

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

LUAN MATHEUS DA SILVA ALVARENGA

Recuperação de ítrio a partir de lâmpadas fluorescentes obsoletas

São Paulo
2025

LUAN MATHEUS DA SILVA ALVARENGA

Recuperação de ítrio a partir de lâmpadas fluorescentes obsoletas

Versão Original

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para
a conclusão do curso e obtenção do título de
Bacharelado em Engenharia.

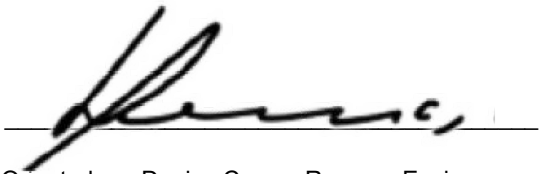
Orientadora: Denise Croce Romano Espinosa
Co-orientador: Amilton Barbosa Botelho Junior

São Paulo
2025

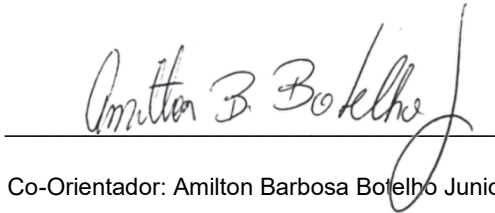
FICHA CATALOGRÁFICA

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

VERSÃO FINAL REVISADA PELOS ORIENTADORES



Orientadora: Denise Croce Romano Espinosa



Co-Orientador: Amilton Barbosa Botelho Junior

Catálogo na publicação

Biblioteca

Escola Politécnica

Alvarenga, Luan

Recuperação de ítrio a partir de lâmpadas fluorescentes obsoletas / L. Alvarenga -- São Paulo, 2025.

57 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.terras raras 2.ETRs 3.economia circular 4.metais críticos 5.reciclagem
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

FOLHA DE AVALIAÇÃO

Nome: ALVARENGA, Luan Matheus da Silva

Título: Recuperação de ítrio a partir de lâmpadas fluorescentes obsoletas

Trabalho de Formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Bacharelado em Engenharia.

Aprovado em: 02/12/2025

Banca Examinadora

Profa. Dra. DENISE CROCCE ROMANO ESPINOSA

Instituição: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Julgamento: APROVADO

Prof. Dr. AMILTON BARBOSA BOTELHO JÚNIOR

Instituição: MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Julgamento: APROVADO

Prof. Dr. CLÁUDIO GERALDO SCHÖN

Instituição: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Julgamento: APROVADO

Dra. FERNANDA FAJARDO NACIF PETRAGLIA

Instituição: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Julgamento: APROVADO

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Creusa, e ao meu pai, Daniel, que transformaram preocupação em cuidado, renúncia em oportunidade e cansaço em incentivo. Vocês escolheram me oferecer caminhos que não tiveram, e é essa escolha que está impressa em cada página deste trabalho e em cada etapa da minha vida. Amo vocês.

Aos meus avós, José, Joana, Lourdes e David, cujas histórias, lutas e silêncios construíram o chão firme sobre o qual eu caminho. O que hoje chamo de conquista não passa de continuidade do que vocês começaram muito antes de mim. Amo vocês.

Aos meus queridos e inesquecíveis companheiros de quatro patas: Ng (vulgo Bolota), Lico, Piteco, Reef e Jon, que transformaram a minha rotina, dos dias comuns aos finais de semana, em momentos de alegria genuína, leveza e carinho. Levo comigo a saudade e a certeza de que o amor de vocês também me sustentou e continua sustentando. Amo vocês.

Aos meus amigos, Thiago, pelas risadas que tornaram leves dias que tinham tudo para serem pesados. Carol, por me incentivar a ser uma pessoa melhor. Fernanda, por me ensinar a ser eu mesmo, por seu companheirismo em cada fase desta caminhada e por transformar em presença tudo aquilo que poderia ter sido solidão. Amo vocês.

Nada do que realizo é mérito apenas meu. Este trabalho é resultado direto do amor, do esforço, da fé e do sacrifício de cada um de vocês. Eu sou, antes de tudo, consequência daquilo que vocês foram e são por mim.

E, acima de tudo, a Deus, que sustentou a minha mente, meu corpo e meu espírito em cada etapa deste processo. *(Romanos 11:36) Porque dele, e por ele, e para ele são todas as coisas; glória, pois, a ele eternamente.* Amém!

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) (processos: 2019/11866-5, 2021/14842-0, 2023/01032-5, 2022/16500-1, 2023/15490-5, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

Al Prof. Mentore Vaccari, per tutto il supporto, la disponibilità e l'accoglienza durante il periodo di ricerca presso l'Università degli Studi di Brescia (UNIBS), che foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Amilton Barbosa Botelho Junior, por toda a orientação dedicada e acompanhamento constante ao longo de cada etapa da pesquisa, contribuindo de forma determinante para a qualidade deste estudo e para minha carreira acadêmica.

À Profa. Denise Croce Romano Espinosa e ao Prof. Jorge Alberto Soares Tenório, pela confiança, apoio e incentivo contínuos.

A toda a equipe do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX), pelo suporte técnico, colaboração no dia a dia e pelas trocas que enriqueceram o processo de desenvolvimento deste trabalho.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. Elementos terras raras e o ítrio	12
2.2. Importância tecnológica do Y_2O_3 e dos fósforos de lâmpadas	13
2.3. Composição e geração do resíduo de lâmpadas fluorescentes	14
2.4. Processos de separação física e pré-tratamento	16
2.5. Hidrometalurgia	17
2.6. Ácidos orgânicos	19
2.7. Purificação e precipitação do ítrio	21
2.8. Avaliação ambiental e análise de ciclo de vida (ACV)	22
2.9. Tecnologias emergentes e avanços recentes na recuperação de ítrio	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Caracterização	25
3.2. Experimentos de lixiviação ácida	26
3.3. Precipitação	28
3.4. Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Caracterização	29
4.2. Experimentos de lixiviação ácida	31
4.2.1. Avaliação da relação S/L	31
4.2.2. Avaliação da concentração de ácido	33
4.2.3. Avaliação da temperatura	35
4.2.4. Avaliação do tempo de reação	37
4.2.5. Avaliação do pH inicial para lixiviação $C_2H_5NO_2$	39
4.3. Comparação técnica da lixiviação usando ácidos inorgânicos e orgânicos	40
4.4. Precipitação de oxalato de Y	43

4.5. ACV para recuperação de Y do pó gasto.....	47
5. CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	50

RESUMO

A crescente demanda por elementos de terras raras tem impulsionado a busca por métodos de recuperação eficientes e sustentáveis. As lâmpadas fluorescentes obsoletas representam uma fonte secundária de Y que pode contribuir para a economia circular e a preservação dos recursos naturais. Com o esgotamento gradual das reservas primárias de Y e o aumento da geração de resíduo eletrônico, o desenvolvimento de técnicas de recuperação ecologicamente corretas e economicamente viáveis tornou-se crucial. Além disso, uma legislação sobre o descarte de resíduo eletrônico reforça a necessidade de melhorar os processos de reciclagem. Este estudo teve como objetivo investigar a lixiviação de Y de lâmpadas fluorescentes obsoletas por ácidos orgânicos ($C_6H_8O_7$, $C_2H_4O_2$ e $C_2H_5NO_2$) e inorgânico (HNO_3). Também foi avaliado o impacto ambiental desse processo por meio da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV). As etapas de lixiviação foram realizadas com diferentes concentrações ácidas, seguidas de precipitação seletiva com $C_2H_2O_4$ para recuperação de Y. A ACV foi aplicada para avaliar os impactos ambientais e identificar pontos críticos no processo. Uma taxa de recuperação de Y (78,8% para $C_2H_5NO_2$, 86,7% para $C_6H_8O_7$, 100% para $C_2H_4O_2$ e 95% para HNO_3) foi obtida com 100% de precipitação (licor de $C_2H_5NO_2$ e $C_6H_8O_7$). A avaliação ambiental revelou que a lixiviação com ácidos orgânicos apresenta maior impacto ambiental devido aos métodos de produção e descarte, embora o $C_2H_4O_2$ tenha apresentado um impacto semelhante ao HNO_3 . O estudo demonstrou que é possível recuperar o Y de forma eficiente a partir de lâmpadas fluorescentes usando ácidos orgânicos. O processo pode ser uma alternativa viável para a recuperação em larga escala do Y, contribuindo para a reciclagem sustentável de resíduo eletrônico e promovendo a economia circular.

Palavras-chave: resíduo eletrônico; lâmpada; ETRs; economia circular; reciclagem; metais críticos.

ABSTRACT

The increasing demand for rare earth elements has driven the search for efficient and sustainable recovery methods. Obsolete fluorescent lamps represent a significant secondary source of Y that can greatly contribute to the circular economy and the preservation of natural resources. With the gradual depletion of primary Y reserves and the rise in e-waste generation, the development of eco-friendly and economically feasible recovery techniques has become crucial. Additionally, strict legislation regarding the disposal of e-waste strengthens the need to improve recycling processes. This study aims to investigate the leaching of Y from obsolete fluorescent lamps by organic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, and $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) and inorganic acids (HNO_3). We also seek to assess the environmental impact of this process through Life Cycle Assessment (LCA). Leaching steps were performed with different acid concentrations followed by selective precipitation with $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ for Y recovery. LCA was applied to evaluate the environmental impacts and identify critical points in the process. A high Y recovery rate (78.8% for $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, 86.7% for $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 100% for $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, and 95% for HNO_3) was obtained with 100% precipitation ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ and $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ liquor). Our environmental assessment revealed that leaching with organic acids presents a higher environmental impact due to production and disposal methods, although $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ showed an impact similar to HNO_3 . The study demonstrated that it is possible to recover Y efficiently from fluorescent lamps using organic acids. The process may be a feasible alternative for large-scale Y recovery improving organic acid production, contributing to the sustainable recycling of e-waste and promoting the circular economy.

Keywords: e-waste; fluorescent lamp; REEs; circular economy; recycling; critical metals.

1. INTRODUÇÃO

O ítrio (Y) é um elemento terra rara com vastas aplicações tecnológicas, particularmente na produção de fósforos para telas eletrônicas (PAVÓN et al., 2019; TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014). Também é utilizado em lasers, supercondutores e materiais cerâmicos (BOBBA et al., 2020) de alto desempenho. Essas tecnologias são importantes para a transição para a energia verde, como por exemplo lâmpadas fluorescentes e LEDs (AMBAYE et al., 2020; DE OLIVEIRA, 2022; DHAWAN; TANVAR, 2022). A produção de Y é realizada a partir de fontes primárias pela mineração, e de fontes secundárias, principalmente resíduo eletrônico, que apresenta baixa (3%) taxa de reciclagem de resíduos (BOBBA et al., 2020; DHAWAN; TANVAR, 2022). A produção destes equipamentos eletrônicos tende a aumentar nos próximos anos, elevando também a produção de Y e outros elementos de terras raras (BOBBA et al., 2020; OCHSENKIIHN-PETROPULU et al., 1996). A China é o principal produtor de elementos de terras raras (incluindo Y), liderando com 95% da produção mundial (BOBBA et al., 2020; DHAWAN; TANVAR, 2022). Como as práticas atuais têm um impacto negativo ao meio ambiente (AMBAYE et al., 2020), há a necessidade de investigar e propor novas tecnologias para recuperação desses elementos.

A vantagem da reciclagem está além da promoção da economia circular, mas atende aos objetivos da mineração urbana (BOTELHO JUNIOR et al., 2021; BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a, 2021b; MARTINS et al., 2023). Em vez de extrair elementos terras raras apenas da mineração, a mineração urbana transforma resíduos sólidos urbanos, como resíduo eletrônico, em fonte desses elementos e pode ser produzido em qualquer país/região em que esses resíduos sejam gerados, diminuindo a dependência da mineração de recursos naturais específicos (BOBBA et al., 2020).

É urgente que a transformação dos processos químicos se torne mais verde e economicamente viável. Objetivou-se neste estudo propor ácidos orgânicos para a obtenção de Y por meio da reciclagem de processos hidrometalúrgicos. A literatura relata o uso de ácidos inorgânicos como H_2SO_4 , HNO_3 e HCl que são produzidos a partir de fontes não sustentáveis (MOUSAVINEZHAD; KADIVAR; VAHIDI, 2023). Os ácidos orgânicos têm surgido como alternativa potencial para a lixiviação sustentável (MARTINS et al., 2023; WU et al., 2024).

Foi utilizado pó de lâmpada fluorescente rico em Y para demonstrar a aplicabilidade da lixiviação de ácidos orgânicos. As quantidades de Y podem ser semelhantes aos minérios naturais de mineração ou até maiores (WU et al., 2024). No entanto, pode conter concentrações mais baixas de outros elementos enquanto lâmpadas fluorescentes que são compostas de sulfato de Ca e sílica (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a) ou em LEDs contendo Ga, Al e outros terras raras (DE OLIVEIRA, 2022).

Neste estudo, ácidos como ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), ácido acético ($C_2H_4O_2$) e glicina ($C_2H_5NO_2$) foram explorados devido à sua capacidade de formar complexos de íons metálicos que permitem a lixiviação seletiva. O ácido nítrico (HNO_3), por outro lado, é conhecido por sua eficiência, e foi relatado seu uso para comparação com a eficiência dos ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos também podem ser usados como agente precipitante após a lixiviação. (MARTINS et al., 2023) utiliza $C_2H_2O_4$ para a precipitação de Co após lixiviação de baterias de íons de lítio gastas por $C_6H_8O_7$, demonstrando que até mesmo um processo que combina ácidos orgânicos em duas etapas diferentes (lixiviação seguida de precipitação) pode ser viável. Ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) e oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$) foram testados por desempenharem um papel fundamental na etapa de precipitação formando compostos insolúveis com Y e permitindo sua separação seletiva de outros metais presentes na solução de lixiviação.

Além da viabilidade técnica, foi realizada uma avaliação do ciclo de vida (ACV) para analisar o impacto ambiental da rota de reciclagem utilizando o caminho de produção atual de produção de ácidos orgânicos em diferentes etapas (lixiviação e purificação). Além disso, a ACV forneceu informações sobre os principais indicadores ambientais, como emissões de gases de efeito estufa, consumo de energia e esgotamento de recursos (AMBAYE et al., 2020; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017). Ao avaliar essas métricas nas várias etapas do processo de reciclagem, incluindo transporte, uso de produtos químicos e geração de resíduos, buscamos identificar potenciais benefícios e desafios ambientais na proposta do fluxograma (MOUSAVINEZHAD; KADIVAR; VAHIDI, 2023). Essa abordagem abrangente garante que o método de reciclagem não apenas alcance a recuperação do material, mas também se alinhe com as metas de sustentabilidade, minimizando sua pegada ecológica (WU et al., 2024).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Elementos terras raras e o ítrio

Os elementos terras raras formam um grupo de metais que, apesar do nome, não são exatamente “raros” no sentido de escassez absoluta (AMBAYE et al., 2020; NAVARRO; ZHAO, 2014). Eles estão presentes na crosta terrestre em quantidades comparáveis às de metais como zinco ou cobre (IPPOLITO et al., 2017; NAVARRO; ZHAO, 2014). A dificuldade está menos na quantidade e mais na forma como aparecem, quase sempre dispersos, misturados entre si e associados a minerais complexos. Essa combinação faz com que sua separação e purificação exijam processos longos e, muitas vezes, ambientalmente delicados (AMBAYE et al., 2020).

Dentro desse grupo, o Y ocupa uma posição particular. Embora não seja um lantanídeo, seu comportamento químico é tão semelhante ao dos lantanídeos trivalentes (ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017) que, na prática industrial e científica, ele é tratado como parte do mesmo conjunto. Isso acontece porque o íon Y^{3+} tem tamanho e carga muito próximos aos íons Ln^{3+} , o que faz com que apareça nos mesmos minerais e siga praticamente as mesmas rotas de processamento (TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014).

O interesse moderno pelo Y não surge por acaso, ele está presente em uma série de materiais que sustentam tecnologias contemporâneas, como fósforos utilizados em telas e lâmpadas, ligas para cerâmicas avançadas, componentes de lasers e até mesmo em supercondutores (WU et al., 2024; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017). A estabilidade química do Y_2O_3 , sua resistência térmica e sua capacidade de formar compostos luminescentes quando dopado com outros íons explicam por que esse elemento ganhou relevância estratégica ao longo das últimas décadas.

Ao mesmo tempo, o mercado das terras raras, incluindo o Y, é marcado por forte concentração geográfica. Hoje, mais de 90% da produção mundial de minerais e refinados de terras raras está nas mãos da China, o que gera preocupação para diversas cadeias produtivas (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a, 2021b). Essa dependência externa tornou-se um problema real, especialmente para setores que necessitam de materiais de alto desempenho e alta pureza. Como consequência, cresceu o interesse por fontes alternativas, entre elas a chamada

“mineração urbana”, que busca recuperar elementos de resíduos industriais e eletrônicos.

Nesse contexto, o Y presente em fósforos de lâmpadas fluorescentes adquire importância especial. Embora o volume individual de cada lâmpada seja pequeno, a quantidade total gerada ao longo dos anos e o teor relativamente elevado de Y_2O_3 presente no revestimento interno transformam esse resíduo em uma fonte potencial de matéria-prima (DHAWAN; TANVAR, 2022; PAVÓN et al., 2019). Recuperá-lo representa não apenas uma oportunidade econômica, mas também uma estratégia ambientalmente mais responsável, já que evita o descarte inadequado de materiais que podem ser reaproveitados.

2.2. Importância tecnológica do Y_2O_3 e dos fósforos de lâmpadas

O Y_2O_3 consolidou-se como uma das matrizes mais relevantes para a produção de fósforos utilizados em iluminação artificial, principalmente em lâmpadas fluorescentes (DHAWAN; TANVAR, 2022). Sua importância está associada a características que dificilmente são encontradas em outros materiais, como elevada estabilidade térmica, resistência à fotodegradação, estrutura cristalina compatível com diferentes íons ativadores e baixa reatividade sob excitação ultravioleta.

Nas lâmpadas fluorescentes, o papel do Y_2O_3 é servir como matriz hospedeira para o európio (Eu^{3+}), que é o responsável direto pela emissão vermelha no espectro visível. Essa emissão é essencial para a composição de luz branca, já que permite corrigir o balanço cromático e elevar o índice de reprodução de cor do sistema trifósforo (TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014). A eficiência fotoluminescente do composto $Y_2O_3:Eu^{3+}$, aliada à sua estabilidade ao longo de milhares de ciclos de operação, explica sua adoção pela indústria e o fato de ser um dos fósforos mais utilizados globalmente (ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

O ambiente interno de uma lâmpada fluorescente é particularmente agressivo para materiais luminescentes. Durante o funcionamento, ocorre emissão contínua de radiação ultravioleta pelo vapor de mercúrio excitado, além de variações térmicas repetidas (DHAWAN; TANVAR, 2022). Nessas condições, muitos materiais sofrem degradação estrutural ou perda rápida de eficiência. O Y_2O_3 apresenta desempenho superior, mantendo estabilidade cristalina, emissões intensas e baixo escurecimento

superficial, o que contribui diretamente para a durabilidade e a uniformidade luminosa do dispositivo (ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

Do ponto de vista de materiais, o fósforo vermelho baseado em Y_2O_3 representa a fração economicamente mais valiosa do revestimento interno da lâmpada (AMBAYE et al., 2020; BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a; PAVÓN et al., 2019). Isso ocorre tanto pelo custo associado ao Y quanto pela pureza exigida do material para atender aos padrões de eficiência luminosa. Como consequência, as lâmpadas fluorescentes obsoletas tornam-se uma fonte secundária relevante para recuperação do elemento (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a; IPPOLITO et al., 2017; PAVÓN et al., 2019; TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014), com teores de Y comparáveis ou superiores aos encontrados em minérios de baixo grau.

Para além da aplicação em fósforos, o Y_2O_3 também é empregado em cerâmicas transparentes, lasers de estado sólido, compostos refratários e substratos eletrônicos. Entretanto, é no setor de iluminação que seu consumo histórico foi mais significativo, o que contribuiu para a formação de grandes estoques de resíduos contendo Y_2O_3 em todo o mundo. Essa disponibilidade cumulativa reforça o interesse em rotas tecnológicas para sua recuperação, especialmente em um cenário de crescente demanda global por terras raras e alta concentração geográfica da produção primária.

Dessa forma, a relevância tecnológica do Y_2O_3 nos fósforos de lâmpadas fluorescentes estabelece a base para o desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos e de técnicas de purificação específicas para recuperar ítrio a partir desses resíduos (AMBAYE et al., 2020).

2.3. Composição e geração do resíduo de lâmpadas fluorescentes

A formulação trifosfórica empregada nas lâmpadas fluorescentes modernas é composta por três classes principais de materiais luminescentes. O fósforo vermelho é, em geral, formado por Y_2O_3 dopado com Eu^{3+} ($Y_2O_3:Eu^{3+}$), combinação que confere elevada eficiência quântica e excelente estabilidade térmica (DHAWAN; TANVAR, 2022; TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014). O fósforo verde, por sua vez, costuma ser baseado em aluminatos ou terbatatos que incorporam terras raras como térbio,

gadolínio e cério, responsáveis por emissões na região verde do espectro. Já o fósforo azul é tipicamente constituído por aluminossilicatos de bário e alumínio dopados com Eu^{2+} , que fornecem a componente azul necessária para a obtenção da luz branca final (DHAWAN; TANVAR, 2022; TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014).

A mistura desses fósforos resulta em um revestimento heterogêneo, tanto do ponto de vista granulométrico quanto mineralógico (AMBAYE et al., 2020). O teor de Y_2O_3 no resíduo varia conforme o fabricante e a formulação específica da lâmpada, mas frequentemente alcança valores superiores aos de minérios naturais de baixo teor, o que justifica o interesse na reciclagem desse material.

Além da fração fosforosa propriamente dita, o resíduo contém outras fases que interferem diretamente nos processos de recuperação hidrometalúrgica (BOTELHO JUNIOR et al., 2021; BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a).

O material fosforoso obtido após a desmontagem das lâmpadas não é composto apenas pelos fósforos de interesse. Ele incorpora outras fases que interferem diretamente nas etapas subsequentes de processamento, entre as quais se destacam a apatita e os fosfatos de cálcio, originados dos ligantes utilizados durante a deposição da camada fosforosa. Além desses componentes, também estão presentes sílica e pequenos fragmentos de vidro que se desprendem do tubo durante a separação mecânica do revestimento (DE OLIVEIRA, 2022). Outro elemento relevante são os traços de mercúrio remanescentes do funcionamento da lâmpada, cuja remoção é obrigatória tanto por questões ambientais quanto por segurança operacional. Por fim, o resíduo pode conter partículas metálicas provenientes das tampas ou de componentes internos, adicionando mais uma camada de heterogeneidade ao material que será tratado hidrometalurgicamente.

A distribuição dessas fases varia entre lâmpadas tubulares e lâmpadas fluorescentes compactas, sendo que geralmente apresentam maior aderência do pó ao vidro, dificultando a etapa de pré-tratamento. Em ambos os casos, a operação de desmontagem e aspiração do fosfórico produz um resíduo fino, com partículas geralmente inferiores a $50\text{ }\mu\text{m}$, o que favorece as etapas subsequentes de lixiviação, mas também aumenta a dispersão de material no ambiente se o processamento não for conduzido de forma controlada.

A heterogeneidade do resíduo tem implicações diretas na escolha dos reagentes e condições operacionais das rotas hidrometalúrgicas (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a). Fosfatos e silicatos podem atuar como barreiras físicas à dissolução dos óxidos de terras raras, reduzindo a taxa de lixiviação. Além disso, a presença de cálcio, alumínio e outros cátions compete com íons de interesse durante processos de complexação e precipitação seletiva, o que exige estratégias de purificação mais elaboradas.

Portanto, compreender a composição do resíduo de lâmpadas fluorescentes não apenas contextualiza a relevância da reciclagem, mas também esclarece os desafios técnicos associados à recuperação seletiva do ítrio. Esse entendimento é fundamental para o desenvolvimento de rotas eficientes.

2.4. Processos de separação física e pré-tratamento

A recuperação do Y presente no pó fosforoso de lâmpadas fluorescentes depende diretamente da eficiência das etapas de pré-tratamento, que têm como objetivo isolar o revestimento interno do tubo, remover contaminantes e produzir um material adequado para as etapas hidrometalúrgicas (DHAWAN; TANVAR, 2022). Embora essas operações não atuem diretamente na solubilização do Y_2O_3 , elas determinam a qualidade do resíduo e influenciam as taxas de lixiviação, a seletividade dos lixivantes e a pureza do produto final.

O preparo da amostra inicia-se com o desmantelamento e moagem da lâmpada. Em processos industriais, essa operação é realizada em sistemas fechados, nos quais a lâmpada é quebrada mecanicamente, e o vidro fragmentado é separado do pó fosforoso por aspiração ou fluxo de ar. O controle ambiental é essencial devido à presença de vapor residual de mercúrio, que, embora em pequenas quantidades, exige sistemas de contenção e filtragem adequados para evitar contaminação ambiental e exposição ocupacional.

Após a separação inicial, o material fosforoso obtido apresenta características granulométricas finas, tipicamente por volta de $100\mu m$, e contém impurezas como partículas de vidro, fragmentos metálicos e fosfatos de cálcio (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a; PAVÓN et al., 2019; RABAH, 2008; SARATALE et al.,

2020). Nesse estágio, técnicas físicas complementares são empregadas para aumentar a concentração de Y_2O_3 e reduzir a quantidade de fases não desejadas.

Entre os métodos disponíveis para o pré-tratamento do material, destacam-se o peneiramento e a classificação granulométrica, empregados para remover partículas de vidro maiores e obter frações mais homogêneas para as etapas subsequentes de lixiviação. Outro procedimento relevante é a separação magnética, que contribui para a remoção de partículas metálicas advindas das extremidades da lâmpada ou de componentes internos da estrutura fluorescente. Além disso, podem ser aplicadas lavagens alcalinas ou tratamentos com soluções específicas, voltados à eliminação de traços de mercúrio adsorvido e à dissolução parcial dos ligantes orgânicos utilizados na deposição dos fósforos sobre a superfície do vidro (AMBAYE et al., 2020).

Apesar do potencial de cada uma dessas técnicas, a eficiência do pré-tratamento depende da interação entre elas. Processos agressivos podem fragmentar o material fosforoso ou promover a perda da fração de interesse, enquanto abordagens insuficientes deixam impurezas que prejudicam a lixiviação ou provocam consumo adicional de reagentes. Assim, a escolha da estratégia ideal depende tanto da composição do resíduo quanto das condições e objetivos da rota hidrometalúrgica subsequente (CHOI; RHEE, 2017; DHAWAN; TANVAR, 2022; SANGWAN et al., 2014).

2.5. Hidrometalurgia

A hidrometalurgia constitui a rota predominante para a recuperação de terras raras provenientes de resíduos sólidos, incluindo o pó fosforoso de lâmpadas fluorescentes (AMBAYE et al., 2020). O princípio desses processos é a solubilização das espécies de interesse em um meio líquido, permitindo posterior purificação e recuperação do metal. No caso do Y, a lixiviação assume papel estratégico, pois o Y_2O_3 apresenta solubilidade limitada e depende de condições controladas para atingir taxas adequadas de lixiviação (EL-AWADY, 2019; OCHSENKIIHN-PETROPULU et al., 1996; PAVÓN et al., 2019; TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014).

Os ácidos minerais, como ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), são amplamente empregados devido à capacidade de protonar

e romper a estrutura dos óxidos de terras raras (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a, 2021b; OCHSENKIIHN-PETROPULU et al., 1996; PAVÓN et al., 2019). A escolha entre os diferentes ácidos minerais utilizados na lixiviação depende de diversos fatores, entre eles a eficiência de dissolução para Y^{3+} e outras terras raras presentes no resíduo, a velocidade de solubilização do material sólido, a compatibilidade do reagente com os materiais construtivos do equipamento, a facilidade de tratamento dos efluentes gerados e o risco associado à formação de gases tóxicos ou corrosivos durante a operação.

Entre esses ácidos, HCl e H_2SO_4 são os mais utilizados em estudos com fósforos de lâmpadas. O HCl costuma apresentar cinética mais rápida e elevada solubilidade para íons trivalentes, enquanto o H_2SO_4 tende a ser economicamente mais atrativo em aplicações industriais (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a). Entretanto, o sulfato pode promover a formação de precipitados intermediários pouco solúveis, dificultando etapas subsequentes de purificação.

A solubilização do Y_2O_3 é controlada por um conjunto de variáveis experimentais que interagem de maneira complexa e determinam o rendimento final do processo. A concentração ácida, por exemplo, tende a aumentar a taxa de lixiviação, embora também intensifique a coextração de impurezas como Ca^{2+} (BOTELHO JUNIOR et al., 2021; BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a). A temperatura exerce papel semelhante ao acelerar o ataque químico, mas, em valores mais elevados, pode favorecer a decomposição de certos componentes e elevar o consumo de reagentes. A razão sólido/líquido influencia diretamente o equilíbrio entre eficiência de lixiviação e concentração do licor obtido, enquanto o tempo de contato controla a extensão da solubilização, sendo particularmente crítico para as fases menos reativas presentes no resíduo.

Fósforos baseados em Tb e Ce apresentam estruturas cristalinas mais resistentes ao ataque ácido, o que explica por que parte desses elementos permanece no sólido mesmo sob condições severas (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a; TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014). Em contraste, Y e Eu geralmente exibem comportamento mais favorável, alcançando percentuais elevados de solubilização em condições otimizadas.

Apesar da elevada eficiência, o uso de ácidos inorgânicos apresenta limitações práticas que precisam ser consideradas. A geração de efluentes ácidos concentrados exige processos de neutralização ou tratamento especializado, o que aumenta a complexidade ambiental e operacional do sistema. Além disso, esses ácidos promovem corrosão acentuada em equipamentos metálicos, resultando em maiores custos de manutenção (AMBAYE et al., 2020; BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a, 2021b). Outro fator relevante é o risco de liberação de gases tóxicos, especialmente quando são utilizados nitratos, o que demanda sistemas adequados de contenção e exaustão. Por fim, esses reagentes apresentam seletividade limitada, solubilizando não apenas terras raras, mas também diversos cátions presentes no resíduo, o que pode dificultar etapas subsequentes de purificação.

Ainda assim, a hidrometalurgia baseada em ácidos fortes continua sendo a estratégia mais consolidada para a reciclagem de fósforos, servindo como referência para o desenvolvimento de rotas alternativas mais seletivas e ambientalmente robustas.

2.6. Ácidos orgânicos

O uso de ácidos orgânicos em processos hidrometalúrgicos têm ganhado relevância devido ao interesse crescente em rotas mais seletivas e ambientalmente menos agressivas para a recuperação de terras raras. A motivação central está no fato de que esses lixiviantes, diferentemente dos ácidos minerais, apresentam menor toxicidade, menor corrosividade, e podem, em muitos casos, originar-se de processos biotecnológicos, como fermentações microbianas (BONDANCIA et al., 2022). Essa característica os torna compatíveis com conceitos de economia circular e processos de baixo impacto ambiental. Na reciclagem do pó fosforoso de lâmpadas fluorescentes, os ácidos orgânicos mais explorados são: ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), acético (CH_3COOH) e oxálico ($C_2H_2O_4$) empregado tanto como lixiviante quanto como precipitante, dependendo das condições.

A principal diferença em relação aos ácidos minerais é que os ácidos orgânicos atuam por protonação do óxido ou complexação do cátion metálico. A complexação é particularmente relevante no caso das terras raras, pois auxilia na estabilização do íon solubilizado e reduz a chance de reprecipitação imediata.

Amplamente estudado como alternativa “verde”, o ácido cítrico forma complexos estáveis com Y^{3+} e Eu^{3+} , favorecendo sua solubilização. Sua ação é influenciada pela temperatura (que aumenta a constante de dissociação), presença de fosfatos, que podem competir ou precipitar parcialmente e pH do meio, que regula as espécies citrato presentes na solução. Embora apresente seletividade superior à de HCl e H_2SO_4 , a velocidade de ataque ao Y_2O_3 costuma ser menor, o que exige tempos de lixiviação mais longos ou temperaturas elevadas (PAN et al., 2023; PRIHUTAMI et al., 2020, 2022; SOCCOL et al., 2006).

A glicina, por ser um aminoácido, apresenta comportamento ambivalente e em meios ácidos atua como ligante, já em meios alcalinos forma complexos estáveis com íons trivalentes. Sua utilização tem crescido em estudos sobre lixiviação seletiva, pois solubiliza Y de forma eficiente em pH moderado, apresenta baixa interferência de cátions alcalino-terrosos e facilita etapas subsequentes de purificação (HODZIC; NIKETIC, 2001; STEBLEVSKAYA; MEDKOV; EMELINA, 2015). É um lixiviante particularmente promissor quando se busca minimizar o consumo de reagentes fortes.

Apesar de ser um ácido fraco, o ácido acético pode solubilizar parcialmente o Y_2O_3 quando associado a temperaturas elevadas e longos tempos de reação. Seu uso isolado raramente é suficiente para obter altas taxas de lixiviação, mas pode ser útil em etapas combinadas (PAVÓN et al., 2019).

Já o ácido oxálico ocupa uma posição diferenciada entre os ácidos orgânicos, pois apresenta grande afinidade com íons terras raras, formando oxalatos trivalentes insolúveis. Dependendo do pH e da concentração, pode atuar tanto como lixiviante, solubilizando parcialmente Y_2O_3 , quanto como precipitante, formando $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ seletivamente. Essa versatilidade o torna amplamente estudado, embora sua eficiência como lixiviante puro seja geralmente inferior à dos citratos (DE MICHELIS et al., 2011).

As principais vantagens da rota orgânica são uma maior seletividade, reduzindo a dissolução de Ca e impurezas associadas, menor corrosão de equipamentos, efluentes menos agressivos e adequação a processos integrados com biotecnologia (produção fermentativa de ácido cítrico ou oxálico) (DE MICHELIS et al., 2011; INNOCENZI et al., 2016).

Já as limitações são a cinética de dissolução mais lenta que ácidos minerais, necessidade de otimização de pH (muitas vezes em faixas estreitas), possível formação de espécies insolúveis intermediárias e complexação podem dificultar etapas finais de precipitação (IPPOLITO et al., 2017).

A lixiviação com ácidos orgânicos não substitui totalmente os ácidos fortes, mas representa uma rota complementar e potencialmente mais sustentável. O equilíbrio entre seletividade, cinética e custo define a viabilidade dessas rotas, que se tornam particularmente relevantes quando se busca maximizar a pureza do ítrio recuperado.

2.7. Purificação e precipitação do ítrio

Após a etapa de lixiviação, o licor obtido contém íons de ítrio juntamente com diversas espécies solubilizadas provenientes da matriz fosforosa. A purificação torna-se, portanto, uma etapa determinante para garantir a seletividade do processo e a obtenção de um produto final com pureza compatível com aplicações industriais (INNOCENZI et al., 2016; IPPOLITO et al., 2017). Entre as rotas, a precipitação seletiva tem se mostrado a mais adequada para sistemas derivados de fósforos de lâmpadas fluorescentes, tanto pela simplicidade operacional quanto pela eficiência na remoção de interferentes (INNOCENZI et al., 2013a, 2013b).

O reagente mais empregado é a precipitação por oxalato, que explora a baixa solubilidade dos oxalatos de terras raras em meio ácido. Quando uma solução de oxalato é adicionada ao licor de lixiviação, o Y forma rapidamente um precipitado cristalino hidratado de oxalato, que pode ser separado por filtração. O controle do pH é fundamental nessa etapa, pois pH muito baixo reduz a disponibilidade de íons oxalato, enquanto valores elevados aumentam o risco de precipitação simultânea de cálcio (KONISHI; NODA; ASAI, 1998; SARATALE et al., 2020). Em condições adequadas, contudo, a seletividade para Y^{3+} é elevada e permite recuperar o metal com alta pureza.

O precipitado obtido é posteriormente submetido à calcinação, etapa que converte o oxalato hidratado em óxido de ítrio. Durante esse aquecimento controlado, ocorre liberação de água e decomposição térmica do composto, resultando em Y_2O_3 de morfologia fina e elevado grau de pureza. A eficiência desse processo depende da

composição inicial do licor e do controle das etapas anteriores, uma vez que impurezas adsorvidas no precipitado ou co-precipitadas em pequena quantidade podem impactar o material final (BERNACHE-ASSOLLANT et al., 2003; INNOCENZI et al., 2016).

Embora existam rotas alternativas, como extração por solventes ou precipitação por hidróxidos, essas apresentam limitações importantes quando aplicadas a resíduos de lâmpadas. As técnicas baseadas em solventes orgânicos exigem equipamentos e condições de operação mais complexas, pouco compatíveis com o tratamento de resíduos heterogêneos. Já a precipitação por hidróxidos carece de seletividade e frequentemente gera produtos de baixa pureza, exigindo tratamentos adicionais. Nesse cenário, a rota oxálica permanece a solução mais coerente do ponto de vista técnico e econômico, oferecendo equilíbrio entre rendimento, pureza e simplicidade operacional (DE MICHELIS et al., 2011).

Assim, a purificação do ítrio por precipitação seletiva constitui um elo essencial na cadeia de recuperação hidrometalúrgica, garantindo que o material obtido apresente características adequadas para reintegração em processos produtivos ou síntese de novos fósforos. Essa etapa fecha o ciclo iniciado na lixiviação e prepara o terreno para a análise de impacto ambiental e eficiência global do processo, discutida no tópico seguinte.

2.8. Avaliação ambiental e análise de ciclo de vida (ACV)

A recuperação de ítrio a partir de lâmpadas fluorescentes só pode ser devidamente compreendida quando analisada também sob a ótica ambiental. Embora a viabilidade técnica seja fundamental, a escolha entre diferentes rotas hidrometalúrgicas, bem como a justificativa para o processamento desses resíduos, depende de uma avaliação sistemática de seus impactos ao longo de todo o processo. Nesse sentido, a ACV torna-se uma ferramenta essencial para comparar alternativas, identificar etapas críticas e orientar decisões de projeto (NAVARRO; ZHAO, 2014).

A ACV aplicada a processos de reciclagem de terras raras considera desde a coleta e desmantelamento das lâmpadas até o destino dos efluentes gerados durante as etapas de lixiviação e purificação. Cada uma dessas fases possui características ambientais particulares (BROWNING et al., 2016; SANGWAN et al., 2014). A etapa

inicial, por exemplo, envolve a manipulação de mercúrio residual, cuja remoção adequada é indispensável para evitar emissões atmosféricas ou contaminação de resíduos sólidos. O pré-tratamento, apesar de relativamente simples, demanda sistemas fechados e filtros apropriados, que por sua vez possuem custos energéticos e necessidades periódicas de substituição.

As etapas hidrometalúrgicas representam o núcleo da ACV, pois concentram o consumo de reagentes e energia. Os ácidos minerais exibem maior eficiência, mas geram efluentes mais agressivos e exigem neutralização posterior, o que amplia o volume total de resíduos e o impacto associado ao seu tratamento (BONDANCIA et al., 2022). Ácidos orgânicos, por outro lado, apresentam menor toxicidade e tendem a formar resíduos menos problemáticos, mas demandam mais tempo, podem exigir temperaturas mais elevadas e nem sempre reduzem o impacto global quando se considera a produção desses reagentes. Esse equilíbrio entre seletividade, eficiência e impacto ambiental é um dos pontos centrais na comparação entre rotas.

Outro aspecto importante é o rendimento global do processo. Uma rota capaz de recuperar maior quantidade de ítrio com menor consumo de reagentes tende a apresentar melhor desempenho ambiental, mesmo que utilize produtos mais agressivos, desde que o tratamento posterior seja eficiente (BROWNING et al., 2016; NAVARRO; ZHAO, 2014). Assim, a ACV revela que decisões baseadas apenas em “sustentabilidade aparente” podem ser enganosas; a escolha de reagentes e condições deve considerar o ciclo completo, incluindo produção, transporte, uso e descarte.

O destino final do Y_2O_3 recuperado também possui peso ambiental. Quando o material alcança níveis adequados de pureza, pode ser reinserido na fabricação de fósforos ou cerâmicas avançadas, evitando a extração de minérios e reduzindo os impactos associados à mineração de terras raras, que historicamente envolve grandes volumes de rejeitos, emissões e alterações ambientais significativas. Dessa forma, a reciclagem não apenas trata um resíduo, mas substitui parte da demanda por extração mineral, ampliando o benefício ambiental acumulado (SANGWAN et al., 2014).

De forma geral, a literatura aponta que processos de reciclagem de fósforos contendo ítrio são ambientalmente vantajosos quando operados sob condições controladas e com etapas integradas de tratamento de efluentes (AMBAYE et al.,

2020). A ACV funciona, portanto, como ferramenta de orientação, capaz de identificar gargalos e oportunidades de melhoria, além de fornecer subsídios para o desenvolvimento de rotas industrialmente viáveis e ambientalmente responsáveis. Essa análise se conecta diretamente com a discussão mais ampla sobre tecnologias emergentes e estratégias de otimização, aprofundada no tópico seguinte.

2.9. Tecnologias emergentes e avanços recentes na recuperação de ítrio

O avanço das pesquisas em recuperação de terras raras tem ampliado o conjunto de alternativas disponíveis para tratar resíduos fosforosos, buscando rotas mais seletivas, eficientes e ambientalmente robustas. Embora a hidrometalurgia tradicional ainda seja predominante, diversas abordagens emergentes têm surgido como resposta às limitações dos processos convencionais, especialmente no que diz respeito ao consumo de reagentes e ao tratamento de efluentes (AMBAYE et al., 2020).

Entre as tendências mais relevantes, destacam-se os estudos voltados ao desenvolvimento de solventes alternativos, capazes de promover dissolução eficiente com menor impacto ambiental. Solventes eutéticos profundos, compostos orgânicos líquidos obtidos pela combinação de moléculas doadoras e receptoras de ligações de hidrogênio, têm recebido atenção crescente devido à baixa volatilidade, custo reduzido e capacidade de complexar íons metálicos. Embora ainda em estágio inicial, esses sistemas demonstram potencial para substituir parcialmente ácidos minerais em determinadas etapas de dissolução e purificação (BOTELHO JUNIOR et al., 2021).

Outra linha de investigação envolve o uso de líquidos iônicos, que apresentam propriedades ajustáveis conforme a escolha de seus cátions e ânions constituintes. Esses solventes podem ser projetados para favorecer a extração seletiva de determinadas terras raras, o que abre caminho para processos mais específicos e com menor produção de resíduos. No entanto, seu custo e a necessidade de estudos de toxicidade ainda limitam a aplicação em larga escala, fazendo com que permaneçam restritos ao ambiente laboratorial.

Paralelamente, processos assistidos por energia, como lixiviação ultrassônica ou ativação térmica controlada, têm sido utilizados para aumentar a reatividade do

Y_2O_3 e reduzir o tempo necessário para a dissolução. A aplicação de ondas ultrassônicas, por exemplo, promove cavitação e aumenta o contato entre reagente e sólido, acelerando o ataque químico mesmo em condições moderadas de pH e temperatura. Embora promissoras, essas técnicas requerem avaliação de custo-benefício, uma vez que a demanda energética pode superar o ganho de eficiência dependendo da escala de operação.

Pesquisas recentes também têm explorado rotas biometalúrgicas, baseadas no uso de microrganismos ou metabólitos orgânicos produzidos por fermentação, como ácidos cítrico e oxálico. Essa abordagem busca alinhar o processo de recuperação com princípios de química verde, reduzindo a necessidade de reagentes sintéticos. Apesar do potencial ambientalmente favorável, a aplicação industrial ainda depende de avanços em produtividade, controle de parâmetros biológicos e estabilidade dos compostos gerados (AMBAYE et al., 2020).

No âmbito da purificação, surgem propostas de sistemas híbridos que combinam precipitação seletiva com etapas subsequentes de adsorção ou separação por membranas, especialmente com o objetivo de remover impurezas persistentes, como cálcio e fósforo. Esses sistemas buscam reduzir a perda de rendimento e melhorar a qualidade do produto final, mantendo simplicidade operacional. A viabilidade desses métodos depende, contudo, do custo dos materiais adsorventes e da capacidade de regeneração das membranas (WU et al., 2024).

De forma geral, o conjunto de tecnologias emergentes aponta para uma direção comum: substituir processos agressivos e de alto impacto ambiental por rotas mais seletivas e sustentáveis, sem comprometer o desempenho. Embora muitas dessas alternativas ainda estejam restritas à pesquisa acadêmica, elas representam uma base para o desenvolvimento de sistemas industriais mais eficientes e alinhados às exigências ambientais contemporâneas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Caracterização

A caracterização química do pó de lâmpada foi realizada por digestão em água régia na proporção sólido/líquido de 1/40 em béquer a 70°C por 48h sob agitação

magnética. O licor foi analisado por espectroscopia de fluorescência de raios-X (EDXRF, EDX-7200 Shimadzu) e espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF, Shimadzu LAB CENTER XRF-1800).

A distribuição do tamanho das partículas foi avaliada por difração a laser (Malvern Mastersizer 2000), e a análise de difração de raios-X (XRD, MiniFlex 300 Rigaku) foi realizada para identificar as principais fases do pó após secagem a 60°C por 24h. O mesmo procedimento de caracterização também foi utilizado em experimentos de lixiviação e precipitação.

Para EDXRF e WDXRF, a solução de lixiviação foi colocada em um suporte de amostra para análise usando uma curva de calibração em Y previamente preparada com solução padrão diluída em 3% de HNO_3 . Para análise do tamanho das partículas, o pó da lâmpada foi misturado com água ultrapura em um recipiente sob agitação e ultrassom para quebrar quaisquer aglomerações, passando pelo Malvern. Finalmente, para XRD, o pó da lâmpada foi devidamente colocado no porta-amostras e analisado de 20-80° com um passo de 0,02°/s.

3.2. Experimentos de lixiviação ácida

Experimentos de lixiviação foram realizados com HNO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ preparados com água ultrapura. O pH da glicina (pH 2,0) e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (pH 0) foram ajustados pela adição de HNO_3 . Os parâmetros estudados foram relação S/L, concentração, temperatura, tempo e pH (Tabela 1). Esses experimentos foram realizados com o objetivo de lixiviar seletivamente o Y do pó gasto e comparar a eficiência entre os ácidos orgânicos. Esses ácidos orgânicos foram escolhidos devido ao seu potencial de produção sob abordagem biotecnológica com menor impacto ambiental e econômico do que os ácidos inorgânicos, e essas diferenças também foram avaliadas no cálculo da ACV. A lixiviação de HNO_3 foi usada para comparação com ácidos orgânicos na lixiviação de Y. O uso de H_2SO_4 é amplamente relatado na literatura e foi comparado com nossos resultados (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a).

Tabela 1 – Parâmetros avaliados na lixiviação utilizando ácidos inorgânicos e orgânicos.

<i>Ácido</i>	<i>Relação S/L</i>	<i>Concentração [mol/L]</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tempo [min]</i>	<i>pH inicial</i>
<i>Nítrico (HNO₃)</i>	1/5 1/10 1/20	0.5	25		
		1	40	30	
		1.5	60	60	-
		2	75	120	
		3	90		
		4			
<i>Cítrico (C₆H₈O₇)</i>	1/5 1/10 1/20	0.5	25	30	
		1	40	60	-
		1.5	60	120	
		2	75	180	
		3	90		
		4			
<i>Aminoacético (C₂H₅NO₂)</i>	1/5 1/10 1/20	0.5	25	60	0
			40	120	1
		1	60	240	2
		1.5	75	360	3
		2	90		4
					5.5
					7
<i>Acético (C₂H₄O₂)</i>	1/5 1/10 1/20	1	25	10	
		2	40	20	
		3	60	30	0
		4	75	60	
			90	120	

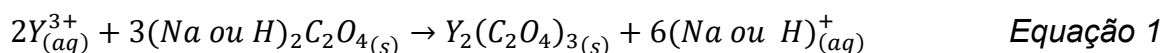
Os complexos orgânicos formados no resíduo sólido entre o ácido e o Y foram analisados por FT-IR (Shimadzu, Xross over). O precipitado foi seco a 25°C por 24h e analisado (ATR - Bruker Tensor27). O FTIR foi então calibrado com leitura de acetona e o espectro de fundo foi registrado para eliminar interferências (por exemplo,

vapor de água e dióxido de carbono). O espectro da amostra reflete as bandas de absorção dos grupos funcionais presentes no material.

Os experimentos de lixiviação foram realizados em um reator de três gargalos conectados a um condensador com água circulando a 12°C, outro foi selado e o último foi conectado ao termômetro. A solução foi aquecida até a temperatura desejada sob agitação magnética e a amostra foi adicionada ao reator à medida que a temperatura era atingida. Após a reação de tempo, a solução de lixiviação foi filtrada a vácuo e o sólido (resíduo de lixiviação) foi lavado com água ultrapura. A solução de lixiviação foi analisada por EDXRF e o resíduo de lixiviação foi analisado por WDXRF e XRD para balanço de massa.

3.3. Precipitação

Nesta seção, objetivou-se avaliar o impacto da matriz ácida (orgânica ou inorgânica) na precipitação de Y na forma de oxalato. Experimentos de precipitação foram realizados com $C_2H_2O_4$ e $Na_2C_2O_4$ variando a proporção de estequiometria (0%, 25%, 50%, 75% e 100% de excesso) para precipitar como $Y_2(C_2O_4)_3$ (**Equação 1**). A eficiência geral da precipitação foi então calculada pelo balanço de massa e dados usados para LCA.



Foram realizados experimentos com 0,1L de solução de lixiviação real em béquer sob agitação magnética em 30min. Todas as soluções de lixiviação (inorgânicos e ácidos orgânicos) foram avaliadas. A solução após a precipitação foi analisada por EDXRF. O sólido obtido foi pesado e analisado por FTIR e DRX após secagem a 60°C por 24h. A calcinação para obtenção de Y_2O_3 também foi produzida e analisada. A análise química foi realizada como na caracterização para calcular a pureza.

3.4. Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)

A ACV serve como um método para avaliar os impactos ambientais ou potenciais ao longo do ciclo de vida de um produto (MOUSAVINEZHAD; KADIVAR; VAHIDI, 2023). A principal questão de pesquisa foi uma comparação de ácidos

orgânicos e inorgânicos para lixiviação de Y de um resíduo. Os processos de modelagem e simulação foram avaliados por meio do software SimaPro 8 com o banco de dados Ecoinvent 3.1. A análise foi baseada em fluxograma proposto a partir de experimentos de laboratório (Figura 1a), e o limite do sistema foi estabelecido (Figura 1b) pelo balanço de massa e energia. A ACV foi conduzida para os experimentos de lixiviação considerando o transporte e o consumo de energia para produção e descarte dos ácidos.

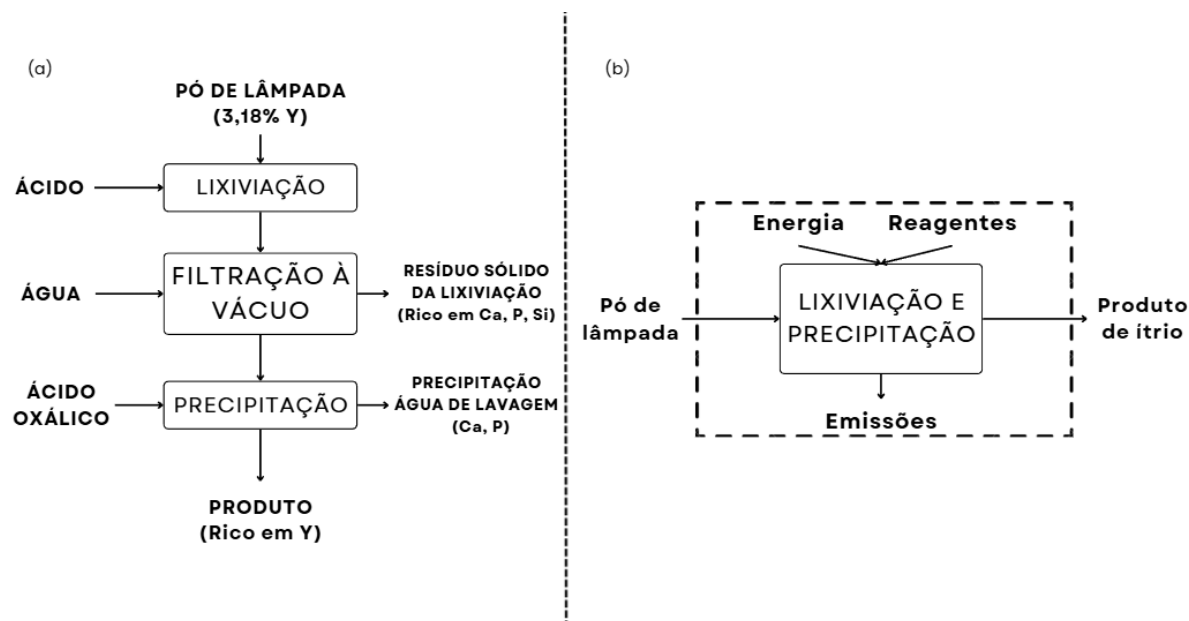


Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de recuperação de Y de lâmpadas fluorescentes obsoletas em escala laboratorial à esquerda (a) e limite do sistema do processo usado para cálculo de ACV com o software SimaPro 8 à direita (b).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização

A análise granulométrica permitiu concluir que a amostra de pó da lâmpada é composta principalmente (65%) por partículas que variam de 2 a 30 μm (Figura 2) com partículas variando de 0,3-2 μm (10%) e 30-200 μm (25%) (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a). Identificou-se a presença de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}$ e Y_2O_3 (Figura 3); no entanto, sabe-se que a composição da amostra (Tabela 2) também apresentou uma matriz de sílica amorfa (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a).

Tabela 2 - Porcentagem dos principais elementos presentes no pó da lâmpada fluorescente utilizada no presente estudo.

Elemento	Y	Ca	P	Si	O	F
Composição	3.18%	27.65%	12.82%	12.94%	42.10%	1.31%

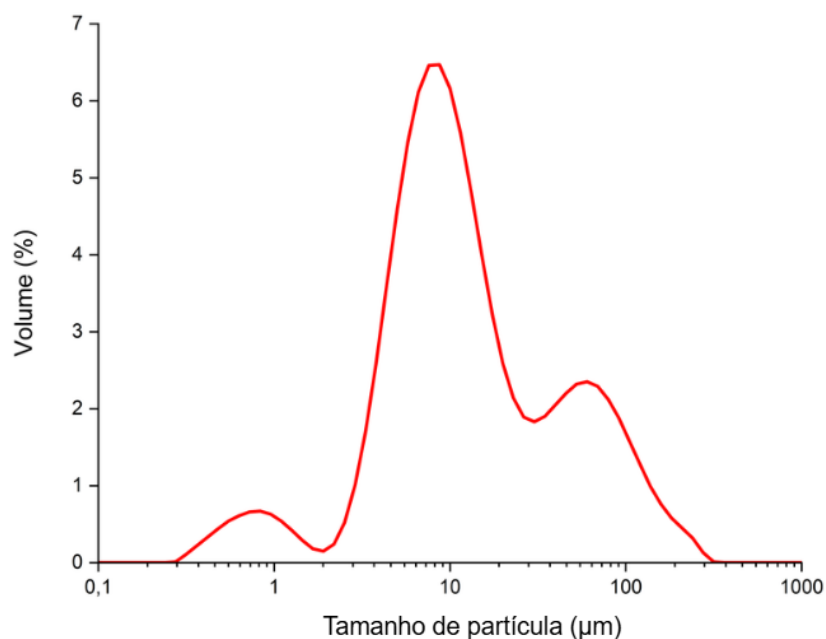


Figura 2 - Distribuição do tamanho das partículas do pó da lâmpada fluorescente.

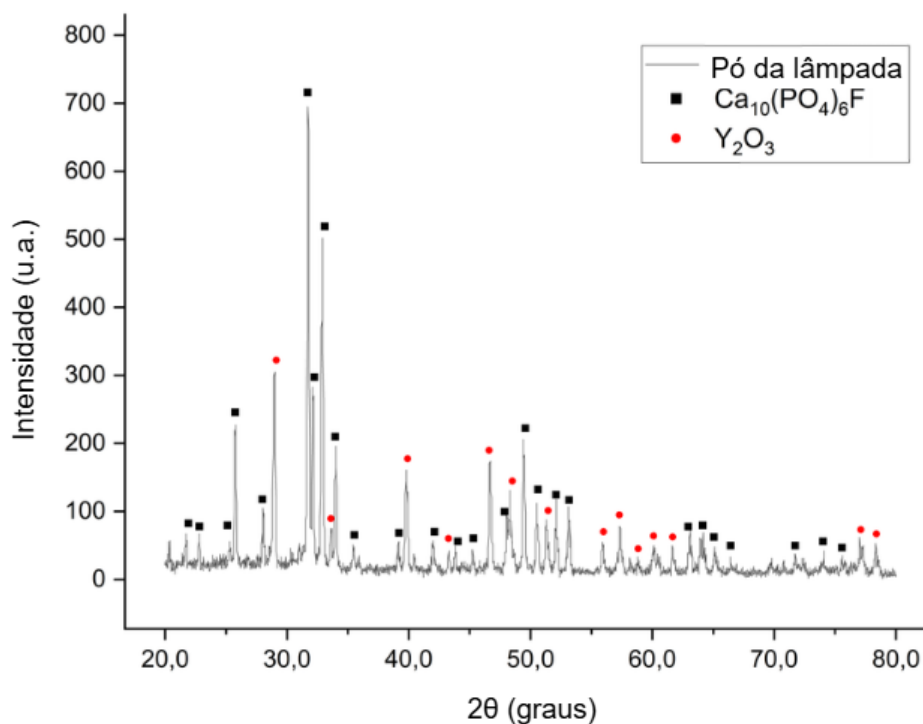


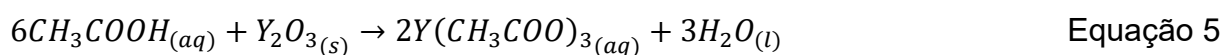
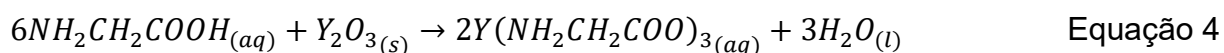
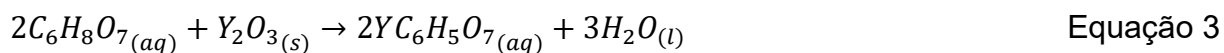
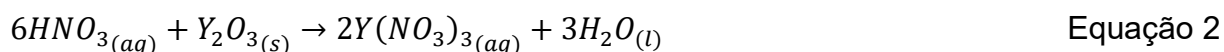
Figura 3 - Difratograma obtido na análise de XRD da amostra de lâmpada fluorescente e as principais fases detectadas.

O pó gasto é composto (em %m) por 3,2% Y, 27,7% Ca, 12,8% P, 42,1% O, 1,3% F e 12,9% Si representando 4,0% Y_2O_3 , 68,3% $Ca_{10}(PO_4)_6F$ e 27,7% de SiO_2 semelhante ao relatado na literatura (BERNACHE-ASSOLLANT et al., 2003; BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a; IPPOLITO et al., 2017; RABAH, 2008). O pó da lâmpada contém esses compostos principalmente porque o óxido de Y confere propriedades luminescentes que aumentam a eficiência luminosa e a estabilidade da cor. A apatita desempenha um papel fundamental devido às suas propriedades ópticas, emitindo luz visível de forma eficiente (BULINA et al., 2023). A sílica atua como um estabilizador na matriz de fósforo, melhorando a resistência e durabilidade dos fósforos e ajudando a moldar a estrutura dos componentes da lâmpada (JANG et al., 2022).

4.2. Experimentos de lixiviação ácida

4.2.1. Avaliação da relação S/L

O efeito da relação S/L foi estudado porque influencia diretamente a eficiência do processo de lixiviação de Y, afetando o equilíbrio químico da reação, taxa de dissolução, concentração, tempo e viscosidade do licor. É importante ressaltar que $C_2H_5NO_2$ e $C_6H_8O_7$ praticamente não lixiviam o fosfato, reforçando sua seletividade durante a lixiviação. **Equações 2-5** representa cada reação ácida com Y_2O_3 e Tabela 3 o excesso de ácido.



Para a relação S/L variando 1/5, 1/10 e 1/20 estavam fixados os parâmetros em 4,0mol/L HNO_3 , 4,0mol/L $C_6H_8O_7$, 2,0mol/L $C_2H_5NO_2$, 4,0mol/L $C_2H_4O_2$ a $90^\circ C$

por 2h. As concentrações foram determinadas com uma condição padrão de 4,0 mol/L, mas $C_2H_5NO_2$ foi limitado a 2,0 mol/L devido à sua solubilidade. O aumento da relação S/L de 1/5 para 1/20 promove maiores eficiências de lixiviação devido à quantidade de ácido disponível para a reação que está diretamente relacionada à constante de dissociação (Figura 4).

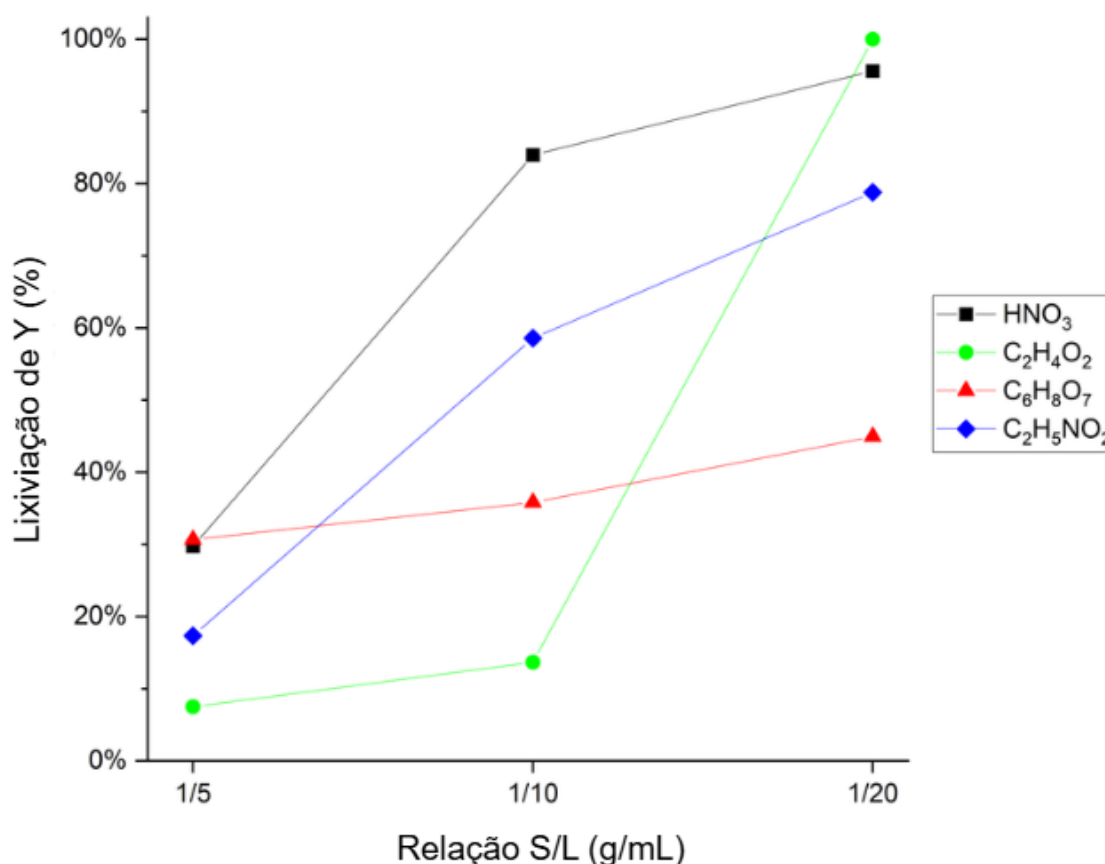


Figura 4 - Porcentagem de lixiviação de Y variando com a relação S/L e o tipo de ácido utilizado, a 90° C por 2 horas, e concentração de 4,0 mol/L HNO₃, 4,0 mol/L C₆H₈O₇, 2,0 mol/L C₂H₅NO₂ e 4,0 mol/L C₂H₄O₂.

Especialmente para $C_2H_4O_2$, a relação S/L mostra um salto de 1/10 (12%) para 1/20 (100%) devido ao aumento acentuado do excesso de ácido. Para $C_6H_8O_7$, foi notável que as relações S/L estudadas não afetaram significativamente a lixiviação de Y devido à maior influência do impedimento estérico do complexo formado. Portanto, na proporção de 1/20, 95,62%, 44,95%, 78,79% e 100% de Y foram lixiviados usando HNO₃, C₆H₈O₇, C₂H₅NO₂ e C₂H₄O₂, respectivamente.

Tabela 3 - Excesso de ácido necessário para lixiviação com base na reação estequiométrica, variando o tipo de ácido e a relação S/L.

		Relação S/L		
		1/5	1/10	1/20
Ácido em Excesso (%)	HNO₃	1865%	4734%	10471%
	C₆H₈O₇	2711%	5522%	11144%
	C₂H₅NO₂	832%	1765%	3629%
	C₂H₄O₂	863%	2729%	6462%

O excesso de ácido pode compensar uma baixa constante de ionização aumentando a concentração de íons H⁺ para a reação. Em ácidos fracos como C₆H₈O₇ (pK₁ = 3,13; pK₂ = 4,76; pK₃ = 6,40), C₂H₅NO₂ (pK₁ = 2,80; pK₂ = 10,65) e C₂H₄O₂ (pK_a = 4,76), onde a ionização é limitada, a adição de mais ácido melhora a eficiência da lixiviação, garantindo uma maior disponibilidade de espécies reativas. No caso de ácidos fortes, no entanto, o excesso de ácido pode não ser necessário, uma vez que a dissociação já é alta, otimizando o uso do reagente e evitando desperdícios, como visto com o HNO₃ (pK_a = -1,4).

4.2.2. Avaliação da concentração de ácido

A concentração da solução ácida foi estudada com o objetivo de determinar o excesso de ácido necessário para a lixiviação de Y em um curto período de tempo que acreditamos ser viável em nível industrial (cerca de 2h). A concentração variou de 0,5 a 4,0mol/L fixando os parâmetros na relação S/L 1/20 a 90°C por 2h (Figura 5). Observou-se que a eficiência de lixiviação foi proporcional ao aumento da concentração de ácido atingindo 93,9%-95,6% utilizando 1,5-4,0mol/L (HNO₃). Nesse caso, concentrações mais altas aumentam o H⁺ na solução, impactando proporcionalmente a eficiência de lixiviação.

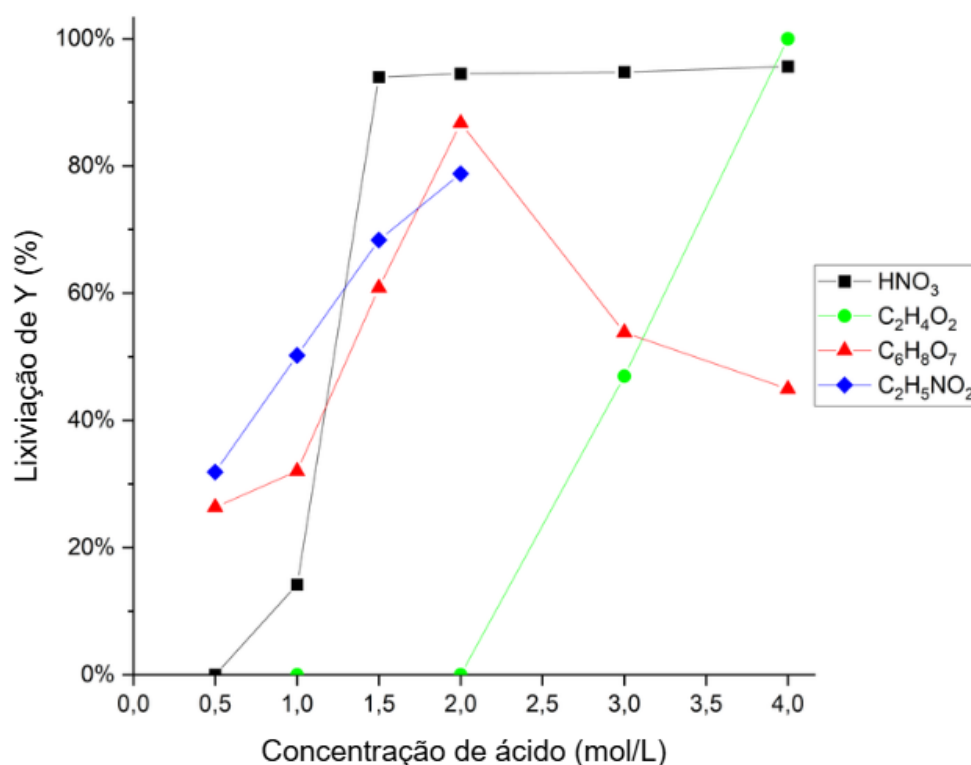


Figura 5 - Porcentagem de lixiviação de Y variando com concentração e tipo de ácido a 90°C, por 2h, e relação S/L 1/20.

Para C₆H₈O₇, a concentração afeta a reação de equilíbrio linearmente com a concentração de ácido aumentando até 2,0mol/L (86,7%). Esse fenômeno ocorre devido à mudança no equilíbrio e na constante de dissociação, onde um aumento na concentração de ácido pode empurrar a reação para a formação de espécies mais dissociadas (**Equação 3**). No entanto, quando a constante de dissociação é baixa, o ácido luta para ionizar totalmente, limitando a disponibilidade de íons H⁺ reativos (PAN et al., 2023; PRIHUTAMI et al., 2022). Isso afeta negativamente a eficiência da lixiviação, reduzindo a capacidade do ácido de quebrar efetivamente materiais sólidos e extrair componentes valiosos.

Para C₂H₅NO₂, observou-se um ponto de lixiviação máxima (limitado a 2,0 mol/L devido ao seu limite de solubilidade), a 2,0 mol/L (80%) mostrando maior lixiviação (0,5 a 1,5 mol/L) do que C₂H₄O₂ e C₆H₈O₇. C₂H₅NO₂ lixiviação atingiu 31,9%-50,2% (0,5-1,0mol/L), enquanto a lixiviação nítrica atingiu 0-14,2% na mesma faixa de concentração de ácido devido ao menor excesso de ácido. Isso mostra que a glicina tem potencial para lixiviação de Y mesmo em baixas concentrações e excesso de ácido (Tabela 4). C₂H₄O₂ mostrou um aumento da lixiviação de Y com o aumento

da concentração de 2,0 mol/L (0%) para 4,0 mol/L (100%), pois em concentrações mais baixas o processo de lixiviação é limitado pela cinética da reação. À medida que a concentração aumenta, a barreira cinética da energia de ativação é superada, causando uma mudança brusca na eficiência da lixiviação (CHOI; RHEE, 2017).

Tabela 4 – Valores teóricos de excesso de ácido necessários para a lixiviação do pó da lâmpada com base na reação estequiométrica, variando o tipo de ácido e a concentração.

		Concentração (mol/L)					
		0.5	1	1.5	2	3	4
Ácido em Excesso (%)	HNO₃	431%	1865%	3299%	4734%	7602%	10471%
	C₆H₈O₇	2711%	5522%	8333%	11144%	16767%	22389%
	C₂H₅NO₂	832%	1765%	2697%	3629%	5494%	7359%
	C₂H₄O₂	-70%	863%	1796%	2729%	4596%	6462%

O excesso de ácido aumenta a concentração (especialmente para HNO₃ e C₆H₈O₇), sugerindo disponibilidade de prótons para promover a lixiviação. Isso pode aumentar a eficiência da lixiviação em concentrações mais altas, pois mais ácido está disponível para reagir com o material alvo. No entanto, em níveis muito altos, como observado com C₆H₈O₇, o excesso extremo pode indicar desperdício de reagente sem um aumento proporcional na eficiência, enquanto concentrações de ácido mais baixas, como C₂H₄O₂, exibem um comportamento mais moderado com melhorias incrementais de eficiência.

4.2.3. Avaliação da temperatura

O efeito da temperatura foi analisado por influenciar diretamente a cinética das reações químicas e, conseqüentemente, a eficiência da lixiviação. O aumento da temperatura normalmente acelera as reações, reduz a viscosidade das soluções e aumenta a solubilidade dos compostos, fatores que podem otimizar a recuperação dos metais (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021a; PRIHUTAMI et al., 2020).

A influência da temperatura na lixiviação de Y foi analisada de 25°C a 90°C (relação S/L 1/20, 4,0mol/L HNO_3 , 4,0mol/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 2,0mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (limitado devido ao seu limite de solubilidade) e 4,0mol/L $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ por 2h).

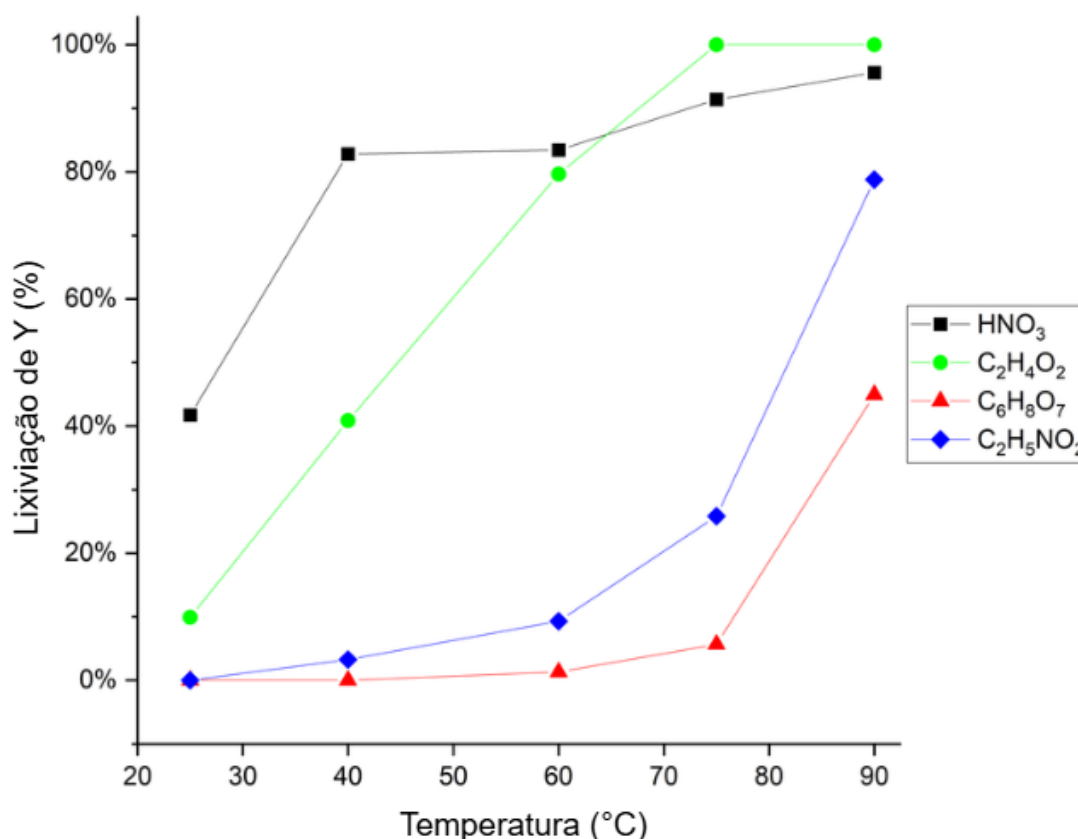


Figura 6 - Porcentagem de lixiviação de Y variando com a temperatura e o tipo de ácido utilizado, relação S/L 1/20 por 2h e concentração de 4,0mol/L HNO_3 , 4,0mol/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 2,0mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ e 4,0mol/L $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

A temperatura impactou positivamente a lixiviação de Y para todos os ácidos (Figura 6) com o máximo a 90°C - 95,6% (HNO_3), 44,9% ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), 78,8% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) e 100% ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). A solubilidade e a energia cinética aumentam com a temperatura, promovendo maiores eficiências de lixiviação (BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA; TENÓRIO, 2021b; PRIHUTAMI et al., 2020, 2022).

O mecanismo de difusão resulta em um complexo íon-íon de íons Y de menor tamanho formado após a reação, e raios iônicos maiores produzirão um complexo maciço com $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, resultando em uma eficiência de lixiviação mais lenta e menor (PRIHUTAMI et al., 2020) o que explica a diferença acentuada entre as curvas de ácido. Ambos $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ formam íons complexos (**Equação 3 e 4**), tornando

o mecanismo de lixiviação menos eficaz, mesmo aumentando a temperatura. Energia de ativação e fator de frequência (Tabela 5) foram calculadas usando a equação de Arrhenius linearizada (**Equação 6**) onde A é o fator de frequência, E é a energia de ativação (J/mol) e R (8,31J/(K.mol)) é a constante do gás.

$$\ln k = \ln A - \frac{1}{RT} * E_A \quad \text{Equação 6}$$

Tabela 5 - Valores das energias de ativação calculados e fator de frequência para a lixiviação de Y de pó de lâmpada para cada ácido testado.

	HNO ₃	C ₆ H ₈ O ₇	C ₂ H ₅ NO ₂	C ₂ H ₄ O ₂
Energia de ativação (J/mol)	12.456	118.019	59.600	30.969
Fator de frequência	66,02	3,89 × 10 ¹⁶	2,66 × 10 ⁸	4,01 × 10 ⁴

É evidente que a energia de ativação desempenha um papel fundamental na ocorrência da reação (Tabela 5) com energias mais baixas que requerem temperaturas mais baixas para que a reação prossiga. Caso contrário, valores de fator de alta frequência para C₆H₈O₇ e C₂H₅NO₂ indicam que a reação seria altamente favorável. No entanto, o impedimento espacial para colisões efetivas, o excesso de ácido, a constante de dissociação e a alta energia de ativação contribuem para temperaturas elevadas para a ocorrência da reação.

4.2.4. Avaliação do tempo de reação

A variação no tempo de lixiviação foi investigada como crucial para otimizar a cinética das reações de lixiviação. O tempo de contato entre o agente lixiviante (fase aquosa) e o material sólido afeta a taxa de dissolução influenciada por fatores como difusão e formação de filmes de passivação (PRIHUTAMI et al., 2022). Objetivou-se determinar o tempo mínimo necessário para uma lixiviação efetiva minimizando o uso de reagentes e energia, por esse motivo, os tempos avaliados diferem entre si.

Os parâmetros fixados foram relação S/L 1/20, 4,0mol/L HNO₃, 4,0mol/L C₆H₈O₇, 2,0mol/L C₂H₅NO₂ e 4,0mol/L C₂H₄O₂ a 90°C (Figura 7). A variação temporal

foi baseada nos resultados da literatura (INNOCENZI et al., 2013a, 2013b, 2016). $C_2H_4O_2$ e HNO_3 tiveram reações cinéticas rápidas devido à sua menor energia de ativação (Tabela 5). Em contraste, $C_6H_8O_7$ e $C_2H_5NO_2$ são ácidos fracos e resultam em uma taxa de lixiviação mais lenta devido à sua menor capacidade de liberar íons de hidrogênio.

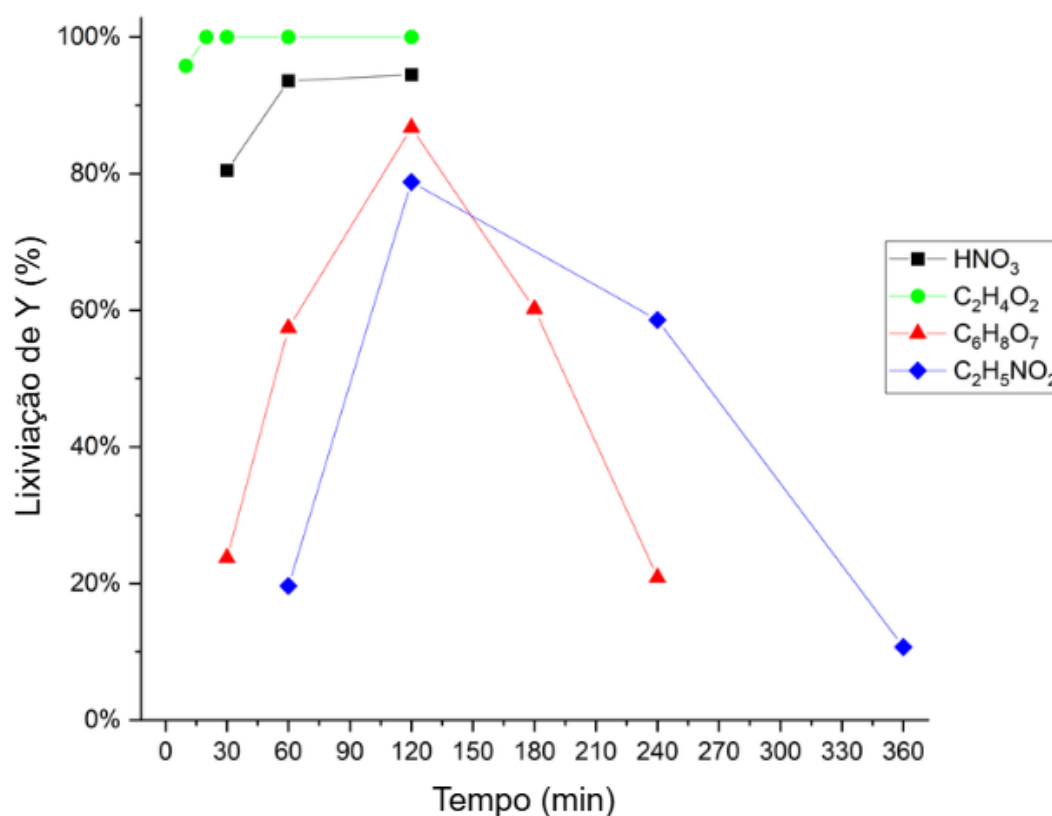


Figura 7 - Porcentagem de lixiviação de Y variando o tempo de lixiviação e o tipo de ácido usado, relação S/L 1/20 a 90°C e concentração de 4,0 mol/L HNO_3 , 4,0 mol/L $C_6H_8O_7$, 2,0 mol/L $C_2H_5NO_2$ e 4,0 mol/L $C_2H_4O_2$.

O HNO_3 apresentou um aumento na lixiviação atingindo 100% após 1h, enquanto $C_6H_8O_7$ (86,7%) e $C_2H_5NO_2$ (78,8%) atingiram o pico em 2h. Esse comportamento está relacionado à cinética, constante de equilíbrio e similaridade na formação de íons complexos fortemente seletivos (PRIHUTAMI et al., 2020, 2022), pois eles apenas lixiviaram Y_2O_3 e praticamente não reagiu com fosfato. Para $C_2H_4O_2$, pode ser útil para aplicações industriais 100% de lixiviação em temperaturas mais baixas (25°C) e menor tempo de reação (15min) em comparação com outros ácidos aqui estudados.

4.2.5. Avaliação do pH inicial para lixiviação $C_2H_5NO_2$

A variação do pH é um fator crítico na lixiviação, pois afeta a solubilidade dos metais, a estabilidade do sal e a reatividade do agente de lixiviação. Muitos compostos podem precipitar e as reações de equilíbrio podem mudar. É essencial analisar a influência do pH para $C_2H_5NO_2$ para garantir a máxima eficiência do processo e recuperação eficaz. Para $C_2H_5NO_2$, o pH da solução de lixiviação foi de 7,0, enquanto para HNO_3 foi de -1,0. Valores de pH mais baixos foram testados para lixiviação $C_2H_5NO_2$ adicionando HNO_3 para ajuste (Figura 8). O pH variou de 0 a 7,0 (relação S/L 1/20 e 2,0 mol/L a 90°C por 2h). A escolha da faixa de pH foi feita a partir da glicina pura (pH 7), variando ao longo da faixa ácida na escala padrão de 0 a 14.

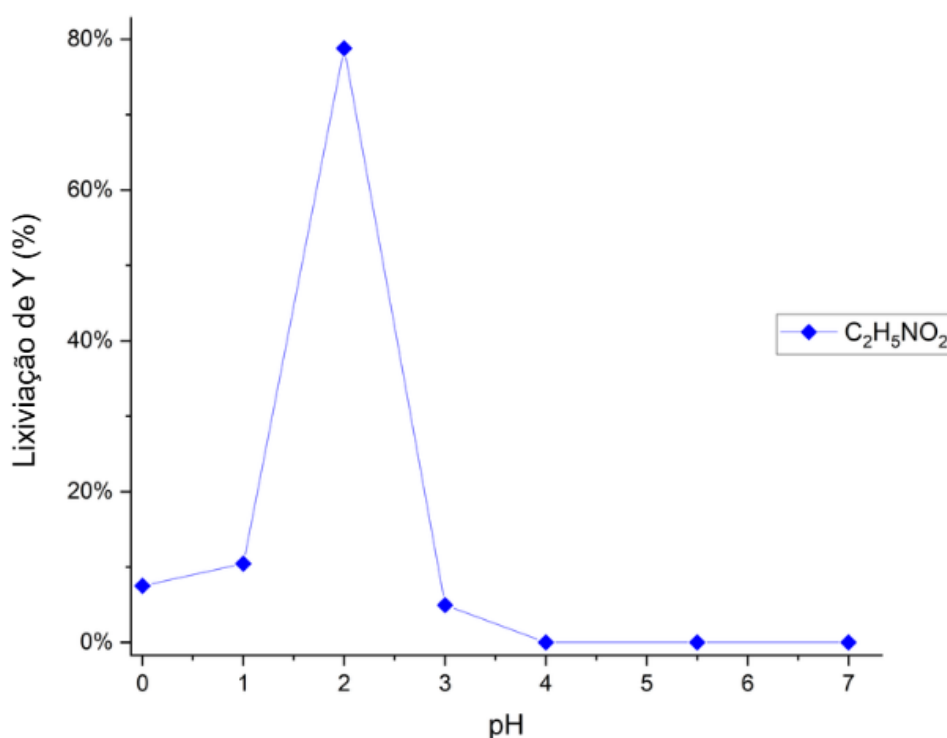


Figura 8 - Porcentagem de lixiviação Y variando o pH da solução de glicina, relação S/L 1/20 por 2h e concentração de 2,0 mol/L $C_2H_5NO_2$.

A influência do pH inicial do processo de lixiviação com $C_2H_5NO_2$ mostrou um pico muito pronunciado na lixiviação em pH 2,0 que é explicado pela formação de um íon complexo $Y(GLY)_3$ (HODZIC; NIKETIC, 2001) formado a partir de um GLY^+ e GLY^- zwitterion (um íon híbrido que pode assumir uma carga positiva ou negativa) (HODZIC; NIKETIC, 2001; STEBLEVSKAYA; MEDKOV; EMELINA, 2015) atingindo sua condição de equilíbrio ácido em pH (pK_{aCOOH}) perto de 2 (STEBLEVSKAYA;

MEDKOV; EMELINA, 2015). Portanto, é crucial ajustar o pH para apoiar a reação de equilíbrio e obter uma lixiviação satisfatória.

4.3. Comparação técnica da lixiviação usando ácidos inorgânicos e orgânicos

Este estudo avaliou os principais parâmetros que influenciam a eficiência da lixiviação de Y do pó de lâmpada fluorescente usada usando HNO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Os resultados permitiram a otimização das condições de operação considerando os efeitos da relação S/L, concentração de ácido, temperatura e tempo de reação. Tabela 6 resume as eficiências e parâmetros de lixiviação

Tabela 6 - Exemplo de lixiviação de pó gasto para recuperação de Y.

Referências	Agente de lixiviação	Condições	%Y lixiviação
Estudo atual	HNO_3	S/L 1/20; 2mol/L; 90°C; 2h	94.5%
Tunsu et al. (2014)		S/L 1/10; 0,5mol/L; 20°C; 24h	97%
Botelho Junior et al. (2021)	H_2SO_4	S/L 1/20; 2mol/L; 45°C; 7h	94%
Estudo atual	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	S/L 1/20; 2mol/L; 90°C; 2h	86.7%
Prihutami et al (2020)		S/L 1/10; 0,5mol/L; 45°C; 4h	83.35%
Estudo atual	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	S/L 1/20; 2mol/L; 90°C; 2h; pH 2	78.8%
Tan et al. (2015)	HCl	S/L 1/10; 4mol/L; 60°C; 1h	96.28%
Estudo atual	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	S/L 1/20; 4mol/L; 90°C; 0,5h; pH 0	100%
Paván et al. (2019)		S/L 1/10; 1mol/L; 20°C; 10min	1.25%

A relação S/L 1/20 mostrou-se ideal para maximizar a lixiviação em Y, equilibrando a disponibilidade do agente lixiviante em relação à quantidade de resíduo. No entanto, para $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, taxas de excesso de ácido mais baixas podem ser exploradas. Um dos principais resultados é a seletividade de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, que praticamente não lixiviam o fosfato do pó da lâmpada (Figura 9) que se mostram

promissores para lixiviação e possível reutilização do resíduo de lixiviação. Apesar disso, os resíduos de lixiviação de HNO_3 e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ apresentaram uma fase amorfa composta por sílica (Figura 10).

Os experimentos indicaram que a concentração de ácido desempenhou um papel crucial na eficiência da lixiviação. Para HNO_3 , 4,0 mol/L foi o mais eficaz (94,5%), enquanto ácidos fracos como $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (86,7%) e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (78,8%) apresentaram lixiviação de recuperação mais lenta e limitada (2,0mol/L). $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, embora também seja um ácido fraco, mostrou-se promissor, alcançando 100% de lixiviação a 4,0 mol/L.

O aumento da temperatura acelerou a cinética das reações de lixiviação. Para $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, o aumento da temperatura foi particularmente vantajoso, permitindo a lixiviação de Y. HNO_3 (93,6% em 1h) e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (100% em 15min) apresentaram máxima eficiência em tempos curtos devido à menor energia de ativação, enquanto $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (78,8% em 2h) e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (86,7% em 2h) exigiram maior tempo. No entanto, após 2 horas, foi observada uma queda na eficiência para $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, sugerindo a possível precipitação de complexos Y e, assim, limitando sua eficácia por períodos prolongados. Além disso, o ajuste do pH para $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ foi crucial para maximizar a lixiviação (78,8% em pH 2,0).

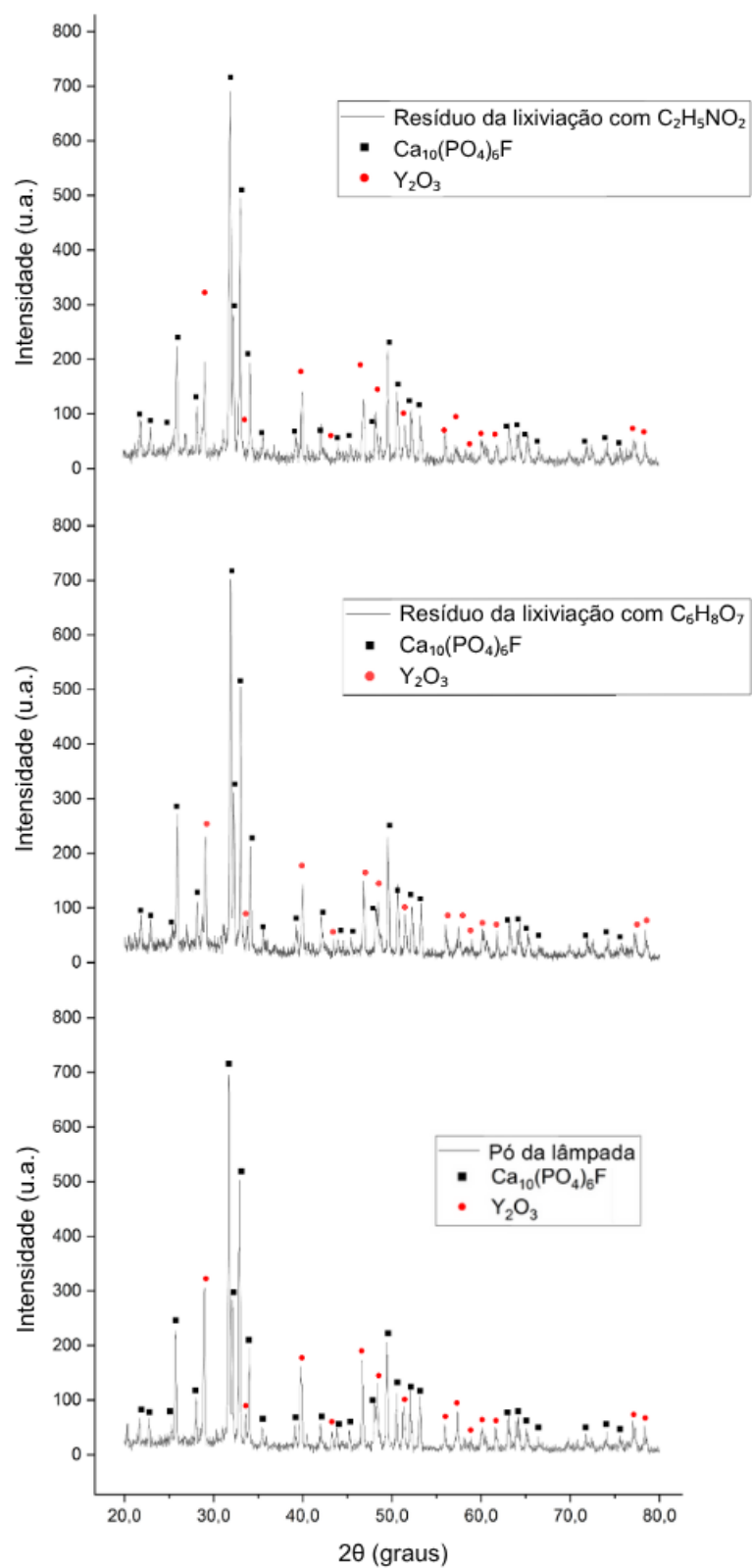


Figura 9 - XRD de pó usado e para amostras lixiviadas nas melhores condições para $C_2H_5NO_2$ e $C_6H_8O_7$.

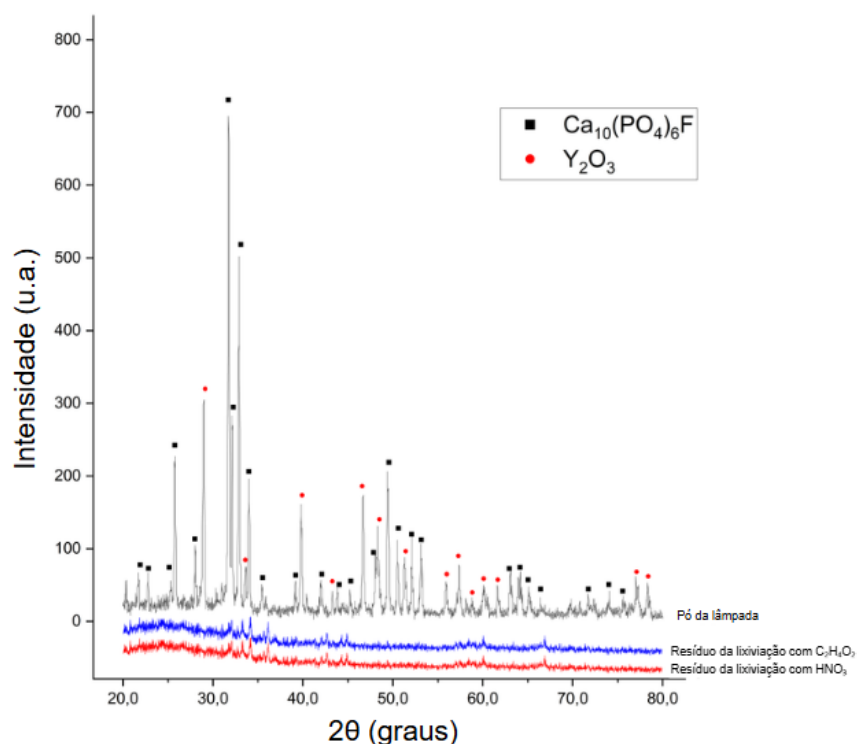


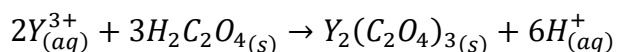
Figura 10 - XRD de pó gasto e para amostras lixiviadas nas melhores condições para HNO_3 e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

4.4. Precipitação de oxalato de Y

A precipitação com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ foi escolhida devido à insolubilidade de $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ em solução ácida e sua seletividade para Y obter o produto de reciclagem. Todos os ácidos estudados na lixiviação foram testados em suas condições ótimas (Tabela 7).

Tabela 7 - Condições de lixiviação dos ácidos e lixiviação de Y para os testes de precipitação com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Ácido	Condições	Concentração de ítrio (mg/L)	Lixiviação Y (%)
HNO_3	S/L 1/20; 2mol/L; 90°C; 2h	1,502	94.5%
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	S/L 1/20; 2mol/L; 90°C; 2h	1,378	86.7%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	S/L 1/20; 2mol/L; 90°C; 2h; pH 2	1,253	78.8%
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	S/L 1/20; 4mol/L; 90°C; 0,5h; pH 0	1,590	100%



Equação 7

Precipitação com $C_2H_4O_2$ em HNO_3 não foi tão eficaz quanto com $C_6H_8O_7$ e $C_2H_5NO_2$ (Figura 11) devido às capacidades de efeito tampão e múltiplos locais de dissociação que permitem uma interação mais eficaz com íons metálicos em solução, reduzindo a eficiência da precipitação (HODZIC; NIKETIC, 2001; INNOCENZI et al., 2013a; KONISHI; NODA; ASAI, 1998; STEBLEVSKAYA; MEDKOV; EMELINA, 2015). Outro fator é a complexação e solubilidade, onde estes $C_2H_4O_2$ -complexos à base de Y podem se dissociar facilmente, permitindo que Y forme $Y_2(C_2O_4)_3$ como precipitado insolúvel ($K_{ps} = 5,1 \times 10^{-30}$) (KONISHI; NODA; ASAI, 1998; TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014).

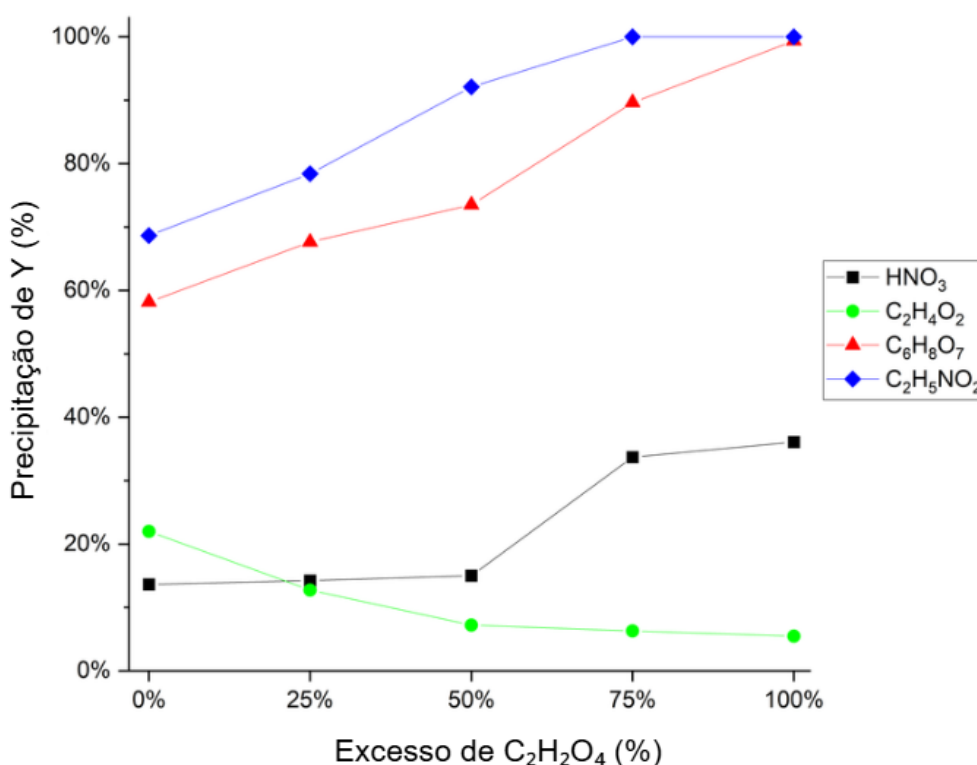


Figura 11 – Porcentagem de precipitação de Y variando o excesso estequiométrico de ácido oxálico e tipo de ácido. Relação S/L 1/20 a 90 ° C por 2h e concentração de 2 mol/L HNO_3 , 2,0 mol/L $C_6H_8O_7$, 2,0 mol/L $C_2H_5NO_2$ e 4,0 mol/L $C_2H_4O_2$.

$C_2H_5NO_2$ e $C_6H_8O_7$ alcançaram eficiências de precipitação de 100% e 99,4% (78,8% e 86,2% na recuperação global considerando lixiviação e precipitação (Figura

12)), respectivamente. HNO_3 e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, por outro lado, alcançaram 36,1% e 5,5% na precipitação (34,1% e 5,5% na recuperação global), respectivamente.

Em relação à matriz do ácido lixiviante, HNO_3 afeta a solubilidade e precipitação do sal de oxalato porque os ânions nitrato têm uma afinidade mais forte por Y do que os ânions oxalato e é altamente oxidativo (EL-AWADY, 2019; KONISHI; NODA; ASAI, 1998; PERWIRA et al., 2018). $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ forma sais de acetato que têm maior afinidade por Y do que oxalato (KONISHI; NODA; ASAI, 1998; SARATALE et al., 2020). $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ exibiram comportamentos semelhantes devido aos íons complexos formados (**Equações 3 e 4**) não serem fortes o suficiente para manter os íons em solução quando enfrenta um K_{ps} de 10^{-30} .

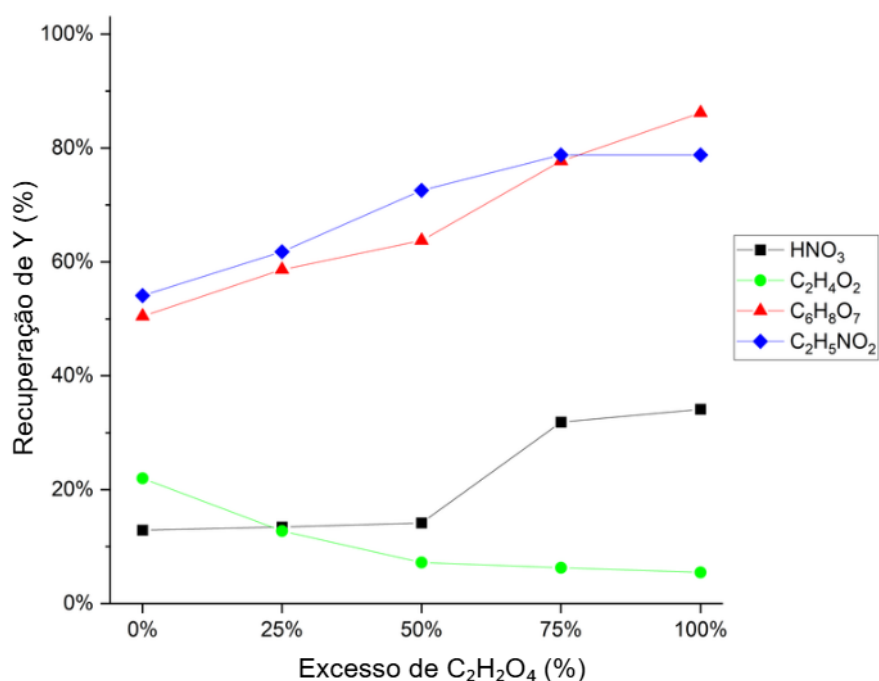


Figura 12 - Porcentagem de recuperação de Y (lixiviação + precipitação) após a precipitação, variando o excesso de ácido oxálico e o tipo de ácido.

Foi observada precipitação de $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Y}_2$ do licor de lixiviação usando $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{23}\text{Y}_2$ do licor de lixiviação usando $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Figura 13). Os resultados se alinham com a literatura (COBLENTZ SOCIETY, 1973) e destacam que o produto precipitado é de fato um oxalato.

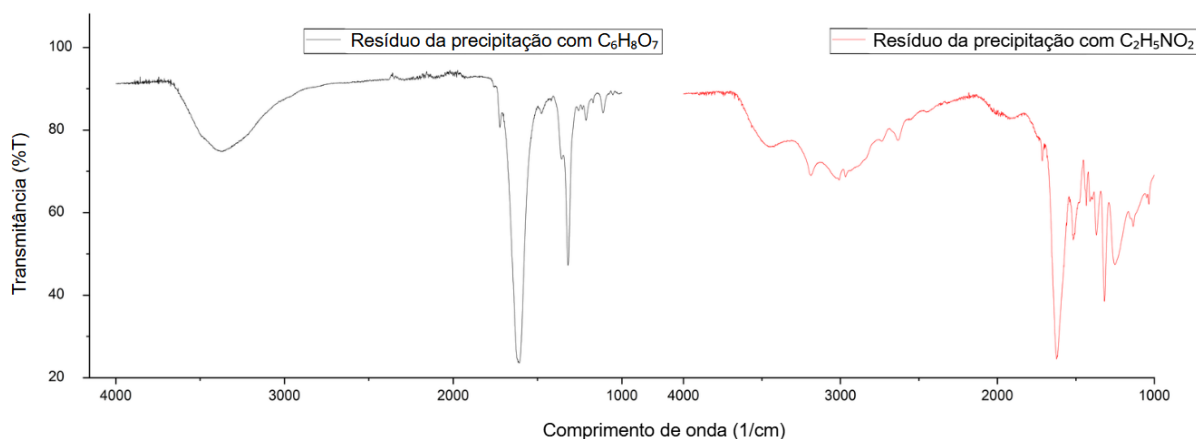


Figura 13 - Análise FTIR do resíduo de precipitação da lixiviação de $C_6H_8O_7$ e $C_2H_5NO_2$.

Para o balanço de massa (Figura 14), foram utilizadas 5g de pó de lâmpada, sendo consideradas as melhores condições de lixiviação para $C_6H_8O_7$ (86,7%) e $C_2H_5NO_2$ (78,8%). Durante a precipitação, foi aplicada a condição com 100% de excesso de $C_2H_2O_4$, o que resultou em quase 100% de precipitação para ambos os ácidos.

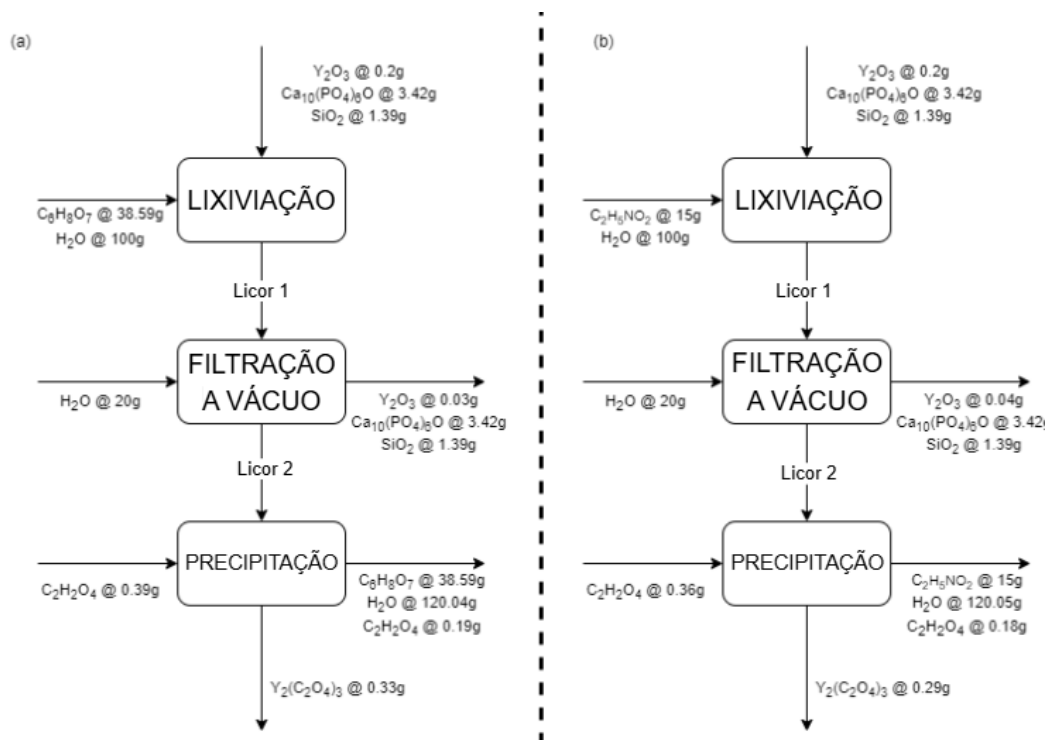


Figura 14 - Fluxograma simplificado de balanço de massa para recuperação de Y da lixiviação com (a) $C_6H_8O_7$ e (b) $C_2H_5NO_2$ em suas melhores condições e precipitação com $C_2H_2O_4$

4.5. ACV para recuperação de Y do pó gasto

É notável o crescente número de estudos sobre o uso de ácidos orgânicos para processos hidrometalúrgicos (BONDANCIA et al., 2022; GOLDBERG; ROKEM, 2009; MARTINS et al., 2023; SOCCOL et al., 2006). No entanto, a maioria deles ainda está focada na viabilidade técnica e apenas alguns em perspectiva econômica. Foi proposta uma nova análise para recuperação de Y de fonte secundária por ACV para avaliar os impactos ambientais mesmo em escala laboratorial comparando ácidos orgânicos e inorgânicos. No presente trabalho, as melhores condições foram utilizadas na etapa de lixiviação para comparar o impacto dos ácidos utilizados (HNO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

Os ácidos orgânicos não são necessariamente mais favoráveis ao meio ambiente do que os ácidos inorgânicos (Figura 15) devido ao atual percurso de produção. É necessária uma análise completa do processo utilizado, escala de operação e avaliação do gasto de energia, pois esses fatores têm um impacto significativo no processo. O software considera uma ampla gama de recursos utilizados e analisa efetivamente a sustentabilidade do processo, o que é crucial para o campo da hidrometalurgia (BROWNING et al., 2016; NAVARRO; ZHAO, 2014; SANGWAN et al., 2014).

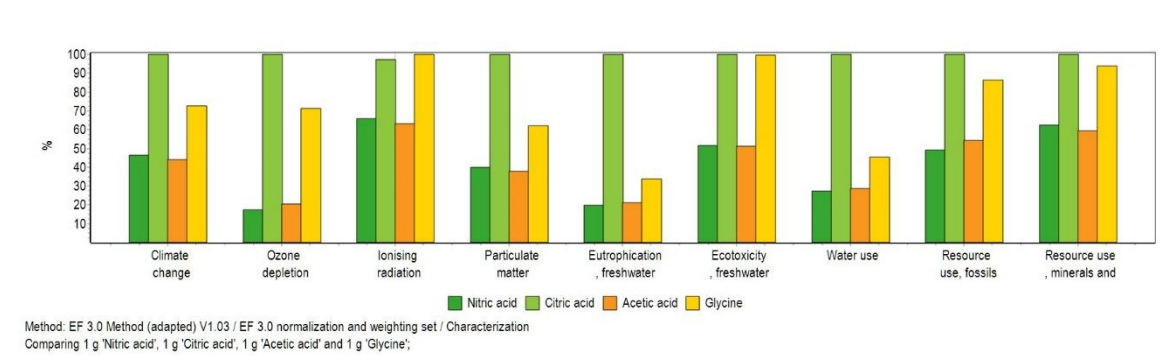


Figura 15 - Comparação do processo de recuperação de Y utilizando ácidos orgânicos e inorgânicos realizado pelo SimaPro 8.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ têm o maior impacto, tornando necessário estudar rotas mais eficazes para sua produção. Os principais impactos para esses ácidos são o uso de recursos e a ecotoxicidade (ARNOLD et al., 2002; BONDANCIA et al., 2022; SOCCOL et al., 2006; ZHANG et al., 2012). HNO_3 e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ têm impactos ambientais

semelhantes, indicando que $C_2H_4O_2$ pode ser um substituto potencial na lixiviação ácida, uma vez que o preço de um litro de ácido acético glacial é geralmente menor do que o do ácido nítrico de grau analítico; por outro lado, a lixiviação de Y é tecnicamente inviável (Figura 15).

Com base nos tipos de impactos associados (eixo x), pode-se notar que os ácidos orgânicos não são ambientalmente favoráveis (Figura 15) como anteriormente apoiado pela literatura (MOUSAVINEZHAD; KADIVAR; VAHIDI, 2023). Sua produção envolve ácidos inorgânicos e processos e reagentes ainda mais complexos. $C_6H_8O_7$, por exemplo, envolve a adição de H_2SO_4 e $Ca(OH)_2$ em seu processo de produção (GOLDBERG; ROKEM, 2009). Considerando todos os gastos de energia e recursos para a produção de ácidos orgânicos, o impacto ambiental acaba sendo maior do que os ácidos inorgânicos.

No geral, o maior impacto no processo de recuperação de Y inerente para todos os ácidos é o consumo de energia e os recursos minerais ou combustíveis associados ao estágio de lixiviação e produção de ácido (Figura 16).

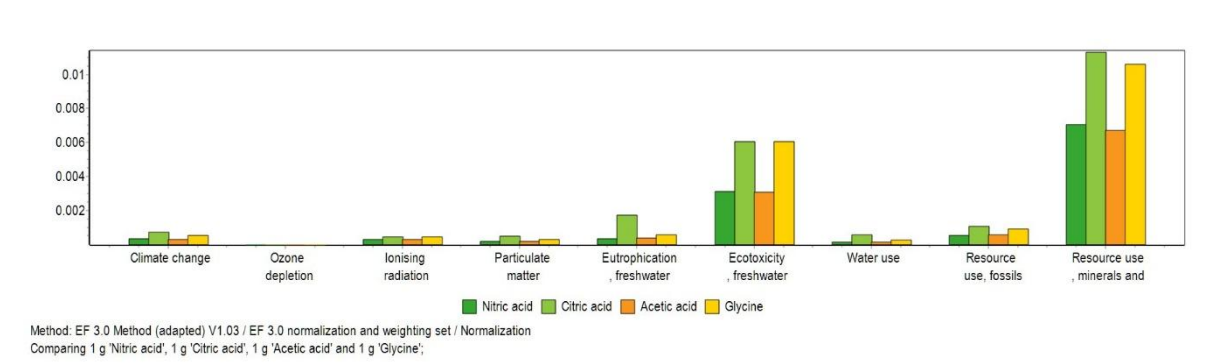


Figura 16 - Normalização da comparação do processo de recuperação de Y utilizando ácidos orgânicos e inorgânicos conduzida com SimaPro 8.

O alto impacto associado ao uso de recursos e à ecotoxicidade pode ser explicado pela etapa de produção dos ácidos orgânicos. O HNO_3 tem menor impacto ambiental do que os ácidos orgânicos quando se compara o impacto global, tanto da produção quanto do descarte final. O impacto associado à ecotoxicidade (decorrente do tratamento de resíduos) foi modelado como "resíduos perigosos", um indicativo de alguma toxicidade inerente às águas residuais. É importante considerar o tratamento de efluentes na disposição de resíduos químicos.

A etapa de lixiviação é uma das que mais consomem energia no processo devido ao uso da temperatura (90°C). Isso é evidenciado usando um condensador com 1.370W de potência e placas de aquecimento e agitação com 650W de potência, ambos operando por 2h no processo de lixiviação. A escala industrial apresentará resultados diferentes dos aqui relatados e é necessária uma análise criteriosa para cada caso. Por outro lado, nossos achados corroboram com a literatura, e atingimos o objetivo que foi a comparação de ácidos inorgânicos e orgânicos para a recuperação de Y a partir do pó gasto.

5. CONCLUSÕES

O resíduo utilizado em nosso estudo foi um pó de lâmpada fluorescente gasto contendo 3,18% de Y (4% de Y_2O_3), 68,3% de $Ca_{10}(PO_4)_6F$ e 27,7% de SiO_2 . Além disso, as melhores condições de lixiviação foram: HNO_3 (94,5% de lixiviação) S/L 1/20, 2,0mol/L, 90°C por 2h; $C_6H_8O_7$ (86,7% de lixiviação) S/L 1/20, 2mol/L, 90°C por 2h; $C_2H_5NO_2$ (78,8% de lixiviação) S/L 1/20, 2mol/L, 90°C por 2h e pH 2; $C_2H_4O_2$ (100% de lixiviação) S / L 1/20, 4mol/L, 90°C por 0,5h e pH 0. É essencial analisar o excesso de ácido, as constantes de dissociação e a energia de ativação das reações, pois quase todos os parâmetros são muito influenciados por esses aspectos. $C_2H_4O_2$ apresentou a cinética mais rápida, sendo mais eficaz e gerando menor impacto do que HNO_3 sob os parâmetros estudados. Caso contrário, $C_2H_5NO_2$ e $C_6H_8O_7$ exibiram comportamentos muito semelhantes e demonstram lixiviação seletiva do material por praticamente não lixiviar outros compostos além de Y do pó da lâmpada.

Para precipitação, $C_6H_8O_7$ e $C_2H_5NO_2$ demonstraram desempenho superior, alcançando eficiências de precipitação quase completas devido às suas capacidades de tamponamento favoráveis e múltiplos locais de dissociação, que aumentam as interações de íons metálicos. HNO_3 e $C_2H_4O_2$ foram menos eficazes, com menor precipitação e taxas de recuperação global, principalmente devido a problemas de complexação competitiva e solubilidade. Isso destaca a importância de entender as interações ácido-metal e K_{sp} para otimizar os processos de recuperação.

Para a ACV, os ácidos orgânicos não são mais favoráveis ambientalmente em comparação com os ácidos inorgânicos devido aos seus impactos na produção e descarte. Embora ácidos orgânicos como $C_6H_8O_7$ e $C_2H_5NO_2$ tenham demonstrado

boas eficiências de recuperação, suas vias de produção e impactos ambientais associados, particularmente em relação ao uso de recursos e ecotoxicidade, apresentam desafios significativos. Ácidos inorgânicos como o HNO_3 , embora tradicionalmente percebidos como mais nocivos, apresentaram menor impacto ambiental geral nesse contexto.

Os resultados enfatizam a necessidade de métodos de produção mais sustentáveis de ácidos orgânicos e uma consideração cuidadosa das demandas de energia e recursos de todo o processo. Mais pesquisas sobre a ampliação e otimização da produção de ácido são essenciais para aumentar a sustentabilidade da recuperação de Y em processos hidrometalúrgicos.

REFERÊNCIAS

AMBAYE, Teklit Gebregiorgis; VACCARI, Mentore; CASTRO, Francine Duarte; PRASAD, Shiv; RTIMI, Sami. **Emerging technologies for the recovery of rare earth elements (REEs) from the end-of-life electronic wastes: a review on progress, challenges, and perspectives.** *Environmental Science and Pollution Research* Springer, , 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-09630-2.

ARNOLD, S.; BECKER, T.; DELGADO, A.; EMDE, F.; ENENKEL, A. **Optimizing high strength acetic acid bioprocess by cognitive methods in an unsteady state cultivation** *Journal of Biotechnology*. [s.l: s.n.]. Disponível em: www.elsevier.com/locate/jbiotec.

BERNACHE-ASSOLLANT, D.; ABABOU, A.; CHAMPION, E.; HEUGHEBAERT, M. **Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ I. Calcination and particle growth.** [s.l: s.n.]. Disponível em: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc.

BOBBA, S.; CARRARA, S.; HUISMAN, J.; MATHIEUX, F.; PAVEL, C. Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU. *[S. l.]*, 2020. DOI: 10.2873/865242.

BONDANCIA, Thalita J.; BATISTA, Gustavo; DE AGUIAR, Jessica; LOREVICE, Marcos V.; CRUZ, Antonio J. G.; MARCONCINI, José M.; MATTOSO, Luiz H. C.; FARINAS, Cristiane S. Cellulose Nanocrystals from Sugar Cane Bagasse Using Organic and/or Inorganic Acids: Techno-Economic Analysis and Life Cycle Assessment. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, *[S. l.]*, v. 10, n. 14, p. 4660–4676, 2022. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c00061.

BOTELHO JUNIOR, Amilton Barbosa; ESPINOSA, Denise Croce Romano; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares. The use of computational thermodynamic for yttrium recovery from rare earth elements-bearing residue. **Journal of Rare Earths**, *[S. l.]*, v. 39, n. 2, p. 201–207, 2021. a. DOI: 10.1016/j.jre.2020.02.019.

BOTELHO JUNIOR, Amilton Barbosa; ESPINOSA, Denise Croce Romano; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares. Extraction of Scandium from Critical Elements-Bearing Mining Waste: Silica Gel Avoiding in Leaching Reaction of Bauxite Residue. **Journal of Sustainable Metallurgy**, *[S. l.]*, v. 7, n. 4, p. 1627–1642, 2021. b. DOI: 10.1007/s40831-021-00434-3.

BOTELHO JUNIOR, Amilton Barbosa; STOPIC, Srecko; FRIEDRICH, Bernd; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares; ESPINOSA, Denise Croce Romano. **Cobalt recovery from li-ion battery recycling: A critical review**. **MetalsMDPI**, , 2021. DOI: 10.3390/met11121999.

BROWNING, Callum; NORTHEY, Stephen; HAQUE, Nawshad; BRUCKARD, Warren; COOKSEY, Mark. **Enabling & Understanding Sustainability-Rare Earth Element**

Applications LIFE CYCLE ASSESSMENT OF RARE EARTH PRODUCTION FROM MONAZITE. [s.l: s.n.].

BULINA, Natalia V.; AVAKYAN, Leon A.; MAKAROVA, Svetlana V.; OREHOV, Igor B.; BYSTROV, Vladimir S. Structural Features of Oxyapatite. **Minerals**, [S. l.], v. 13, n. 1, 2023. DOI: 10.3390/min13010102.

CHOI, Yong; RHEE, Seung Whee. Evaluation of energy consumption in the mercury treatment of phosphor powder from spent fluorescent lamps using a thermal process. **Sustainability (Switzerland)**, [S. l.], v. 9, n. 11, 2017. DOI: 10.3390/su9112013.

COBLENTZ SOCIETY, Inc. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, 1973. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000081&Mask=80>. Acesso em: 12 out. 2024.

DE MICHELIS, Ida; FERELLA, Francesco; VARELLI, Ennio Fioravante; VEGLIÒ, Francesco. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses. **Waste Management**, [S. l.], v. 31, n. 12, p. 2559–2568, 2011. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.07.004.

DE OLIVEIRA, Rafael Piumatti. **Recuperação de ítrio a partir de resíduo de lâmpadas de LED tubulares por rota hidrometalúrgica**. [s.l: s.n.]. DOI: <https://doi.org/10.11606/T.3.2022.tde-20122022-084742>.

DHAWAN, Nikhil; TANVAR, Himanshu. **A critical review of end-of-life fluorescent lamps recycling for recovery of rare earth values**. **Sustainable Materials and Technologies** Elsevier B.V., , 2022. DOI: 10.1016/j.susmat.2022.e00401.

EL-AWADY, M. E. **30-SELECTIVE PRECIPITATION OF YTTRIUM FROM MONAZITE ACID LEACH LIQUOR BY USING CARBONATES PRECIPITATION METHOD.** [s.l: s.n.].

GOLDBERG, I.; ROKEM, J. S. **Organic and Fatty Acid Production, Microbial Defining Statement Introduction Organic Acids Fatty Acids Conclusions Further Reading.** [s.l: s.n.].

HODZIC, I. M.; NIKETIC, S. R. **Synthesis and characterization of a novel (glycinato-N,O) yttrium(III) complexJ.Serb.Chem.Soc.** [s.l: s.n.].

INNOCENZI, V.; DE MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VEGLIÒ, F. Recovery of yttrium from cathode ray tubes and lamps' fluorescent powders: Experimental results and economic simulation. **Waste Management**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 2390–2396, 2013. a. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.06.002.

INNOCENZI, Valentina; DE MICHELIS, Ida; FERELLA, Francesco; BEOLCHINI, Francesca; KOPACEK, Bernd; VEGLIÒ, Francesco. Recovery of yttrium from fluorescent powder of cathode ray tube, CRT: Zn removal by sulphide precipitation. **Waste Management**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 2364–2371, 2013. b. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.07.006.

INNOCENZI, Valentina; IPPOLITO, Nicolò Maria; DE MICHELIS, Ida; MEDICI, Franco; VEGLIÒ, Francesco. A hydrometallurgical process for the recovery of terbium from fluorescent lamps: Experimental design, optimization of acid leaching process and process analysis. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 184, p. 552–559, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.10.026.

IPPOLITO, Nicolò Maria; INNOCENZI, Valentina; DE MICHELIS, Ida; MEDICI, Franco; VEGLIÒ, Francesco. Rare earth elements recovery from fluorescent lamps: A new thermal pretreatment to improve the efficiency of the hydrometallurgical process. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 153, p. 287–298, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.03.195.

JANG, Yong Chul; CHOI, Kyunghoon; KWON, Youngsun; SONG, Hakyun; KIM, Hyunhee. Recycling and Material Flow Analysis of End-of-Life Fluorescent Lamps in South Korea. **Energies**, [S. l.], v. 15, n. 23, 2022. DOI: 10.3390/en15238825.

KONISHI, Yasuhiro; NODA, Yoshiyuki; ASAI, Satoru. **Precipitation Stripping of Yttrium Oxalate Powders from Yttrium-Loaded Carboxylate Solutions with Aqueous Oxalic Acid Solutions**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

MARTINS, Livia Salles; ROVANI, Suzimara; BOTELHO JUNIOR, Amilton Barbosa; ROMANO ESPINOSA, Denise Crocce. Sustainable Approach for Critical Metals Recovery through Hydrometallurgical Processing of Spent Batteries Using Organic Acids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 62, n. 44, p. 18672–18682, 2023. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c03048.

MOUSAVINEZHAD, Seyedkamal; KADIVAR, Saeede; VAHIDI, Ehsan. Comparative life cycle analysis of critical materials recovery from spent Li-ion batteries. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 339, 2023. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.117887.

NAVARRO, Julio; ZHAO, Fu. **Life-cycle assessment of the production of rare-earth elements for energy applications: A review**. **Frontiers in Energy Research** Frontiers Media S.A., , 2014. DOI: 10.3389/fenrg.2014.00045.

OCHSENKIIHN-PETROPULU, M.; LYBEROPULU, Th; OCHSENKIIHN ', K. M.; PARISSAKIS, G. **Recovery of lanthanides and yttrium from red mud leaching by selective***Analytica Chimica Acta*. [s.l: s.n.].

PAN, Jinhe; ZHANG, Lei; WEN, Zhiping; NIE, Tiancheng; ZHANG, Ningning; ZHOU, Changchun. The mechanism study on the integrated process of NaOH treatment and citric acid leaching for rare earth elements recovery from coal fly ash. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 11, n. 3, 2023. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109921.

PAVÓN, S.; FORTUNY, A.; COLL, M. T.; SASTRE, A. M. Improved rare earth elements recovery from fluorescent lamp wastes applying supported liquid membranes to the leaching solutions. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 224, p. 332–339, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.05.015.

PERWIRA, N. I.; BASUKI, K. T.; BIYANTORO, D.; EFFENDY, N. Optimization Recovery of Yttrium Oxide in Precipitation, Extraction, and Stripping Process. *Em*: IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING 2018, **Anais** [...]. : Institute of Physics Publishing, 2018. DOI: 10.1088/1757-899X/349/1/012044.

PRIHUTAMI, Pramesti; SEDIAWAN, Wahyudi Budi; ASTUTI, Widi; PRASETYA, Agus. Effect of Temperature on Rare Earth Elements Recovery from Coal Fly Ash Using Citric Acid. *Em*: IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING 2020, **Anais** [...]. : Institute of Physics Publishing, 2020. DOI: 10.1088/1757-899X/742/1/012040.

PRIHUTAMI, Pramesti; SEDIAWAN, Wahyudi Budi; PRASETYA, Agus; PETRUS, Himawan Tri Bayu Murti. A Product Diffusion Model for the Extraction of Cerium and

Yttrium from Magnetic Coal Fly Ash Using Citric Acid Solution. **International Journal of Technology**, [S. l.], v. 13, n. 4, p. 921–930, 2022. DOI: 10.14716/ijtech.v13i4.4826.

RABAH, Mahmoud A. Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps. **Waste Management**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 318–325, 2008. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.02.006.

SANGWAN, Kuldip Singh; BHAKAR, Vikrant; NAIK, Shilpa; ANDRAT, Sylvi Nazareth. Life cycle assessment of incandescent, fluorescent, compact fluorescent and light emitting diode lamps in an Indian scenario. *Em: PROCEDIA CIRP* 2014, **Anais [...]**. : Elsevier B.V., 2014. p. 467–472. DOI: 10.1016/j.procir.2014.06.017.

SARATALE, Rijuta Ganesh; KIM, Hee Young; PARK, Yooheon; SHIN, Han Seung; GHODAKE, Gajanan; BHARAGAVA, Ram Naresh; MULLA, Sikandar I.; KIM, Dong Su; SARATALE, Ganesh Dattatraya. Hydrometallurgical process for the recovery of yttrium from spent fluorescent lamp: Leaching and crystallization experiments. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 261, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121009.

SOCOL, Carlos R.; VANDENBERGHE, Luciana P. S.; RODRIGUES, Cristine; PANDEY, Ashok. New Perspectives for Citric Acid Production and Application. **Food Technol. Biotechnol.**, [S. l.], 2006.

STEBLEVSKAYA, N. I.; MEDKOV, M. A.; EMELINA, T. B. Europium and yttrium complex formation with β -diketones and amino acids. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 60, n. 2, p. 252–258, 2015. DOI: 10.1134/S003602361502014X.

TUNSU, Cristian; EKBERG, Christian; RETEGAN, Teodora. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and

mercury. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 144–145, p. 91–98, 2014. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.01.019.

WU, Yufeng; HU, Huijing; GU, Yifan; ZHANG, Qijun; YUAN, Qingbin. Comprehensive impact assessment on resource and environment of emerging recycling technologies for waste materials: Evidence from waste rare earth phosphors recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 209, 2024. DOI: 10.1016/j.resconrec.2024.107799.

ZHANG, Kuangyuan; KLEIT, Andrew N.; NIETO, Antonio. **An economics strategy for criticality – Application to rare earth element Yttrium in new lighting technology and its sustainable availability**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.127.

ZHANG, Li Jing; JIN, Zhi Hua; CHEN, Xiao Guang; JIN, Qin Chao; FENG, Ming Guang. Glycine feeding improves pristinamycin production during fermentation including resin for in situ separation. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [S. l.], v. 35, n. 4, p. 513–517, 2012. DOI: 10.1007/s00449-011-0624-x.