

Défice de Elementos Químicos na Produção Industrial: a Importância das Fontes Secundárias

>
Filipe LS Monteiro*
João Pinto
João Colónia
Nicole Ferreira
Thainara Viana
Jéssica Jacinto
Daniela Tavares
Carlos Vale
Eduarda Pereira
Bruno Henriques

Deficit of Chemical Elements in Industrial Production: The Importance of Secondary Sources. *The European Union has classified rare earth elements as critical raw materials of high economic value and commercial interest, essential for the needs associated with technological development. These elements are difficult to obtain (mining and subsequent processing) which, associated with negative environmental impacts and high supply risk due to growing demand and the current hegemony of China in the field of supply, makes it pertinent to explore alternative technologies to obtain these elements. For this purpose, we evaluated the potential of live macroalgae to remove and concentrate rare earths from industrial waste as an economic and ecological alternative to conventional methods for obtaining them. As an example, special focus was given to the concentration of these elements from waste fluorescent lamps.*

A União Europeia classificou os elementos terras raras como matérias-primas críticas de elevado valor económico e interesse comercial, fundamentais para as necessidades associadas ao desenvolvimento tecnológico. Estes elementos são de difícil obtenção (mineração e posterior processamento), o que, associado aos impactos ambientais negativos e elevado risco de fornecimento pela crescente procura, e à atual hegemonia da China no campo do seu provimento, torna pertinente a exploração de tecnologias alternativas para a obtenção desses elementos. Com este propósito, procedeu-se à avaliação do potencial das macroalgas vivas para remover e concentrar terras raras a partir de resíduos industriais para a sua obtenção como alternativa económica e ecológica aos métodos convencionais. A título exemplificativo, foi dado especial enfoque à concentração destes elementos a partir de resíduos de lâmpadas fluorescentes.

1. Introdução

As tecnologias industriais e os produtos dependem das matérias-primas e das energias disponíveis. Atualmente, muitos dos recursos naturais do planeta requerem uma gestão sustentável que evite o seu esgotamento [1], bem como a dependência de mercados externos monopolistas. Na atual fase do desenvolvimento industrial, alguns elementos químicos, como as terras raras (ETR), o lítio (Li), o cobalto (Co) e o telúrio (Te), têm um papel fundamental enquanto matérias-primas essenciais. A baixa disponibilidade ou acessibilidade destes elementos na natureza levou a que a União Europeia os considerasse como elementos críticos de elevado valor económico e interesse comercial, principalmente devido aos elevados custos na sua obtenção [2]. O risco de fornecimento destes elementos é, assim, um fator determinante que contribui para

a sua criticidade [3]. Neste artigo, apresenta-se um método com potencial para a recuperação sustentável dos ETR através do uso de macroalgas vivas que, em contacto com soluções contaminadas por estes elementos, os incorporam rapidamente na sua estrutura. Após isolamento, secagem das macroalgas e separação seletiva, os elementos podem ser recuperados.

2. Os elementos terras raras

A designação “terras raras” é usada para referir um grupo de elementos com propriedades químicas semelhantes [4], que incluem o ítrio (Y), o escândio (Sc) e os elementos da série dos lantanídeos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm),

itérbio (Yb) e lutécio (Lu) (Figura 1). Contrariamente ao que o seu nome pressupõe, estima-se que existam 130 milhões de toneladas de reservas no mundo [5]. Apesar disso, a produção e a oferta de ETR estão fortemente influenciadas por fatores geopolíticos, uma vez que a China é responsável por 97% da produção e comercialização global [6]. As consequências deste monopólio foram sentidas pela primeira vez em 2006, quando a China introduziu restrições à exportação de ETR [7]. Em 2010, os países dependentes da importação voltaram a ser confrontados com a falta de ETR depois da China ter reduzido repentinamente 70% das suas quotas de exportação. O rápido crescimento na procura destes elementos levou a um aumento do seu preço em mais de 800%, no que veio a ser conhecido como a crise das terras raras [8]. A procura de tecnologias de recuperação de ETR a partir de resíduos é urgente, uma vez que o seu risco de abastecimento é maior do que qualquer outra matéria-prima crítica [7].

Tabela Periódica dos Elementos Químicos

Figura 1 - Posição dos elementos terras raras na tabela periódica dos elementos (SPQ 2023) [9].

Figura 1 - Posição dos elementos terras raras na tabela periódica dos elementos (SPQ 2023) [9].

3. Fontes secundárias de elementos terras raras

O fornecimento de matérias-primas críticas como os ETR é normalmente assegurado a partir da mineração e transformação de minérios naturais. A alternativa explorada neste artigo visa a obtenção destes elementos a partir de produtos em fim de vida, como os resíduos elétricos e eletrônicos (*e-waste*), ou de efluentes industriais, onde se encontram presentes em elevada concentração [10]. Deste modo, fomentar-se-á a economia circular, reduzindo o elevado impacto ambiental que o incremento da sua procura e utilização tende a gerar. Os equipamentos elétricos e eletrônicos englobam uma grande variedade de produtos que vão desde dispositivos móveis pessoais (telefones e computadores) a aparelhos domésticos, como micro-ondas e frigoríficos. A sua renovação gera grandes quantidades de resíduos com elementos críticos valiosos, além de substâncias potencialmente tóxicas [11]. Estima-se que o valor global das matérias-primas presentes nestes resíduos ultrapasse os 55 mil milhões de euros. Todavia, este

fluxo crescente de *e-waste* não tem sido acompanhado por um aumento das taxas de reciclagem [11].

Os elevados custos da reciclagem de *e-waste* levam os países desenvolvidos a exportá-los para países em vias de desenvolvimento, onde o desmantelamento ocorre em condições não regulamentadas e perigosas para o ambiente e as suas populações. Com efeito, muitos destes resíduos contêm concentrações elevadas de elementos tóxicos e persistentes, gerando lixeiras a céu aberto que constituem fontes contaminantes para o solo e águas subterrâneas [12]. A reciclagem dos elementos constitui, assim, uma prática mais segura para a gestão dos resíduos e, como tal, deve ser incentivada [13]. Os *e-waste* podem conter matérias-primas críticas em elevadas concentrações, por vezes superando em uma ordem de grandeza os valores encontrados em minérios extraíveis [14]. Esta situação tem incentivado a procura de métodos para a remoção de elementos presentes nos *e-waste* mais promissores e eficazes do que os métodos clássicos, geralmente dispendiosos e pouco eficazes, o que resulta em produtos com valores não competitivos relativamente aos provenientes da mineração. A procura de métodos eficazes e ambientalmente sustentáveis para a sua recuperação é, presentemente, um desafio para a sociedade [12].

4. Metodologias de recuperação

A maioria dos estudos indicam que a recuperação e purificação de ETR a partir de fontes secundárias são geralmente feitas por processos hidrometalúrgicos. A técnica de separação mais comum é a extração com solventes envolvendo duas fases líquidas, embora existam técnicas envolvendo um líquido e uma fase sólida, como a troca iónica, a separação por membranas, e a separação por processos de sorção [15,16].

A adsorção é provavelmente a metodologia mais apelativa para a recuperação de ETR devido à sua elevada eficiência e ao baixo custo. Também, a vasta disponibilidade de adsorventes tem promovido um forte incremento por parte da comunidade científica no estudo desta técnica [17]. Na essência, a adsorção refere-se à ligação de um ião em fase aquosa na superfície de um adsorvente sólido. Os adsorventes mais comuns para a recuperação de ETR incluem materiais à base de sílica, zeólitos naturais ou modificados, argilas naturais ou modificadas, nanocompósitos e materiais híbridos, entre outros [18-20].

Na biossorção, uma determinada substância é incorporada na superfície de uma matriz biológica [15], ocorrendo o processo na superfície da parede celular do biossorvente, independentemente do metabolismo. Os biossorventes típicos podem incluir bactérias, fungos, algas, resíduos da agricultura, subprodutos industriais e outros biomateriais, como os biopolímeros. Quando o biossorvente se encontra metabolicamente ativo,

pode ocorrer a acumulação intracelular da substância (bioacumulação). Na primeira fase, a substância é incorporada na superfície da parede celular, tal como na bioSORÇÃO e, depois, é transportada através da parede celular (transporte ativo) e acumula-se no interior da célula. A bioacumulação possibilita maiores percentagens de remoção já que, à medida que a acumulação intracelular prossegue, os locais de ligação na superfície da parede celular são libertados, ficando disponíveis para nova captação. Vários estudos têm demonstrado uma grande variedade de organismos com capacidade para bioacumular ETR, com destaque para as bactérias. Nos últimos anos, as atenções têm sido direcionadas para diversas plantas aquáticas, nomeadamente para as micro e macroalgas [16].

5. As algas na gestão sustentável dos elementos terras raras

As algas são um vasto grupo de organismos fotossintéticos presentes em sistemas aquáticos naturais que têm um papel ecológico essencial, designadamente como sumidouro de dióxido de carbono (CO_2), ajudando a mitigar os efeitos das emissões antropogénicas deste gás de efeito estufa, consequentemente, no combate às alterações climáticas [18]. Para além da clorofila, o principal pigmento fotossintético, as algas possuem outros pigmentos e apresentam diferenças na composição da parede celular, nos produtos de armazenamento e nos flagelos, que permitem a sua classificação em três grupos principais: algas verdes (*chlorophyta*), algas castanhas (*phaeophyta*) e algas vermelhas (*rhodophyta*).

Ao utilizar as águas residuais como meio de cultivo das algas, assumindo as condições ótimas de luz e nutrientes [19], levanta-se a possibilidade de estas serem incorporadas num processo industrial com vista a economia circular. De facto, as tecnologias biológicas têm demonstrado ser uma alternativa promissora na reciclagem de resíduos e na recuperação de matérias-primas críticas de fontes secundárias [20]. Nos últimos anos observou-se um aumento no interesse científico pelo uso das algas, como se pode notar pelo crescente número de publicações científicas (Figura 2). Diversas espécies de algas foram testadas, quer metabolicamente inativas (processos de bioSORÇÃO), quer metabolicamente ativas (bioacumulação), para a remoção de poluentes persistentes como os metais em águas contaminadas. O desempenho das algas na sorção de iões metálicos difere com as espécies [21]. Apesar da presença de alguns elementos em solução poderem ser tóxicos para as algas, diversos estudos têm mostrado que as macroalgas (por exemplo, *Ulva lactuca*, *Ulva intestinalis*, *Fucus spiralis*, *Fucus vesiculosus*, *Osmundea pinnatifida* e *Gracilaria sp.*) toleram a presença de ETR em águas contaminadas com diferentes forças iónicas e com concentrações de cada elemento na ordem de mg L^{-1} [22].

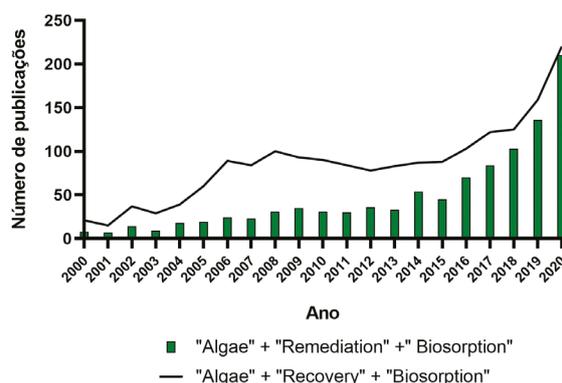


Figura 2 - Número de publicações em revistas ISI contendo as palavras-chave: "Algas", "Remediação", "Recuperação" e "Biossorção". Dados recolhidos em Elsevier ScienceDirect para o período de 2000 a 2020.

6. Principais fatores influenciadores dos processos de bioSORÇÃO

A eficiência de um bioSORVENTE para o processo pode ser afetada pela presença de outros iões em solução. A presença de vários ETR pode reduzir o desempenho da alga devido à competição entre iões com propriedades químicas semelhantes presentes na solução [23,24]. Também o pH da solução desempenha um papel relevante na bioSORÇÃO dos ETR e de outros metais, quer influenciando a especiação dos elementos em solução, quer a carga elétrica dos grupos funcionais presentes na superfície dos bioSORVENTES. Diversos estudos concluíram que a bioSORÇÃO é baixa a pH 1-2 devido à abundância dos iões H^+ , que competem com os catiões ETR em solução. A eficiência aumenta gradualmente com o pH devido à formação de hidróxidos insolúveis [23]. A pH baixo ocorre a protonação dos locais de ligação por gerarem superfícies carregadas positivamente que repelem eletrostaticamente os iões ETR de carga igualmente positiva. Por sua vez, a quantidade do bioSORVENTE adicionado à solução deverá permitir uma interação maximizada entre os iões ETR e os locais de sorção disponíveis. Vários estudos têm mostrado a capacidade das macroalgas vivas para a remoção de elementos em concentrações na ordem das dezenas a centenas de $\mu\text{g L}^{-1}$ [24].

A passagem da experimentação laboratorial para uma escala piloto pré-industrial traz novos desafios. Na futura aplicação desta tecnologia aos efluentes industriais é prevista a necessidade de ajustar as suas condições iniciais para permitir a remoção dos ETR através das macroalgas, nomeadamente o ajuste do pH e a diminuição das concentrações dos elementos tóxicos para as macroalgas. A otimização deste procedimento dificilmente será válida para um largo espectro de efluentes, dada a variabilidade e complexidade dos quelantes que poderão competir com os locais de sorção nas macroalgas.

7. Aplicação ao tratamento de resíduos de lâmpadas fluorescentes

Como exemplo, explora-se em maior detalhe o tratamento dos resíduos provenientes de lâmpadas, nomeadamente a recuperação dos ETR recorrendo a macroalgas marinhas, que de uma forma geral envolve cinco etapas: recolha, desmantelamento, solubilização, pré-concentração/separação do meio aquoso e purificação.

A primeira etapa envolverá a recolha dos resíduos de lâmpadas, sendo aquela que ditará a dimensão e impacto do processo, uma vez que quanto maior for a quantidade de “matéria-prima” angariada, maior será o volume de ETR recuperados.

Em seguida, e após uma pré-seleção, efetuar-se-á o desmantelamento das lâmpadas, com a separação dos componentes metálicos e não metálicos por meios físico-químicos. É de notar que a eficiência da separação depende das técnicas utilizadas, como trituração, corte, moagem e separação magnética ou eletrostática, existindo uma forte relação entre o preço e a eficácia [25]. Deve-se ter em consideração também a constituição da lâmpada, uma vez que os componentes de interesse estão normalmente revestidos e vedados com polímeros que aumentam a resistência e durabilidade do equipamento, os quais poderão ser removidos por aplicação de calor ou dissolução ácida [26].

Determinados tipos de lâmpadas, como as fluorescentes, contêm gás ou vapor interno no qual existe uma pequena quantidade de mercúrio, conferindo particular perigosidade a este tipo de lâmpadas. É recomendado um especial cuidado no seu manuseamento, sendo que o mercúrio deverá ser estabilizado quimicamente numa forma inerte, ou então retido em filtros de carvão ativado [27].

A etapa da solubilização, que permitirá extrair os elementos de interesse do resíduo sólido (Tabela 1), convencionalmente através da utilização de ácidos ou bases fortes, levará na maioria dos casos à solubilização de um conjunto de outros elementos não relevantes (frequentemente à solubilização total do sólido). Através do papel importante das algas, os elementos de interesse serão concentrados na sua biomassa e, desta forma, separados do meio aquoso. Num estudo recente, através da metodologia de resposta de superfície com um desenho experimental de Box-Behnken, Pinto *et al.* [28] otimizaram a remoção e a pré-concentração de Y de um lixiviado de um resíduo de lâmpadas em fim de vida, com alga viva *Ulva sp.*. Nas condições ótimas (salinidade 10 e massa de alga de 9 g L⁻¹, peso fresco), 52% do elemento foi removido da solução em apenas 3 h, ficando concentrado nos tecidos da alga (até 22 mg Y por g de alga). A concentração de Y na alga enriquecida é cerca de 40 vezes superior àquela encontrada num minério comum de apatite (0,5 mg Y

por g de minério), que é uma das fontes primárias de ETR para o mercado [28]. Apesar de estudos realizados com biomassa processada em soluções sintéticas possam reportar enriquecimentos superiores, para diferentes ETR [29-31] o estudo de Pinto *et al.* [28] foi pioneiro ao debruçar-se sobre um resíduo real, onde existe competição na sorção por outros elementos. Além disso, a aplicação da alga viva evita a etapa de processamento prévio da biomassa, assim como o uso de processos complexos para a sua separação do meio aquoso, pós-sorção do Y [28]. A biomassa da alga tem também a vantagem de ser facilmente solubilizada com recurso a soluções muito diluídas de ácido, obtendo-se uma solução muito concentrada nos ETR [32], o que facilita a etapa subsequente, a purificação.

Tabela 1 - Exemplos de estudos onde foi avaliada a extração de elementos terras raras de resíduos provenientes de lâmpadas usadas.

Amostra	Elementos terras raras	Reagentes usados na extração de ETR	Razão massa/volume (g/mL ⁻¹)	Notas	Ref.
Fósforos vermelhos de terras raras	Y, Eu, Tb, Ce	HCl (3-6 mol L ⁻¹)	1:3-1:5	94,6% de ETR	[33]
		HCl (5 mol L ⁻¹)	2:3		
Resíduo de pós fosforescentes	Y, Eu	HCl (1 mol L ⁻¹) combinado com H ₂ O ₂ (2 mL)	1:50	99,0% Y 61,0% Eu	[34]
Lâmpadas fluorescentes em fim de vida	Y, Eu, La, Gd, Tb, Ce, Dy, Nd	CH ₃ COOH (ácido acético) (1 mol L ⁻¹), C ₂ H ₄ O ₃ (ácido glicólico) (1 mol L ⁻¹), HNO ₃ (2 mol L ⁻¹), HCl (2 mol L ⁻¹)	1:10	Usou-se uma segunda extração com HNO ₃ ou HCl para remover todos os ETR	[35]
Resíduos de fósforo de lâmpadas	Y, La, Ce, Eu, Tb, Gd	HCl, H ₂ SO ₄ (2,65 mol L ⁻¹)	31:200	HCl foi mais eficiente do que H ₂ SO ₄ , alcançando recuperações de 86,0% Ce, 81,0% La e 85,0% Tb	[36]
Fósforos tricromáticos	Tb, Eu, Y, Ce	HCl, NaOH (5 mol L ⁻¹)	1:5	A recuperação total dos ETR alcançou 94,0%	[33]

A purificação tem como finalidade recuperar seletivamente os ETR, isto é, separar os elementos individualmente, eliminando as impurezas, para que um produto comercializável possa ser obtido (reintrodução dos ETR nos processos produtivos). Esta é provavelmente a etapa mais desafiante, visto que os ETR têm semelhanças químicas, o que dificulta a sua separação. Métodos de extração líquido-líquido são comumente usados em ambiente industrial porque apresentam bons resultados [27]. Contudo, exigem grandes quantidades de produtos químicos e energia, são complexos, e geram resíduos tóxicos [27]. Na literatura, é possível encontrar um conjunto diversificado de propostas alternativas para separar

os ETR. Dentro da extração líquido-líquido têm-se explorado o fosfato de bis(2-etil-hexilo) (HDEHP), o cloreto de tricapril metilo de amónio [27], os líquidos iónicos P81R.D2EHPA IL, P81R.Cy572 IL [37] e tiocianato de fósforo quaternário [38], entre outros. No entanto, estes métodos continuam a possuir alguma complexidade e requerem um grande número de ciclos de extração. Por exemplo, Patil *et al.* [27] conseguiram separar Eu e Tb com mais de 99% de pureza com HDEHP, usando 55 e 25 ciclos de extração, respetivamente. Métodos eletroquímicos [39], ou métodos que envolvem a redução química de Eu(III) a Eu(II) com zinco metálico, com subsequente precipitação do Eu(II) na forma de sulfato, têm sido também testados com algum sucesso para separar Y de Eu [40]. Usando este método, Strauss *et al.* conseguiram separar cerca de 73% de Eu de uma mistura que continha também Y, obtendo sulfato de európio com 95% de pureza [41]. Contudo, a solução de Y passou a conter também Zn, além do Eu residual, dificultando a obtenção de Y puro. Embora o poder de pré-concentração de ETR das algas vivas seja importante e vantajoso, ainda é necessária mais investigação no sentido de desenvolver métodos que sejam eficientes, sustentáveis e economicamente viáveis na purificação/separação individual dos ETR.

8. Conclusão

Em suma, as macroalgas vivas apresentam-se como

uma ferramenta para a obtenção de ETR através de fontes secundárias de baixo valor, recorrendo a uma biotecnologia simples e de baixo custo. O processo promove a remediação de efluentes com diversos elementos (ETR e outros metais), reduzindo os custos associados ao seu tratamento clássico. Permite, ainda, a obtenção de elementos com enorme procura e de custo elevado (com a perspectiva de subir ainda mais), face às carências existentes no mercado, ao monopólio da China sobre estes elementos de terras raras, e ao constante aumento na sua procura para os componentes eletrónicos e diversos equipamentos para as indústrias e tecnologias.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), I.P. e Ministério da Educação (MEC) através de fundos nacionais, e cofinanciado pelo FEDER, no âmbito do Acordo de Parceria PT2020 e Compete 2020, pelo apoio financeiro ao REQUIMTE e CIIMAR (UIDB/50006/2020, UID/Multi/04423/2019, respetivamente). Bruno Henriques agradece à FCT o contrato de investigação (CEECIND/03511/2018) no âmbito do CEEC Individual 2018, enquanto João Pinto e Jéssica Jacinto agradecem as suas bolsas de doutoramento (2020.05323.BD e UI/BD/151290/2021, respetivamente). Este trabalho foi apoiado pelo projeto N.º 46998_N9ve-REE, cofinanciado pelo programa Portugal 2020 (PT2020), PO Centro e Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional.

Referências

- [1] T. Kobayashi, L. Nakajima, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, *28*, 100439. DOI: 10.1016/J.COGLSC.2020.100439.
- [2] G. A. Blengini, C. E. L. Latunussa, U. Eynard, C. Torres de Matos, D. Wittmer, K. Georgitzikis, C. Pavel, S. Carrara, L. Mancini, M. Unguru, D. Blagoeva, F. Mathieux, D. Pennington, *Publications Office Euro*. DOI: 10.2873/904613.
- [3] M. Hofmann, H. Hofmann, C. Hagelüken, A. Hool, *Sustain. Mater. Technol.* **2018**, *17*, e00074. DOI: 10.1016/J.SUSMAT.2018.E00074.
- [4] X. Wang, Y. Lei, J. Ge, S. Wu, *Resour. Policy* **2015**, *43*, 11-18. DOI: 10.1016/J.RESOURPOL.2014.11.002.
- [5] U. S. Geological Survey, Rare Earths: pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-rare-earth.pdf (acedido em 12/03/2023).
- [6] S. Massari, M. Ruberti, *Resour. Policy* **2013**, *38*, 36-43. DOI: 10.1016/j.resourpol.2012.07.001.
- [7] M. L. Keilhacker, S. Minner, *Resour. Conserv. Recycl.* **2017**, *125*, 349-362. DOI: 10.1016/J.RESCONREC.2017.05.004.
- [8] N. A. Mancheri, *Resour. Policy* **2015**, *46*, 262-271. DOI: 10.1016/J.RESOURPOL.2015.10.009.
- [9] Sociedade Portuguesa de Química, tabela_periodica.pdf: https://www.spq.pt/files/files/tabela_periodica.pdf (acedido em 14/05/2023).
- [10] K. Parajuly, C. Fitzpatrick, O. Muldoon, R. Kuehr, *Resour. Conserv. Recycl. X* **2020**, *6*, 100035. DOI: 10.1016/J.RCRX.2020.100035.
- [11] R. H. Arduin, F. Mathieux, J. Huisman, G. A. Blengini, C. Charbuillet, M. Wagner, C. P. Baldé, N. Perry, *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *157*, 104772. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104772.
- [12] D. Rodríguez-Padrón, Z. A. Allothman, S. M. Osman, R. Luque, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *25*, 100357. DOI: 10.1016/j.cogsc.2020.100357.
- [13] R. Ahirwar, A. K. Tripathi, *Environ. Nanotechnol., Monit. Manag.* **2021**, *15*, 100409. DOI: 10.1016/j.enmm.2020.100409.
- [14] A. Islam, T. Ahmed, M. R. Awual, A. Rahman, M. Sultana, A. A. Aziz, M. U. Monir, S. H. Teo, M. Hasan, *J. Clean. Prod.* **2020**, *244*, 118815. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.118815.
- [15] K. Chojnacka, *Environ. Int.* **2010**, *36*, 299-307. DOI: 10.1016/j.envint.2009.12.001.
- [16] S. Dev, A. Sachan, F. Dehghani, T. Ghosh, B. R. Briggs, S. Aggarwal, *Chem. Eng. J.* **2020**, *397*, 124596. DOI: 10.1016/J.CEJ.2020.124596.
- [17] I. Anastopoulos, A. Bhatnagar, E. C. Lima, *J. Mol. Liq.* **2016**, *221*, 954-962. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.076.
- [18] A. H. Alami, S. Alasad, M. Ali, M. Alshamsi, *Sci. Total Environ.* **2021**, *759*, 143529. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143529.
- [19] R. Kothari, S. Ahmad, V. V. Pathak, A. Pandey, A. Kumar, R. Shankarayan, P. N. Black, V. V. Tyagi, *Biomass Convers. Bioref.* **2021**, *11*, 1419-1442. DOI: 10.1007/s13399-019-00533-y.
- [20] M. Bilal, T. Rasheed, J. E. Sosa-Hernández, A. Raza, F. Nabeel, H. M. N. Iqbal, *Mar. Drugs* **2018**, *16*, 65. DOI: 10.3390/md16020065.
- [21] Z. Lin, J. Li, Y. Luan, W. Dai, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2020**, *190*, 110089. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.110089.
- [22] M. Costa, B. Henriques, J. Pinto, E. Fabre, M. Dias, J. Soares, L. Carvalho, C. Vale, J. Pinheiro-Torres, E. Pereira, *Chemosphere* **2020**, *252*, 126562. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126562.
- [23] N. K. Gupta, A. Gupta, P. Ramteke, H. Sahoo, A. Sengupta, *J. Mol. Liq.* **2019**, *274*, 148-164. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.134.
- [24] J. Pinto, B. Henriques, J. Soares, M. Costa, M. Dias, E. Fabre, C. B. Lopes, C. Vale, J. Pinheiro-Torres, E. Pereira, *J. Environ. Manage.* **2020**, *263*, 110376. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110376.
- [25] M. Kaya, *Waste Manage.* **2016**, *57*, 64-90. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.08.004.
- [26] B. K. Reck, T. E. Graedel, *Science* **2012**, *337*, 690-695. DOI: 10.1126/science.1217501.
- [27] A. B. Patil, M. Tarik, R. P. W. J. Struis, C. Ludwig, *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *164*, 105153. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105153.
- [28] J. Pinto, J. Colónia, T. Viana, N. Ferreira, D. Tavares, J. Jacinto, A. Abdolvasei, F. L. Monteiro, B. Henriques, E. Pereira, *J. Clean. Prod.* **2022**, *369*, 133299. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133299.
- [29] D. L. Ramasamy, S. Porada, M. Sillanpää, *Chem. Eng. J.* **2019**, *371*, 759-768. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.106.
- [30] K. Vijayaraghavan, S. Rangabhashiyam, T. Ashokkumar, J. Rockiaraj, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *74*, 113-120. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.02.003.
- [31] A. R. Keshtkar, M. A. Moosavian, H. Sohbatazadeh, M. Mofras, *Groundw. Sustain. Dev.* **2019**, *8*, 144-155. DOI: 10.1016/j.gsd.2018.10.005.

- [32] J. Jacinto, B. Henriques, A. C. Duarte, C. Vale, E. Pereira, *J. Hazard Mater.* **2018**, 344, 531-538. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.054.
- [33] H. Liu, S. Zhang, D. Pan, J. Tian, M. Yang, M. Wu, A. A. Volinsky, *J. Hazard Mater.* **2014**, 272, 96-101. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.02.043.
- [34] Y. Wu, X. Yin, Q. Zhang, W. Wang, X. Mu, *Resour. Conserv. Recycl.* **2014**, 88, 21-31. DOI: 10.1016/j.resconrec.2014.04.007.
- [35] S. Pavón, B. Lapo, A. Fortuny, A. M. Sastre, M. Bertau, *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 272, 118879. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118879.
- [36] L. Yurramendi, L. Gijsemans, F. Forte, J. L. Aldana, C. del Río, K. Binnemans, *Hydrometallurgy* **2019**, 187, 38-44. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.04.030.
- [37] S. Pavón, T. Lorenz, A. Fortuny, A. M. Sastre, M. Bertau, *Waste Manage.* **2021**, 122, 55-63. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.12.039.
- [38] R. Banda, F. Forte, B. Onghena, K. Binnemans, *RSC Adv.* **2019**, 9, 4876-4883. DOI: 10.1039/c8ra09797f.
- [39] K. Kim, R. Candeago, G. Rim, D. Raymond, A. H. A. Park, X. Su, *iScience* **2021**, 24, 102374. DOI: 10.1016/j.isci.2021.102374.
- [40] B. B. Mishra, N. Devi, K. Sarangi, *Miner. Eng.* **2019**, 136, 43-49. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.03.007.
- [41] M. L. Strauss, B. Mishra, G. P. Martins, *REWAS 2019. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham.*, pp 305-309. DOI: 10.1007/978-3-030-10386-6_35.

>

Bruno Henriques

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

LAQV-REQUIMTE – Laboratório Associado para a Química Verde.

Doutorado em Química, é investigador no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. A sua área de atividade científica inclui a Química Analítica e Ambiental, e a Biotecnologia, aplicadas à melhoria da qualidade da água, e recuperação de elementos de alto valor económico e/ou estratégico, num contexto de sustentabilidade e economia circular; assim como a avaliação da contaminação ambiental e seus impactos na biota. brunogalinho@ua.pt
ORCID.org/0000-0002-6472-5479

>

Carlos Vale

CIIMAR – Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental.

Possui habilitação/agregação em oceanografia química, ex-diretor de departamento, diretor do conselho científico e vice-diretor do IPMA, e vice-presidente do CIEM. A sua especialização inclui o comportamento de contaminantes nos ecossistemas marinhos, as interações com os organismos e os impactos dos contaminantes nos sistemas ambientais em evolução. carlos.vale@ciimar.up.pt
orcid.org/0000-0003-0162-1960

>

Daniela Tavares

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

É doutorada em Química pela Universidade de Aveiro e Técnica Superior de Investigação no âmbito do Projeto de Copromoção N9ve-Rare Earth Elements. A sua investigação tem-se focado no desenvolvimento e

aplicação de novos nanomateriais, bem como na aplicação de biossorventes em novas tecnologias para a remediação de águas contaminadas. danielatavares@ua.pt
ORCID.org/0000-0002-3196-7922

>

Eduarda Pereira

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

LAQV-REQUIMTE – Laboratório Associado para a Química Verde.

É professora associada no Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coordenadora do Laboratório Central de Análises da mesma Universidade. Possui larga experiência científica na avaliação da qualidade ambiental e poluição de zonas estuarinas e costeiras, incluindo bioacumulação e bioamplificação de elementos potencialmente tóxicos ao longo de cadeias tróficas estuarinas. eduper@ua.pt
ORCID.org/0000-0002-6046-5243

>

***Filipe LS Monteiro**

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

É licenciado em Química Analítica pela Universidade de Aveiro. Trabalhou na Indústria, com funções na área da qualidade, de direção de produção e desenvolvimento de novos produtos e tecnologias. É divulgador de ciência, realizando sessões de promoção da Química com recurso ao ilusionismo. Integra este grupo de investigação na procura de soluções aplicadas ao Ambiente e recuperação de elementos de alto valor económico e/ou estratégico. filipelsmonteiro@ua.pt
ORCID.org/0000-0002-9536-0302

>

Jéssica Jacinto

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

LAQV-REQUIMTE – Laboratório Associado para a Química Verde.

É mestre em Biotecnologia Ambiental e Industrial pela Universidade de Aveiro. Atualmente, é bolsista no programa doutoral em Química Sustentável, na mesma instituição. O trabalho de investigação que desenvolve tem por objetivo criar soluções mais sustentáveis para o fornecimento de matérias-primas críticas que encontram aplicação em tecnologias verdes emergentes jessicajacinto@ua.pt
ORCID.org/0000-0003-0752-9911

>

João Colónia

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

É licenciado em Biotecnologia pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Atualmente está a finalizar o mestrado em Biotecnologia Industrial e Ambiental, sendo bolsista de investigação no Departamento de Química. A sua investigação foca-se na recuperação de elementos de elevado interesse tecnológico a partir de resíduos eletrónicos com recursos a macroalgas marinhas vivas. joaocolonia@ua.pt
ORCID.org/0000-0001-5928-1845

>

João Pinto

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

LAQV-REQUIMTE – Laboratório Associado para a Química Verde. Mestre em Ciências do Mar e da Atmosfera e aluno de doutoramento em Química no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. A

sua investigação baseia-se na avaliação de toxicidade de contaminantes emergentes e na sua recuperação através de processos de bioacumulação por parte de macroalgas marinhas. joao.pedro.pinto@ua.pt
ORCID.org/0000-0002-6175-2906

>

Nicole Ferreira

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

É mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade e licenciada em Química pela Universidade de Aveiro, sendo atualmente bolsista de investigação no Projeto em Copromoção I&D Empresas intitulado MAREmPó. A sua investigação tem como foco a validação de metodologias para quantificação de elementos macro, micro e potencialmente tóxicos em matrizes ambientais e alimentares, além da fortificação de minerais essenciais em macroalgas marinhas. nicoleferrera@ua.pt
ORCID.org/0000-0001-8150-5227

>

Thainara Viana

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

É mestre em Biotecnologia Molecular e licenciada em Biotecnologia pela Universidade de Aveiro, sendo bolsista de investigação no Projeto de Copromoção N9ve-Rare Earth Elements, no Departamento de Química da mesma instituição. A sua investigação baseia-se na biotecnologia ambiental e molecular aplicada à remoção e recuperação de elementos de alto valor económico, como terras raras, através da utilização de macroalgas vivas. thainara@ua.pt
ORCID.org/0000-0001-5246-4809