácido + Ferro Comercial Abiótico.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

A figura 33 mostra a extração de Ce, La e Tb. Os três sistemas apresentam concentração de Ce no resíduo, e a maior quantidade foi encontrada no resíduo do sistema AFCA. O térbio, ao contrário dos resultados anteriores, ficou concentrado em maior quantidade no sistema comercial, e o sistema AFBB apresentou 11% de extração, enquanto que no sistema AFBF não houve diferença prática na concentração de Tb. Desses 3 elementos, o La foi o único que se beneficiou da ação conjunta do ácido sulfúrico e do Fe^{3+}, apresentando extração em todos os sistemas, mesmo que mínima. O sistema AFBB extraiu 32% de La, o melhor desempenho desse elemento até então. A energia do sistema continua insuficiente para promover a extração eficiente de Ce, La e Tb, e outras estratégias devem ser definidas para recuperar esses elementos.

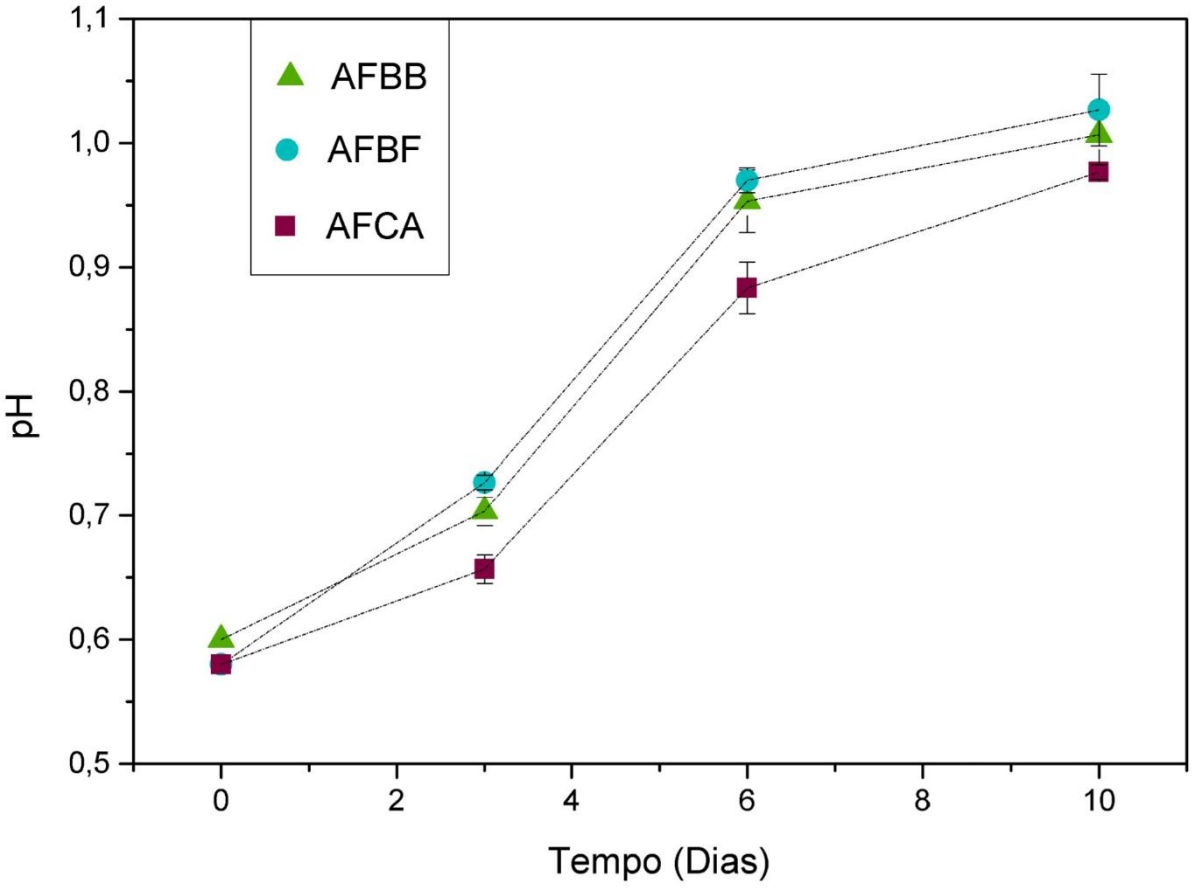
Figura 33 – Concentração de Ce, La e Tb presentes no resíduo de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}. Amostra: resíduo de lâmpadas fluorescentes esgotadas./ AFBB: Ácido + Ferro Biogênico + Bactérias./ AFBF: Ácido + Ferro Biogênico Filtrado./ AFCA: Ácido + Ferro Comercial Abiótico.



Fonte: elaborado pela Autora (2024).

Os dados de pH da figura 34 mostram um comportamento semelhante para os 3 sistemas, com variações de pH 0,6-0,7 nos primeiros 3 dias, 0,7-0,9 entre os dias 3 e 6 e 0,9-1,0 entre os dias 6 e 10. Isso indica que o ácido foi consumido em etapas até o final do ensaio, o que envolve o consumo de ácido da amostra, sua dissolução e a formação de precipitados. Não foi possível realizar a titulação ácido-base para esse ensaio, pois o ferro presente é um interferente da análise, e acaba precipitando com o hidróxido da base titulante. A adição de EDTA em excesso poderia sanar essa implicação pela formação de complexos Fe-EDTA (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006), porém como a solução já é complexa e apresenta diversos componentes, o EDTA só iria aumentar a complexidade da matriz da solução, o que pode aumentar a propagação dos erros e gerar resultados pouco confiáveis, além de não ter como garantir que o EDTA só irá capturar o ferro, o que deixa incertezas acerca da quantidade que deve ser adicionada.

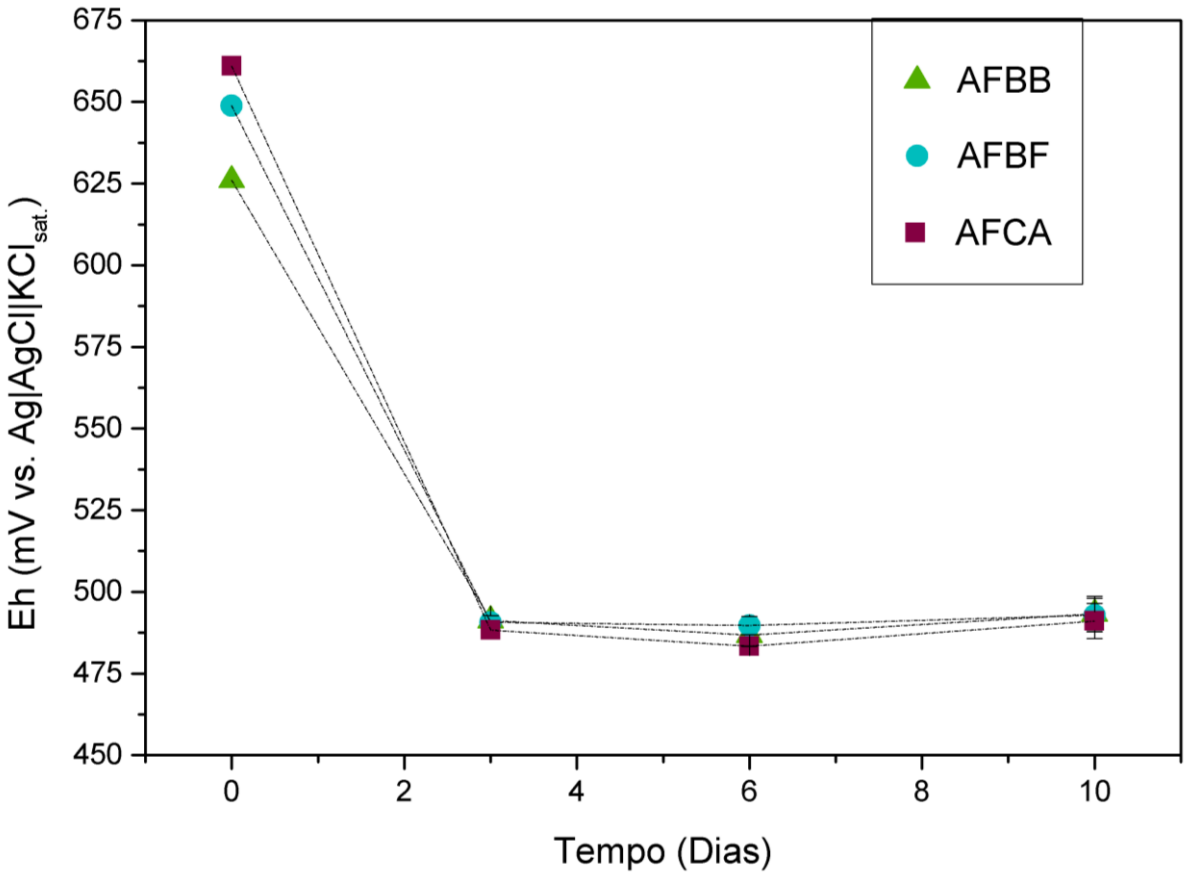
Figura 34 – Variação do pH com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

O ferro, por sua vez, foi consumido majoritariamente entre os dias 0 e 3, o que é evidenciado pelo potencial nos 3 sistemas (figura 35), que apresentam uma única queda de 650mV para 475mV, valor mais baixo do que o atingido na biolixiviação com Fe^{3+}. Outro ponto a ser observado é o maior consumo de ácido em relação à biolixiviação com apenas ácido sulfúrico, que atingiu pH 1 em 41 dias, enquanto a biolixiviação com ácido e Fe^{3+} atingiu o mesmo valor em 10 dias. Com a adição de dois agentes lixiviantes, as reações que podem ocorrer se diversificam, e o ácido se torna mais disponível para interagir com outros compostos, pois não é o único responsável pela dissolução do óxido de ítrio.

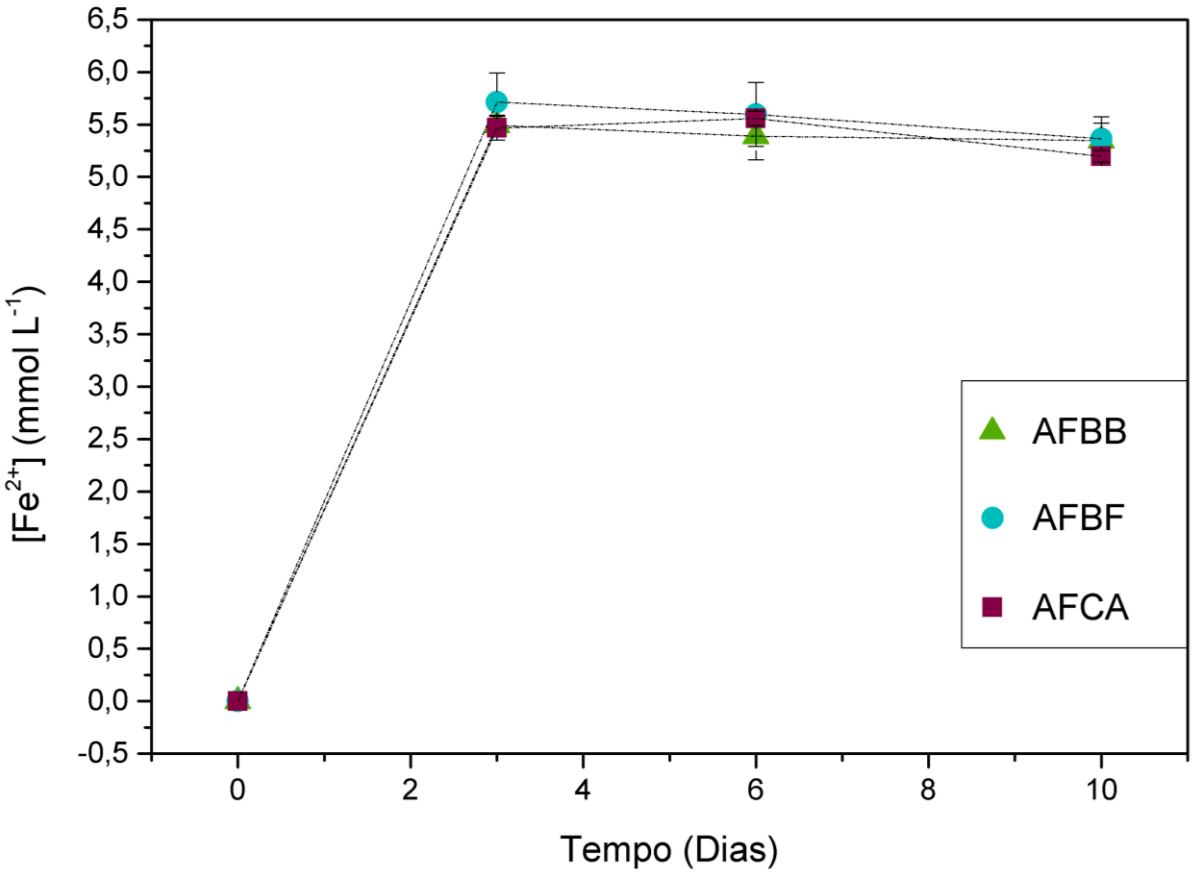
Figura 35 – Variação do potencial redox com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

As curvas de Fe^{2+} e Fe^{3+} das figuras 36 e 37 não mostram atividade para a *A. ferrooxidans*, e os sistemas mantêm o mesmo comportamento, com uma geração de cerca de 6 mmol L^{-1} de Fe^{2+}, valor acima da concentração formada na biolixiviação com Fe^{3+}. A falta de atividade bacteriana pode ser atribuída à menor quantidade de células da *A. ferrooxidans* presentes e também ao pH, cujos valores são muito baixos e inadequados para a atividade dessa bactéria, que opera em valores de pH 2. Além disso, a *A. ferrooxidans* também é uma produtora de H_2SO_4, e ensaios com a adição de enxofre elementar ao invés de sulfato ferroso também podem acarretar na dissolução, e visto que a bactéria apresenta tolerância à presença da amostra, a produção de ácido concomitante à biolixiviação é uma possibilidade.

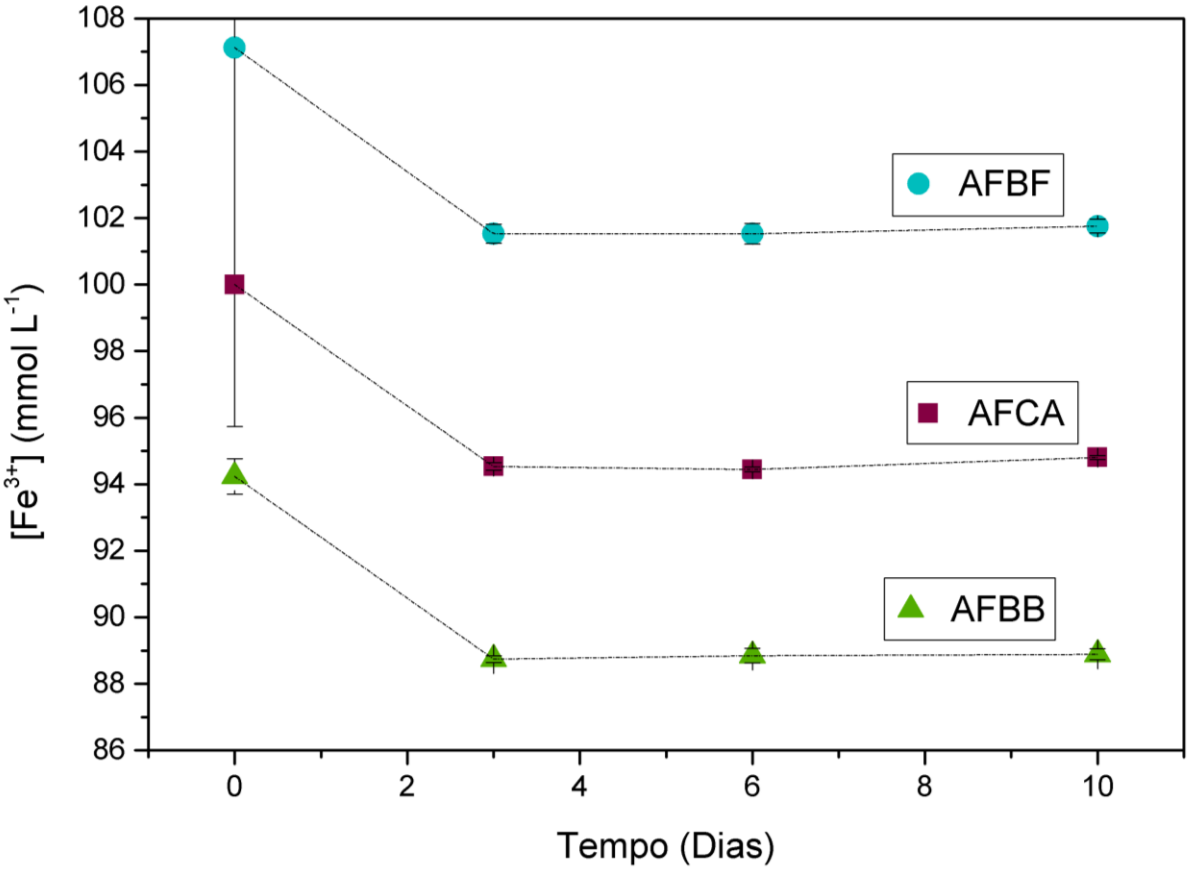
Figura 36 – Variação da concentração de Fe^{2+} com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

A concentração inicial de Fe^{3+} medida foi de 107 mmol L^{-1} no sistema AFBF e 94 mmol L^{-1} no sistema AFBB, e esses valores são menores do que na biolixiviação com Fe^{3+} pois as mesmas soluções da bioprodução de Fe^{3+} foram utilizadas, e mesmo sob refrigeração, houve perda de Fe^{3+} devido a formação de jarosita. Novamente, a concentração de Fe^{3+} do sistema AFCA foi ajustada para 100 mmol L^{-1}. Mesmo com os valores iniciais ligeiramente diferentes, a quantidade de Fe^{3+} foi suficiente para a dissolução do Y e Eu e os 3 sistemas consumiram uma quantidade semelhante de Fe^{3+}.

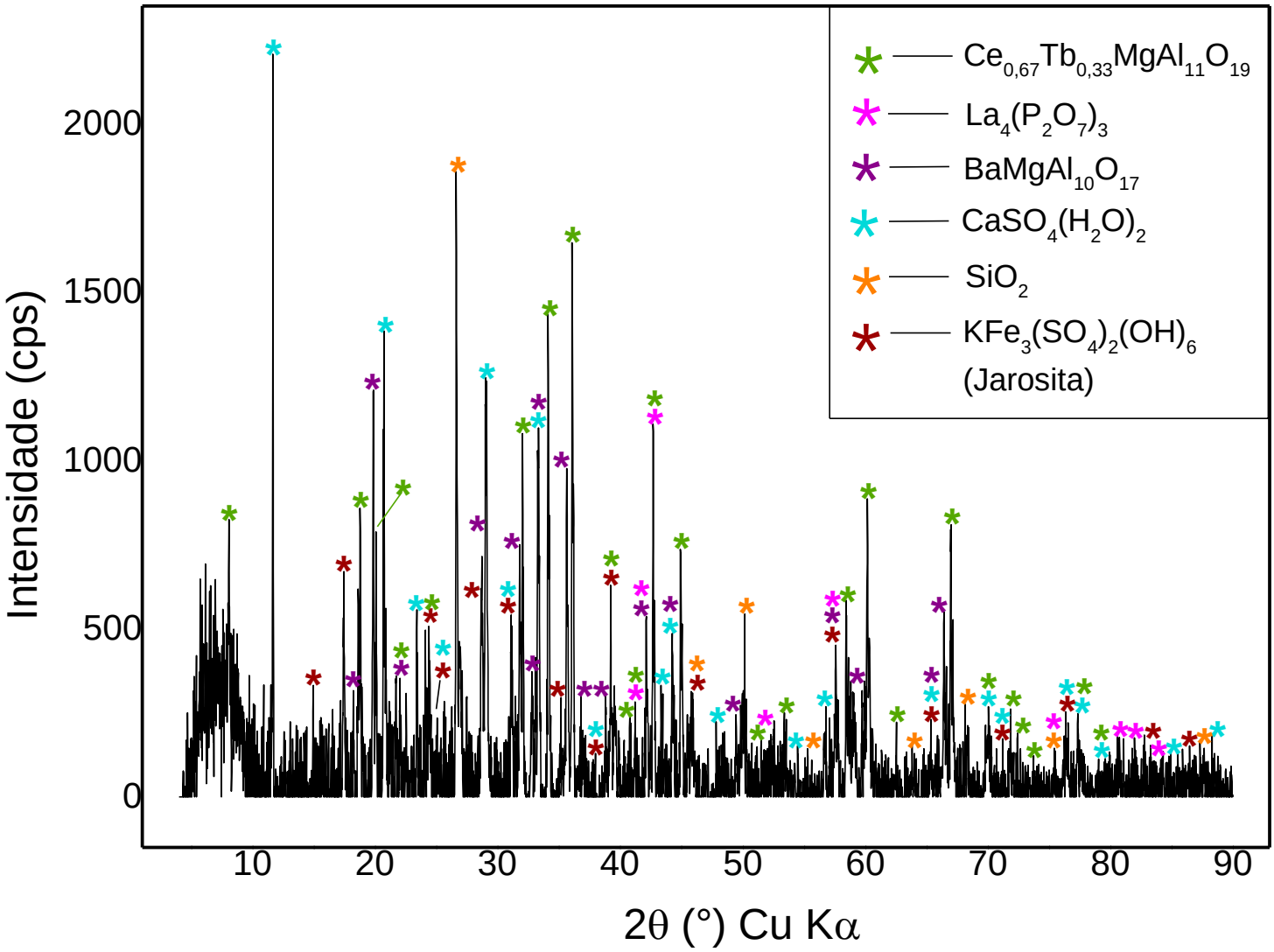
Figura 37 – Variação da concentração de Fe^{3+} com o tempo durante o ensaio de Biolixiviação com ácido sulfúrico + Fe^{3+}.



Fonte: elaborado pela Autora (2024).

A biolixiviação com ácido sulfúrico e Fe^{3+} consumiu mais insumos do que os ensaios com somente ácido e somente Fe^{3+}, e isso é refletido nos difratogramas de RX das figuras 38 (sistema AFBB) e 39 (sistema AFBF), que apresentam a formação de duas novas fases, o gesso ($CaSO_4(H_2O)_2$) e a jarosita. Os difratogramas são referentes ao dia 6 do ensaio de biolixiviação, e essas medidas foram realizadas para verificar se há dissolução de Y e Eu antes do final, o que pôde ser inferido pelas medidas de pH, Eh, $[Fe^{2+}]$ e $[Fe^{3+}]$ e agora confirmado pela DRX. Isso também confirma a dissolução em tempos curtos na biolixiviação com ácido sulfúrico e na biolixiviação com ferro. As mesmas fases identificadas anteriormente estão presentes nesse resíduo, o fósforo verde de Ce e Tb, o fósforo verde de La, o fósforo verde de Ca e Tb, o fósforo azul de Ba e Mg e a sílica proveniente do vidro das lâmpadas.

Figura 38 – Difratograma de Raios X do resíduo de biolixiviação proveniente do sistema AFBB (Ácido + Ferro Biogênico + Bactérias). $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$: PDF 36-73/ $La_4(P_2O_7)_3$: PDF 4-635/ $BaMgAl_{10}O_{17}$: PDF 26-163/ $CaSO_4(H_2O)_2$: PDF 74-1433/ SiO_2: PDF 77-1060/ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$: PDF 71-1777.

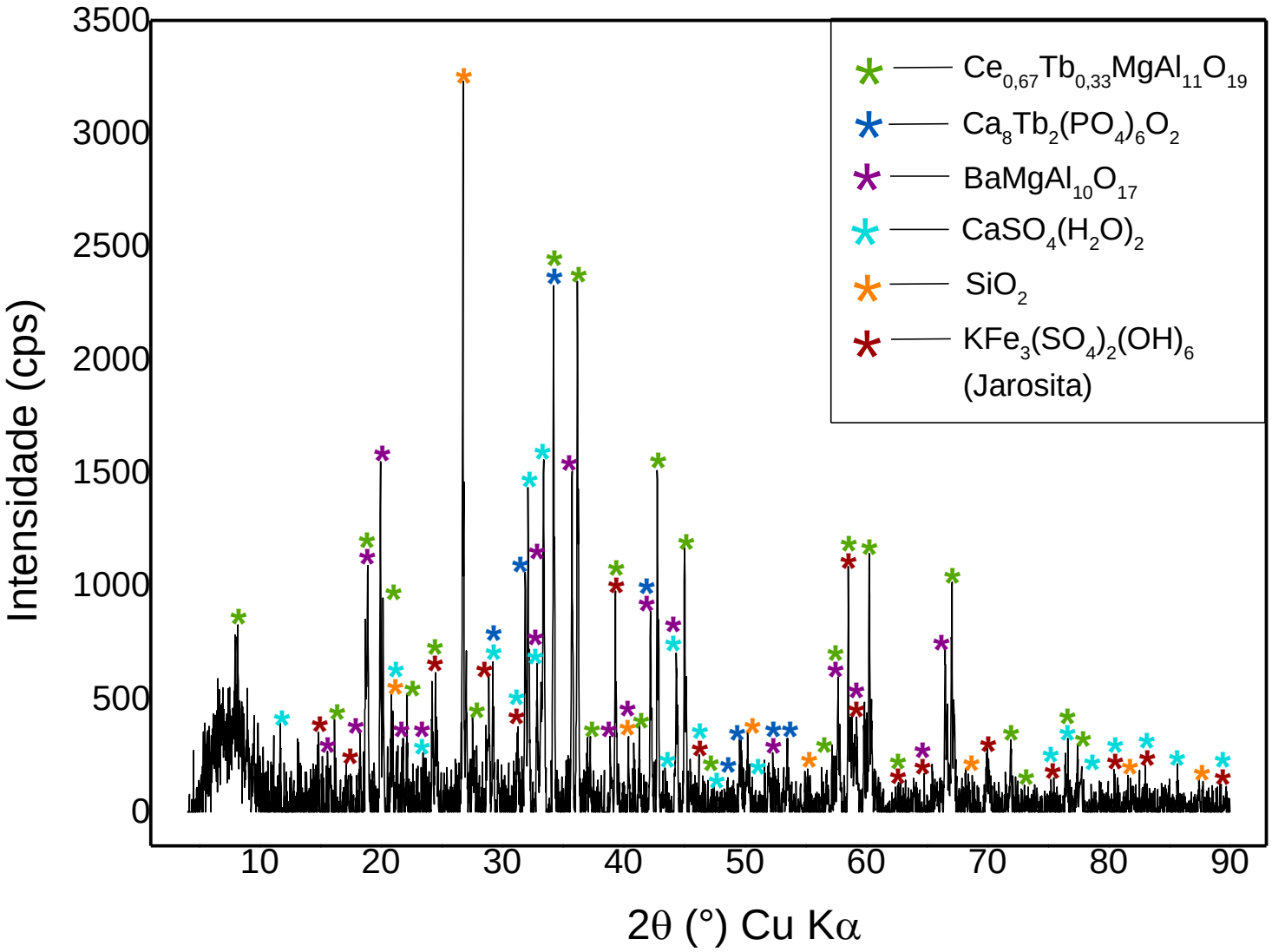


Fonte: elaborado pela Autora (2024).

Ao final do ensaio, os resíduos do dia 10 também foram analisados pela DRX (não mostrado). No sistema AFBB houve extração de La, e o difratograma do dia 6 ainda mostra a presença do fosfato de lantânio, porém essa fase desapareceu no difratograma do dia 10, o que indica que o lantânio levou mais tempo do que o Y e Eu para ser solubilizado. A explicação proposta para a extração parcial do La é que com a oferta de mais receptores de elétrons, o H^+ e o Fe^{3+}, o ferro age primariamente na dissolução do óxido de ítrio, visto a queda única de potencial, e o ácido, que acaba sobrando, fica livre para atuar sobre o lantânio. Isso também explica o maior consumo de ácido em relação à biolixiviação com somente ácido. Como o Fe^{3+} foi o principal agente lixiviante do óxido de ítrio, o maior consumo de ferro em relação à biolixiviação

com somente ferro também é justificado. A fase de gesso apresentou picos de intensidade muito menor no dia 10, o que indica que o Fe^{3+} deve ter atuado sobre essa fase, o que reforça o consumo maior. O fósforo verde de Ca e Tb não foi identificado no difratograma da figura 38 devido à sua baixa concentração em relação às outras fases, pois não houve extração expressiva desse elemento.

Figura 39 – Difratograma de Raios X do resíduo de biolixiviação proveniente do sistema AFBF (Ácido + Ferro Biogênico Filtrado). $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$: PDF 36-73/ $Ca_8Tb_2(PO_4)_6O_2$: 38-256/ $BaMgAl_{10}O_{17}$: PDF 26-163/ $CaSO_4(H_2O)_2$: PDF 74-1433/ SiO_2: PDF 77-1060/ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$: PDF 71-1777.



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

O difratograma do sistema AFBF não apresentou mudanças em relação às fases presentes, apenas a redução da intensidade dos picos entre o dia 6 e o dia 10 do ensaio, o que indica que processos continuam ocorrendo até o final do ensaio, com exceção da dissolução do Y e Eu, cujos indícios mostram extração nos tempos iniciais. O fosfato de La não foi identificado, porém o fosfato de Ca e Tb foi. É importante

ressaltar a heterogeneidade da amostra, mesmo com a saída de algumas fases cristalinas nos resíduos de todos os sistemas de biolixiviação estudados, outras fases foram formadas e o resíduo final continua complexo, com muitas fases presentes em pequenas quantidades. O não aparecimento de uma fase não indica necessariamente a dissolução, mas sim que mesmo com todos os cuidados, a homogeneidade total não pode ser garantida, e a concentração das diferentes fases cristalinas pode variar dependendo da porção de material selecionado para análise.

5.7. Discussão

A tabela 10 abaixo sumariza os dados de extração de todos os sistemas de biolixiviação estudados. Os resultados foram obtidos em g kg^{-1}, e como foram utilizadas 2,5g nos ensaios, essas quantidades de ETR também foram calculadas.

Todos os sistemas foram capazes de extrair totalmente o Y em pouco tempo, entre 3 e 5 dias, o que indica que esse elemento tem preferência na extração tanto com ácido quanto com Fe^{3+}. A lixiviação de ETR pesados é mais fácil em relação aos ETR leves devido à contração lantanídica, que gera uma tendência de diminuir a atividade metálica e aumentar a estabilidade dos complexos formados em solução (ABRÃO, 1994), ou seja, os ETR com raios atômicos maiores se dissociam de suas matrizes sólidas mais facilmente e os íons formados são menos reativos e possuem menor mobilidade, se mantendo estáveis em solução. Isso é verdade se a comparação for feita entre matrizes sólidas semelhantes, um óxido sempre será mais solúvel em meio ácido do que um aluminato, vide a baixa de extração de Tb, uma terra rara pesada. Ao que tudo indica, todos os processos que podem ocorrer acontecem em pouco tempo, e mesmo com o excesso de ácido e de ferro, o que sobra não é suficiente para dar continuidade na extração.

Tabela 10 - Dados quantitativos de extração de ETR nos sistemas de biolixiviação estudados.

SISTEMA			ELEMENTO					
			Y	Eu	Ce	La	Tb	Gd
Amostra original		[amostra] (g kg^{-1})	49,9	3,0	1,29	0,59	0,36	0,045
		Massa em 2,5g (mg)	124,75	7,5	3,2	1,5	0,89	0,11
Biolixiviação com H_2SO_4	ABB	Extração (%)	99,78	80,19	0	0	0	34,35
		Extração (g kg^{-1})	49,79	2,40	0	0	0	0,015
		Extração em 2,5g (mg)	124,47	6,01	0	0	0	0,039
	ABF	Extração (%)	99,73	80,27	0	0	28,69	9,50
		Extração (g kg^{-1})	49,76	2,41	0	0	0,10	0,004
		Extração em 2,5g (mg)	124,41	6,02	0	0	0,26	0,011
	ACA	Extração (%)	99,74	80,94	0	0	31,63	23,43
		Extração (g kg^{-1})	49,77	2,43	0	0	0,11	0,010
		Extração em 2,5g (mg)	124,42	6,07	0	0	0,28	0,026
Biolixiviação com Fe^{3+}	FBB	Extração (%)	99,79	84,97	0	13,61	0	9,33
		Extração (g kg^{-1})	49,80	2,55	0	0,080	0	0,004
		Extração em 2,5g (mg)	124,49	6,37	0	0,20	0	0,010
	FBF	Extração (%)	99,76	83,17	0	10,08	18,18	28,68
		Extração (g kg^{-1})	49,78	2,50	0	0,059	0,065	0,013
		Extração em 2,5g (mg)	124,45	6,24	0	0,15	0,16	0,032
	FCA	Extração (%)	99,76	81,43	14,60	18,17	14,02	18,98
		Extração (g kg^{-1})	49,78	2,44	0,19	0,11	0,050	0,008
		Extração em 2,5g (mg)	124,45	6,11	0,47	0,27	0,12	0,021
Biolixiviação com H_2SO_4 + Fe^{3+}	AFBB	Extração (%)	99,78	86,82	0	32,14	9,83	43,59
		Extração (g kg^{-1})	49,79	2,60	0	0,19	0,035	0,020
		Extração em 2,5g (mg)	124,48	6,51	0	0,47	0,08	0,049
	AFBF	Extração (%)	99,78	81,88	0	6,77	0	40,38
		Extração (g kg^{-1})	49,79	2,46	0	0,040	0	0,018
		Extração em 2,5g (mg)	124,47	6,14	0	0,10	0	0,045
	AFCA	Extração (%)	99,80	84,14	0	22,05	0	26,65
		Extração (g kg^{-1})	49,80	2,52	0	0,13	0	0,012
		Extração em 2,5g (mg)	124,49	6,31	0	0,32	0	0,030

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Quanto a preferências, com exceção do Y, o ácido sulfúrico sem bactérias extrai melhor o Tb, o Fe^{3+} com bactérias extrai melhor o Eu e o ácido sulfúrico combinado com o Fe^{3+} e bactérias extrai melhor o La. O gadolínio não foi amplamente discutido porque sua concentração está muito abaixo das demais, mas é interessante notar a extração consistente desse elemento em todos os sistemas, que chega a 43% no sistema AFBB e a 34% no sistema ABB. Como a concentração de Gd é muito baixa,

nenhuma fase cristalina pôde ser identificada para esse elemento, e a sua estrutura é desconhecida. Só é possível inferir que deve ser uma fase mais simples do que as fases de Ce, La e Tb, visto o desempenho inferior na extração desses elementos. Mesmo não sendo o alvo da operação, resíduos contendo um teor maior de Gd podem gerar bons resultados e permitir a recuperação paralela desse metal em sistemas de biolixiviação com ácido e ferro. As bactérias tiveram algum papel na biolixiviação, seja beneficiando a extração de La e Gd quando agindo em conjunto, seja inibindo a dissolução de Tb, porém não se sabe como esse papel foi desenvolvido e por quais mecanismos a *A. thiooxidans* e a *A. ferrooxidans* atuam nos sistemas estudados, visto que nem sempre apresentam atividade de crescimento.

De acordo com todos os dados obtidos, foi possível elaborar uma ordem de extração para os ETR da amostra. O Y é extraído primeiro, pois é um óxido simples, o Eu vem em seguida, pois acompanha a estrutura do óxido e também pode estar na forma de íon dopante em outras estruturas, sendo removido facilmente. O Gd é o próximo, pois apresenta extração positiva em todos os sistemas. O Tb e o La são extraídos em alguns sistemas e em outros não, e por isso ficam em uma posição intermediária. O Ce só é extraído em um único sistema, em quantidade baixa, sendo o último elemento da série. É possível notar também um decréscimo na extração dos primeiros para os últimos ETR, independente da concentração inicial. A relação abaixo resume as observações feitas acerca da ordem de extração:

Y (100%) > Eu (80-85%) > Gd (43%) > Tb (30%) e La (30%) > Ce (0-15%)

Esse comportamento segue a ordem do número atômico dos lantanídeos, evidenciado o efeito da contração lantanídica na solubilidade dos ETR e como Y se encaixa na designação de terra rara. Ce e La são ETR leves e com raio atômico menor, Gd e Eu são ETR médios com raio atômico intermediário e Y é um ETR pesado com raio atômico maior. O único que foge da série é o Tb, cuja estrutura complexa e refratária justifica a baixa extração.

No quesito econômico, os fósforos das lâmpadas fluorescentes representam uma fonte adequada para a recuperação de Y e Eu, metais críticos, que além de estarem presentes em altas concentrações, são extraídos com facilidade. A tabela 11 abaixo traz uma projeção para um possível mercado brasileiro de reciclagem dos fósforos, com as quantidades que podem ser recuperadas e a receita que pode ser gerada.

Tabela 11 - Projeção para a recuperação de Y e Eu a partir dos fósforos de ETR de lâmpadas fluorescentes esgotadas.

ELEMENTO	**Teor de ETR ($g\ kg^{-1}$ ou $kg\ t^{-1}$)**	**Massa de ETR em 206mi de lâmpadas**	**Receita anual (US$)**
Y	49,9	51,4 t	3,8 mi
Eu	3,0	3,09 t	3,0 mi
Ce	1,29	1,32 t	15,9 mil
La	0,59	607,7 kg	7,9 mil
Tb	0,36	368,7 kg	700,6 mil
Gd	0,045	46,3 kg	4,4 mil

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Os cálculos foram baseados na quantidade de lâmpadas comercializadas anualmente no Brasil (BACILA; FISCHER; KOLICHESKI, 2014), considerando uma massa média de 5g de fósforo para cada lâmpada (RAPOSO *et al.*, 2000), e os preços são referentes aos metais puros (BARDANO, 2014). Como os preços das terras raras flutua bastante, os dados da tabela 11 são uma aproximação, e podem variar. A recuperação de Ce, La e Gd não parece muito atraente, Ce e La são abundantes, baratos e não apresentam problemas de demanda. Os metais mais interessantes são o Y, Eu e Tb, pois são imprescindíveis em suas aplicações e são considerados críticos. Em conjunto, esses elementos podem somar uma receita anual de 7,5 mi de dólares. Como as aplicações dos ETR utilizam pouca quantidade dos metais, o mercado global de terras raras é modesto, com um valor de 9 bi de dólares e consumo anual de 150.000 t de óxidos de ETR (GANGULI; COOK, 2018). Com isso, a reciclagem de lâmpadas fluorescentes e outros *e-waste* pode auxiliar na estabilidade do suprimento de ETR no Brasil e na criação de uma indústria mais forte e independente.

Mesmo com tantas vantagens, os estudos para a recuperação de ETR a partir de resíduos sequer alcançaram a escala de um reator, e muitos deles utilizam amostras de resíduos sintéticos/simulados, ou seja, estamos muito longe de reciclar terras raras com eficiência e em grande escala, ainda mais utilizando microrganismos. Entretanto, cada vez mais se faz necessário dar destaque à reciclagem, aos processos circulares e à sustentabilidade dentro da indústria de recursos, e espera-se que nos próximos anos haja uma expansão no desenvolvimento de mercados, estruturas e bens que cumpram as metas de desenvolvimento sustentável.

O projeto apresentado é o primeiro passo, e melhorias podem ser feitas para um possível aumento de escala. O ideal é que a bioprodução de ácido e Fe^{3+} aconteça em biorreatores contínuos. Como as bactérias são pouco exigentes, não é necessária a

assepsia do reator, e resíduos de ferro e enxofre de outras operações podem ser testados como fonte de energia, o que barateia o processo e auxilia na diminuição dos resíduos industriais. O reator STR (do inglês *Stirred Tank Reactor*) é um dos modelos mais simples e robustos (SCHMIDELL, 2021), e deve ser o ponto de partida para o aumento na escala da bioprodução dos insumos, pois combina com a simplicidade e a robustez das bactérias estudadas. Para uma operação contínua, é necessário manter as células bacterianas no reator principal, e isso pode ser feito através da filtração do insumo produzido para um reservatório ou pela estabilização das bactérias em um suporte fixo, com a circulação constante dos nutrientes e recuperação do insumo produzido livre de bactérias. Como a *A. thiooxidans* consome enxofre na forma sólida, o suporte teria que conter a fonte de energia também fixada, para que a bactéria tenha acesso, enquanto o meio de cultivo é circulado no reator. O enxofre em pó inviabiliza o processo contínuo porque entope as mangueiras do reator (AQUINO, 2022), e a filtração também é difícil, sendo necessário o uso de várias membranas para filtrar as soluções de H_2SO_4 para os ensaios de biolixiviação. A *A. ferrooxidans* não apresenta o mesmo problema pois o Fe^{2+} é ofertado na forma líquida, e com a facilidade e rapidez que essa bactéria tem para produzir Fe^{3+}, o potencial para a produção em grande escala é alto. O ácido sulfúrico e o Fe^{3+} biogênicos também podem ser testados na dissolução de outros resíduos eletroeletrônicos, são muitos os caminhos.

A atividade da *A. ferrooxidans* durante a biolixiviação com Fe^{3+} não influencia a extração dos ETR em si, os sistemas sem bactérias também apresentam extração, mas a manutenção do ciclo de geração e consumo de ferro é benéfico do ponto de vista econômico, pois diminui ainda mais a demanda por insumos. A bactéria, além de produzir o Fe^{3+}, tolera a presença da amostra e é capaz de regenerá-lo durante a biolixiviação. Com isso, a biolixiviação com Fe^{3+} foi considerada a mais promissora entre todos os sistemas estudados. É interessante que a *A. thiooxidans* participe do processo como produtora de ácido para ser utilizado na manutenção do pH e para uma segunda etapa de biolixiviação com ácido, focada nos elementos Ce, Tb e La. A ativação mecânica foi citada como uma técnica sustentável, que é capaz de fragmentar as estruturas de aluminato e fosfato, gerando os óxidos simples de ETR (TAN; DENG; LI, 2017), e pode ser utilizada como uma pré-etapa da biolixiviação. Ensaios de tolerância mais refinados também devem ser realizados para determinar a razão sólido/líquido máxima que permite a atividade da *A. ferrooxidans*. Outros aspectos

como o volume do reator, a agitação, a manutenção do pH, a remoção da carga sólida e a recuperação da solução rica em ETR também devem ser estudados.

Para que a reciclagem seja eficiente e o *e-waste* adequado para processamento, um esforço conjunto deve ser feito entre a população geral, o governo e as empresas. A população deve ser educada em relação ao consumo e ao tratamento dos resíduos sólidos, e cada um deve ser capaz de separar o próprio lixo e se responsabilizar por ele. As empresas devem atuar na criação e na aplicação de métodos de processamento eficientes para o lixo eletrônico, e na logística reversa, que envolve o retorno dos bens ao local de origem para que lidem com os resíduos (XAVIER *et al.*, 2020). Os fósforos devem apresentar alta pureza e a maior homogeneidade possível, e o desenvolvimento de métodos de análise e caracterização sensíveis para materiais do tipo resíduo eletroeletrônico, que são complexos, é importante do ponto de vista da validação e controle de qualidade do processo (CASTRO; PEREIRA FILHO, 2018). As produtoras também devem buscar formulações mais simples e com componentes compatíveis, facilitando o desmonte e o reprocessamento. Por fim, o governo tem como responsabilidade a formulação de legislações mais rígidas, assim como a sua fiscalização e a aplicação de punições quando necessário, e deve apoiar iniciativas sustentáveis dentro das esferas social e empresarial.

É importante ter em mente que a tecnologia moderna pode ser uma grande aliada do meio ambiente. Com a produção de dispositivos duráveis e eficientes, podemos reconstruir florestas, reutilizar e distribuir água potável, produzir energia limpa, promover a reprodução de espécies em extinção, eliminar a poluição gerada pelo ser humano, e muito mais. Tudo aquilo que é criado pelo Homem é baseado na observação da natureza e no seu comportamento, os polímeros criados a partir das teias de aranha, os princípios ativos de medicamentos que são produzidos por plantas, as sociedades eficientes das abelhas e formigas, até os animais construtores, como os castores e o joão-de-barro, servem como exemplos. A natureza nos ensina todos os dias que pertencemos a ela, porém tendemos a nos afastar, como se não fossemos parte esse grande ciclo sem fim. A Terra é a nossa casa, a natureza não depende de nós para existir, mas nós dependemos dela para viver.

6. CONCLUSÃO

As conclusões tiradas acerca do desenvolvimento do projeto são as seguintes:

- A bioprodução de H_2SO_4 e Fe^{3+} se mostrou eficiente nos ensaios em frascos, o que abre precedentes para o aumento da escala para biorreatores. Além disso, o processo é seguro, consome pouca energia e pode diminuir os custos da operação, com a menor demanda por insumos, produção local, possível uso de resíduos como fonte de energia e temperaturas brandas de operação;
- O Y apresentou 100% de extração em todos os sistemas, pois tem preferência na dissolução;
- O Eu apresentou extração média de 80-85% em todos os sistemas, e a forma de íon dopante facilita a dissolução;
- Não houve extração expressiva de Ce, La e Tb, e isso se deve as estruturas cristalinas complexas e refratárias dos fósforos contendo esses elementos, que são resistentes à ataques ácidos e oxidantes, e precisam da injeção de mais energia para que as ligações covalentes sejam rompidas;
- O fenômeno da contração lantanídica influencia a solubilidade dos ETR, assim como a estrutura cristalina dos fósforos;
- As bactérias desempenharam algum papel, que embora desconhecido, auxiliou na extração de La e inibiu a extração de Tb;
- A atividade da *A. ferroxidans* durante a biolixiviação com Fe^{3+} foi uma descoberta positiva, e pode gerar vantagens econômicas em um possível aumento de escala. Por isso, esse sistema foi considerado o mais promissor;
- A reciclagem dos ETR de lâmpadas fluorescentes e outros e-waste pode gerar um mercado lucrativo, além de atenuar a dependência brasileira por importações pela criação de um estoque mais estável de terras raras, e também atua na mitigação dos impactos ambientais já existentes e previne impactos futuros, o que vai na direção da Economia Circular;
- Muitos esforços devem ser feitos para a consolidação de um mercado de reciclagem de *e-waste* que seja eficiente e lucrativo, e isso envolve a responsabilidade compartilhada entre a população, as empresas e o governo;
- A mineração urbana, a reciclagem e a logística reversa são ferramentas importantes na transição para uma Economia Circular, e o seu uso deve ser

estimulado como forma de difundir a sustentabilidade dentro da indústria e também da sociedade.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Brasília: CETEM/CNPq, 1994.

AGYEMANG, M.; KUSI-SARPONG, S.; KHAN, S. A.; MANI, V.; REHMAN, S. T.; KUSI-SARPONG, H. Drivers and barriers to circular economy implementation: an explorative study in Pakistan's automobile industry. **Manag. Decis.**, v. 57, p. 971-994, 2019.

AKCIL, A.; VEGLIÒ, F.; FERELLA, F.; OKUDAN, M. D.; TUNCUK, A. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste Manag.**, v. 45, p. 420–433, 2015.

ÅKESSON, L. Towards a Sustainable Waste Management: Habits and Behaviour. IVL **Swedish Environmental Research Institute (Stockholm)**, 2014. Disponível em: https://portal.research.lu.se/ws/files/5527600/4905151.pdf. Acesso em: 19/06/2024.

ALMEIDA, S. N.; TOMA, H. E. Lanthanide ion processing from monazite based on magnetic nanohydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, v. 189, 105138, 2019.

AQUINO, A. M. **Otimização da capacidade de produção de ácido sulfúrico em reator utilizando *Acidithiobacillus thiooxidans***. 2022. Monografia (Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2022.

ARENA, F. A.; SUEGAMA, P. H.; BEVILAQUA, D.; DOS SANTOS, A. L. A.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Simulating the main stages of chalcopyrite leaching and bioleaching in ferrous ions solution: An electrochemical impedance study with a modified carbon paste electrode. **MINERALS ENGINEERING**, v. 92, p. 229-241, 2016.

ASHOUR, R.M.; SAMOUHOS, M.; LEGARIA, E. P.; SVARD, M.; HOGBLOM, J.; FORSBERG, K.; PALMLOF, M.; KESSLER, V.G.; SEISENBAEVA, G.A.; RASMUSON, Å.C. DTPA-functionalized silica nano- and microparticles for adsorption and chromatographic separation of rare earth elements. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 6, p. 6889–6900, 2018.

ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambient**e. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

AUER, G.; REUTER, M.; HAUZENBERGER, C. A.; PILLER, W.E. The impact of transport processes on rare earth element patterns in marine authigenic and biogenic phosphates. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 203, p. 140–156, 2017.

AYRES, R. Sustainability Economics: where do we stand?. **Ecological Economics**, v. 67, p. 281-310, 2008.

BACILA, D. M.; FISCHER, K.; KOLICHESKI, M. B. Estudo sobre reciclagem de lâmpadas fluorescentes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, p. 21-30, 2014.

BARBOSA, I. A.; ZANATTA, L. D.; ESPIMPOLO, D. M.; DA SILVA, D. L.; NASCIMENTO, L. F.; ZANARDI, F. B.; SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A.;

IAMAMOTO, Y. Magnetic diatomite(Kieselguhr)/Fe2O3/TiO2 composite as an efficient photo-Fenton system for dye degradation. **Solid State Sciences**, v. 72, p. 14-20, 2017.

BARDANO, B. M. M. **Potencial de Aproveitamento de Fontes Secundárias para Terras-Raras: Lâmpadas Fluorescentes**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.

BARMETTLER, F.; CASTELBERG, C.; FABBRI, C.; BRANDL, H. Microbial mobilization of rare earth elements (REE) from mineral solids – A mini review. **AIMS Microbiology**, v. 3, p. 190- 204, 2016.

BEVILAQUA, D.; GARCIA JR., O.; TUOVINEN, O. H. Oxidative dissolution of bornite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 101-106, 2010.

BEVILAQUA, D.; LAHTI, H.; SUEGAMA, P. H.; GARCIA JR., O.; BENEDETTI, A. V.; PUHAKKA, J. A.; TUOVINEN, O. H. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors. **Hydrometallurgy**, v. 138, p. 1-13, 2013.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T. V.; YANG, Y.; WALTON, A.; NUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1-22, 2013.

BOSECKER, K. Bioleaching: Metal solubilization by microorganisms. **FEMS Microbiol. Rev.**, v. 20, p. 591-604, 1997.

BOULDING, K. The Economics of the Coming Spaceship Earth. In: JARRETT, H. (Editor). **Environmental Quality in a Growing Economy**. Baltimore: Resources for the Future/Johns Hopkins University Press, 3-14, 1966.

BRASIL MINERAL. **Ocidente poderá investir US$25 bilhões em terras raras.** Brasil Mineral, 2023. https://www.brasilmineral.com.br/noticias/ocidente-podera-investir-us-25-bilhoes-em-terras-raras. Acesso em: 08/06/2024

BRADSHER, K. **Mitsubishi quietly cleans up its former refinery**. New York Times, 2011. Disponível em: http://www.nytimes.com/2011/03/09/business/energy-environment/09rareside.html. Acesso em 10/06/2024.

BRESOLIN, B. M. **Recovery of REEs from exhausted fluorescent lamps**. 2015. 222 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento ICEA, Università Degli Studi di Padova, PD, Itália.

BRISSON, V.L.; ZHUANG, W.Q.; ALVAREZ-COHEN, L. Bioleaching of rare earth elements from monazite sand. **Biotechnol. Bioeng.**, v. 113, p. 339-348, 2016.

CASTRO, J. P.; PEREIRA FILHO, E. R. Spectroanalytical method for evaluating the technological elements composition of magnets from computer hard disks. **Talanta**, v. 189, p. 205-210, 2018.

CHANG, T. C.; YOU, S. J.; YU, B. S.; CHEN, C.M.; CHIU, Y. C. Treating high-mercury-containing lamps using full-scale thermal desorption technology. **J. Hazard. Mater.**, v. 162, p. 967–972, 2009.

CHEN, B.; HE, M.; ZHANG, H.; JIANG, Z.; HU, B. Chromatographic techniques for rare earth elements analysis, **Phys. Sci. Rev.**, v. 2, 20160057, 2017.

CHEN, Z.; LI, Z.; CHEN, J.; KALLEN, P.; BANAT, F.; QIU, H. Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, 107104, 2022.

CODELCO. **Proceso de Biolixiviación del Cobre**. Codelco Educa, 2018. Disponível em: https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/biolixiviacion.html. Acesso em 27/06/2024.

DANG, D. H.; THOMPSON, K. A.; MA, L.; NGUYEN, H. Q.; LUU, S. T.; DUONG, M. T. N.; KERNAGHAN, A. Toward the Circular Economy of Rare Earth Elements: A Review of Abundance, Extraction, Applications, and Environmental Impacts. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 81, p. 521-530, 2021.

DAWAN, N.; TANVAR, H. A critical review of end-of-life fluorescent lamps recycling for recovery of rare earth values. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 32, e00401, 2022.

DE JESUS, A.; MENDONÇA, S. Lost in transition? Drivers and barriers in the eco-innovation road to the circular economy. **Ecol. Econ.**, v. 145, p. 75-89, 2018.

DE MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VARELLI, E. F.; VEGLIÒ, F. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: experimental and process analyses. **Waste Manag.**, v. 31, p. 2559–568, 2011.

DE OLIVEIRA, D. M.; SOBRAL, L. G. S.; OLSON, G. J.; OLSON, S. B. Acid leaching of a copper ore by sulphur-oxidizing microorganisms. **Hydrometallurgy**, v. 147–148, p. 223–227, 2014.

DIAS, M. B. S. **Apesar das boas notícias, COP-28 intensifica as metas para redução da emissão de gases**. INCT - Terras Raras, 2023. Disponível em: https://inct-terras-raras.prp.usp.br. Acesso em 05/06/2024.

DURÃO JR., W. A.; WINDMÖLLER, C. C. A questão do mercúrio em lâmpadas fluorescentes. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 15-19, 2008.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Towards the circular economy**. In: Economic and Business Rationale for an Accelerated Transition, v. 1, 2013.

FATHOLLAHZADEH, H.; BECKER, T.; EKSTEEN, J. J.; KAKSONEN, A. H.; WATKIN, E. L. J. Microbial contact enhances bioleaching of rare earth elements. **Bioresource Technology Reports**, v. 3, p. 102-108, 2018.

FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. **Terras Raras: aplicações atuais e reciclagem.** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

FILIPPAS, A.; SEMPROS, G.; SARAFIDIS, C. Critical rare earths: the future of Nd & Dy and prospects of end-of-life product recycling. **Mater Today Proc.**, v. 37, p. 4058–4063, 2021.

FRANCISCO, L. H. C.; MOREIRA, R. P.; FELINTO, M. C. F. C.; TEIXEIRA, V. C.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L. $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} persistent luminescent materials functionalized with the Eu^{3+}(TTA)-complex by microwave-assisted method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 882, 160608, 2021.

FUJITA, Y.; MCCALL, S. K.; GINOSAR, D. Recycling rare earths: Perspectives and recent advances. **MRS BULLETIN**, v. 47, p. 283-288, 2022.

FUNARI, V.; MÄKINEN, J.; SALMINEN, J.; BRAGA, R.; DINELLI, E.; REVITZER, H. Metal removal from Municipal Solid Waste Incineration fly ash: A comparison between chemical leaching and bioleaching. **Waste Management**, v. 60, p. 397-406, 2017.

GANGULI, R.; COOK, D. R. Rare earths: A review of the landscape. **MRS Energy & Sustainability**, v. 5, p. 1-16, 2018.

GAMBOGI, J. Rare earths. **US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, p. 1–2, 2021.

GARCIA JR, O. Isolation and purification of *Thiobacillus ferooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans* from some coal and uranium from mines of Brazil. **Revista de Microbiologia**, v. 22, p. 1-6, 1991.

GLOMBITZA, F.; REICHEL, S. Metal-containing residues from industry and in the environment: geobiotechnological urban mining. **Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.**, v. 141, p. 49-107, 2014.

GRAFSTRÖM, J.; AASMA, S. Breaking circular economy barriers. **Journal of Cleaner Production**, v. 292, 126002, 2021.

GREENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A.; **Chemistry of the Elements**. Great Britain: Pergamon Press, 1984.

HABASHI F. **A textbook of hydrometallurgy. 1. ed**. Quebec: Métallurgie Extractive Quebec, 1993.

HALEY, V.; JOHANNES, E.; XIAO, S. Redox-copolymers for the recovery of rare earth elements by electrochemically regenerated ion-exchange. **J. Mater. Chem.**, v. 9, p. 20068–20077, 2021.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 97. ed. Boca Raton, Fl: Crc Press/Taylor & Francis, 2017.

HESLOP, R. B.; JONES, H. **Química inorgânica**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1976.

HOQUE, M.E.; PHILIP, O.J. Biotechnological recovery of heavy metals from secondary sources—An overview. **Mater. Sci. Eng.**, v. 31, p. 57-66, 2011.

HUA, Z.; GENG, A.; TANG, Z.; ZHAO, Z. Decomposition behavior and reaction mechanism of $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$ during Na_2CO_3 assisted roasting: Toward efficient recycling of Ce and Tb from waste phosphor. **Journal of Enviromental Management**, v. 249, 109383, 2019.

HURST, C. China's Rare Earth Elements Industry: What can the west learn? **Institute for the Analysis of Global Security (IAGS)**, Washington, 2010.

IFTEKHAR, S.; SRIVASTANA, V.; SILLANPÄÄ, M. Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose-based silica nanocomposite. **Chem. Eng. J.**, v. 320, p. 151–159, 2017.

IEA. Lighting Report. **Internacional Energy Agency**, 2020. Disponível em: https://www.iea.org /reports/lighting. Acesso em: 17 de junho de 2024.

ISE. **Folha informativa do ISE 2019**. Instituto de terras raras e metais estratégicos (ISE), 2019. Disponível em: https://pt.institut-seltene-erden.de/ise-fact-sheet-2019-rare-earths-important-resources-for-high-technology. Acesso em 05/06/2024.

IŞILDARA, A.; RENE, E. R.; HULLEBUSCH, E.D.; LENS, P. N. I. Electronic waste as a secondary source of critical metals: management and recovery technologies. **Resources. in press Conserv. Recycl.**, 2018.

JIANG, L.; ZHANG, W.; LUO, C.; CHENG, D.; ZHUM J. Adsorption toward trivalent rare earth element from aqueous solution by zeolitic imidazolate frameworks. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 55, p. 6365–6372, 2016.

JIA, Y.; TAN, Q.; SUN, H.; ZHANG, Y.; GAO, H.; RUAN, R. Sulfide mineral dissolution microbes: Community structure and function in industrial bioleaching heaps. **Green Energy and Environment**, v. 4, p. 29–37, 2019.

JOWITT, S. M.; WERNER, T. T.; WENG, Z.; MUDD, G.M. Recycling of the rare earth elements. **Curr. Opin. Green Sustain. Chem.**, v. 13, v. 1–7, 2018.

KAWASE, M.; SUZUKI, T.; MIURA, K. Mecanismo de crescimento de partículas de fosfato de lantânio por precipitação contínua. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 4875-4879, 2007.

KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd- (PO_4)-(SO_4)-H_2O at 25°C. **Hydrometallurgy**, v.113-114, p. 67-78, 2012.

KIM, K-B.; KIM, Y-I.; CHUN, H-G.; CHO, T-Y.; JUNG, J-S.; KANG, J-G. Structural and Optical Properties of $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ Phosphor. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 5045-505, 2002.

KOLTUN, P.; THARUMARAJAH, A. Life Chicle Impact of Rare Earth Elements. **ISRN Metallurgy**, v. 1-2, p. 1-10, 2014.

KURKJIAN, C. R.; PRINDLE, W. R. Perspectives on the History of Glass Composition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 795-813, 2005.

KUTTY, T. R. N.; NAYAK, M. N. Photoluminescence of Eu^{2+}-Doped Mullite ($XAl_2O_3 \cdot YSiO_2$; x/y = 3/2 nd 2/1) Prepared by a Hydrothermal Method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, p. 158-165, 2000.

LANDGRAF, F. J. G. (coordenador). REDE de PESQUISA INCT - TERRAS RARAS Processamento e Aplicações de Ímãs de Terras Raras para Indústria de Alta Tecnologia (P.A.T.R.I.A.). **Apresentação no VI Seminário Brasileiro de Terras Raras**, 2023.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E., SANTOS, R. L. C. (Editor). **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 2013.

LAURITA, D. C.; ROCHEDO E. R. R. The legacy of monazite processing in Brazil. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 114, p. 546-550, 2005.

LENNETT, D.; GUTIERREZ, R. Minamata convention on mercury ratification and implementation manual. **NRDC and Ban Toxics**, 2014. Disponível em: https://www.nrdc.org/sites/default/files/minamata---coonvention-on-mercury-manual.pdf. Acesso em: 17 de junho de 2024.

LEVETT, A.; GLEESON, S. A.; KALLMEYER, J. From exploration to remediation: A microbial perspective for innovation in mining. **Earth-Science Reviews**, v. 216, 103563, 2021.

LIMA, I. B.; LEAL FILHO, W. **Rare earths industry technological, economic, and environmental implications**. Amsterdam: Elsevier, 2016.

MALIK, L.; HEDRICH, S. Ferric iron reduction in extreme acidophiles. **Front. Microbiol.**, v. 12, 818414, 2022.

MANGLA, S. K.; LUTHRA, S.; MISHRA, N.; SINGH, A.; RANA, N. P.; DORA, M.; DWIVEDI, Y. Barriers to effective circular supply chain management in a developing country context. **Prod. Plann. Contr.**, v. 29, p. 551-569, 2018.

MAPFRE GLOBAL RISKS. **Terras Raras: seus dois lados na transição energética**. MAPFRE Global Risks. Disponível em: https://www.mapfreglobalrisks.com/pt-br/gerencia-riscos-seguros/estudos/terras-raras-transicao-energetica/. Acesso em: 10/06/2024.

MARRA, A.; CESARO, A.; RENE, E. R.; BELGIORNO, V.; LENS, P. N. L. Bioleaching of metals from WEEE shredding dust. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 180-190, 2018.

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

MASI, D.; KUMAR, V.; GARZA-REYES, J. A.; GODSELL, J. Towards J. Towards a more circular economy exploring the awareness, practices, and barriers from a focal firm perspective. **Prod. Plann. Contr.**, v. 19, p. 539-550, 2018.

METEORIC RESOURCES. PROJETO CALDEIRA. **Apresentação no VI Seminário Brasileiro de Terras Raras**, 2023.

MILIOS, L.; CHRISTENSEN, L.H.; MCKINNON, D.; CHRISTENSEN, C.; RASCH, M. K.; ERIKSEN, M. H. Plastic recycling in the Nordics: a value chain market analysis. **Waste Manag.**, v. 76, p. 180-189, 2018.

MIT TECHNOLOGY REVIEW. **A corrida para produzir materiais de terras raras**. MIT Technology Review, 2024. Disponível em: https://mittechreview.com.br/a-corrida-para-produzir-materiais-de-terras-raras/. Acesso em: 08/06/2024.

MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**: Part 44 of Comprehensive Inorganic Chemistry. [S.l.]: Pergamon Press, 1975.

MONACHON, M.; ALBELDA-BERENGUER, M.; JOSEPH, E. Biological oxidation of iron sulfides. **Adv. Appl. Microbiol.**, v. 107, p. 1-27, 2019.

MORDOR INTELLIGENCE. TAMANHO DO MERCADO DE METAIS DE TERRAS RARAS E ANÁLISE DE AÇÕES - TENDÊNCIAS E PREVISÕES DE CRESCIMENTO (2024-2029). Relatório. **Mordor Intelligence**, 2024. Disponível em: https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/rare-earth-elements-market. Acesso em: 08/06/2024.

NAKAMURA, T.; NISHIHAMA, S.; YOSHIZUKA, K. Separation and Recovery Process for Rare Earth Metals from Fluorescence Material Wastes Using Solvent Extraction. **Solv. Extr. Res. Develop.**, v. 14, p. 105-113, 2007.

NMB. **Europa forma coalizão para garantir acesso a 30 matérias-primas críticas**. Notícias de Mineração Brasil, 2020. Disponível em: https://www.noticiasdemineracao.com/producao/news/1400207/europa-forma-coalizacao-para-garantir-acesso-materias-primas-criticas. Acesso em: 08/06/2024.

NMB. **Estatal russa investe US$1 bilhão para autossuficiência em terras-raras**. Notícias de Mineração Brasil, 2013. Disponível em: https://www.noticiasdemineracao.com/producao/news/1126213/estatal-russa-investe-ususd-bilhao-para-autossuficiencia-em-terras-raras. Acesso em:08/06/2024.

OGUCHI, M.; SAKANAKURA, H.; TERAZONO, A. Toxic metals in WEEE: characterization and substance flow analysis in waste treatment processes. **Sci. Total Environ.**, v. 463-464, p. 1124-1132, 2013.

ÖNAL, M.A.R.; DEWILDE, S.; DEGRI, M.; PICKERING, L.; SAJE, B.; RIANO, S.; WALTON, A.; BINNEMANS, K. Recycling of bonded NdFeB permanent magnets using ionic liquids. **Green. Chem.**, v. 22, p. 2821–2830, 2020.

OWENS, B. Mining: extreme prospects. **Nature**, v. 495, S4-S6, 2013.

PAKOSTOVA, E.; JOHNSON, D. B. Microbial generation of sulfuric acid from granular elemental sulfur in laboratory-scale bioreactors. **Hydrometallurgy**, v. 190, 105152, 2019.

PEARCE, D.W.; TURNER, R.K. **Economics of Natural Resources and the Environment**. Baltimore: Johns Hopkins University Press, 1989.

PETERSEN, J.; DIXON, D.G. **Modeling and Optimization of Heap Bioleach Processes**. In Biomining. Springer: Berlin/Heidelberg, 2007.

QUATRINI, R.; JOHNSON, D. B. *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Trends in Microbiology - Microbe of the month**, v. 27, p. 282-283, 2019.

RANTA, V.; AARIKKA-STENROOS, L.; RITALA, P.; MÄKINEN, S. J. Exploring institutional drivers and barriers of the circular economy: a cross-regional comparison of China, the US, and Europe. **Resour. Conserv. Recycl.**, v. 135, p. 70-82, 2018.

RAPOSO, C.; BRITO, W.; MENEZES, M. A. B. C.; PALMIERI, H. E. L.; LEONEL, L. V.; OLIVEIRA, R. C. Caracterização química dos principais constituintes de lâmpadas de mercúrio com vistas ao controle ambiental. **Publicado no V ENAN - Encontro Nacional de Aplicações Nucleares**, realizado em outubro de 2000, no Rio de Janeiro.

RASOULNIA, P.; BARTHEN, R.; LAKANIEMI, A-M. A critical review of bioleaching of rare earth elements: The mechanisms and effect of process parameters. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 51, p. 378-427, 2020.

RAKOVAN, J. F.; PASTERIS, J. D. A technological gem: materials, medical, and environmental mineralogy of apatite. **Elements**, v. 11, p. 195-200, 2015.

REBELLO, R.Z.; LIMA, M. T. W. D. C.; YAMANE, L. H.; SIMAN, R. R. (2020) Characterization of end-of-life LED lamps for the recovery of precious metals and rare earth elements. **Resour. Conserv. Recycl.**, v. 153, 104557, 2020.

RIBEIRO, V. M; SANTOS, R. L. C. **Breve Revisão Bibliográfica dos Processos de Lixiviação de Minérios e Concentrados de Terras Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.

RIZOS, V.; BEHRENS, A.; KAFYEKE, T.; HIRSCHNITZ-GARBERS, M.; IOANNOU, A. The Circular Economy: Barriers and Opportunities for SMEs. **CEPS Working Documents**, p. 412, 2015.

ROBERTO, F. F.; SCHIPPERS, A. Progress in bioleaching: part B, applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 106, p. 5913-5928, 2022.

ROBEYNS, I. The Capability Approach: a theoretical survey. **J. Hum. Dev.**, v. 6, p. 93-117, 2005.

ROCIO, M. A. R.; SILVA, M. M.; CARVALHO, P. S. L.; CARDOSO, J. G. R. Terras-Raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial - Mineração**, v. 35, p. 369-420, 2012.

SALDAÑA, M.; JELDRES, M.; MADRID, F. M. G.; GALLEGOS, S.; SALAZAR, I.; ROBLES, P.; TORO, N. Bioleaching modeling - A Review. **Materials**, v. 16, 3812, 2023.

SANTOS, C. A. L.; PANOSSIAN, Z. Revisão bibliográfica sobre metais de terras raras. **Revista IPT | Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 4, 2017.

SANTOS, E. **O cenário mundial das terras raras a partir de uma perspectiva brasileira**. Jornal da USP, 2024. Disponível em: https://jornal.usp.br/articulistas/elaine-santos/o-cenario-mundial-das-terras-raras-a-partir-de-uma-perspectiva-brasileira/. Acesso em: 08/06/2024.

SANTOS, J. F. M.; TERRA, I. A. A.; ASTRATH, F. B.; GUIMARÃES, M. L.; BAESSO, L. A.; NUNES, O.; CATUNDA, T. Mechanisms of optical losses inthe $^5D_4$ and $^5D_3$ levels in Tb^{3+} doped low silica calcium aluminosilicate glasses. **J. Appl. Phys.**, v. 117, 053102, 2015.

SEBBAR, N.; BOZZELLI, J. W.; BOCKHORN, H.; TRIMIS, D. A thermochemical study on the primary oxidation of sulfur. **Combustion Science and Technology**, v. 191, p. 163-177, 2018.

SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial Vol. 2 - Engenharia bioquímica**. São Paulo: Edgard Blücher, 2021.

SHIN, D. W.; KIM, J.G. Study on the separation and extraction of rare-earth elements from the phosphor recovered from end-of-life fluorescent lamps. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 60, p. 1257-1260, 2015.

SILVA, D. M. M. **Efeito da concentração de Eu^{3+} e do tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de matrizes de titanato de sódio almejando termometria óptica**. 2022. 64 f. Dissertação (Mestrado em física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

SILVERMAN, M. P.; LUNDGREN, D. G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *ferrobacillus-ferrooxidans*: An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. **Journal of Bacteriology**, v. 77, p. 642-647, 1959.

SILVESTRI, L.; FORCINA, A.; SILVESTRI, C.; TRAVERSO, M. Circularity potential of rare earths for sustainable mobility: recent developments, challenges and future prospects. **J. Clean Prod.**, v. 292, 126089, 2021.

SIMS, Z. C.; KESLER, M. S.; HENDERSON, H. B.; CASTILLO, E.; FISHMAN, T.; WEISS, D.; SINGLETON, P.; EGGERT, R.; MCCAL, S. K.; RIOS, O. How Cerium and Lanthanum as Coproducts Promote Stable Rare Earth Production and New Alloys. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 8, p. 1225-1234, 2022.

SINGH, P.; GIACOSA, E. Cognitive biases of consumers as barriers in transition towards circular economy. **Manag. Decis.**, v. 57, p. 921-936, 2019.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica: Tradução da 8ª edição norte-americana**. 8. Ed. São Paulo: Editora Thomson, 2006.

SOUZA, A. C. S. P.; NASCIMENTO, M.; GIESE E. C. Desafios para a extração sustentável de minérios portadores de terras raras. **Holos**, v. 1, e 8274, 2019.

SOUZA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, p. 753-760, 2014.

SU, W. Economic and Policy Analysis of China's Rare Earth Industry (in Chinese). **China Financial and Economic Publishing House** (Beijing), 2009.

SZAMAŁEK, K.; GALOS, K. Metals in Spent Mobile Phones (SMP) – a new challenge for mineral resources management. **Gospod. Surocami Miner. J.**, v. 32, p. 45-58, 2016.

TAN, Q.; DENG, C.; LI, J. Enhanced recovery of rare earth elements from waste phosphors by mechanical activation. **J. Clean. Prod.**, v. 4, p. 2187-2191, 2017.

TAN, Q.; LI, J.; ZENG, X. Rare earth elements recovery from waste fluorescent lamps: a review. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 45, p. 749–776, 2015.

TAYAR, S. P.; YESTE, M. P.; RAMÍREZ, M.; CABRERA, G.; BEVILAQUA, D.; GATICA, J. M.; VIDAL, H.; CAUQUI, M. A.; CANTERO, D. Nickel recycling through bioleaching of a Ni/Al_2O_3 commercial catalyst. **Hydrometallurgy**, v. 195, 105350, 2020.

TAYAR, S. P.; PALMIERI, M. C.; BEVILAQUA, D. Sulfuric acid bioproduction and its application in rare earth extraction from phosphogypsum. **Minerals Engineering**, v. 185, 107662, 2022.

TAIKAR, D. R. Study of energy transfer from Bi^{3+} to Tb^{3+} in Y_2O_3 phosphor and is application for W-LED. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 828, 154405, 2020.

TIAN, Y.; HU, X.; SONG, X.; YANG, A.J. Bioleaching of rare-earth elements from phosphate rock using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Lett. Appl. Microbiol.**, v. 75, p. 1111-1121, 2022.

TU, K.; PUÉRTOLAS, B.; VIDAL, M. A.; WANG, Y.; SUN, J.; TRABER, J.; BURGERT, I.; RAMÍREZ, J. P.; KEPLINGER, T. Green synthesis of hierarchical metal–organic framework/wood functional composites with superior mechanical properties. **Adv. Sci.**, v. 7, 1902897, 2020.

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison $^{14}CO_2$-fixation and iron oxidation as measures of growth. **Archives of Microbiology**, v. 88, p. 285-298, 1973.

TURA, N.; HANSKI, J.; AHOLA, T.; STÅHLE, M.; PIIPARINEN, S.; VALKOKARI, P. Unlocking circular business: a framework of barriers and drivers. **J. Clean. Prod.**, v. 212, p. 90-98, 2019.

USEPA. **Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues.** Office of Research and Development, Cincinnati (OH), 2012.

VAUGHAN, J.; TUNGPALAN, K.; PARBHAKAR-FOX, A.; FU, W.; GAGEN, E. J.; NKRUMAH, P. N.; SOUTHAM, G.; VAN DER ENT, A.; ERSKINE, P. D.; GOW, P.; VALENTA, R. Toward Closing a Loophole: Recovering Rare Earth Elements from Uranium Metallurgical Process Tailings. **JOM**, v. 73, p. 39-53, 2021.

VERA, M.; SCHIPPERS, A.; Sabrina HEDRICH, S.; SAND, W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of microbial metal sulfide oxidation – part A. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 106, p. 6933-6952, 2022.

VIANA, L. N.; SOARES, A. P. S.; GUIMARÃES, D. L.; ROJANO, W. J. S.; SAINT'PIERRE, T. D. Fluorescent lamps: A review on environmental concerns and current recycling perspectives highlighting Hg and rare earth elements. **Journal of Enviromental Chemical Engineering**, v. 10, 108915, 2022.

VOGEL, A. I. Colorimetria e espectrofotometria. *In:* VOGEL, A. I; BASSET, J. **Análise inorgânica quantitativa: incluindo análise instrumental elementar**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. Cap. 18, p. 552-553.

WIJESEKARA, R. G. S.; NAVARRO, R. R.; MATSUMURA, M. Removal and recovery of mercury from used fluorescent lamp glass by pyrolysis. **J. Natl. Sci. Found.**, v. 39, p. 235-241, 2011.

WU, X.; YIN, X.; ZHANG, Q.; WANG, W.; MU, X. The recycling of rare earths from waste color phosphors in fluorescent lamps: a review of processes and technologies. **Resour. Conserv. Recycl.**, v. 88, p. 21-31, 2014.

XAVIER, L. H.; GIESE, E. C.; RIBEIRO-DUTHIE, A. C.; LINS, F. A. F. Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining. **Resources Policy**. v. 74, 101467, 2021.

XINGLU CHEMICAL. **TENDÊNCIA DO PREÇOS DAS TERRAS RARAS EM AGOSTO DE 2023**. Xinglu Chemical, 2023. Disponível em: https://www.xingluchemical.com/pt/news/trend-of-rare-earth-price-in-august-2023/. Acesso em 09/06/2024.

XU, T.; ZHENG, X.; JI, B.; XU, Z.; BAO, S.; ZHANG, X.; LI, G.; MEI, J.; LI, Z. Green recovery of rare earth elements under sustainability and low carbon: A review of current

challenges and opportunities. **Separation and Purification Technology**, v. 330, 125501, 2024.

YANG, L.; ZHAO, D.; YANG, J.; WANG, W.; CHEN, P; ZHANG, S. *Acidithiobacillus thiooxidans* and its potential application. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, p. 7819–7833, 2019.

YANG, Y. M.; DENG, S. H.; XIE, F. H.; LAN, Q. F. SHEN, W. M.; HUANG, Z. H. Technical study on rare earth recovery from fluorescent powder scrap. **Nonferrous Met.**, v. 10, p. 23-26, 2012.

YOCOM, P. N. Future requirements of display phosphors from an historical perspective. **Journal of the Society for Information Display**, v. 4, p. 149-152, 1996.

ZHANG, D. R.; CHEN, H. R.; NIE, Z. Y.; XIA, J. L.; LI, E. P.; FAN, X. L.; ZHENG, L. Extraction of Al and rare earths (Ce, Gd, Sc, Y) from red mud by aerobic and anaerobic bi-stage bioleaching. **Chem. Eng. J.**, v. 401, 125914, 2020.

ZHANG, Z.; JIA, Q.; LIAO, W. **Progress in the separation processes for Rare Earth resources**. North Holland: Elsevier Inc, 2015.

ZHAO, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; QIAN, L.; SUN, M.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, J.; KIM, H.; QIU, G. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview. **Minerals Engineering**, v. 136, p. 140-154, 2019.