



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS (CFM)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Débora de Freitas Brotto

**Silsesquioxano funcionalizado com ligante N-doador: Estudos Titulométricos
em sistemas homogêneos e heterogêneos visando futura recuperação
sustentável de íons La(III) de Resíduos Eletrônicos**

Florianópolis

2026

Débora de Freitas Brotto

**Silsesquioxano funcionalizado com ligante N-doador: Estudos Titulométricos
em sistemas homogêneos e heterogêneos visando futura recuperação
sustentável de íons La(III) de Resíduos Eletrônicos**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de Doutora em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
Coorientador: Prof. Dr. Adolfo Horn Junior

Florianópolis

2026

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC. Dados inseridos pelo próprio autor.

Brotto, Débora de Freitas
Silsesquioxano funcionalizado com ligante N-doador:
Estudos Titulométricos em sistemas homogêneos e
heterogêneos visando futura recuperação sustentável de
íons La(III) de Resíduos Eletrônicos / Débora de Freitas
Brotto ; orientador, Bruno Szpoganicz, coorientador,
Adolfo Horn Júnior, 2026.
148 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Química. 2. Titulação Potenciométrica. 3. Lantânio.
4. Silsesquioxanos. 5. e-lixo. I. Szpoganicz, Bruno. II.
Júnior, Adolfo Horn. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV.
Título.

Débora de Freitas Brotto

**Silsesquioxano funcionalizado com ligante N-doador: Estudos
Titulométricos em sistemas homogêneos e heterogêneos visando futura
recuperação sustentável de íons La(III) de Resíduos Eletrônicos**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado pela
banca examinadora em 28/02/2026, composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Marlon de Souza Silva (Relator)
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Prof.^a Dr.^a Adriana Passarella Gerola
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão
que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Química.



Documento assinado digitalmente
Adriana Passarella Gerola
Data: 06/03/2026 12:38:06-0300
CPF: ***.536.269-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof.^a Dr.^a Adriana Passarella Gerola
Coordenadora do Programa



Documento assinado digitalmente
Bruno Szpoganicz
Data: 06/03/2026 13:47:09-0300
CPF: ***.621.589-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
Orientador

Florianópolis, 2026.

Este trabalho é dedicado à minha família e amigos leais, em especial ao meu avô paterno Osvaldo Brotto (*in memoriam*) e meu amigo Douglas Washington da Silva (*in memoriam*), os quais sempre acreditaram em mim e me incentivaram nessa jornada do conhecimento.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força diária em cada momento, que é luz em meio as tribulações.

A minha família: meus pais, Osmar e Neuza, e minha amada “vovó linda” Marina, por sempre, desde criança, ensinar como os estudos são ferramentas de mudança pessoal e na vida das pessoas.

Ao meu amado noivo Guilherme, por estar comigo em cada momento: na saúde e na doença, acompanhando inclusive diversos finais de semana de experimentos. Sem você eu não teria conseguido!

Aos meus amigos queridos: Alexandre, Aline, Ana, Bruno, Carla, Cinara, Cristiano, Daiane, Deluana, Elisandra, Gabriela, Giovana, Leandro, Luana, Lucas, Luiz, Márcio e Vinícius; que foram “alívio” em cada momento de dificuldade, e trouxeram tanta alegria nesses anos de doutorado e trabalho, onde conciliei à docência na Educação Básica, no Estado de SC e no IFSC, aos estudos.

Ao meu amigo Douglas Washington da Silva (*in memoriam*), que foi um químico e ser humano espetacular, com o qual compartilhei muitos momentos importantes da minha vida acadêmica e pessoal. Você sempre será um exemplo e inspiração para mim, “maninho” querido.

Aos professores Dr. Bruno Szpoganicz e Dr. Adolfo Horn Júnior pela orientação, ensinamentos, conversas e incentivo nessa jornada.

Ao Instituto de Química da UNESP pela colaboração com as análises de RMN no estado sólido.

Aos colegas de laboratório dos grupos de pesquisa LIQIMeC e LabEqS, pela parceira e bons momentos.

Aos professores Dr. Marlon de Souza Silva, Dr.^a Adriana Passarella Gerola e Dr. Alexandre Luis Parize por aceitarem participar como banca examinadora deste trabalho.

As instituições de fomento CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo auxílio financeiro.

*“O sonho é que leva a gente para frente. Se a gente for seguir a razão, fica
aquietado, acomodado.”
(Ariano Suassuna)*

*“Dizem que a vida é para quem sabe viver, mas ninguém nasce pronto. A vida é
para quem é corajoso o suficiente para se arriscar, e humilde o bastante para
aprender.”
(Clarice Lispector)*

*“Ainda que enfrentemos dificuldades hoje e amanhã, eu ainda tenho um sonho.”
(Martin Luther King)*

RESUMO

O desenvolvimento de métodos sustentáveis para a recuperação de íons lantanídeos constitui uma área de pesquisa relevante, voltada à promoção do reuso eficiente desses elementos químicos valiosos, presentes em diversos dispositivos eletrônicos. Técnicas de adsorção utilizando materiais funcionalizados com grupos quelantes, como matrizes de POSS (silsesquioxanos oligoméricos poliedrais) modificados, podem desempenhar um papel crucial na captura desses metais. Esse trabalho resalta a importância da investigação de novos materiais capazes de atuar como matrizes eficientes para a remoção de íons lantânio de resíduos eletrônicos, contribuindo para rotas alternativas de recuperação sustentável. Este estudo examina a coordenação do íon lantânio(III) com dois ligantes orgânicos tridentados: bis-(piridin-2-ilmetil)amina (L1) e (piridin-2-ilmetil)(tiofen-2-ilmetil)amina (L2). Os resultados revelaram interações mais fortes para L1, com maiores constantes de formação (9,0 para $[LaL1]^{3+}$ e 16,9 para $[La(L1)_2]^{3+}$), em comparação a L2 (4,37 para $[LaL2]^{3+}$). Estudos adicionais com o ligante L1 ancorado ao silsesquioxano (POSS-L1) evidenciaram interações significativas com o íon metálico, mostrando a formação de $[LaPOSS-L1]^{3+}$ (81,0%) em pH 5,42 e $La(OH)_3POSS-L1$ acima de pH 8,0, com constante de formação de 10,33, superior àquela do L1 livre. Esses resultados demonstram a eficiente ligação do La(III) ao POSS-L1 em sistema heterogêneo. A matriz de silsesquioxano modificada apresenta-se como uma alternativa promissora para a adsorção de íons lantanídeos, contribuindo para estratégias sustentáveis de recuperação de metais. A crescente geração de lixo eletrônico (e-lixo) — proveniente de dispositivos como baterias, telas, LEDs, semicondutores e catalisadores — amplia a demanda por processos de reciclagem que sejam economicamente viáveis e ambientalmente seguros. Muitos desses componentes contêm lantanídeos essenciais para tecnologias modernas, mas frequentemente descartados sem tratamento adequado, o que resulta tanto na perda de recursos estratégicos quanto em potenciais riscos ambientais. Nesse contexto, o desenvolvimento de novas matrizes adsorventes, como os materiais à base de POSS funcionalizados com ligantes quelantes, oferece uma abordagem inovadora para a recuperação seletiva desses íons.

Palavras-chave: Titulação Potenciométrica; Lantânio; Silsesquioxanos; e-lixo.

ABSTRACT

The development of sustainable methods for the recovery of lanthanide ions represents a relevant research area aimed at promoting the efficient reuse of these valuable chemical elements, which are present in various electronic devices. Adsorption techniques using materials functionalized with chelating groups, such as modified POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) matrices, can play a crucial role in capturing these metals. This work highlights the importance of investigating new materials capable of acting as efficient matrices for the removal of lanthanum ions from electronic waste, contributing to alternative routes for sustainable recovery. This study examines the coordination of lanthanum(III) ions with two tridentate organic ligands: bis(pyridin-2-ylmethyl)amine (L1) and (pyridin-2-ylmethyl)(thiophen-2-ylmethyl)amine (L2). The results revealed stronger interactions for L1, with higher formation constants (9.0 for $[\text{LaL1}]^{3+}$ and 16.9 for $[\text{La}(\text{L1})_2]^{3+}$), compared with L2 (4.37 for $[\text{LaL2}]^{3+}$). Additional studies with ligand L1 anchored to the silsesquioxane matrix (POSS-L1) showed significant interactions with the metal ion, with the formation of $[\text{LaPOSS-L1}]^{3+}$ (81.0%) at pH 5.42 and $\text{La}(\text{OH})_3\text{POSS-L1}$ above pH 8.0, with a formation constant of 10.33, higher than that of free L1. These results demonstrate the efficient binding of La(III) to POSS-L1 in a heterogeneous system. The modified silsesquioxane matrix emerges as a promising alternative for the adsorption of lanthanide ions, contributing to sustainable strategies for metal recovery. The growing generation of electronic waste (e-waste) — originating from devices such as batteries, displays, LEDs, semiconductors, and catalysts — increases the demand for recycling processes that are both economically viable and environmentally safe. Many of these components contain lanthanides essential for modern technologies but are frequently discarded without proper treatment, resulting in both the loss of strategic resources and potential environmental risks. In this context, the development of new adsorbent matrices, such as POSS-based materials functionalized with chelating ligands, offers an innovative approach for the selective recovery of these ions.

Keywords: Potentiometric titration; Lanthanum; Silsesquioxanes; e-waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas dos ligantes L1 [<i>bis</i> (2-piridilmetil)amina] e L2 [2-piridilmetil-2-tiofenilmetil)amina].	18
Figura 2. Representação dos ETRs leves e pesados.	20
Figura 3. Diagrama de níveis de energia de Jablonsky para ilustrar o processo de transferência de energia do ligante para o metal.	21
Figura 4. Mapa do Brasil com as principais ocorrências de ETRs.	24
Figura 5. Áreas de aplicação dos elementos terras raras.	27
Figura 6. Ilustração do processo de calcinação, alcalinização (NaOH) e lixiviação ácida (HCl) de ETRs.	30
Figura 7. Esquema do processo de mineração da monazita em meio alcalino.	30
Figura 8. Métodos de recuperação/separação de elementos terras raras (ETRs).	34
Figura 9. Etapas do método eletrocínético seguido da precipitação seletiva.	38
Figura 10. Representação do (a) ligante TAA e do (b) complexo LaTAA formado na adsorção.	39
Figura 11. Diluentes usados no método de extração por solvente.	41
Figura 12. Sistema de extração para elementos de terras raras em meio de acetato com um novo líquido iônico à base de dicarboxilato [N _{444b1}] ₂ [SA].	42
Figura 13. Representações estruturais dos ligantes contendo silício, onde em (a) temos os precursores do adsorvente MT-C2-Acac (MT: trimetoximetilsilano; C2: quitosana; Acac: acetilacetona); (b) Fe ₃ O ₄ /CM; (c) ilustrações do ligante tripodal sendo ancorado na nano	48
Figura 14. Reações gerais de síntese dos SSQs pelo método sol-gel.	51
Figura 15. Rotas de síntese heterogênea (A) e homogênea (B) para imobilização de grupos orgânicos na superfície da sílica.	52
Figura 16. Representação das variedades estruturais do POSS.	53
Figura 17. Matrizes POSS modificadas aplicadas na adsorção de íons metálicos.	55
Figura 18. Reação de síntese do ligante L1.	64
Figura 19. Reação de síntese do ligante L2.	65
Figura 20. Reação de síntese do POSS-L1.	66
Figura 21. Espectro de RMN de ¹ H do ligante L1.	68
Figura 22. Espectro de RMN de ¹ H do ligante L2.	69

Figura 23. Espectros de RMN de ^{13}C (superior) e ^{29}Si (inferior) do POSS-L1.....	70
Figura 24. Espectro comparativo na região do Infravermelho entre L1, POSS e POSS-L1.	71
Figura 25. Curvas experimentais obtidas nas titulações potenciométricas dos ligantes (a) L1 e (b) L2 (curvas em preto) e dos seus complexos com La(III) (curvas em azul).	73
Figura 26. Reação de equilíbrio na complexação entre L1 e La(III), onde (a) formação das espécies LaL1 e La(L1)_2 (b,c) equilíbrio de hidrólise dos complexos	75
Figura 27. Diagrama de distribuição de espécies nos estudos de complexação de L1 (a) e L2 (b) com La(III).	77
Figura 28. Curva experimental na titulação potenciométrica do POSS-L1 e de seu complexo com La(III).	79
Figura 29. Diagrama de distribuição de espécies nos estudos de complexação do POSS-L1 com La(III).	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constantes termodinâmicas de equilíbrio ($\log K$) dos ligantes L1, L2 e dos complexos com La(III) a 25 °C e força iônica 0,100 mol L ⁻¹ (KCl).	76
Tabela 2. Constantes de equilíbrio ($\log K$) termodinâmico do POSS-L1 e dos Complexos com La(III) a 25 °C e força iônica 0,100 mol L ⁻¹ (KCl).	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Acac	acetilacetona
AMPS	ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico
BPG	N,N-bis(fosfonometil)glicina
CM	<i>Clay mineral</i> (Mineral de Argila)
CRT	<i>Cathodic-Ray Tube</i>
D2EHPA	ácido di-2-etilhexilfosfórico
D2EHPA	di-2-etilhexilfosfórico
DTPADA	dietilenotriaminopentaacético
Ecat	<i>Equilibrium Catalyst</i>
EDTA	<i>Ethylenediaminetetraacetic Acid</i>
EHEHPA	2-etilhexil-2-etilhexilfosfônico
EKR	<i>Electrokinetic Remediation</i>
ETRs	Elementos Terras Raras
FCC	Fluídos de Craqueamento Catalítico
GPTS	(3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano
H ₂ dpa	(ácido 6,6'-{[(carbocimetil)azanedil]dimetileno}dipicolínico)
IEA	<i>International Energy Agency</i>
L1	Ligante 1: <i>bis</i> (2-piridilmetil)amina
L2	Ligante 2: 2-piridilmetil-2-tiofenilmetil)amina
LEDs	<i>Light-Emitting Devices</i>
MSWIA	<i>Municipal Solid Waste Incineration Ash</i>
MT-C2-Acac	trimetoximetilsilano-quitosana-acetilcetona
OLEDs	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OVS	octavinilsilsesquioxano
PAA	ácido fosfonacético
PAA	ácido poliacrílico
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol
PCZ	ponto de carga zero
POSS	<i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes</i>
PTFE	politetrafluoretileno

PVDF	polivinilideno
RE	Remediação Eletrocinética
RGB	<i>Red, Green and Blue</i>
SSQs	Silsesquioxanos
TAA	tripodal amino-areno
TBP	tri-N-butilfosfato
TEOS	tetraetilortossilicato
TMS	Tetrametilsilano
TODGA	N,N,N',N'-tetraoctil-diglicolamida
TOPO	óxido de tri-N-octilfosfina
USGS	<i>United States Geological Survey</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1. ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETRS).....	19
2.1.1. Descoberta dos lantanídeos.....	25
2.1.2. Revolução tecnológica	27
2.1.3. Processos de obtenção dos ETRs.....	28
2.2. LANTÂNIO	31
2.2.1. Métodos de Recuperação de Elementos Terras Raras	35
2.2.1.1. <i>Remediação eletrocinética</i>	<i>35</i>
2.2.1.2. <i>Precipitação seletiva.....</i>	<i>36</i>
2.2.1.3. <i>Extração por solvente.....</i>	<i>40</i>
2.2.1.4. <i>Biossorção seletiva.....</i>	<i>42</i>
2.2.1.5. <i>Adsorção</i>	<i>43</i>
2.2.1.5.1. Métodos de Adsorção: Matrizes de Silício.....	46
2.3. SILSESQUIOXANOS OLIGOMÉRICOS POLIÉDRICOS (POSS)	50
2.1.1. POSS: Aplicações Gerais e Matrizes Adsorventes de Íons Metálicos.....	54
3. OBJETIVOS.....	59
3.1. OBJETIVO GERAL	59
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	59
4. MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1. MATERIAIS E REAGENTES.....	61
4.2. MÉTODOS E CARACTERIZAÇÃO	61
4.2.1. Instrumentação.....	61
4.2.2. Síntese.....	63
4.2.2.1. <i>Ligante 1 [bis(2-piridilmetil)amina] – (L1).....</i>	<i>63</i>

4.2.2.2. <i>Ligante 2 [(piridi-2-ilmetil)(tiofen-2-ilmetil)amina] - (L2)</i>	64
4.2.2.3. <i>Matriz POSS-L1</i>	65
4.2.2.4. <i>Complexos metálicos</i>	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	68
5.2. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA: ESTUDOS DE EQUILÍBRIO	71
5.2.1. Ligantes	72
5.2.2. Complexos La(III)-L1, La(III)-L2 e a Matriz POSS-L1	74
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	82
7. REFERÊNCIAS	84
APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO	84

1. INTRODUÇÃO

O lantânio é o terceiro Elemento das Terras Raras (ETRs) mais abundante, conhecido por suas propriedades fluorescentes e potencial magnético (MARTINEZ-GOMEZ; VU; SKOVRAN, 2016). É utilizado em diversos setores, incluindo produção de aço, lubrificação, baterias, eletro catalisadores, computadores, células solares, turbinas eólicas, lasers, vidros ópticos, LEDs e lâmpadas fluorescentes (BALL; POLINSKI, 2023; CARR; LEE; UYSAL, 2023; GOOD et al., 2024; HAN et al., 2020; HE et al., 2024; LI et al., 2025; MARTINEZ-GOMEZ; VU; SKOVRAN, 2016; SACHIN; GOPAKUMAR; BRAHMANANDA RAO, 2024; TESSITORE et al., 2023). Entre os ETRs presentes em lâmpadas fluorescentes, por exemplo, o lantânio é um dos mais abundantes, representando 34% em massa. Outros ETRs presentes incluem cério, térbio, ítrio e európio (GIJSEMANS et al., 2018).

Diversas metodologias para recuperação de elementos de terras raras de lâmpadas e equipamentos elétricos e eletrônicos têm sido discutidas na literatura, incluindo lixiviação solvometalúrgica/hidrometalúrgica com ácidos, pirometalurgia, extração por solvente, fusão alcalina seguida de lixiviação ácida, calcinação, processos eletroquímicos e biometalurgia (DEV et al., 2020; HE et al., 2024; OMODARA et al., 2019; RAMPRASAD et al., 2022; SU et al., 2021; WU et al., 2014; YURRAMENDI et al., 2019). Esses métodos geram resíduos que necessitam de tratamento adequado e implicam altos custos, devido ao volume de reagentes e equipamentos necessários para sua implementação. Portanto, desenvolver métodos novos, eficazes e de baixo custo para a recuperação de íons lantanídeos em solução constitui uma abordagem estratégica para o reuso de ETRs que, de outra forma, seriam descartados. Nesse contexto, a adsorção tem sido escolhida como um processo adequado para a recuperação de ETRs sob uma perspectiva ambiental (GIESE, 2020; NOGUEIRA et al., 2024).

A seleção das condições ideais para a adsorção de metais é um processo crítico. Variáveis-chave que exigem ajuste cuidadoso incluem: valores de pH ótimos, as interações e a distribuição das espécies em solução, e a escolha do adsorvente, particularmente da espécie que apresenta maior afinidade pelo íon metálico. Para esta proposta, estudos de titulação potenciométrica são essenciais, pois ajudam a

determinar os melhores parâmetros experimentais para os estudos de adsorção (NOGUEIRA et al., 2024; PIASECKI; LAMENT, 2024).

Os Silsesquioxanos (SSQs) são uma classe de compostos de silício e oxigênio com a fórmula empírica geral $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, onde R é um substituinte orgânico, como grupos alquila ou arila. Esses compostos são caracterizados por uma estrutura tridimensional em forma de gaiola (*cage-like*) ou escada (*ladder-like*), formando uma rede de siloxano (Si–O–Si) com grupos orgânicos pendentes ligados aos átomos de silício (ZAHREBELNEI et al., 2024). Uma das subclasses mais estudadas dessas estruturas é a dos Silsesquioxanos Oligoméricos Poliédricos (POSS, sigla do inglês “*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*”), que possuem estruturas de gaiola bem definidas em escala nanométrica e são utilizados como blocos de construção em materiais híbridos orgânico-inorgânicos (CORDES; LICKISS; RATABOUL, 2010; WANG et al., 2022).

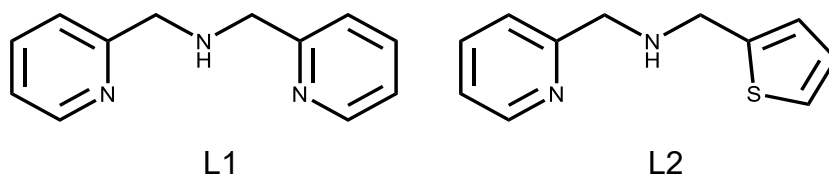
O POSS apresenta características notáveis, incluindo propriedades mecânicas, térmicas e de superfície aprimoradas, além de baixas constantes dielétricas (SHI et al., 2020). Eles são empregados na síntese de polímeros, compósitos, na área de catálise, como materiais ópticos eletrônicos, sensores eletroquímicos e biossensores (DUCHATEAU, 2002; DUDZIEC; ŽAK; MARCINIEC, 2019; HARTMANN-THOMPSON, 2011; QUADRELLI; BASSET, 2010; ZAHREBELNEI et al., 2024). Devido à sua estabilidade térmica, estrutura robusta e aplicações versáteis, essas estruturas passaram por várias modificações, mantendo a fórmula geral $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, adaptadas às suas aplicações (KACZMAREK; SZOŁYGA; FRĄCKOWIAK, 2021). O uso da matriz POSS funcionalizada com ligantes orgânicos já é conhecido nos ramos de sensores fluorescentes, cristais líquidos, materiais fotoresistivos, semicondutores orgânicos, sistemas de liberação de fármacos e genes, biomateriais (tecido ósseo), emulsificantes, engenharia de tecidos e cicatrização de feridas (LEGNANI et al., 2020; SHI et al., 2020; ZHOU; YE; XU, 2017).

Essas investigações mostram a versatilidade do POSS na adsorção, despertando interesse para testes com outros íons metálicos, em busca de aplicações norteadas pelo desenvolvimento sustentável, atendendo aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) números 9 (Indústria, inovação e infraestrutura), 12 (Consumo e produção responsáveis) e 13 (Ação contra a Mudança Global do

Clima) (ONU BRASIL, 2025). Por isso, este trabalho dá ênfase nos estudos de interação do lantânio(III) com ligantes N e S-doadores e a funcionalização da matriz POSS, visando futura aplicação na recuperação de La(III) de lixo eletrônico (e-lixo).

Devido às propriedades interessantes do POSS como adsorvente de lantanídeos, este estudo focou na síntese de um POSS funcionalizado contendo um ligante tridentado e na avaliação de sua capacidade de se ligar a íons La(III), em comparação com o ligante livre. Inicialmente, dois ligantes tridentados (Figura 1) foram sintetizados e seu comportamento de coordenação na presença de íons La(III) foi estudado em solução, utilizando titulação potenciométrica. O ligante que apresentou a maior constante de formação (L1) foi utilizado na preparação de um POSS, resultando em um adsorvente sólido. O equilíbrio envolvendo a interação POSS-L1-La foi investigado, permitindo a comparação da capacidade de interação entre os sistemas homogêneo e heterogêneo com o íon La(III).

Figura 1. Estruturas dos ligantes L1 [*bis*(2-piridilmetil)amina] e L2 [2-piridilmetil-2-tiofenilmetil)amina].



Fonte: PRÓPRIA AUTORA.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETRS)

Abrangendo cerca de 17% de todos os elementos químicos presentes na natureza (KLINGER, 2015), os elementos ou metais terras raras (ETRs), “metais da tecnologia”, “sementes da tecnologia”, ou mais conhecidos como lantanídeos (Ln), são um conjunto de 17 metais, segundo a IUPAC (sigla do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*): 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), mais o escândio (Sc) e ítrio (Y), que não são lantanídeos, mas estão dentro do grupo devido as suas fortes similaridades químicas com os demais elementos (DROBNIAK; MASTALERZ, 2022; JONES, 2001; SCERRI, 2012).

As espécies iônicas dos lantanídeos mais estáveis possuem número de oxidação 3+, e configurações eletrônicas $[\text{Xe}] 4f^n$ ($n = 0$ a 14), tendo os orbitais 4f progressivamente preenchidas do La^{3+} ($4f^0$) ao Lu^{3+} ($4f^{14}$). As configurações eletrônicas desses elementos seguem o princípio da construção de Aufbau e a Regra de Hund, priorizando os princípios de estabilidade com energia mínima (ATKINS et al., 2010; JONES, 2001; VANQUICKENBORNE; PIERLOOT; DEVOGHEL, 1994). Outros números de oxidação estáveis para os lantanídeos, 2+ e 4+, apresentam as seguintes configurações dos orbitais f: $4f^0$, $4f^7$ e $4f^{14}$ (MORSS, 1976).

Quanto a química de coordenação das terras raras, apresentam números de coordenação que variam de 6 até 12, com tendência a formar ligações covalentes com elementos mais eletronegativos, como oxigênio, nitrogênio e flúor. Essas características, unidas a propriedades únicas dos estados fundamental e excitado resultam em comportamentos ópticos e magnéticos únicos (GÓMEZ-MERINO et al., 2023; O'CONNELL-DANES et al., 2022).

De acordo com o número atômico dos ETRs, com exceção do Sc, são denominados de “leves” ou “pesados”, conforme mostrado na Figura 2. Os elementos pesados são mais raros, o que agrega seu valor comercial e aplicações em ramos divergentes, como por exemplo: o érbio apresenta coloração rosa quando oxidado,

por isso é usado em vidros cor-de-rosa, ao mesmo tempo que é usado como amplificador em cabos de fibra óptica, essencial na comunicação (BECKER, 1999; HAMMOND, 2000). Já o neodímio, também possui múltiplos usos, compondo ímãs permanentes em turbinas eólicas, discos rígidos de computadores e veículos elétricos, além de estar presente em detectores que preveem a gravidade de erupções vulcânicas (DEPAOLO, 1988; ZEPF, 2013).

Figura 2. Representação dos ETRs leves e pesados.

21 * Sc ESCÂNDIO	39 ○ Y ÍTRIO	57 △ La LANTÂNIO	58 ◇ Ce CÉRIO	59 △ Pr PRASEODÍMIO	60 ○ Nd NEODÍMIO	61 △ Pm PROMÉCIO	62 △ Sm SAMÁRIO	63 ○ Eu EURÓPIO	64 △ Gd *** GADOLÍNEO
		65 ○ Tb TÉRBIO	66 ○ Dy DISPRÓSIO	67 ◇ Ho HÓLMIO	68 ○ Er ÉRBIO	69 ◇ Tm TÚLIO	70 ◇ Yb ÍTÉRBIO	71 ◇ Lu LUTÉCIO	

 ETRs Leves *** IUPAC: Leve; USGS: Pesado.
 ETRs Pesados ○ ETR crítico △ ETR não crítico ◇ ETR excessivo

Fonte: Adaptação de DROBNIAK; MASTALERZ, 2022.

As aplicações tecnológicas dos lantanídeos, desde iluminação, displays, OLEDs (sigla do inglês “*Organic Light-Emitting Diode*” - Diodos Orgânicos Emissores de luz), marcadores químicos, sensores ópticos, até avanços médicos e na área de telecomunicações; está relacionada a luminescência dessas terras raras (GALVÃO; MENEZES, 2016; RAJ et al., 2010). Isso se deve a emissão característica desses elementos, sendo as principais transições eletrônicas: $4f \rightarrow 4f$ e $5d \rightarrow 4f$.

As transições $4f \rightarrow 4f$ possuem tempos de vida do estado excitado longos (milissegundos). Apesar de serem proibidas por Laporte (paridade), são fracamente permitidas pelo desdobramento do campo cristalino, através da distorção da simetria pelos ligantes/grupos em torno do íon, além de transferências de energia entre ligantes-íon de terra rara, decaimentos não radioativos e taxas de emissão radioativas (GUO et al., 2024; MALTA et al., 1997; WEISSMAN, 1942a; ZHAO et al., 2021).

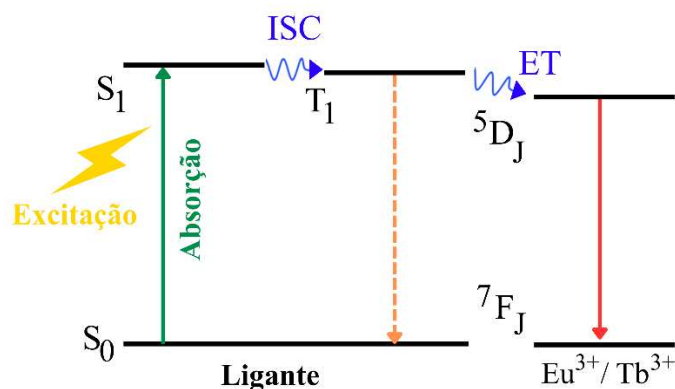
A luminescência das transições $5d \rightarrow 4f$ são menos estudadas que as $4f \rightarrow 4f$, apresentando cores de emissão ajustáveis, indo do ultravioleta ao infravermelho, com amplos espectros de emissão, devido aos orbitais $5d$ serem muito suscetíveis a

mudanças do ambiente externo ao íon metálico, como por ligantes orgânicos (LI et al., 2020; YIN et al., 2016; ZHAN et al., 2020; ZHAO et al., 2021). Isso faz com que as aplicações desses compostos sejam ampliadas em diversas áreas. Devido a paridade dessas transições, resulta em tempos de vida na ordem de nanossegundos a milissegundos (GUO et al., 2024). Compostos contendo os íons Ce^{3+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} and Sm^{2+} são os mais estudados para essas transições (GUO et al., 2024; YANG et al., 2022).

Essas transições são responsáveis pelas propriedades luminescentes, possuindo grandes tempos de vida e bandas de emissão estreitas e de longa vida útil de emissão, ao contrário das $4f \rightarrow 4f$ que são do tipo linha e intensas nas regiões do visível e ultravioleta próximo. O estreitamento dessas bandas se deve a blindagem exercida pelos orbitais $5s^2 5p^6$ sobre os $4f$, sendo assim os elétrons f não estão disponíveis em ligações coordenadas aos íons metálicos (HASEGAWA, 2014; HASEGAWA; KITAGAWA; NAKANISHI, 2018; HASEGAWA; WADA; YANAGIDA, 2004).

Devido ao estreitamento dessas bandas, há uma limitação na absorção dos lantanídeos, sendo difícil fotoexcitá-los diretamente. Por isso, ligantes orgânicos coordenados aos Ln ampliam sua luminescência pelo chamado “efeito antena” (Figura 3), devido a transferência da energia absorvida pelos ligantes orgânicos até os íons terras raras, resultando na emissão de luz em determinadas regiões de acordo com o íon metálico em questão (GONZÁLEZ et al., 2021; ZHANG; ZHU; YUE, 2023).

Figura 3. Diagrama de níveis de energia de Jablonsky para ilustrar o processo de transferência de energia do ligante para o metal.



Fonte: Adaptação de (LI et al., 2024).

A luminescência corresponde a um processo de relaxamento energético que acontece após a fotoexcitação e exige elevados coeficientes de absorção para alcançar altas eficiências. Além dos parâmetros mencionados para os íons Ln, também apresentam coeficientes de absorção relativamente baixos para transições eletrônicas f–f, tipicamente da ordem de $10\text{--}100\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, pois essas transições e suas bandas associadas são fracamente intensas devido às restrições de paridade impostas pela estrutura eletrônica dos metais de transição interna. Assim, o efeito antena torna-se fundamental para promover a sensibilização eficiente da emissão f–f dos íons Ln, uma vez que envolve a transferência de energia intramolecular iniciada pela fotoexcitação dos ligantes cromóforos conectados por ligações químicas (HASEGAWA et al., 2022).

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, sigla do inglês “*International Energy Agency*”), partindo das propriedades interessantes dos ETRs, eles são matéria-prima essencial para a transição energética para tecnologias de energia limpa (“*clear energy*”), substituindo aquelas que geram grande quantidade de gases do efeito estufa e “ebulição global” (novo termo para as temperaturas extremas que o planeta vem enfrentando, substituindo a nomenclatura anterior: aquecimento global), tais como os combustíveis fósseis. A transição visa investir em matrizes energéticas como: (i) geração de energia de baixo carbono: painéis solares fotovoltaicos, energia eólica, outras energias renováveis e nuclear; (ii) redes elétricas; (iii) veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia (baterias); (iv) hidrogênio (eletrocatalisadores e células de combustível) (IEA, 2025).

A definição desses elementos como “Terras Raras” é pela sua descoberta na natureza como óxidos (terras) (GALVÃO; MENEZES, 2016), sendo também relacionada a dificuldade de isolamento/obtenção desses elementos na natureza. Apesar de sua abundância na crosta terrestre, dificilmente são encontrados em altas concentrações, estando usualmente presentes em minerais misturados a outros elementos ou com elementos radioativos, como urânio e tório (BATTSENGEL et al., 2018; DROBNIAK; MASTALERZ, 2022; JUN et al., 2023; SU et al., 2021; TALAN; HUANG, 2022). Mesmo sendo considerados “raros”, o lutécio, por exemplo, é o lantanídeo mais difícil de ser encontrado. No entanto, ele é 200 vezes mais comum que o ouro e também mais abundante que a prata e mercúrio. Além disso, o cério

excede a abundância do cobre (HAXEL; HEDRICK; ORRIS, 2005; USGS, 2014; VONCKEN, 2016).

Os minérios de lantanídeos são encontrados principalmente em rochas ígneas ou metamórficas, presentes em carbonatitos, sistemas ígneos alcalinos, depósitos de argila de absorção iônica e depósitos aluviais (locais de acumulações de sedimentos: areia, argila e cascalho, por exemplo) contendo monazita e xenotima (BALARAM, 2019; MASTALERZ et al., 2020).

As maiores reservas de ETRs estão concentradas na China, tendo produzido em 2015 95% dos índices mundiais e 70% em 2022 (USGS, 2023; WEDEEN; BERLINGER; AASETH, 2015). Dados da USGS (sigla do inglês *“United States Geological Survey”* - Serviço Geológico dos Estados Unidos) de 2020 até 2024 mostram que a mineração de terras raras foi crescendo nos últimos anos, sendo produzidos 45.000 toneladas, custando 260 milhões de dólares (aproximadamente 1,3 bilhões reais) nos Estados Unidos, na região das Montanhas Pass, Califórnia. As principais fontes de terras raras foram a bastnasita e monazita, minerais fluorocarbonato e fosfatado, respectivamente (USGS, 2025).

O Brasil possui a segunda maior reserva de terras raras (Figura 4), tendo como minerais mais comuns ítria, céria e monazita (GALVÃO; MENEZES, 2016), possuindo 23% de concentração desses minerais. No entanto, a extração/isolamento desses compostos ainda é incipiente, chegando apenas em 1% das reservas. A ocorrência dos ETRs no país é na forma de argilas de adsorção iônica, onde são realizados projetos de pesquisa concentrados principalmente nos estados: MG, BA, GO, TO, AM, MET PB e PI (TAKEHARA; SILVEIRA; SANTOS, 2016). Em Minas Gerais, o processo de mineração ocorre por meio da lixiviação e precipitação como carbonato, obtendo-se um composto químico misto de ETR. Neste projeto, são produzidas 5 mil toneladas anualmente, com foco principal na exportação.

A mineradora Serra Verde (MG) é responsável por produzir ETRs de alto valor, como Nd e Pr, terras raras leves, e os pesados Dy e Tb, extraídos de monazita e bastnasita. Isso porque são aplicados na fabricação de ímãs (fortes e altamente resistentes à desmagnetização) em aplicações aeroespaciais, de defesa, automotivas, eletrônicas e de energia (PAVEL et al., 2017).

Figura 4. Mapa do Brasil com as principais ocorrências de ETRs.



Fonte: Adaptação de SGB/CGEE (2013)

Apesar do potencial nacional de terras raras, há problemáticas que envolvem a mineração, conforme destaca Wagner Costa Ribeiro, professor e pesquisador da USP do Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, os quais incluem: (1) o aumento de uma economia dependente do extrativismo; (2) devastação ambiental de grandes áreas de comunidades originárias, resultando em um grande custo socioambiental, pois as comunidades são desalojadas e gera muitos conflitos sociais; (3) estímulo ao capitalismo que preconiza a acumulação, sem reposição material e com negligência de reutilização; (4) dificuldade do processamento e destino adequado aos resíduos gerados pela mineração, como elementos radioativos (tório e urânio) (SU et al., 2021; TALAN; HUANG, 2022; VIEIRA, 2025). No entanto, em setembro de 2025 o Projeto de Lei 2.780 de 2024, que criou a Política Nacional de Minerais Críticos e Estratégico, visando uma transição energética, aumentando o consumo/mineração de ETRs em busca do avanço na produção de produtos tecnológicos brasileiros (SILVA; BRAGA; RAMOS, 2025).

Por outro lado, há interesse de outros países na obtenção desses elementos, como Austrália, Reino Unido, França, Japão, Canadá e Estados Unidos, por exemplo. Esse panorama é questionado principalmente na questão sustentável, onde o reuso de produtos tecnológicos, como celulares e televisores, poderiam ser levados em consideração. Além disso, o interesse nos terras raras também está vinculado a

produção de armamentos, como os drones que são grandes consumidores. Nesse sentido, há grande pressão internacional para o Brasil ser um grande fornecedor dessas matérias primas (VIEIRA, 2025).

2.1.1. Descoberta dos lantanídeos

Em 1787 o primeiro elemento terra rara foi descoberto na Suécia, através de um novo mineral obtido por Carl Axel Arrhenius. Inicialmente, o mineral foi chamado de “*ytterbita*”, por ser descoberto próximo a vila de “*Ytterby*” (EVANS, 1996; KLINGER, 2015). Já em 1794, o químico finlandês Johan Gadolin isola o itérbio (Y_2O_3) (RABINOVICH, 2010). Outros primeiros relatos de minerais de ETRs são de origem escandinava, sendo sua identificação realizada por cientistas como: Hisinger, Berzelius e Mosander. Após alguns anos, já entre 1850-1900, chamado de novo tempo tecnológico e com os avanços conceituais, o Pr e Nd ETRs foram identificados (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1999; TESSITORE et al., 2023).

Durante a análise dos minerais de ETRs, ocorreram dificuldades em sua diferenciação, pois tinham grande semelhança de raio atômico com outros elementos com nox +3 (SAGER; WICHE, 2024). Um exemplo foi o caso do Promécio (Pm) em 1947, nomeado dessa forma em homenagem ao titã Prometeu (PROMETHIUM, THE NEW NAME FOR ELEMENT 61, 1948), onde Marinsky analisou a *ytterbita*, que foi nomeada de gadolinita posteriormente, e observou que sua composição continha Pm (GUILLAUMONT, 2019). Neste mineral também foi descoberto o Gadolínio, nomeado em homenagem a Johan Gadolin (BLOMQUIST; NORDBERG; AASETH, 2022).

A divulgação desses novos elementos (ETRs), entre os anos de 1875 a 1886, levou Mendeleev a um desafio na organização da tabela periódica, sendo necessárias diversas revisões para acomodá-los: gálio, escândio e germânio. O que auxiliou a compreender o local para melhor inseri-los na tabela foi a existência do “*eka-boron*” (“*eka*”, vem do sanscrito: um; termo usado por Mendeleev para um elemento que não tinha sido catalogado na Tabela Periódica até aquele momento, tendo propriedades semelhantes ao Boro, que mais tarde foi verificado que era o escândio (CAMPBELL; PULKKINEN, 2020; ORNA; FONTANI, 2021). Após o escândio ser alocado na tabela

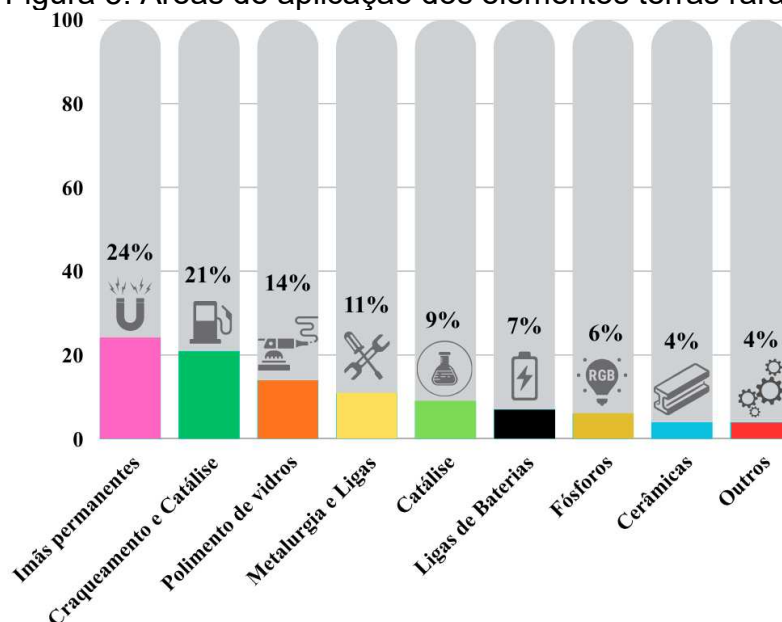
periódica, foi observado que os Ln apresentavam propriedades semelhantes, por isso inseridos no mesmo período (MENDELEEV, 2002).

O início dos usos industriais desses elementos data de 1891, onde o químico austríaco Carl Auer von Welsbach aplicou o “gás do manto” para iluminar um café em Viena (EVANS, 1996). Essas mantas de lampiões a gás eram compostas de nitrato de tório e cério (GSCHNEIDNER; CAPELLEN, 1986; SAEZ; CARO, 1998). No entanto, em 1885 Welsbach já havia patenteado a lâmpada incandescente de lantânio-zircônio ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$), na forma de um sólido, que quando aquecido produzia radiação luminosa na região do visível (GREINACHER, 1981).

Os anos de estudos e descobertas direcionaram os Ln a amplas áreas, principalmente relacionadas as propriedades ópticas, magnéticas ou de oxirredução, o que denominou os Terras Raras como “Elementos Tecnológicos do Século XXI”. Por isso, o uso dos ETRs vem crescendo, como em produtos de consumo de alta tecnologia: telefones celulares, discos rígidos de computador, veículos elétricos e híbridos e monitores de tela plana e televisores. Além disso, estão presentes em displays eletrônicos, sistemas de orientação, lasers e sistemas de radar e sonar (DE OLIVEIRA et al., 2017; JONES, 2001; SOUSA FILHO; SERRA, 2014; USGS, 2025; WEDEEN; BERLINGER; AASETH, 2015).

Outras áreas de grande destaque desses metais são em: ímãs permanentes e catálise, seguidos por polidores, metalurgia/ligas, baterias, fósforos e cerâmicas, conforme mostrado na Figura 5 (ASADOLLAHZADEH; TORKAMAN; TORAB-MOSTAEDI, 2021; DAULAY et al., 2024; DENT, 2012; NASCIMENTO et al., 2018; PATHAK et al., 2016; SMITH STEGEN, 2015).

Figura 5. Áreas de aplicação dos elementos terras raras.



Fonte: Adaptado de DAULAY et al., 2024.

2.1.2. Revolução tecnológica

Os grandes avanços tecnológicos são baseados na descoberta dos elementos terras raras (TESSITORE et al., 2023), exemplos são os usos em telecomunicações, medicina e tecnologia.

O uso de ETRs em conversão da energia em luz visível através do sistema RGB (sigla do inglês: “*Red, Green and Blue*”) foi uma dessas revoluções, baseando-se no uso de tubos de raios catódicos (CRT, do inglês “*Cathodic-Ray Tube*”) (LIU; WANG, 2021; OZAWA; ITOH, 2003), dando origem ao sistema analógico de TVs do tipo tubo, sendo transmitidas imagens com grande fidelidade as reais em programas de tv.

Os fósforos de lantanídeos eram as principais fontes usados nessa finalidade, envolvendo os íons: Eu^{3+} (aluminatos e cloroapatitas) como luz azul, Tb^{3+} como cor verde (oxissulfetos) e um sal misto de Eu^{3+} e Y^{3+} ou óxidos de Eu^{3+} dopados (fosfatos, aluminatos, oxicalcogenatos, boratos e sulfatos) na cor de fósforos vermelhos (BALLATO; LEWIS; HOLLOWAY, 1999; KATOH; DEGUCHI; BERNES, 2001).

Os LEDs (sigla do inglês “*Light-Emitting Devices*”) também são compostos por luminofósforos de lantanídeos, usados como dopantes sobre a camada ativa do

semicondutor (TESSITORE et al., 2023; XIA; LIU, 2016). A base de funcionamento vem do bombeamento elétrico desses materiais semicondutores, ocorrendo a conversão de energia elétrica em luminescência (MARIN; JAQUE, 2021; RONDA; SRIVASTAVA, 2006; TIWARI; DHOBLE, 2020). LEDs de ETRs são feitos de camadas de diferentes fósforos, (método clássico) ou um sistema de conversão de energia. No segundo caso, a luz é convertida em luz verde por luminóforos de Eu^{3+} e Ce^{3+} . Já o LED vermelho é sobreposto e obtém-se a luz branca com alta intensidade. Também há propostas no mercado com arquitetura de camadas alteradas entre luminóforo e LED ou com a combinação individual desses emissores de luz (XIA; LIU, 2016).

As descobertas das propriedades luminosas dos lantanídeos foi o que despertou o interesse nesses compostos, começando entre 1930 e 1940 com os estudos do Eu(III) . Levou mais de 20 anos até que os pesquisadores dessem mais atenção aos lantanídeos, pois suas observações iniciais mostraram que a mudança de solvente e ligantes orgânicos mudavam as faixas de emissão ou poderiam até extinguir esses processos (FREED et al., 1939; WEISSMAN, 1942b; YUSTER; WEISSMAN, 1949).

O maior salto tecnológico foi no uso medicinal dos lantanídeos em diagnósticos de imagem (HEMMILÄ, 1995). Várias pesquisas mostraram que Ln com moléculas orgânicas bem projetadas possibilitaram novos caminhos de pesquisa entre os campos da química, física, eletrônica e ciência dos materiais (HASEGAWA; KITAGAWA; NAKANISHI, 2018).

2.1.3. Processos de obtenção dos ETRs

Difícilmente esses elementos são usados sozinhos em novos materiais, estando junto a outros terras raras, pelo alto custo e complexidade para sua separação nos processos de mineração (JIANG et al., 2025; SADRI; NAZARI; GHahreman, 2017; SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Inicialmente, a extração desses metais era feita através de métodos como: cristalização fracionada, usando nitratos duplos de amônio, ou por reações redox, separando de cério e európio nas formas de Ce^{4+} e Eu^{2+} , por exemplo (ABRÃO, 1994; KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2015; SASTRI; RAMACHANDRA RAO; PERUMAREDDI, 2003). Mais tarde, vieram as técnicas cromatográficas, melhorando

o isolamento dos elementos de forma individual e com alta pureza, sendo usadas as cromatografias: de troca iônica, de deslocamento e troca iônica líquido-líquido (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Os métodos clássicos e os mais modernos para a mineração e isolamento de ETRs incluem (EVANS, 1996): (i) extração com solventes coordenantes; (ii) calcinação, alcalinização (NaOH) e lixiviação ácida (HCl); (iii) decomposição em ácido sulfúrico e ácido pirofosfórico; (iv) método alcalino; (v) torrefação com sal de alumínio; (vi) cloração e cloração carbotérmica; (vii) torrefação com cloreto de amônio; (viii) lixiviação por complexação; (ix) torrefação por oxidação-sódio; (x) tecnologia de adsorção de íons (ZAPP et al., 2022). Abaixo, algumas etapas dos processos mais usados (i) a (vi) são descritas:

(i) Uso de tributilfosfato, ácido 2-etil-hexilfosfórico ou aminas de cadeia longa usados como agentes quelantes de íons Ln (lantanídeos), melhor explorados no item 2.2.1.3. (SASTRI; RAMACHANDRA RAO; PERUMAREDDI, 2003);

(ii) torrefação oxidativa (calcinação de 500 a 700 °C) e lixiviação direta com ácido clorídrico, seguida da neutralização com soda cáustica para conversão em hidróxidos (álcali) e posterior obtenção dos cloretos com HCl. Esse processo, ilustrado na Figura 6, é usado na mineração de bastnasita [(La,Ce)FCO₃] para obtenção de Cério, sendo esse método desenvolvido em 1965 pela Molycorp (EUA) para extrair Európio (COLLIGAN; O'KELLEY; ANDERSON, 2022; JIANG et al., 2025). Também é usado para obtenção de minerais com mistos terras raras;

(iii) Minérios de monazita [(Ce,La,Y,Th)PO₄] possuem alta estabilidade térmica, dificultando a sua decomposição com solventes convencionais. Por isso, são usados métodos de fundição em meios ácidos e alcalinos. No método ácido, o mineral é decomposto em ácido sulfúrico a 200-230 °C, onde os ETRs são convertidos em sulfatos solúveis. No mineral há a presença de Th e U, os quais são separados usando ácido oxálico (H₂C₂O₄) na solução dos sulfatos. A separação de Th é feita pela dissolução do precipitado do complexo oxalato-tório em meio de ácido nítrico. Dessa maneira, são removidos esses elementos com altos níveis de radiação dos demais terras raras (JIANG et al., 2025; QI, 2018);

Figura 6. Ilustração do processo de calcinação, alcalinização (NaOH) e lixiviação ácida (HCl) de ETRs.



Fonte: Adaptação de ZAPP et al., 2022.

(iv) O método alcalino (Figura 7) de processamento da monazita é o mais usado em processos industriais (BORAI et al., 2016), apresenta vantagens em relação ao ácido, pois a decomposição com NaOH recupera o fósforo do mineral, podendo ser usado como fertilizante (Na_3PO_4), enquanto os sulfatos de monazita (obtidos pela dissolução em H_2SO_4) quando calcinados formam ácido fosfórico e produtos de baixa pureza (JIANG et al., 2025);

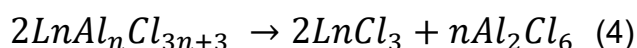
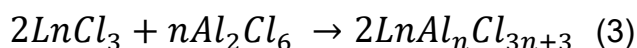
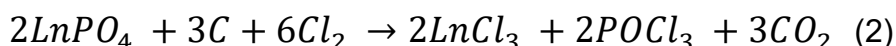
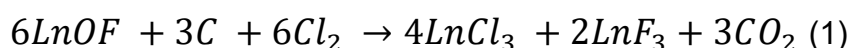
Figura 7. Esquema do processo de mineração da monazita em meio alcalino.



Fonte: Adaptação de (ZAPP et al., 2022)

(v) Em processos de calcinação pode ocorrer escape de flúor, proveniente do mineral fluorita na mistura de minerais com os lantanídeos. Por isso, a complexação do flúor com alumínio possibilita a separação simultânea de lantanídeos dos minerais bastnasita e monazita. Na torrefação ocorre a decomposição do hidróxido de alumínio, gerando seu óxido, e depois a geração do cloreto de alumínio pela reação com os minerais ERF_3 e $REFO$, há 510 °C por 2 horas;

(vi) Cloração: mistura dos minerais com cloro para formar sais solúveis em ácido na forma de cloretos (SUN et al., 2000; WANG et al., 2002). Esse método evita o uso de muitas etapas e usa baixas temperaturas na obtenção dos produtos finais. Há dois tipos de processos: (1) a torrefação em cloreto de amônio e a (2) cloração carbotérmica. Na primeira, basicamente coloca-se em um forno os minerais como NH_4Cl , gerando gás HCl e resultando nos cloretos de ETs. Já o método carbotérmico (Equações 1 a 4), para minerais com flúor ou fosfato, se baseia na reação de gradual com cloro a 530 °C, ocorrendo a redução carbotérmica por calcinação com C e Cl_2 . Na sequência, os produtos são misturados a $AlCl_3$ a 1000 °C, formando complexos de vapor do tipo $LnAl_nCl_{3n+3}$, os quais são transportados e sendo decompostos por um tubo com gradiente de temperatura, obtendo-se assim a regeneração dos produtos finais como cloretos de terras raras.



Fonte: Adaptação de (ZAPP et al., 2022)

2.2. LANTÂNIO

Descoberto em 1839, pelo químico sueco Carl Gustav Mosander, é um dos primeiros elementos terras raras, encontrado na forma metálica (cor branco-prateado), com considerável maciez, porém facilmente oxidado pelo ar para seu estado de

oxidação mais comum: +3 (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992; WEDEEN; BERLINGER; AASETH, 2015).

O lantânio é o 28º elemento mais abundante na crosta terrestre, 34 ppm, divididos entre o solo ~26 ppm e mar ~5 ppt (HENDERSON, 1984; JONES, 2001). Apesar disso, sua extração ainda é um desafio econômico. Os minerais de lantânio mais comuns são: monazita (Ce,La,Y,Th)PO₄ e bastnasita (La,Ce)FCO₃ (CLARK, 1984; LOTTERMOSER, 1992). Também pode ser encontrado como traço junto a minérios de alumínio, ferro, zinco e ouro (JAIRETH; HOATSON; MIEZITIS, 2014; KUZMIN et al., 2012; MAKSIMOVIC; PANTÓ, 1991).

Entre os terras raras, o lantânio é um dos elementos mais importantes, pois não apresenta severa toxicidade ao meio ambiente e tem sido cada vez mais utilizado em tecnologias avançadas e em áreas médicas, ao mesmo tempo em que suas reservas naturais se tornam progressivamente mais escassas. O elemento desempenha papel essencial em diversas aplicações, como baterias NiMH empregadas em veículos híbridos, lentes ópticas de alta qualidade, materiais fosforados para LEDs e displays, catalisadores industriais, ligas para armazenamento de hidrogênio, vidros e cerâmicas especiais, além de dispositivos eletrônicos e biomateriais. Diante dessa ampla gama de usos estratégicos, surge uma necessidade crescente de desenvolver métodos eficientes para a recuperação desse metal a partir de resíduos, especialmente do e-lixo (BĂLESCU et al., 2025; SINHA et al., 2016).

O óxido de lantânio (La₂O₃) leva a melhorias na resistência alcalina do vidro (vidros ópticos), usados em espectrofotômetros de infravermelho, lentes de câmeras e telescópios (ALEKSEEV; SAVINKOV; SIGAEV, 2019; CHAKRABORTY; SHELBY; CONDRATE, 1984; SASMAL et al., 2014). Essas aplicações são possíveis devido ao alto índice de refração e baixa dispersão dos vidros feitos de terras (ZHANG et al., 2022b). Além disso, a utilização do lantânio na fabricação do aço atua na melhora da maleabilidade (SHARMA; PATADIA; AGRAWAL, 2023; WEDEEN; BERLINGER; AASETH, 2015).

Na área de fertilizantes, atua na melhora do rendimento e qualidade das plantas, contribuindo para o crescimento, morfologia das raízes e aumento da absorção de fósforo (CUI et al., 2019; JIA et al., 2024). Outro aspecto importante do papel do lantânio na suplementação de plantas é sua eficiência na redução de teor de cádmio no arroz no estágio de cabeçalho (início da fase de crescimento reprodutivo),

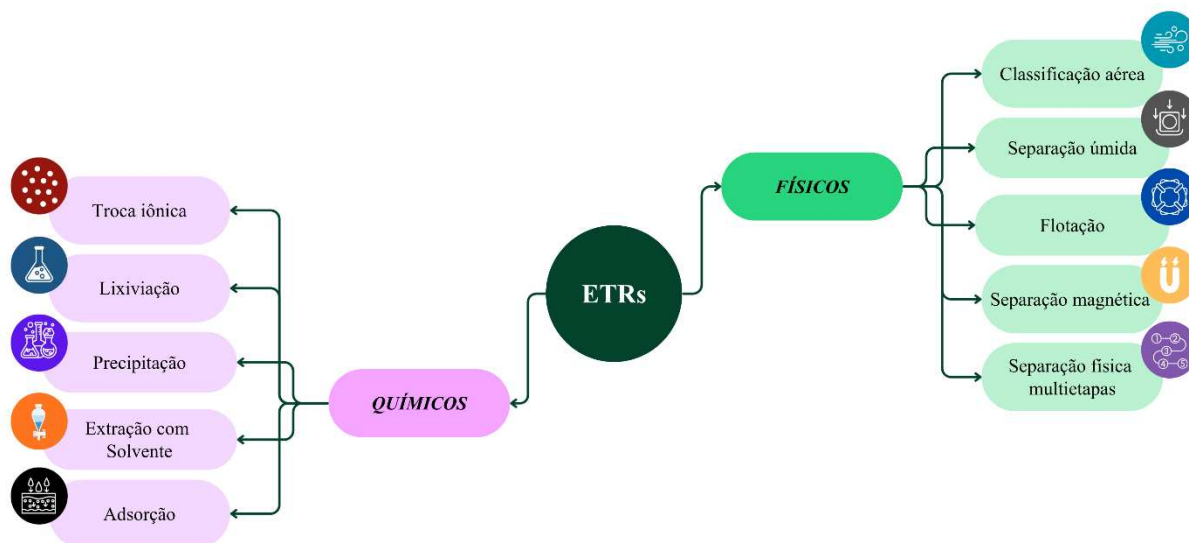
promovendo a regulação dos principais genes associados aos processos de absorção, translocação e redistribuição desse metal pesado (YANG et al., 2025).

Medicamentos de lantânio, como carbonato de lantânio, foi aprovado pela *Food and Drug Administration (FDA)* em 2004, já na União Europeia em 2006, responsável por diminuir os níveis séricos de fosfato em pacientes com insuficiência renal crônica, usado na forma de comprimidos mastigáveis na dose de 3000 mg/dia (AASETH; BERLINGER, 2022; NORDBERG; FOWLER, 2019). A importância desse sal também é atribuída pela ação facilitadora de tetraciclinas e quinolonas, devido a ação do cátion lantânio em formas iônicas desses fármacos (WEDEEN; BERLINGER; AASETH, 2015).

Apesar das diversas aplicações e usos do lantânio, o enfoque do estudo realizado nesta pesquisa é direcionado ao reuso deste elemento proveniente de materiais de descarte, como lixo eletrônico. Além desses materiais, a literatura destaca outras fontes como resíduos secundários com altas concentrações de lantânio, além dos provenientes de e-lixo, sejam minerais ou não, como: bauxita e seus resíduos, rejeitos, rocha fosfática, vidros ópticos e baterias Ni-MH (SINHA et al., 2016).

Os métodos de purificação/recuperação de ETRs, como o lantânio, podem ser físicos ou químicos (Figura 8) (DODBIBA; FUJITA, 2023; EL OUARDI et al., 2023; XIE et al., 2014). Os químicos envolvem troca iônica, lixiviação, precipitação, extração com solvente e adsorção. Já os físicos incluem: classificação aérea, separação úmida por gravidade, flotação, separação magnética e separação física com múltiplas etapas.

Figura 8. Métodos de recuperação/separação de elementos terras raras (ETRs).



Fonte: Adaptação de DAULAY et al., 2024.

Discussões acerca desses métodos de recuperação destacam as áreas da metalurgia, catálise, reciclagem de efluentes, lixo eletrônico, baterias, componentes de turbinas eólicas, lâmpadas (DAULAY et al., 2024; JHA et al., 2016; MAIDEL et al., 2022; SINHA et al., 2016). As pesquisas desenvolvidas incluem métodos: pirometalúrgicos, lixiviação ácida mineral e orgânica (métodos clássicos) (ABDULVALIYEV et al., 2024; ASTUTI et al., 2023; H.M.; BARAL, 2019; MOWAFY, 2020); remediação eletrocinética (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993; MAIDEL et al., 2022), extração por solvente (MORAIS; CIMINELLI, 2004), precipitação seletiva (VALT et al., 2024), ultrafiltração assistida por polieletrólitos (KRAIEM et al., 2020), sistemas aquosos em duas fases (DE OLIVEIRA et al., 2017), biossorção seletiva (ANDERSON et al., 2025; MANFREDI et al., 2023) e adsorção (BĂLESCU et al., 2025; CHAN; DOAN; DANG-VU, 2024; KOŁODYŃSKA; FILA; HUBICKI, 2020; XU et al., 2024).

A recuperação do lantânio, considerado matéria-prima crítica (EUROPEAN COMMISSION, 2023), traz um alerta ao mercado consumidor. Por isso, é vital para práticas sustentáveis o reuso/reciclagem de ETRs para economia circular, reduzindo os resíduos e também a contaminação ambiental (CHERKEZOVA-ZHELEVA et al., 2024; GODBOLE et al., 2024; HAMZAT et al., 2025; XU et al., 2025).

Somados a esses fatores, há altas demandas do metal nos seguintes ramos: catálise, eletrônico (computadores), energia eólicas, baterias, vidros ópticos, ímãs

(CHERKEZOVA-ZHELEVA et al., 2024; JHA et al., 2016; MAIDEL et al., 2022; PIRES et al., 2023; SINHA et al., 2016; SOUSA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013; VALT et al., 2024).

Os métodos de recuperação de terras raras, principalmente La(III), são discutidos, dando enfoque as técnicas de adsorção, principalmente usando matrizes de silício. A abordagem dessa técnica por ser considerada um dos métodos mais promissores nessa área de remediação de metais, possuindo facilidade de implementação, eficácia e alta disponibilidade de materiais (DAULAY et al., 2024; KEGL et al., 2020).

2.2.1. Métodos de Recuperação de Elementos Terras Raras

Devido à crescente demanda por elementos terras raras, usados em áreas como engenharia química, indústria nuclear, metalurgia, medicina, eletrônica e tecnologias; há grande foco no aperfeiçoamento de técnicas para reaproveitar os ETRs pela reciclagem de produtos/resíduos desses elementos. Os métodos clássicos de recuperação de ETRs, com rendimentos acima de 80%, consistem na lixiviação com uso excessivo de ácidos fortes combinados com agitação e aquecimento. Na busca por alternativas, pesquisas envolvendo a criação de métodos analíticos mais eficientes e sustentáveis estão em expansão.

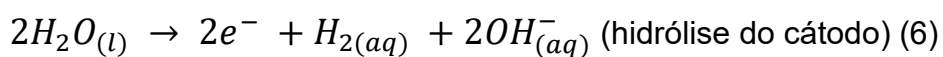
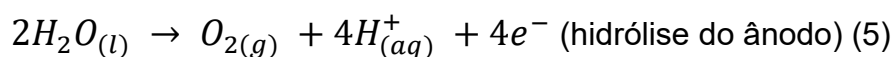
São abordados mais detalhes sobre métodos de recuperação de ETRs, envolvendo: remediação eletrocinética (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993; MAIDEL et al., 2022; VALT et al., 2024), precipitação seletiva (VALT et al., 2024), extração por solvente (ARELLANO RUIZ et al., 2020; DENG; ZHANG; DING, 2022; MOLDOVEANU; DAVID, 2015), biossorção seletiva (ANDERSON et al., 2025; MANFREDI et al., 2023; YAN et al., 2023) e adsorção (BĂLESCU et al., 2025; CHAN; DOAN; DANG-VU, 2024; XU et al., 2024).

2.2.1.1. Remediação eletrocinética

A remediação eletrocinética (EKR, do inglês *“Electrokinetic Remediation”*), também denominada de lixiviação provocada por campo elétrico, aplicada na remoção

de contaminantes nos solos, baseado no uso de um campo elétrico que provoque a lixiviação, difusão, advecção (transmissão do calor pelo deslocamento de massa atmosférica no sentido horizontal) e transferência de massa por: eletromigração, eletroosmose e eletroforese (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993; CAMESELLE, 2014).

O campo elétrico aplicado entre dois eletrodos gera reações de transferência de carga em sua superfície, promovendo reações faradaicas. As reações principais que ocorrem são as de eletrólise da água (Equações 5 e 6).



Através da movimentação dos íons há a geração de um ambiente ácido no ânodo, facilitadora de dessorção de elementos no estado sólido, e um ambiente básico no cátodo, favorável a precipitação de íons metálicos (MAIDEL et al., 2022). Por isso, os estudos dão enfoque na aplicação do método EKR no Catalisador de Equilíbrio (E_{cat} , do inglês “*Equilibrium Catalyst*”), conhecido por ser um subproduto composto por diversos metais pesados, usado em reações de catálise no craqueamento do petróleo (conversão das frações do fundo do barril em produtos mais valiosos, como: gasolina, GLP e propileno), usualmente descartado em aterros sanitários ou usado para produção do cimento (AKCIL et al., 2015; MAIDEL; MARIA JOSÉ; DE ARAÚJO PONTE, 2019; VOGT; WECKHUYSEN, 2015).

Essa é uma vertente importante na recuperação de ETRs, com eficiência de 84% para o lantânio, usado na forma de óxido nos microporos da estrutura ativa do catalisador no aluminossilicato da chamada zeólita Y, aumentando seu desempenho e vida útil (JHA et al., 2016; MAIDEL; MARIA JOSÉ; DE ARAÚJO PONTE, 2019; SOUSA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013).

2.2.1.2. Precipitação seletiva

A técnica ocorre após processos de remediação eletrocinética (RE), por exemplo, onde há o transporte de massa dos analitos metálicos após aplicação de

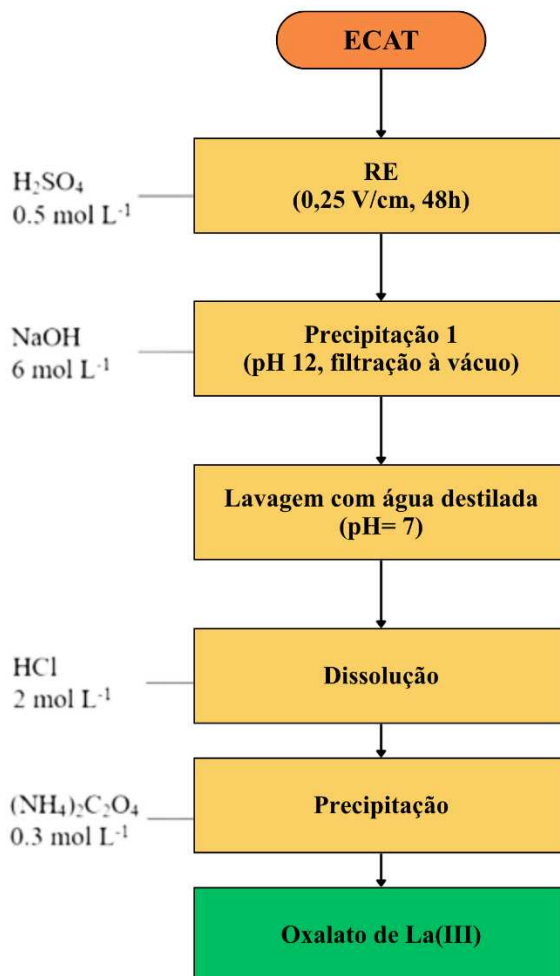
potencial elétrico, resultando na alta concentração de espécies com múltiplos íons metálicos. A precipitação seletiva é uma alternativa mais adequada para acoplamento a RE, pois os processos convencionais (biorremediação e membrana de troca iônica, por exemplo) apresentam custos elevados, condições experimentais específicas e/ou baixa seletividade (ABOU-SHADY et al., 2023; ABOU-SHADY; YU, 2023; MAIDEL; JERÔNIMO DE SANTANA PONTE; DE ARAÚJO PONTE, 2019; YEUNG; DATLA, 1995)

Uma das fontes importantes de lantânio vem dos Fluídos de Craqueamento Catalítico (FCC), e outros metais com alto valor comercial como: vanádio, níquel e vários ETRs (CERQUEIRA et al., 2008; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016; XU; ZHANG, 2019). Dessa forma, a recuperação desses íons proporciona ganho econômico e sustentável (VALT et al., 2024).

Os estudos para precipitação convencionais de lantânio em catalisadores de FCC, leva a obtenção de sulfato de lantânio sódico, podendo conter outras espécies químicas juntas, dificultando o isolamento do sal puro (INNOCENZI et al., 2015; MAIDEL; MARIA JOSÉ; DE ARAÚJO PONTE, 2019)

No estudo brasileiro realizado por Valt e colaboradores (2024), a precipitação seletiva (PS) (Figura 9) foi aplicada em E_{cat} ("*Equilibrium Catalyst*" - Catalisador de Equilíbrio, catalisador usado em craqueamento de fluido catalítico), obtido como resíduo de uma refinaria da Petrobrás, submetidos a eletrorremediação (DENIZ et al., 2018; GODOI et al., 2018; LEONEL et al., 2016; MAIDEL et al., 2022; VALT et al., 2024). Após o processo eletrocinético a recuperação de La(III) foi de 89,13%, então feita a PS com efeito da temperatura sobre o precipitado, oxalato de lantânio(III), houve o aumento da recuperação, chegando a 99,7%. Foi verificado que não houve grandes efeitos do tratamento térmico, por isso os testes finais em temperatura ambiente resultaram em uma recuperação de 88,43% como $La(C_2O_4)_3$ com baixo consumo de energia $25,67 \text{ W h g}^{-1}$ (VALT et al., 2024), comparados a outros estudos com processos hidrometalúrgicos, extratores orgânicos e lixiviação ácida (BELOVA et al., 2019; SINHA et al., 2016; ZOU et al., 2021).

Figura 9. Etapas do método eletrocinético seguido da precipitação seletiva.



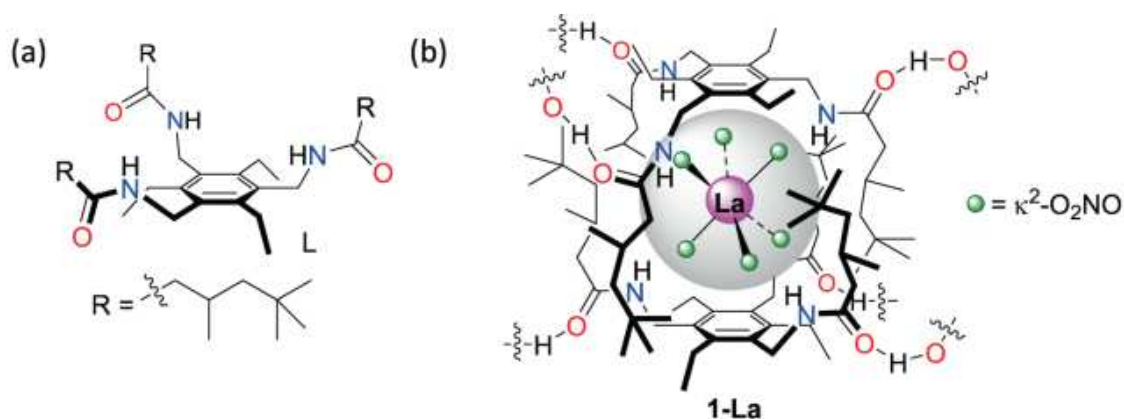
Fonte: Adaptação de VALT et al., 2024.

A partir dos ótimos resultados observados, todo esse processo possui potencial para escalonamento de reator de recuperação de La(III), pois apresenta como vantagens: uso de reagentes em baixas concentrações, alta remoção à temperatura ambiente e baixo consumo de energia.

Outros trabalhos de precipitação envolvem a química supramolecular, sendo estudados os parâmetros que influenciam na seletividade para recuperação dos ETRs e seu reuso. Esses métodos já foram estudados na área hidrometalúrgica, por exemplo (IZATT et al., 2015; KINSMAN et al., 2021; KOLESNICHENKO; ANSLYN, 2017; WILLIAMS et al., 2021). Um dos compostos usados é uma estrutura triamidoareno (Figura 10) que precipita compostos nitrometalados como cápsulas supramoleculares (ARUNACHALAM; GHOSH, 2009; BISSON et al., 1997; ETKIND; VANDER GRIEND; SWAGER, 2020). Os mecanismos das interações envolvidas

nessas reações entre o ligante/metál são norteados por ligações de hidrogênio (intra e intermoleculares) que influem na seletividade e leva a precipitação, o que promove a liberação dos metais e a reciclagem do receptor (matriz adsorvente) (SHANG; DONG; JIANG, 2022).

Figura 10. Representação do (a) ligante TAA e do (b) complexo LaTAA formado na adsorção.



Fonte: O'CONNELL-DANES et al., 2022.

Nos experimentos com tripodal amino-areno (TAA) foi usada uma mistura aquosa-orgânica (tolueno), em meio de ácido nítrico (8 mol L^{-1}), e adição de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, permanecendo sob agitação por 24h. Os resultados de ICP-MS mostraram a completa precipitação do complexo LaTAA, sendo o precipitado isolado por filtração simples. A estrutura cristalina mostrou que o nitrato de lantânio(III) estava encapsulado na estrutura do ligante, onde o La^{3+} estava com número de coordenação 12, ligado aos nitratos de forma assimétrica, mesmo na presença de grupos oxigenados (O'CONNELL-DANES et al., 2022).

O processo de remoção do lantânio encapsulado é feito em meio de solvente prótico, como o metanol, e as capsulas se rompem. Posteriormente, adicionando água ao meio ocorre a precipitação do adsorvente reciclado para outros ciclos.

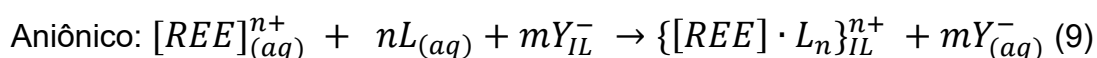
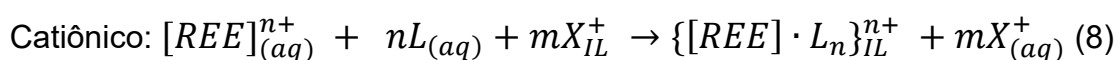
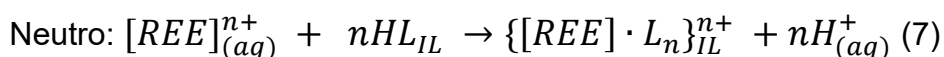
Assim, os métodos de precipitação são novas estratégias que contribuem para o desenvolvimento de novas metodologias de remoção de ETRs de forma prática e com a reciclagem do adsorvente.

2.2.1.3. Extração por solvente

Os processos de extração são baseados na solubilidade do analito entre duas fases imiscíveis (ZHU; CHENG, 2011). A base das extrações é feita entre uma fase aquosa e outra orgânica que contém o extrator (diluente) (LI; DEWULF; BINNEMANS, 2021; MOLDOVEANU; DAVID, 2015). Os tipos de extratores são classificados em: catiônicos, aniônicos e neutros. A maioria dos ETRs apresenta melhor recuperação com extratores catiônicos. Esses extratores amplamente usados são Líquidos Iônicos (IL, sigla do inglês “*Ionic Liquids*”) (DENG; ZHANG; DING, 2022).

Os IL são sais orgânicos no estado líquido a temperatura ambiente, considerados como alternativas verdes frente aos solventes orgânicos convencionais. Isso se deve as propriedades como: baixo ponto de fusão, pressão de vapor reduzida e não serem inflamáveis (DENG; ZHANG; DING, 2022; ZHANG et al., 2013a, 2013b).

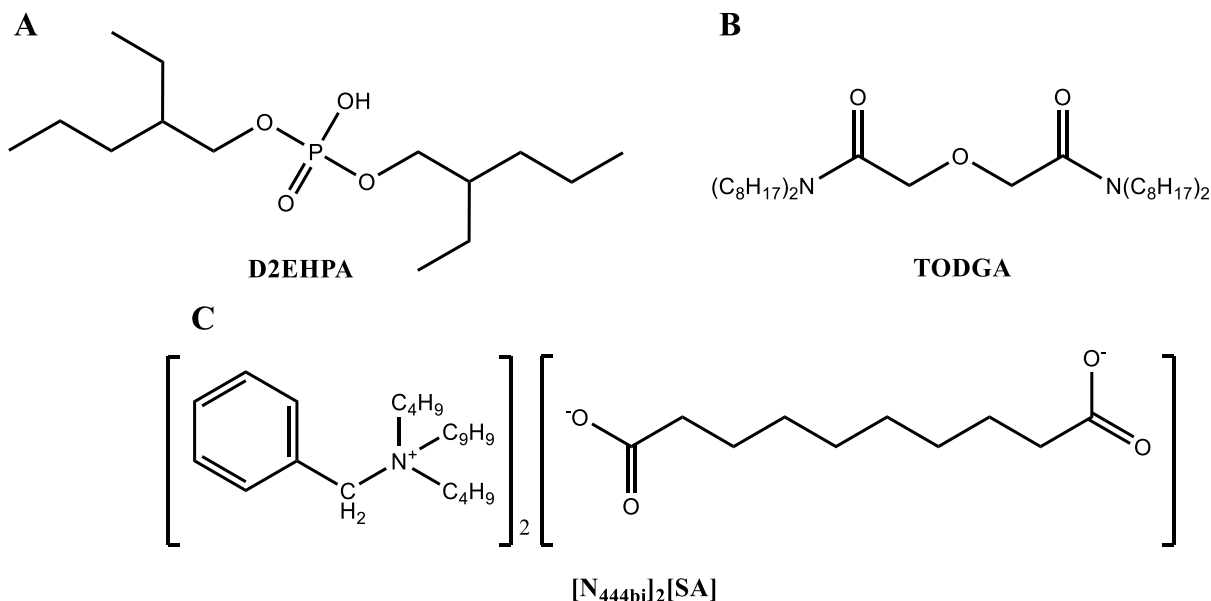
De modo geral, a extração contém um meio protonado (HA) onde os íons H^+ são transferidos para a solução em contato com a mistura aquosa-orgânica (extratora), Equação 7, ocorrendo assim a complexação dos íons metálicos (Equações 7, 8 e 9) na matriz extratora presente na fase orgânica, de acordo com a classificação dos diluentes (ARELLANO RUIZ et al., 2020).



Fonte: Adaptação de MERROUNE et al., 2024.

Na obtenção de lantânio os principais extratores (Figura 11) catiônicos (KIKUCHI; MATSUMIYA; KAWAKAMI, 2014; ZENG et al., 2022, 2023), aniônicos (DENG; ZHANG; DING, 2022; ZENG et al., 2022) e neutros (ALIZADEH et al., 2022), são:

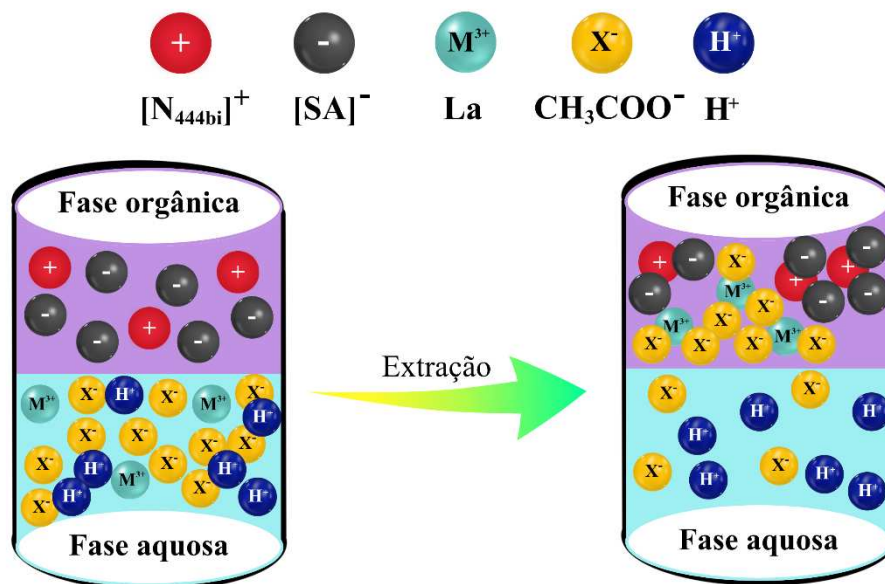
Figura 11. Diluentes usados no método de extração por solvente.



Fontes: CHEN et al., 2020a; DENG; ZHANG; DING, 2022b; KUMARI et al., 2019; XU et al., 2018.

- (i) ácido di-2-etilhexilfosfórico (D2EHPA), Figura 11a, em altas concentrações atinge 98,1% de extração de ETRs em meio de ácido fosfórico na faixa de 3-5 mol L⁻¹. Também foram feitos estudos dessa matriz em meio de ácido clorídrico e querosene como diluente (extrator) obtendo-se 98,6% de recuperação de La. A mistura D2EHPA e isodecanol (5% e 1%, respectivamente) apresentou 99,95% de eluição do La para fase orgânica (KUMARI et al., 2019). O uso deste diluente traz vantagens como: maiores fatores de separação e facilidade de remoção (MORAIS; CIMINELLI, 2004);
- (ii) N,N,N',N'-tetraoctil-diglicolamida (TODGA), Figura 11b, extrai 94,2% de La em meio de ácido, com condições extratoras de 0,04 mol L⁻¹ de TODGA, 1 mol L⁻¹ de ácido fosfórico e 3 mol L⁻¹ de ácido nítrico (razão de fase: 1:1 a 25 °C). Quando há aumento da concentração do TODGA para 0,1 mol L⁻¹, a extração do La e demais ETRs foi >98% (XU et al., 2018). A extração ocorre através da coordenação do íon metálico com 3 moléculas de ligante;
- (iii) decanodiatto de benziltributilamônio [N_{444bi}]₂[SA] (aniônico), Figura 11c, é um líquido iônico usado na recuperação de La em meio de acetato e baixa acidez, reduzindo problemas ambientais causados por extratores ácidos convencionais. O meio de extração foi por associação iônica (Figura 12) (DENG; ZHANG; DING, 2022);

Figura 12. Sistema de extração para elementos de terras raras em meio de acetato com um novo líquido iônico à base de dicarboxilato $[N_{444bi}]_2[SA]$.



Fonte: Adaptação de DENG; ZHANG; DING, 2022b.

Desde a década de 50 cresceu o interesse em métodos de extração de ETRs, onde os principais meios e extratores ácidos foram: ácidos fosfórico, fosfônico e fosfínico. Nessa classe de compostos os ácidos 2-etilhexil-2-etilhexilfosfônico (EHEHPA) e di-2-etilhexilfosfórico (D2EHPA) foram os mais usados (GILES; ALDRICH; VAN, 1996; XU; XIAO; LI, 1992). Já em meios neutros usando compostos de fosfato temos: tri-n-butilfosfato (TBP) e óxido de tri-N-octilfosfina (TOPO) (GILES; ALDRICH; VAN, 1996). Também foram estudados meios de derivados ácidos carboxílicos e cetonas como solventes meio orgânico para os diluentes.

A ênfase em metodologias de extração e todos os processos realizados, desde os anos 50, foram fundamentais para estabelecer os melhores parâmetros de extração que levam em conta a eficiência, seletividade e viabilidade técnica (MERROUNE et al., 2024; MORAIS; CIMINELLI, 2004).

2.2.1.4. Biossorção seletiva

A biossorção vem como método alternativo a extração com solvente, usando microrganismos com capacidade de biossorção seletiva para os ETRs. Esse método

foi estudado em duas vertentes: uso para extração de terras raras e recuperação desses elementos em ambientes aquáticos.

A aplicação de microrganismos seletivos a lantanídeos é um ramo de estudo da engenharia genética, realizando modificações genômicas e aprimoramentos, visando implementação industrial desses micróbios, incluindo a dessorção dos metais (ANDERSON et al., 2025).

Estudos com *Shewanella oneidensis* e *Vibrio natriegens*, com grupos quelantes imobilizados nas superfícies, mostraram que edições genéticas proporcionaram a redução do tempo de separação dos íons metálicos em até 90%, sendo então buscados métodos de melhorias de seletividade com modificações nos sítios de ligação (MEDIN et al., 2023b, 2023a). Os metais avaliados foram: Eu, Yb e La.

O intuito é que alguns microrganismos sejam direcionados ao lantanídeo alvo e outros para remoção dos contaminantes, possibilitando a separação dos íons Ln com alta pureza. Essa área ainda está em crescimento na elaboração de modelos de uso industrial, buscando tecnologias sustentáveis para esses elementos-chave (ETRs) na criação de novos materiais (ANDERSON et al., 2025; DALIA et al., 2017; MEDIN et al., 2023b, 2023a).

2.2.1.5. Adsorção

Entre os métodos de separação e purificação específicos para elementos terras raras, a adsorção é considerada uma das abordagens mais simples, eficientes e com maior potencial de aplicação em larga escala. Além disso, apresenta vantagens científicas relevantes quando comparada a métodos tradicionais de recuperação de metais, como precipitação química, extração por solventes ou processos eletroquímicos. A adsorção permite maior seletividade, especialmente quando são utilizados materiais funcionalizados com grupos quelantes, capazes de distinguir íons com propriedades químicas muito semelhantes — um desafio típico na química dos lantanídeos. Opera sob condições mais brandas, requer menor quantidade de reagentes e gera menos resíduos secundários, tornando o processo mais limpo e ambientalmente sustentável. Outro benefício importante é a possibilidade de

regeneração e reutilização dos materiais adsorventes, favorecendo práticas alinhadas à economia circular. Do ponto de vista científico, a capacidade de projetar superfícies adsorventes com propriedades específicas também permite compreender de forma mais aprofundada as interações metal–ligante, contribuindo para o desenvolvimento de métodos cada vez mais seletivos e eficientes para a recuperação de metais críticos (BĂLESCU et al., 2025; GÖKIRMAK SÖĞÜT; GÜLCAN, 2023; INNOCENZI et al., 2015).

Pesquisas anteriores mostram a recuperação de ETRs em diversas fontes, como: resíduos eletrônicos (DESHMANE; ISLAM; BHAVE, 2020; DING et al., 2022; KIM et al., 2015), subprodutos da combustão do carvão (SMITH et al., 2019; STOY; DIAZ; HUANG, 2021; ZHANG et al., 2021), lâmpadas fluorescentes (RODRIGUEZ; GRYPONPREZ; BINNEMANS, 2021; SONG et al., 2017), rejeitos de minas (CÁNOVAS et al., 2019; PARK et al., 2017) e drenagem ácida de minas (AYORA et al., 2016; VAZIRI HASSAS; REZAEI; PISUPATI, 2020). Sendo assim, estudos de recuperação de lantânio em resíduos ambientais e eletrônicos são áreas importantes no reaproveitamento desses materiais.

Materiais adsorventes aplicados na recuperação de lantânio incluem: resinas quelantes, materiais poliméricos, ou biopoliméricos, à base de carbono, biossorventes brutos ou modificados e materiais à base de sílica (abordados separadamente no tópico 3.2.5.1) (BOTELHO JUNIOR et al., 2022; CHAIBOU YACOUBA et al., 2024; CHEN, 2010; HALDORAI et al., 2015; IANNICELLI-ZUBIANI et al., 2018; LI et al., 2018; PAGE; SOLDENHOFF; OGDEN, 2017; ZHAO et al., 2016; ZHOU et al., 2023). Nesta revisão são discutidos alguns estudos desses materiais na adsorção do La(III).

Na área de resíduos ambientais, há persistência do lantânio no solo e em água subterrâneas, devido a sua alta migração nesses ambientes (BIDDAU et al., 2009). Isso acontece por fatores como: pH e presença de outros cátions no ambiente, levando a contaminação de organismos (ARIENZO et al., 2022; HERRMANN et al., 2016; NEIRA et al., 2022). Há estudos com pessoas expostas em fundições, impressoras, refinarias, projeções de filmes e mineradoras; que apresentaram altas concentrações de La nos rins, fígado e pulmões (BETHA et al., 2011; DUFRESNE et al., 1994; FRAILE et al., 2011; KAMPMANN et al., 2022; RIM; KOO; PARK, 2013), sendo importante o desenvolvimento de métodos para remediação ambiental dos íons lantânio(III).

Estratégias de captura de La(III) diluído em efluentes aquosos, foram aplicadas em águas provenientes de minas (DAULAY et al., 2024). Os adsorventes usados foram: hidroxiapatita e nanoesponjas de β -ciclodextrina (GRANADOS-CORREA et al., 2013; JEMLI et al., 2023). Em ambos os casos a faixa de pH ideal foi entre 5-6. Posteriormente, nos estudos de dessorção a melhor condição foi em pH ácido, para liberação dos íons metálicos, o que não aconteceria em uma região altamente alcalina, devido a hidrólise da água e coordenação de espécies hidróxidas aos metais. Esse processo de dessorção é do tipo troca iônica, sendo necessários 3 ciclos de lavagem com ácido clorídrico (JEMLI et al., 2023; MENG et al., 2014).

No tratamento de efluentes de minas a aplicação prática matriz BC@FeNPs-EPS (bionanopartículas derivadas de *Bacillus cereus*) foi eficiente na remoção de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Ce^{3+} , com taxas de recuperação de 88%, 89% e 89%, respectivamente (YAN et al., 2023). Para o La^{3+} a remoção foi de 52% usando monólito poroso de fosfato de titânio (LUO et al., 2023).

Também na área da mineração, o estudo desenvolvido por Wen e colaboradores (2024) avaliou a recuperação de ETRs das cinzas de incineração de resíduos sólidos urbanos (MSWIA, do inglês "*Municipal Solid Waste Incineration Ash*"). Essa alternativa potencial mostrou recuperações de: 80% de metais terras raras em pH 2,0 e aproximadamente 60% em pH 4,0; baseando-se na utilização de citrato no tratamento das cinzas. Buscando aprimorar as taxas de recuperação, foi usado oxalato como agente complexante, obtendo >98% de rendimento de elementos terras raras em comparação ao extrato bruto. A quantidade de lantânio recuperada foi de 24,58 ppm, como quarto elemento mais abundante nos resíduos analisados, ficando atrás do neodímio, promécio e cério, com recuperações 219,78 ppm, 65,59 ppm e 44,58 ppm, respectivamente. Isso ocorreu devido ao caráter mais macio desses elementos em relação aos demais, ligando-se aos grupos ácidos da matriz com mesmo caráter de maciez (PARR; PEARSON, 1983).

Esse processo gerou subprodutos que foram reciclados para uso na síntese de zeólitas, reduzindo o volume de resíduos sólidos em 80%. Assim, esse sistema de tratamento verde usou ligantes orgânicos para recuperação e concentração eficazes de elementos que são matéria-prima crítica (WEN et al., 2024).

Outro método de recuperação de lantânio(III) é a adsorção por troca iônica com resinas quelantes comerciais: Dowex 50W-X8, AmberChrom 50WX4, Amberlyst 15 (forma protonada) e AmberChrom 50WX2. Essas resinas foram aplicadas em matrizes de mineração de resíduos da lama vermelha (subproduto da bauxita), pilhas de gesso (fosfogesso, resíduo de indústria de fertilizantes fosfatados). Comparando as resinas, a Dowex 50W-X8 foi mais eficiente na captura de lantânio(III), sendo de 80% em pH 6 por 7h, sem variação entre as temperaturas de 20 a 40 °C. O tipo de adsorção foi multicamada, exotérmica e termodinamicamente favorável (CHAN; DOAN; DANG-VU, 2024).

De modo geral, é observado pela revisão dos estudos de recuperação de La(III) que o comportamento do íon metálico com diferentes adsorventes não segue um padrão, podendo aumentar ou diminuir o valor de pH ótimo no processo, variando de acordo com o tipo de matriz usada, onde a adsorção é específica para cada material. Esses fatores podem ser explicados pelos grupos químicos em cada estrutura do adsorvente, resultando em especiações variadas com o pH, influenciando na fixação do lantânio(III) nas superfícies (CHAN; DOAN; DANG-VU, 2024).

A eficiência da adsorção é fortemente influenciada pelo pH, pois ele determina a carga superficial do adsorvente por meio da protonação ou desprotonação de seus grupos funcionais. Em pH baixo, a superfície tende a ficar positivamente carregada, o que desfavorece a captura de íons metálicos catiônicos devido à repulsão eletrostática. À medida que o pH aumenta e se aproxima do ponto de carga zero (PCZ), a competição com íons H^+ diminui e surgem mais sítios disponíveis para coordenação, elevando a eficiência do processo. Em pH acima do PCZ, a superfície torna-se negativamente carregada, favorecendo a atração de cátions; porém, valores muito altos podem promover a precipitação de hidróxidos metálicos, dificultando distinguir entre adsorção e precipitação. Assim, o pH controla diretamente a interação entre adsorvente e metal, definindo as condições ideais para o processo (FAN et al., 2024; KHAMIS et al., 2024; KHAN et al., 2025).

2.2.1.5.1. Métodos de Adsorção: Matrizes de Silício

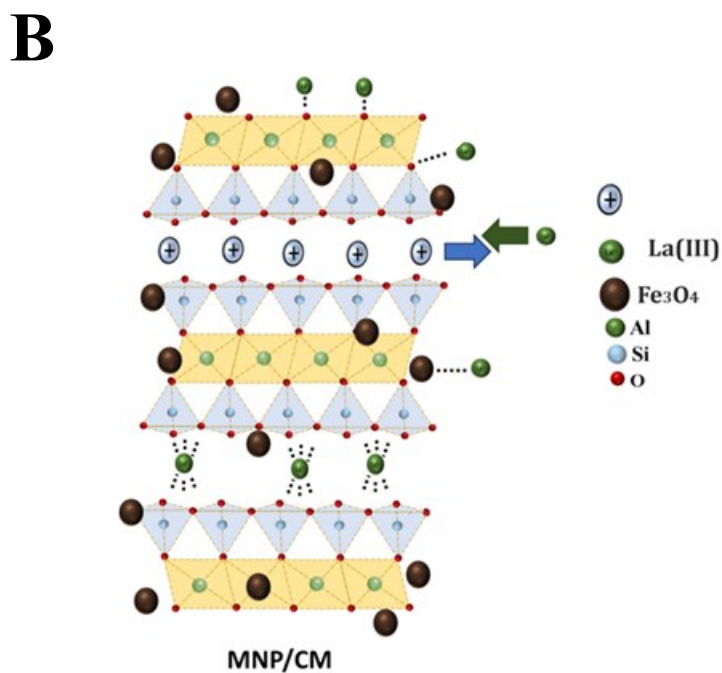
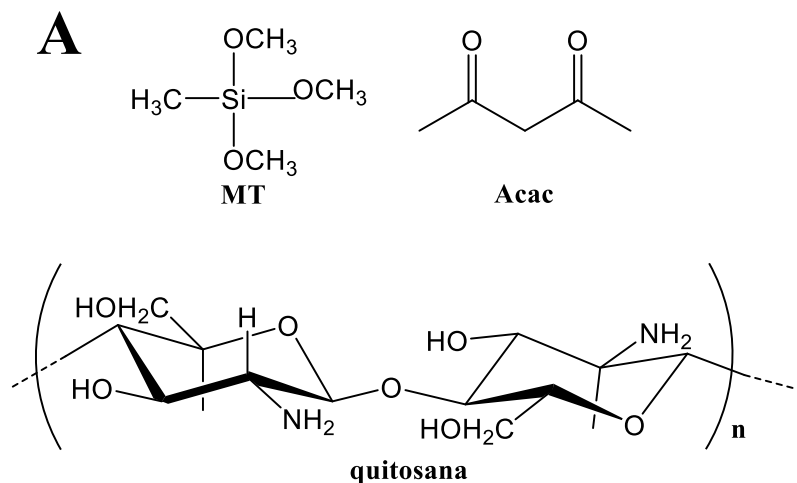
O uso de materiais híbridos na área de adsorção tem se destacado pelas propriedades de efeito sinérgico. Esses materiais podem ser: orgânico-orgânico,

inorgânico-orgânico ou inorgânico-inorgânico (IFTEKHAR et al., 2018; ROY et al., 2009). Exemplos de matrizes inorgânicas são as que contêm silício, podendo ser funcionalizadas com ligantes orgânicos, formando uma rede inorgânica-orgânica, derivados do SiO_2 e também da classe dos (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; EZZEDDINE et al., 2025; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ et al., 2024; IFTEKHAR et al., 2018; ROZYYEV et al., 2024; SOLDATOV; LIU, 2019; VIEIRA et al., 2015). Exemplo de redes inorgânica-inorgânica são as dopagens com óxidos metálicos e também compósitos de nanopartículas (ABOUSSABEK et al., 2025; XIAO et al., 2020).

Entre os tipos de ligantes incorporadas a sílica estão: dianidrido dietilenotriaminopentaacético (DTPADA), ácido fosfonacético (PAA), N,N-bis(fosfonometil)glicina (BPG), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) e acetilacetona (Acac), ácido poliacrílico (PAA), ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS), N-(2-hidroxietil)salicildimina, quitosana e ácido 2-etilexilfosfórico (BORAI et al., 2015; CALLURA et al., 2018; RAMASAMY et al., 2017; TADJARODI; JALALAT; ZARE-DORABEI, 2015). O custo desses materiais está mais próximo dos adsorventes comercializados atualmente, o que viabiliza realizar estudos de suas aplicações (IFTEKHAR et al., 2018).

O estudo com silício encapsulado em quitosana (Figura 13a), na forma do composto trimetoximetilsilano-quitosana-acetilcetona (MT-C2-Acac), mostrou grande eficiência na adsorção, sendo avaliada a faixa de pH 1 a 5 por 24 h a 25 °C. A matriz mostrou seletividade para os íons La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} , tendo remoção máxima de 70%, 80%, 90% e 95%, respectivamente, em pH 4 (RAMASAMY et al., 2018).

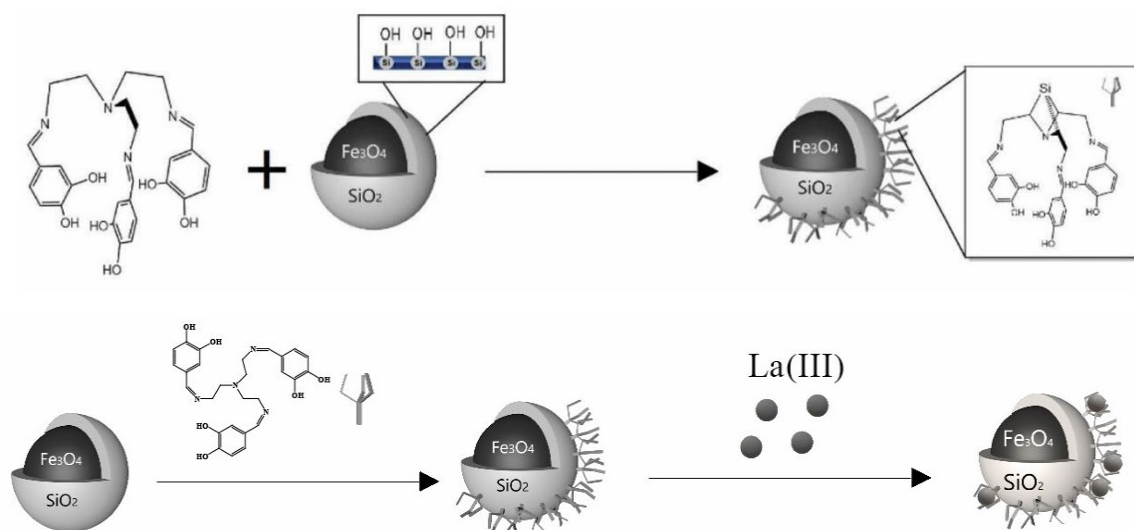
Figura 13. Representações estruturais dos ligantes contendo silício, onde em (a) temos os precursores do adsorvente MT-C2-Acac (MT: trimetoximetilsilano; C2: quitosana; Acac: acetilacetona); (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CM}$; (c) ilustrações do ligante tripodal sendo ancorado na nano



(Coninua)

(Continuação)

C



Fontes: (a) Própria autora; (b) ABOUSSABEK et al., 2025 e (c) XIAO et al., 2020.

Pesquisas com matrizes inorgânicas para remoção de lantânio em águas residuais foram desenvolvidos usando xerogéis de sílica (HERNÁNDEZ-CAMPOS et al., 2018; SHARIATINIA; ESMAEILZADEH, 2019; VAREDA; DURÃES, 2019; ZHANG et al., 2022a). Esses materiais possuem grande área superficial relacionada a seus mesoporos, com alta capacidade de adsorção e resistência mecânica, principalmente quando modificados com nanopartículas metálicas de ferro e dopados com óxido de zinco ($\text{SiO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ZnO}$) (AKTI; BALCI, 2023; BĂLESCU et al., 2025). A capacidade máxima de adsorção do material foi de $6,7 \text{ mg de La}^{\text{III}} \text{ L}^{-1}$ de solução analisada a 25°C em 90 minutos, na faixa de pH entre 4 e 6. A regeneração do material em 3 ciclos foi de 92%, tendo interações físicas e eletrostáticas entre íon metálico e a matriz. Foi estabelecido pelos parâmetros termodinâmicos que o processo de adsorção ocorreu de forma espontânea, endotérmica e na interface adsorvente-adsorbato, mostrando a eficiência do xerogel (BĂLESCU et al., 2025).

Na área dos nanocompósitos, um novo composto de sílica magnética com ácido 2-etil-exilfosfórico adsorveu com excelência íons La(III) ($55,9 \text{ mg/g}$), ocorrendo na superfície da nanopartícula em pH 5,5. O tipo de adsorção foi pela coordenação dos íons metálicos nos oxigênios dos grupos fosforil (P=O), sendo o total de 10 ciclos

possíveis no processo de adsorção/dessorção. Essa matriz é interessante por apresentar estabilidade do pH 0 até 14 (WU; SUN; WANG, 2013).

No estudo de compósitos inorgânicos-inorgânicos de sílica, Aboussabek e colaboradores (2025), avaliaram nanopartículas com material argilomineral (rica em SiO_2) (Figura 13b), denominado: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CM}$, onde CM é a argila mineral (CM: sigla do inglês “*clay mineral*”). Como resultados da adsorção em batelada, o resultado da recuperação de La(III) foi de $112,62 \text{ mg g}^{-1}$ a 25°C (pH 6,6 e 0,01 g de adsorvente). O processo ocorreu por quimissorção na superfície homogênea do material, envolvendo: complexação, troca iônica e atração eletrostática. A dessorção feita com HCl para regeneração do adsorvente, que permaneceu eficiente por 3 ciclos (ABOUSSABEK et al., 2025).

Ainda no ramo de modificações de nanopartículas, o trabalho de Xiao e colaboradores (2020) produziu materiais de ferro revestidas com dióxido de silício ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), incorporados com moléculas de ligante tripodal contendo grupos: amina, imina e fenólicos (Figura 13c). Como resultado, a taxa de remoção de La(III) foi de 99,42% em 100 minutos (pH= 5). A reutilização da matriz foi possível por 5 ciclos, com decaimento da remoção para 78% nos demais ciclos. A quelação do íon metálico na superfície da nanopartícula, contendo grupos fenolato, explica a ótima taxa de remoção do lantânio (XIAO et al., 2020).

Analisando as evidências do potencial dos compostos de silício funcionalizados na captura de íons lantanídeos, buscou-se estudar os compostos Silsesquioxanos Oligoméricos Poliédricos (POSS).

2.3. SILSESQUIOXANOS OLIGOMÉRICOS POLIÉDRICOS (POSS)

O estudo de novos materiais poliméricos busca modular suas propriedades, tanto químicas como físicas, relacionadas as aplicações tecnológicas. Alguns dos polímeros inorgânicos mais conhecidos são: sílica, zeólito, vidro, argila, silicato, hidroxiapatita e diversos óxidos metálicos (ARAKAKI; AIROLDI, 1999; HARTLEY; VEZEY, 1977; SHI et al., 2020).

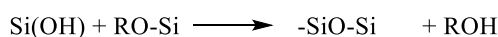
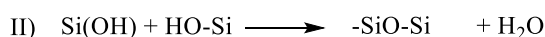
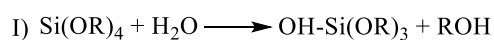
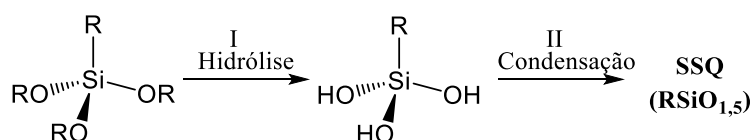
Os polímeros podem ser considerados suportes, que funcionam como base para as reações e reprodução da estrutura polimérica. Os principais processos de imobilização envolvem: ligações covalentes, adsorção, policondensação e

revestimento de suporte, podendo ser combinados ou não (CHEN; GARCIA; ZIMMERMAN, 2020; GHOBIL; GRINSTAFF, 2015; SILVERSTEIN, 2020). Na engenharia de materiais híbridos de interesse científico estão os Silsesquioxanos Oligoméricos Poliédricos, conhecidos como POSS, sigla do inglês: “*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*”.

Os POSS são materiais nanoparticulados (1 a 3 nm) bem estudados nos últimos anos (LI et al., 2014), com fórmula $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, sendo o sesquioxano mais comum com $n=8$, e o R representa um hidrogênio ou grupos orgânicos (alquila ou arila) (CORDES; LICKISS; RATABOUL, 2010; LAINE, 2005; LICKISS; RATABOUL, 2008; VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982). O material é considerado como de design híbrido inorgânico-orgânico, proporcionando alta performance ao material (LOMAN-CORTES; BINTE HUQ; VIVERO-ESCOTO, 2021; VIVERO-ESCOTO; HUANG, 2011).

As reações de síntese dos SSQS (Figura 14) são baseadas no processo sol-gel, ocorrendo hidrólise e condensação entre os tetraalcóxianos $[\text{Si}(\text{OR})_4]$ e organossilanos $(\text{R}_x\text{Si}(\text{OR}')_{4-x})$, sob condições controladas para obtenção da rede inorgânica (BRINKER; SCHERER, 1990; CIRIMINNA et al., 2013; WALCARIUS; COLLINSON, 2009; ZAHREBELNEI et al., 2024). Posteriormente, é possível modificar a superfície (Figura 14) silana por substituição nucleofílica (ARAKAKI; AIROLDI, 1999; ONISHI et al., 2025; STEIN; MELDE; SCHRODEN, 2000). O (3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano (GPTS) e tetraetilortossilicato (TEOS) são precursores usados para obter a estrutura inorgânica, formando uma cadeia com redes tridimensionais, com possibilidades de controle do tamanho das partículas, poros e morfologia do material final (CIRIMINNA et al., 2013).

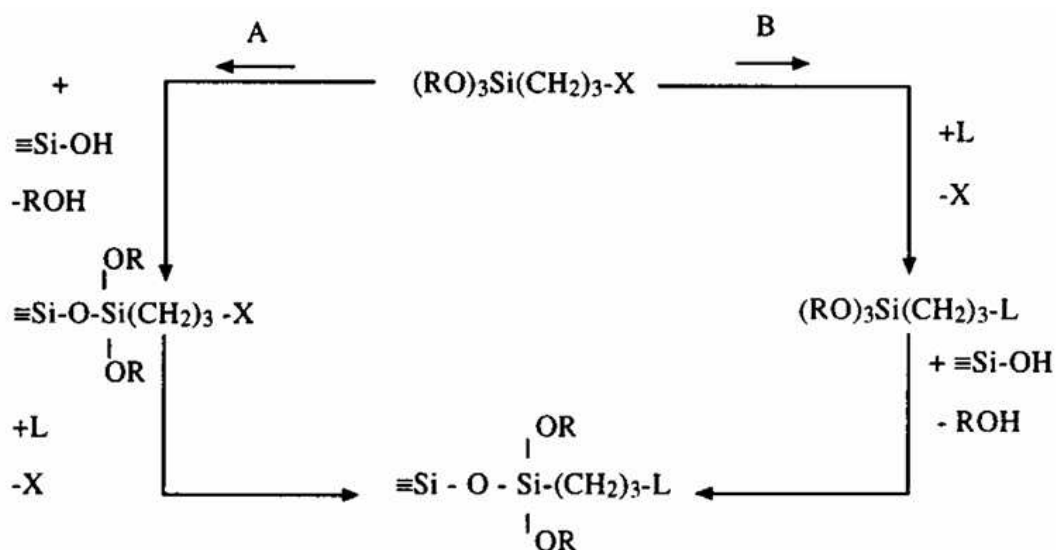
Figura 14. Reações gerais de síntese dos SSQs pelo método sol-gel.



Fonte: PRÓPRIA AUTORA.

As rotas de síntese de modificação dos SSQs podem ser heterogêneas ou homogêneas, sendo na primeira (rota A, Figura 15) o organossilano é ancorado à superfície e na sequência passa pelo ataque nucleofílico, sendo mais usada pela facilidade operacional. Na rota B, homogênea (Figura 15), há primeiro o ataque nucleofílico para substituição do grupo desejado e depois há o ancoramento do silano modificado na superfície. Essa última rota é mais fácil e precisa para a caracterização, ocorrendo a maior fixação de agentes sililantes em uma área da matriz que a rota A (ARAKAKI; AIROLDI, 1999).

Figura 15. Rotas de síntese heterogênea (A) e homogênea (B) para imobilização de grupos orgânicos na superfície da sílica.



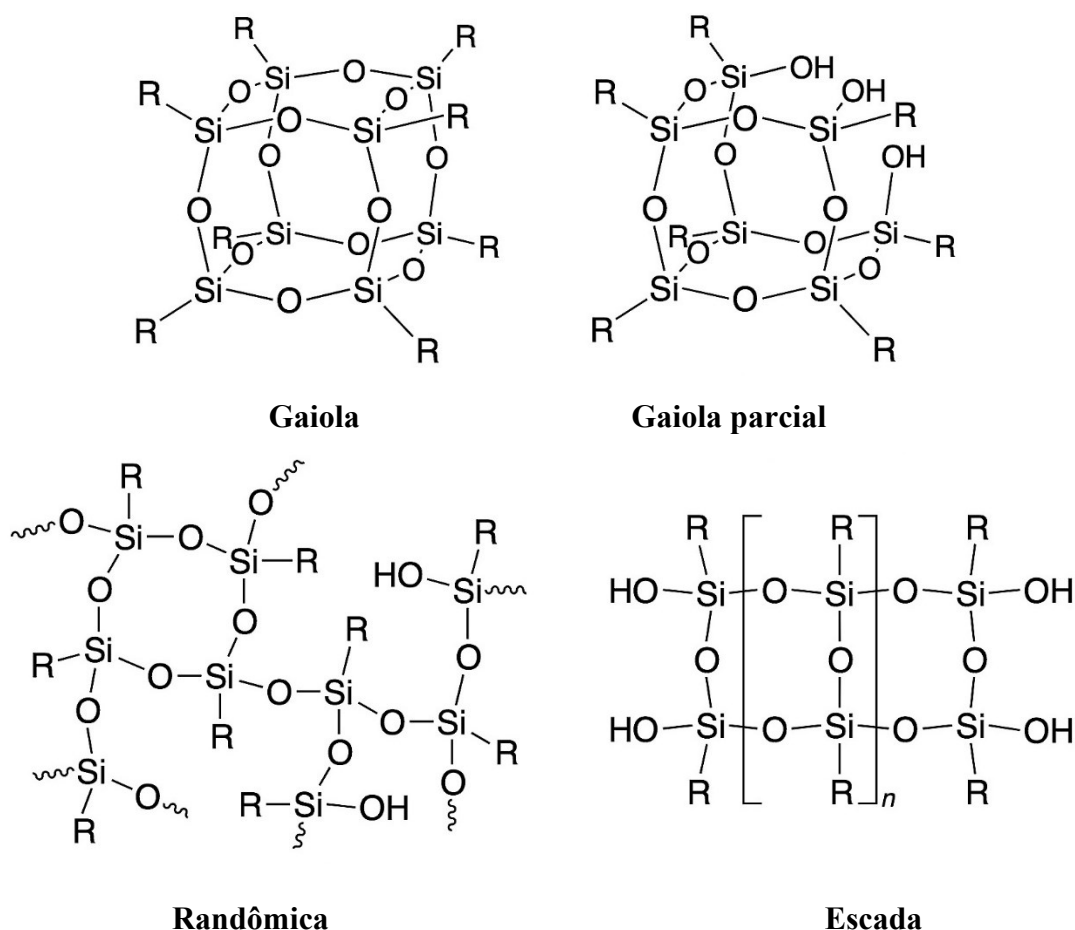
Fonte: ARAKAKI; AIROLDI, 1999.

Os principais fatores que influenciam na síntese dos SSQs são as condições reacionais como: proporção molar dos precursores, pH e temperatura; gerando múltiplas estruturas (Figura 16), desde randômica (*random*), escada (*ladder*), gaiola completa ou parcial (*cage/partial cage*) (KANEKO, 2018a; ZAHREBELNEI et al., 2024). O POSS é conhecido como único SSQ totalmente condensado ou enjaulado, conhecido pelo seu principal arranjo no formato de gaiola (KANNAN et al., 2023).

As estruturas de gaiola do POSS têm variações de acordo com o número de átomos em sua estrutura base ($\text{R}_n\text{Si}_n\text{O}_{1.5n}$), variando de 3 até >12 : T_3 , T_4 , T_6 , T_{10} , T_{12} e $\text{T}_{>12}$ (KANNAN et al., 2023). Exemplos de gaiolas T_4 são compostas de dois silsesquioxanos tetraméricos, conforme o primeiro relato do grupo de Wiberg e

Simmler (1955), produzidos por hidrólise ácida, com geometria de pirâmide triangular distorcida, possuindo simetria T_d na rede de Si-O.

Figura 16. Representação das variedades estruturais do POSS.



R: Grupos orgânicos ou H

Fonte: (KANEKO, 2018b).

A funcionalização com grupos orgânicos reativos categoriza o POSS em: monofuncional, multifuncional e não-funcional. O primeiro POSS sintetizado foi em 1946 por Scott, através de um rearranjo térmico do metilpolissiloxano para separar moléculas de Me_8T_8 (SCOTT, 1946). Entre esses silanos foi observado que o predominante era $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ($n=8$), sintetizado pela reação de condensação hidrolítica simples do RSiX_3 até chegar no R_8Si_8 (HARRISON, 1997).

Durante os estudos das melhores condições reacionais para a síntese dos POSS e seus derivados, foi observado que, além dos parâmetros gerais dos SSQs, a natureza do solvente, tipo de precursor, catalisador e a taxa de adição de água como agente hidrolisador também tinham grande influência no processo (KANNAN et al., 2023).

2.1.1. POSS: Aplicações Gerais e Matrizes Adsorventes de Íons Metálicos

As primeiras modificações na superfície do POSS foram com grupos orgânicos mais simples, como: metil, etil, ciclohexil, heptil, octil, isso-nonil, vinil e fenil (não ou com substituições em: *para*, 3,5-dimetil, metil, etil, n-propil, butil, pentil, hexil, ciclohexil, benzil e m-tolil) (AGASKAR, 1991; ANDRIANOV; IZMAYLOV, 1967; ANDRIANOV; ZHDANOV; ASNOVICH, 1959; BARRY et al., 1955; BASSINDALE; GENTLE, 1993; BROWN; VOGT, 1965; FRYE; COLLINS, 1970; GENTLE; BASSINDALE, 1995; HARRISON, 1997; SCOTT, 1946; SPRUNG; GUENTHER, 1955a, 1955b; VOGT; BROWN, 1963; VORONKOV; LAVRENTYEV; KOVRIGIN, 1981; WIBERG; SIMMLER, 1955, 1956).

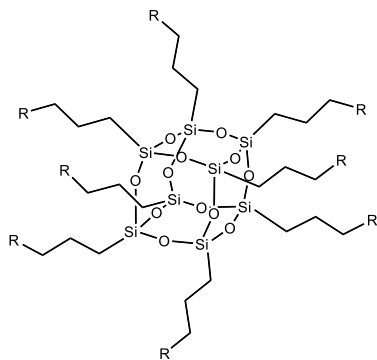
Os processos de funcionalização orgânica/inorgânica dos silsesquioxanos do tipo POSS produz precursores aplicados na adsorção de espécies orgânicas, poluentes como corantes, por exemplo, bem como as inorgânicas, íons metálicos (LIU; LIU, 2017; LIU et al., 2017; SOARES et al., 2013; VIEIRA et al., 2017; WANG et al., 2018; ZHANG et al., 2017). Seus usos também são voltados aos sensores eletroquímicos (DA SILVEIRA et al., 2013; DO CARMO et al., 2014; FRANCO; FERNANDES; DO CARMO, 2020; VIEIRA et al., 2015; WINIARSKI et al., 2017), podendo ser aplicados como biossensores e catalisadores (BIAŁEK et al., 2017; KAŻMIERCZAK; KUCIŃSKI; HRECZYCHO, 2017; LEVITSKY et al., 2017; VIEIRA et al., 2016; YALYMOV et al., 2017).

Na área de adsorção de íons metálicos há trabalhos com modificações do POSS nas linhas de pesquisa: eletrodos modificados com SSQ para Cu^{2+} e metais pesados com octacloropropil-POSS funcionalizado com 2-amino-1,3,4-tiadiazol (SOARES et al., 2013); remoção íons Pb^{2+} , Hg^{2+} e Cu^{2+} de águas residuais com POSS modificado pela reação de Heck entre hexa(4-bromofenoxi)ciclotrifosfazeno e octavinilsilsesquioxano (OVS) (SOLDATOV; LIU, 2019); remoção de arsênico com

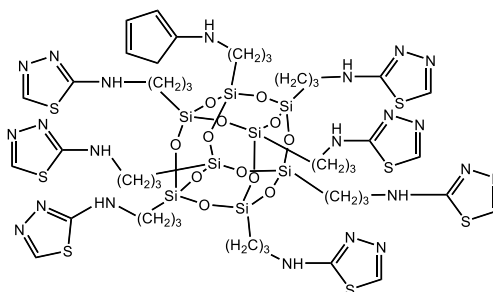
destilação por membrana usando difluoreto de polivinilidenoaminopropílicoisobutil-POSS-rGO-eletrofiado (LEAPER et al., 2021); adsorção seletiva de íons Ag^+ e Hg^{2+} , através das matrizes de redes híbridas baseadas em silsesquioxano funcionalizado por amina (PCS- N_1 , PCS- N_2) (GE; LIU, 2022). Essas moléculas apresentam os grupos funcionais: ácidos carboxílicos, aldeídos, amidas, aminas, iminas, silanóis (Figura 17).

Figura 17. Matrizes POSS modificadas aplicadas na adsorção de íons metálicos.

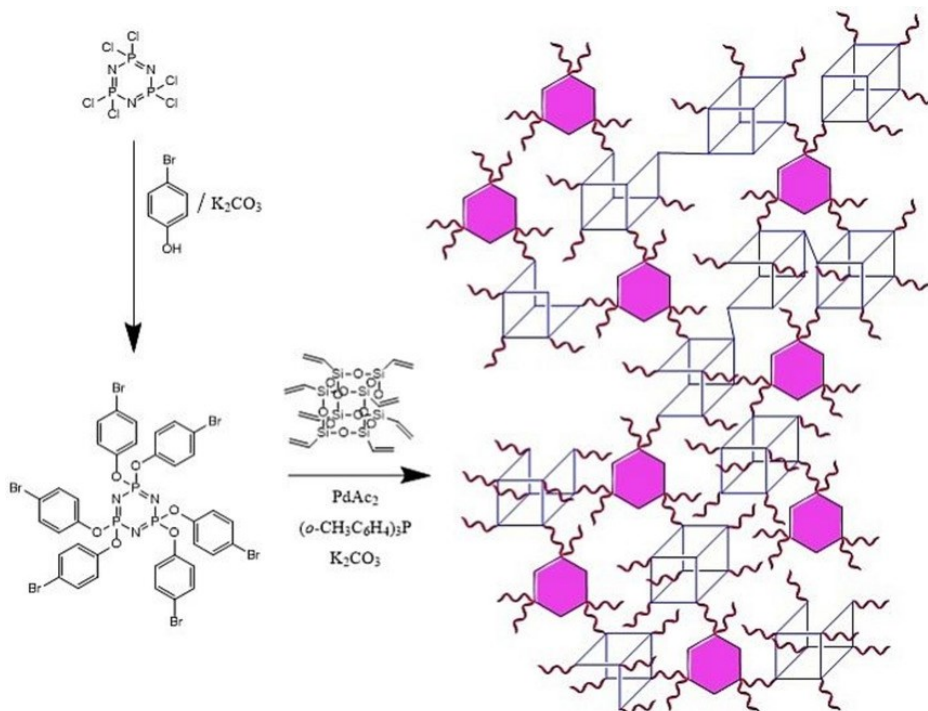
A



B

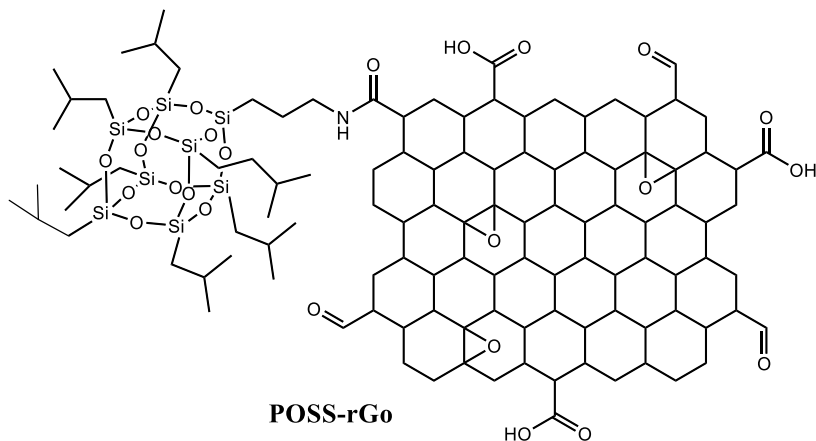
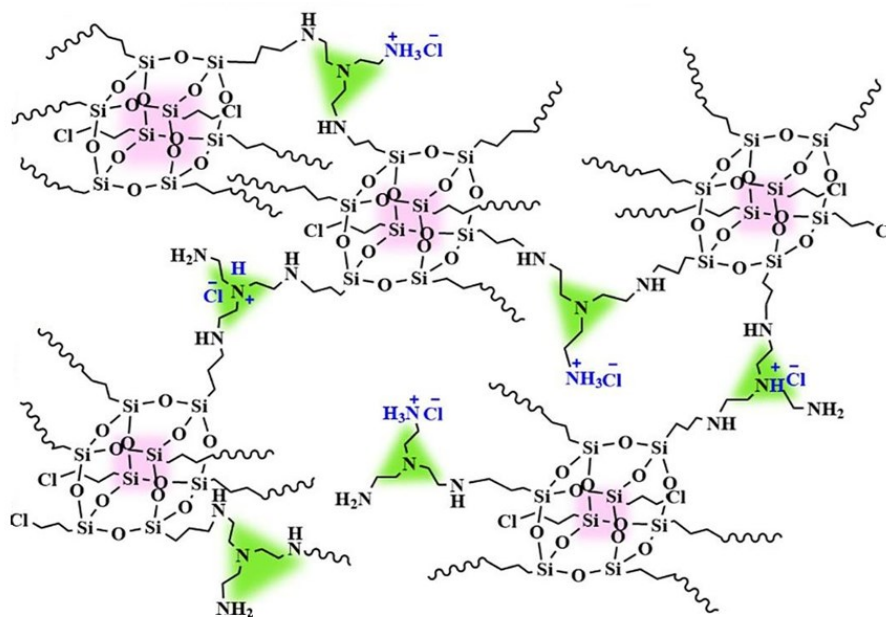


C



(Continua)

(Continuação)

D**E**

Fontes: (b), (d) Própria autora; (c) SOLDATOV; LIU, 2019, (e) GE; LIU, 2022.

Os estudos de adsorção de cobre(II) e zinco(II) mostraram que a matriz POSS modificada (Figura 17a) capturou os metais em concentrações de $1,58 \times 10^{-3}$ e $5,67 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$, respectivamente. Assim, o material pode ser aplicado na remoção desses contaminantes em amostras de água residuais (FRANCO; FERNANDES; DO CARMO, 2020).

Soares e colaboradores (2013) mostraram a eficiência da aplicação do POSS (Figura 17b) em análises de amostras ambientais (águas do rio e mar), mostrando

capacidade de adsorção ($N_r^{\max}$) de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , como coletor confiável para metais traços em sistemas de fluxo (SOARES et al., 2013).

Outro material foi PN-POSS, baseado em organociclofosfazeno (Figura 17c), conhecidos como agentes sequestrantes de íons metálicos pela presença de grupos nitrogenados (CHANDRASEKHAR; THILAGAR; MURUGESA PANDIAN, 2007), teve ótimo desempenho na remoção de chumbo(II), mercúrio(II) e cobre(II) em águas residuais. Os coeficientes de adsorção foram: 326, 1926 e 2654 mg g^{-1} , respectivamente. Avaliando múltiplos ciclos, mesmo após cinco ciclos os níveis de recuperação de Hg^{2+} e Cu^{2+} foram os mesmos, já para o Pb^{2+} ocorreu um decréscimo da eficiência para 77%. Essas diferenças são referentes a maior afinidade do mercúrio pelo adsorvente, pois os experimentos foram realizados em uma solução mista dos íons metálicos. O material apresentou capacidade de regeneração após o tratamento da água com poluentes, sendo a dessorção por filtração e lavagem simples (SOLDATOV; LIU, 2019).

O trabalho de remoção de arsênio inorgânico, As^{3+} e As^{5+} desenvolvido por Leaper e colaboradores (2021), trouxe um método mais eficiente na Destilação por Membrana (DM) para captura de arsenito, baseado em membranas de difluoreto de polivinilideno eletrofiado (PVDF) com óxido de grafeno. DM é uma família de técnicas de separação baseadas no princípio de que uma membrana hidrofóbica porosa impede a passagem da água líquida — desde que a pressão hidrostática seja mantida abaixo da pressão de entrada do líquido — permitindo apenas a transferência do vapor d'água. A força motriz do processo consiste na diferença de pressão de vapor entre os dois lados da membrana, possibilitando a destilação da água de alimentação aquecida abaixo do ponto de ebulição, com custo energético significativamente inferior ao dos métodos tradicionais de destilação. Nesse estudo, as membranas de PVDF foram funcionalizadas com POSS super-hidrofóbico (POSS-rGO) (Figura 17d), melhorando o método de adsorção em 21,5% comparado ao PVDF puro, possuindo estabilidade de fluxo por 5 dias, superior a membrana comercial de politetrafluoretileno (PTFE). Os ensaios de adsorção foram feitos em águas subterrâneas na região de Tacna, Peru. Também foi avaliada a competitividade da membrana com soluções concentradas de carbonato de cálcio, sulfato de ferro, cloreto de sódio comparativamente ao arseniato de sódio dibásico heptahidratado, simulando

condições ambientais de alta concentração dos íons metálicos desses sais. Como resultados a membrana POSS-rGO foi seletiva ao arsênio e teve fluxo de adsorção estável, enquanto as de PVDF e PTFE tiveram o acúmulo de óxidos de ferro nas cavidades porosas (LEAPER et al., 2021).

A adsorção de prata(I) e mercúrio(II) na matriz híbrida/mista PCS-N₁ (Grupos NH₂) e PCS-N₂ (grupos NH₃⁺) (Figura 17e) foi de 358 e 721 mg g⁻¹, possuindo uma rede com boa estabilidade térmica e hidrofiliçidade. O processo de captura dos íons metálicos ocorreu por troca iônica (Ag⁺) e coordenação (Ag⁺ e Hg²⁺), apresentando facilidade quanto a regeneração da matriz, possibilitando aplicação em purificações da água (GE; LIU, 2022).

Essas investigações mostram a versatilidade do POSS na adsorção, despertando interesse para testes com outros íons metálicos, em busca de aplicações norteadas pelo desenvolvimento sustentável, atendendo aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) números 9 (Indústria, inovação e infraestrutura), 12 (Consumo e produção responsáveis) e 13 (Ação contra a Mudança Global do Clima) (ONU BRASIL, 2025). Por isso, este trabalho dá ênfase nos estudos de interação do lantânio(III) com ligantes N e S-doadores e a funcionalização da matriz POSS, visando futura aplicação na recuperação de La(III) de materiais eletrônicos.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Investigar, por meio de titulação potenciométrica, os processos de complexação envolvidos na adsorção de íons La(III) utilizando uma matriz de silsesquioxano (POSS), funcionalizada com o ligante tridentado L1, comparando seu desempenho com os ligantes livres bis-(piridin-2-ilmetil)amina (L1) e (piridin-2-ilmetil)(tiofen-2-ilmetil)amina (L2). O estudo visa determinar as constantes de formação, a seletividade e os efeitos das condições experimentais nos sistemas homogêneos (L1 e L2) e heterogêneo (POSS-L1), de modo a avaliar o potencial do material funcionalizado como matriz adsorvente eficiente para captura seletiva e sustentável de íons lantânio provenientes de resíduos eletrônicos, contribuindo para a criação de rotas tecnológicas inovadoras direcionadas à reciclagem de terras raras de e-lixo.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os principais objetivos da pesquisa são:

- i. Sintetizar e caracterizar (Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C) os ligantes *bis*-(2-piridilmetil)amina (L1) e (2-piridilmetil-2-tiofenilmetil)amina (L2) e a matriz modificada (POSS-L1) analisada por Espectroscopia na região do Infravermelho, Análise Elementar de CHN e RMN de ^{13}C e ^{29}Si ;
- ii. Determinar as constantes de protonação (pKas) dos ligantes e da matriz POSS-L1;
- iii. Avaliar a seletividade dos ligantes L1 e L2 na coordenação com o íon lantânio(III) por titulação potenciométrica;
- iv. Estudar a interação do ligante L1 ancorado na matriz silsesquioxano na adsorção do íon La(III) através da titulação potenciométrica;
- v. Determinar as constantes de formação dos complexos metálicos;
- vi. Avaliar as espécies predominantes em solução e seu comportamento com a variação do pH;

vii. Obter as melhores condições para adsorção de íons lantânio em sistema heterogêneo usando a matriz POSS-L1.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes e solventes necessários para as sínteses e caracterizações foram obtidos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich), listados a seguir: 2-(aminometil)piridina, 2-carboxipiridilaldeído, 2-formiltiofeno, (3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano (GPTS), acetato de etila, argônio livre de CO₂ (purificado com uma solução de KOH 0,1 mol L⁻¹), biftalato de potássio, borohidreto de sódio, cloreto de lantânio, cloreto de potássio, cloreto de zinco, clorofórmio deuterado, hidróxido de amônio, metanol, sílica (coluna), solução etanólica (70%) de ácido clorídrico (0,01 mol L⁻¹), solução etanol/água (70:30, v/v), solução de hidróxido de potássio (0,1 mol L⁻¹), e solução tampão cloreto de amônio/amônia (pH 10).

4.2. MÉTODOS E CARACTERIZAÇÃO

4.2.1. Instrumentação

Os ligantes e a matriz de silsesquioxano, sintetizados pelos grupos de pesquisa nos laboratórios 308 e 311, LIQIMeC (Laboratório Integrado de Química Inorgânica Medicinal e Catálise) e LabEqS (Laboratório de Bioinorgânica, Equilíbrio e Superfícies), foram caracterizados por meio de espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), análise elementar CHN e titulação potenciométrica. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química (UFSC), com exceção dos espectros de RMN de ²⁹Si e ¹³C CP-MAS, ambos no estado sólido, obtidos em parceria com o Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista de Araraquara – SP.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro ABB - Modelo FTLA 2000, com medidas em pastilhas de KBr. Os espectros são importantes no estudo comparativo de caracterização dos ligantes L1 e matriz POSS-L1.

Os espectros de ¹H RMN (solução: CD₃OD) de foram registrados em um espectrômetro Varian FT-NMR operando a 400 e 100 MHz. Já os experimentos de

RMN de ^{29}Si e ^{13}C CP-MAS, ambos no estado sólido, foram medidos em um espectrômetro Bruker Avance III HD 400WB operando a 9,4 T, utilizando uma sonda de dupla ressonância de 4 mm. Os espectros de ^{29}Si CP-MAS foram registrados com pulso de excitação de 3,4 μs , tempo de contato de 40 ms e tempo de relaxação de 3 s. Durante a aquisição dos dados, todos os espectros foram obtidos com desacoplamento de prótons, empregando a sequência de pulsos *spinal64*. Os espectros de ^{13}C CP-MAS foram registrados com tempo de contato de 2,0 ms e tempo de relaxação de 3 s. Durante a aquisição dos dados, todos os espectros foram obtidos com desacoplamento de prótons pelo método TPPM. Os deslocamentos químicos são reportados em relação ao TMS.

Os dados de análise elementar CHN foram obtidos em um analisador elementar Perkin Elmer modelo 2400 Series II CHNS-O.

As titulações potenciométricas foram realizadas em um Titulador automático Titrino Plus 350 (Metrohm), equipado com eletrodo combinado de vidro (Ag/AgCl), em célula termostatzada a $25,0 \pm 0,1$ °C, sob agitação contínua e atmosfera inerte de argônio, isenta de CO_2 (purificado em solução de KOH 0,1 mol L^{-1}), em meio etanol/água (70:30; v/v). A calibração foi realizada por titulação de solução diluída de HCl 0,01 mol L^{-1} . Utilizou-se um volume de 20 mL da mistura etanol/água (70:30; v/v), com $\text{pK}_w = 14,71$. Para as amostras de ligantes/matriz POSS-L1 (0,08–0,09 mmol), em suas formas livre e complexada ao metal (0,02–0,04 mmol), as titulações foram conduzidas utilizando KOH 0,100 mol L^{-1} isento de CO_2 , padronizado com biftalato de potássio. A força iônica foi mantida constante em 0,10 mol L^{-1} com KCl.

A solução de cloreto de lantânio foi padronizada utilizando Eriocromo T como indicador e um excesso de EDTA (0,010 mol L^{-1}), aquecido próximo ao ponto de ebulição. O excesso de EDTA foi titulado com solução padrão de cloreto de zinco (0,010 mol L^{-1}), empregando o mesmo indicador. O pH foi mantido em 10,0 com tampão cloreto de amônio/amônia.

Os resultados dos estudos de titulação potenciométrica, conduzidos em triplicata, foram refinados utilizando o programa BEST7 (MARTELL, 1996; MOTEKAITIS; MARTELL, 1982), e os diagramas de distribuição das espécies obtidos pelo programa SPECIES e plotados no Origin 9.0. As constantes de protonação ($\log K_n^H$) dos ligantes foram determinadas e são definidas pela Equação 10.

$$H_{n-1}L + H^+ \rightleftharpoons H_nL \quad K = \frac{[H_nL]}{[H_{n-1}L][H^+]} \quad (10)$$

Onde $n = 1$ e 2 , referindo-se às duas etapas de protonação de cada ligante.

Nos cálculos das constantes envolvendo a complexação com $La(III)$, foram considerados todos os equilíbrios de protonação dos ligantes e as reações de hidrólise do metal.

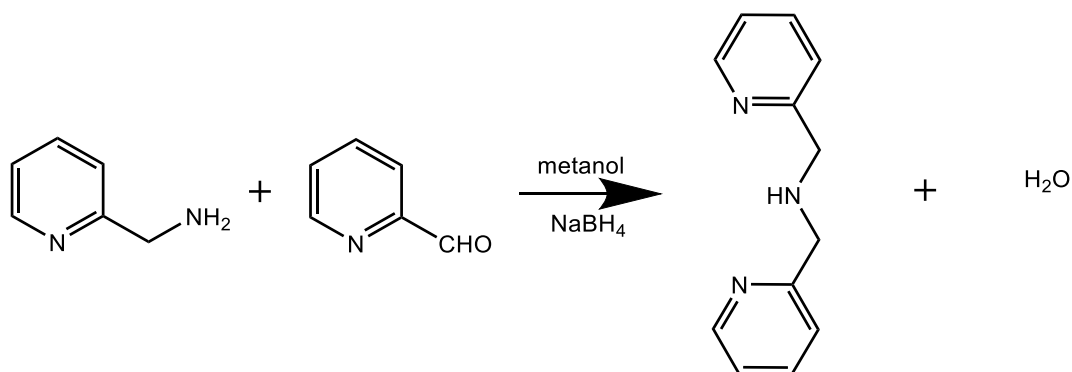
4.2.2. Síntese

4.2.2.1. Ligante 1 [*bis*(2-piridilmetil)amina] – (L1)

O ligante L1 foi sintetizado pelo grupo de pesquisa conforme a metodologia descrita por Carvalho e colaboradores (2006), por meio de uma reação de condensação (Figura 18) entre 2-(aminometil)piridina e 2-carboxipiridilaldeído. A síntese iniciou pela adição de 5,647 g de 2-carboxipiridilaldeído (46,24 mmol; 107,04 g mol⁻¹) em um balão de fundo redondo, sob agitação, dissolvido em 50 mL de metanol. Em seguida, 5,0 g de 2-(aminometil)piridina (46,27 mmol; 108,07 g mol⁻¹) foram adicionados lentamente, ao longo de 30 minutos, sob banho de gelo. Posteriormente, realizou-se a etapa de redução com adição de borohidreto de sódio (1,749 g; 37,83 g mol⁻¹), mantendo-se a reação sob agitação por 1 hora. A mistura reacional permaneceu sob agitação por um período adicional de 12 horas. Após esse intervalo, o solvente foi removido sob pressão reduzida em rotaevaporador a 50 °C, resultando na formação de um óleo. O produto bruto foi então submetido ao processo de partição líquido-líquido, utilizando diclorometano e solução aquosa saturada de cloreto de sódio, o qual foi repetido até que a fase aquosa se apresentasse incolor. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro até permanecer translúcida, seguida de filtração simples e remoção do solvente sob pressão reduzida. O óleo marrom obtido foi mantido em um béquer à temperatura ambiente. Após alguns dias, observou-se a formação de um sólido branco, o qual foi isolado por filtração simples, lavado com isopropanol gelado e seco em dessecador sob baixa pressão. Rendimento: 6,340 g (29,59 mmol; 64%). ¹H NMR (CD₃OD), δ (ppm): 3,6 (s, 1H, N–

H); 3,8 (s, 4H, NCH₂py); 6,9 (td, 2H, H₅-py); 7,2 (dd, 2H, H₃-py); 7,5 (td, 2H, H₄-py); 8,4 (dd, 2H, H₆-py).

Figura 18. Reação de síntese do ligante L1.



FONTE: PRÓPRIA AUTORA.

4.2.2.2. Ligante 2 [(piridi-2-ilmetil)(tiofen-2-ilmetil)amina] - (L2)

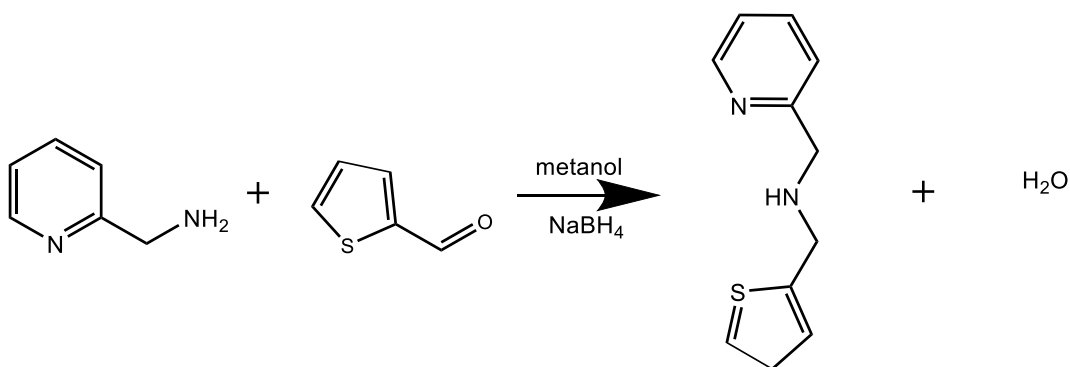
O ligante L2 foi sintetizado pelo grupo de pesquisa conforme previamente descrito por Koval e colaboradores (2004), por meio da reação (Figura 19) entre 2-tiofenocarboxaldeído e 2-carboxipiridilaldeído. A preparação do ligante ocorreu pela dissolução de 5,083 g de 2-tiofenocarboxaldeído (47 mmol; 108,15 g mol⁻¹), sob agitação e banho de gelo, em meio metanólico, em um balão de fundo redondo. Em seguida, quantidades equimolares de 2-aminometilpiridina (5,271 g; 47 mmol; 112,15 g mol⁻¹) foram adicionadas lentamente, durante 30 minutos, resultando em uma solução castanho-escura.

Posteriormente, a mistura foi submetida redução lenta pela adição de 1,778 g de borohidreto de sódio (37,83 g mol⁻¹), mantendo-se sob agitação por 15 h à temperatura ambiente. Após esse período, o solvente foi removido sob pressão reduzida em rotaevaporador a 50 °C. O óleo marrom resultante foi solubilizado em diclorometano e a mistura submetida à partição com solução aquosa saturada de cloreto de sódio, procedimento repetido até que a fase aquosa permanecesse incolor. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro até se tornar translúcida, seguida de filtração simples e remoção do solvente sob pressão reduzida.

O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando sílica gel como fase estacionária e acetato de etila como eluente, resultando em um rendimento

de 2,551 g (12,56 mmol; 26,7%). ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 2,07 (s, 1H, NH), 3,96 (s, 2 H, NHCH_2th), 4,04 (s, 2 H, NHCH_2py), 6,95-6,97 (m, 2 H, $\text{H}_4\text{-th}$ and $\text{H}_3\text{-th}$), 7,16-7,19 (m, 1H, $\text{H}_5\text{-py}$), 7,22 (dd, 1 H, $\text{H}_5\text{-th}$), 7,32 (d, 1 H, $\text{H}_3\text{-Py}$), 7,62 (td, 1 H, $\text{H}_4\text{-py}$), 8,55 (dd, 1 H, $\text{H}_6\text{-py}$).

Figura 19. Reação de síntese do ligante L2.

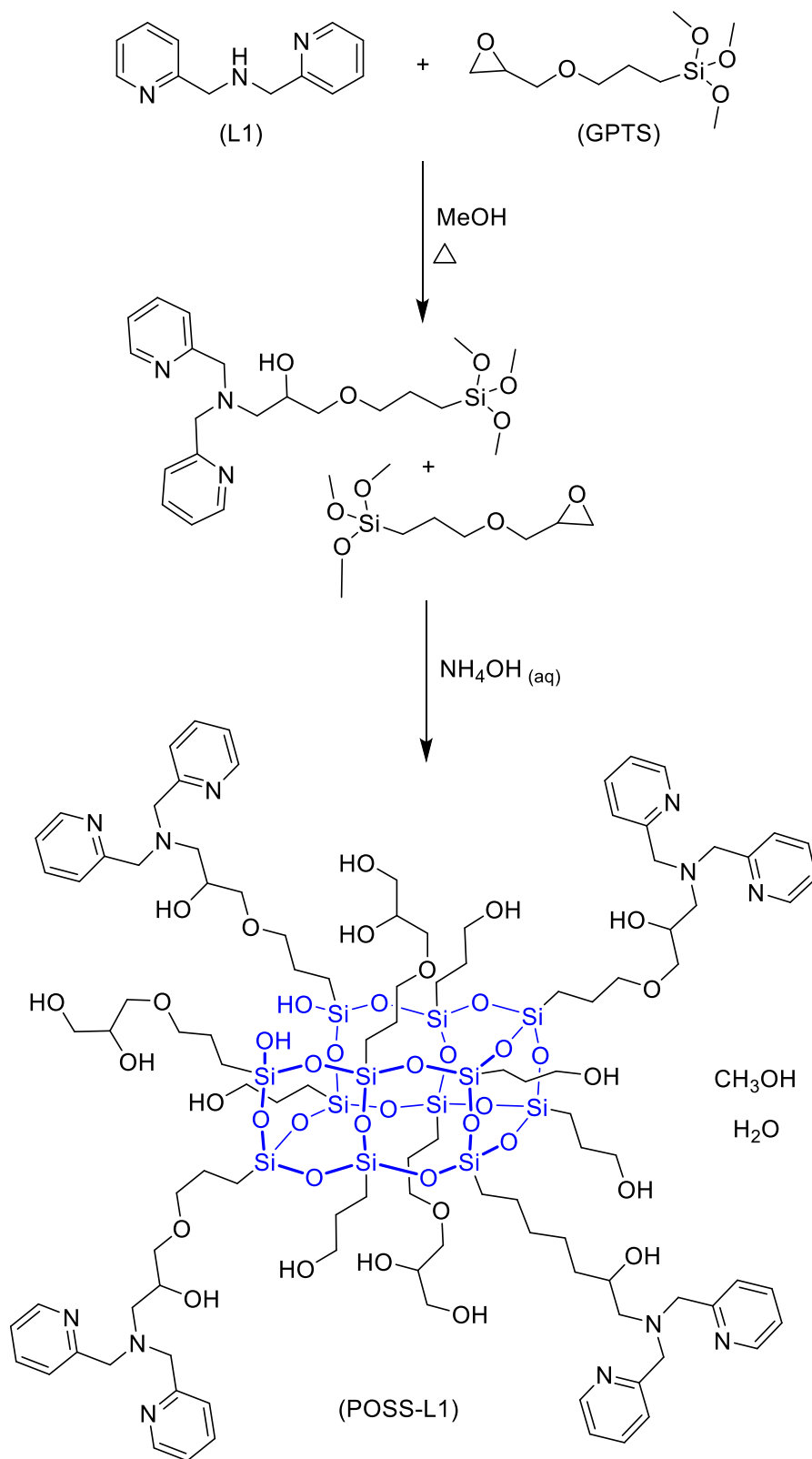


FONTE: PRÓPRIA AUTORA.

4.2.2.3. Matriz POSS-L1

O produto foi obtido pelo grupo de pesquisa por meio da reação do ligante L1 (1,2145 g; 6,095 mmol) com (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTS) (2,8810 g; 12,19 mmol) sob refluxo por 72 horas em solução metanólica (Figura 20). Em seguida, o solvente foi evaporado a vácuo. Ao produto isolado, adicionaram-se 19,37 mL de NH_4OH a 28%, e a mistura foi mantida em refluxo por mais 48 horas, o que levou à formação de um sólido. A mistura reacional foi então concentrada, filtrada, lavada com metanol e seca a vácuo, resultando em 1,523 g de um pó marrom-claro. IV: 2935 e 2867 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$, vibrações de estiramento simétrico e assimétrico); 1592, 1478 e 1437 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$ e $\nu\text{C=C}$); 1113 e 765 cm^{-1} (Si-O-Si , estiramento assimétrico e simétrico); ^{13}C RMN (estado sólido): 150,84–125,46 ppm (C aromático); 76,73–59,27, 25,67, 20,78 e 11,46 ppm (C alifático); ^{29}Si RMN (estado sólido): –67,73 ppm ($\text{C-Si}(\text{OSi})_3$) e –58,32 ppm ($\text{C-Si}(\text{OSi})_2\text{OH}$); análise elementar CHN: calculado/encontrado para $\text{C}_{106}\text{H}_{178}\text{N}_{12}\text{O}_{43}\text{Si}_{12}$ (2.645,63 g mol^{-1}): C: 48,12/48,06%; H: 6,78/6,73%; N: 6,35/6,28%. Grau de funcionalização (mmol de ligante/gramas de POSS-L1): 1,50 mmol g^{-1} .

Figura 20. Reação de síntese do POSS-L1.



FONTE: PRÓPRIA AUTORA.

4.2.2.4. *Complexos metálicos*

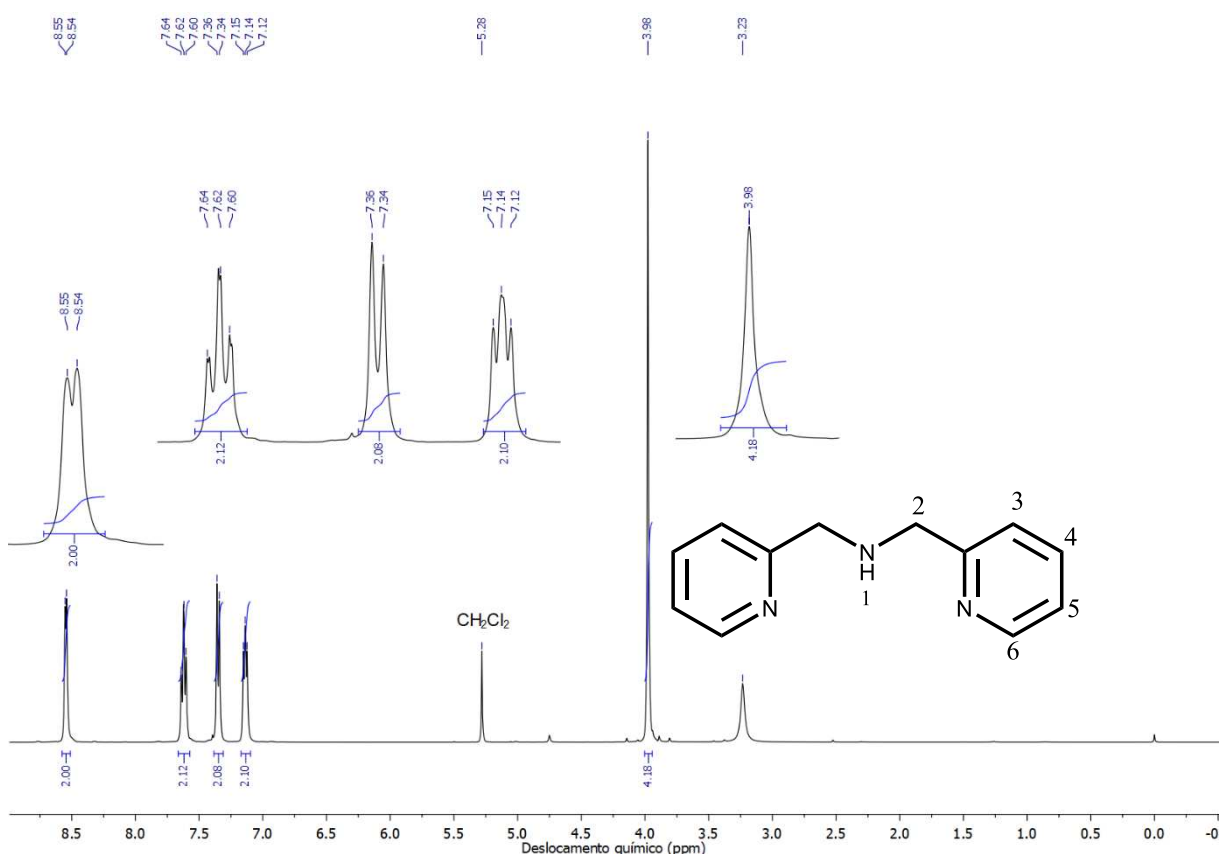
Todos os complexos metálicos do íon lantânio(III) foram gerados em solução durante os experimentos de titulação potenciométrica, sendo necessária agitação vigorosa, nível 7 no Titulador automático, para ter completa distribuição do material POSS-L1 na solução do íon metálico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

O espectro de ^1H NMR de L1 (Figura 21) mostra o hidrogênio da amina secundária como um singleto largo em 3,23 ppm (s, 1H, N–H), enquanto o singleto em 3,98 ppm está relacionado ao átomo de hidrogênio do grupo piridina- $\text{CH}_2\text{-N}$. Além disso, os hidrogênios dos anéis piridínicos apresentam deslocamentos químicos em 7,14 ppm (t, 2H), 7,35 ppm (dd, 2H), 7,62 ppm (td, 2H) e 8,55 ppm (dd, 2H) (CARVALHO et al., 2006).

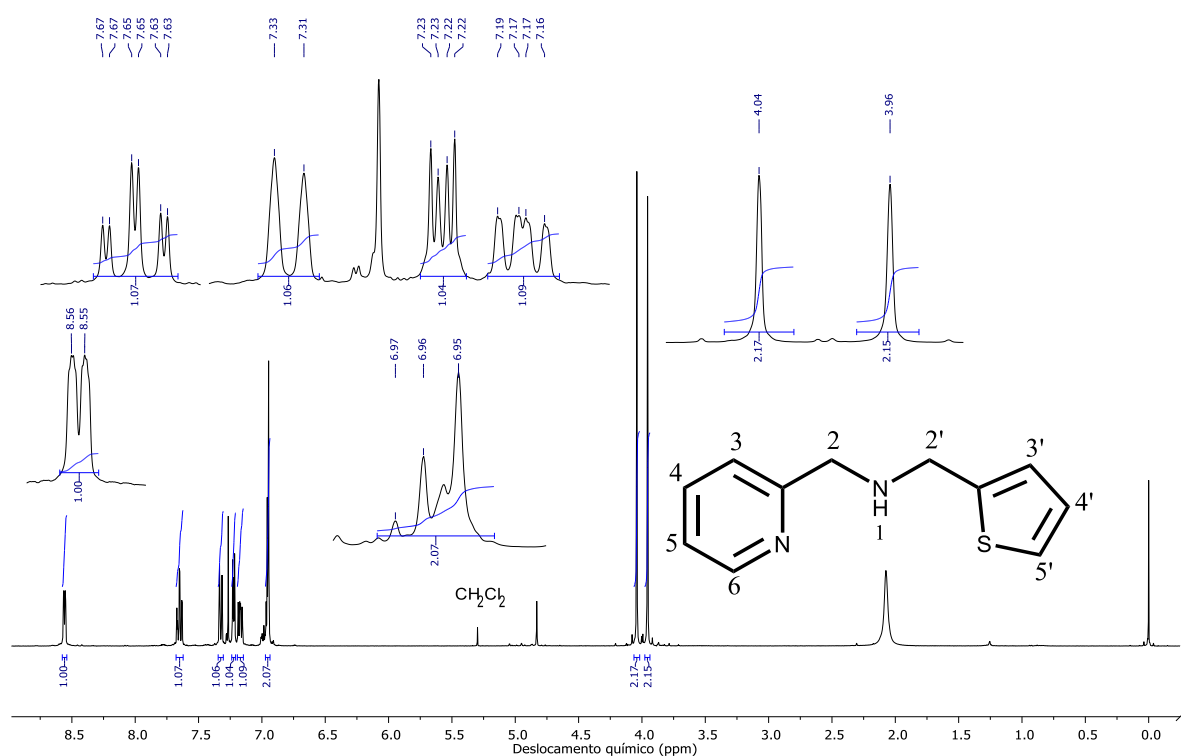
Figura 21. Espectro de RMN de ^1H do ligante L1.



A análise de ^1H NMR de L2 (Figura 22) mostra, como principal característica diferencial em relação ao L1, sinais correspondentes aos hidrogênios do grupo tiofeno, com sinais característicos em 6,95–6,97 ppm (m, 2H) e 7,22 ppm (dd, 1H). Além disso, são observados sinais semelhantes aos de L1, com pequenos deslocamentos,

correspondentes aos hidrogênios dos seguintes grupos: piridina em 7,16–7,19 ppm (m, 1H), 7,32 ppm (d, 1H), 7,62 ppm (td, 1H) e 8,55 ppm (dd, 1H); hidrogênio do grupo amina em 2,07 ppm (s, 1H, NH); hidrogênios dos carbonos alifáticos em 3,96 ppm (s, 2H, NHCH₂th) e 4,04 ppm (s, 2H, NHCH₂py) (KOVAL et al., 2004).

Figura 22. Espectro de RMN de ¹H do ligante L2.



O composto POSS-L1 foi caracterizado por RMN no estado sólido (¹³C e ²⁹Si). No espectro de ¹³C NMR da matriz POSS-L1 (Figura 23 - superior), observa-se a presença de sinais de carbonos aromáticos provenientes de L1, entre 150,84 ppm e 125,46 ppm. Os átomos de carbono alifáticos são observados em 76,73–59,27; 25,67; 20,78 e 11,46 ppm. O espectro de ²⁹Si NMR (Figura 23 - inferior) mostra o sinal típico dos sítios de silício T2 e T3 em –58,32 e –67,73 ppm, respectivamente, com predominância deste último (OUBAHA et al., 2006). Esses dados confirmam a incorporação do ligante L1 na estrutura do composto.

Além disso, a análise de IV (Figura 24) confirma a formação do composto POSS-L1 pela presença de uma banda intensa na região de 1113 cm^{-1} e 765 cm^{-1} (GOMES et al., 2020), características do estiramento simétrico e deformação assimétrica, respectivamente, do grupo siloxano (Si–O–Si). Outro aspecto importante é a ausência da banda correspondente ao silanol livre em 3400 cm^{-1} , demonstrando o sucesso da reação de condensação das unidades de metoxisilano em siloxisilanos (INNOCENZI et al., 2005).

Figura 23. Espectros de RMN de ^{13}C (superior) e ^{29}Si (inferior) do POSS-L1.

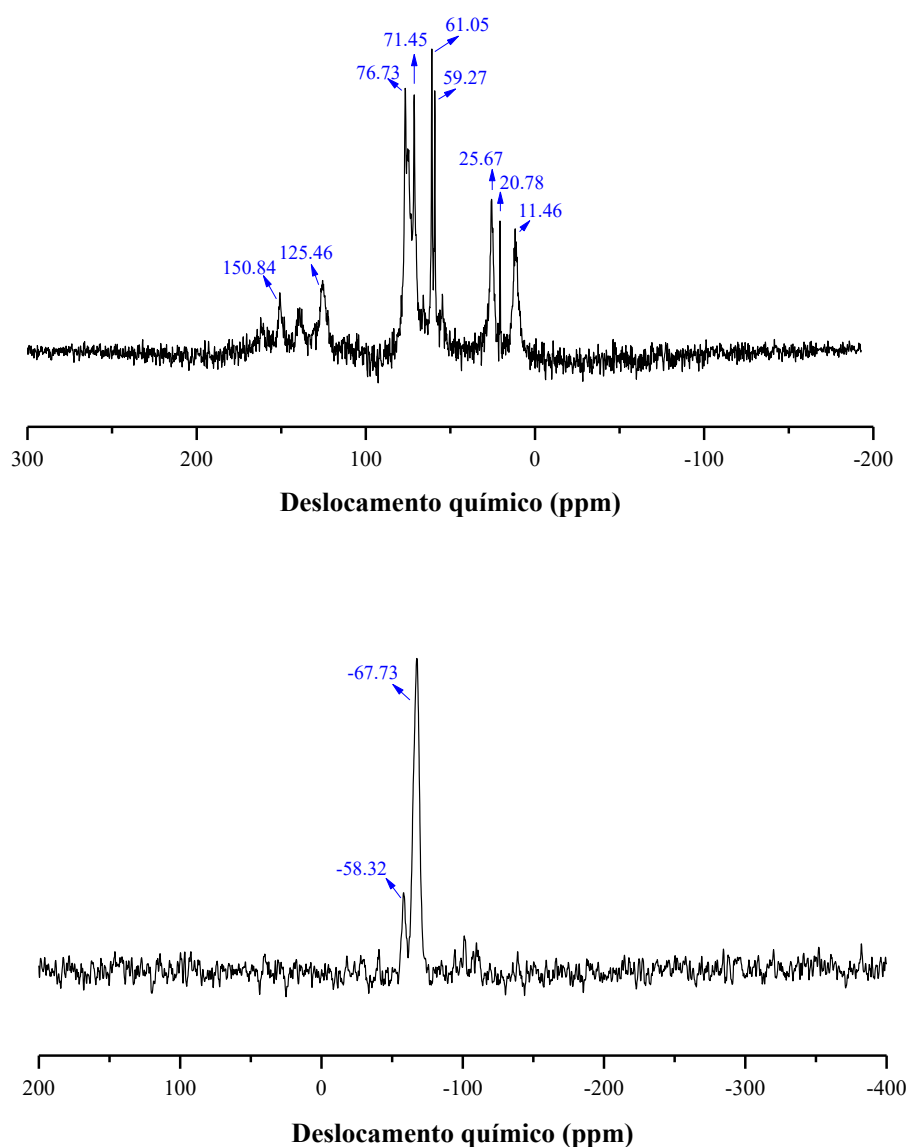
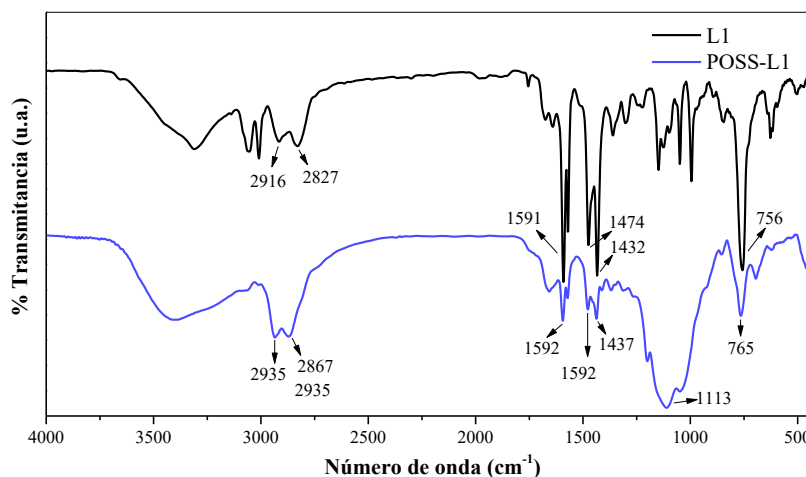


Figura 24. Espectro comparativo na região do Infravermelho entre L1, POSS e POSS-L1.



5.2. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA: ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

A titulação potenciométrica foi empregada para obter as constantes de protonação e as constantes de estabilidade dos complexos formados em solução (MARTELL; MOTEKAITIS, 1988). A maioria dos estudos de titulação são conduzidos em solução aquosa. No entanto, devido a problemas de solubilidade dos ligantes orgânicos e dos seus complexos metálicos, foi utilizada uma mistura de etanol/água (70:30, v/v).

O uso de misturas de solventes tem sido empregado em diversos estudos da literatura, tais como em soluções de: etanol (GIBSON et al., 2006; MUBARAK; EL-BINDARY, 2010), etanol/água (0-60:100-40; 70:30, 44:56; v/v) (ALTUN; KOSEOGLU, 2013; FERNANDES et al., 2010; HO; VAN ZEE, 2000; LANZMASTER et al., 2005), acetonitrila/água (50:50; v/v) (CAMARGO et al., 2021; LUIZ et al., 2024), dimetil sulfóxido/água (60:40 e 40:60 v/v) (MAHROUKA et al., 2015), metanol/água (90:10; v/v) (FISICARO, 1988), metanol/tolueno (95:5; v/v) (KOCAOBA; AYDOGAN; AFSAR, 2008) e acetona/água (50:50; v/v) (PAULA et al., 1999).

Nos estudos da matriz POSS-L1 e na sua interação com o íon La(III) foi necessário agitação vigorosa, nível 7 no Titulador automático, para ter completa distribuição do material POSS-L1 na solução do íon metálico.

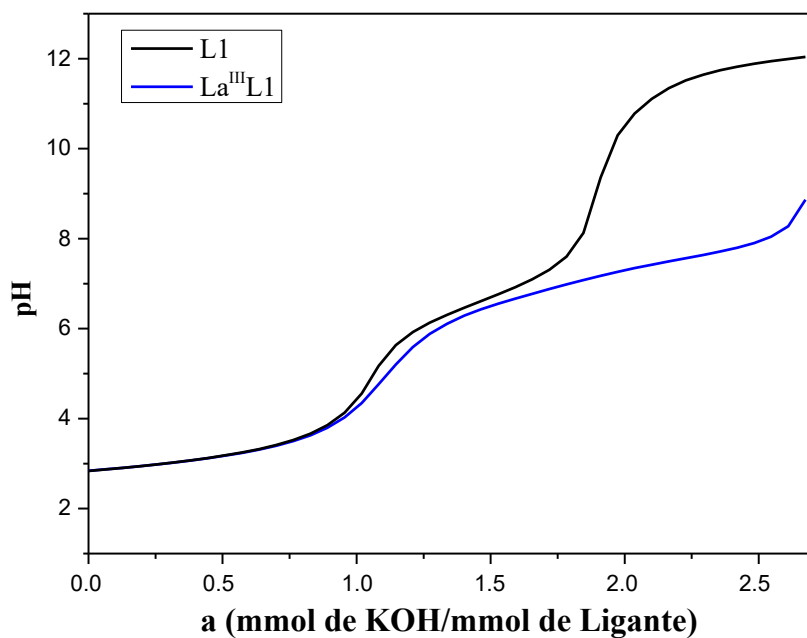
5.2.1. Ligantes

Os estudos de titulação potenciométrica foram conduzidos para entender o comportamento de ambos os ligantes em solução e nas reações de complexação com o íon lantânio(III). Os valores de pKa obtidos para o L1, 6,30 e 1,48, são atribuídos aos grupos amina e piridina, respectivamente, e são comparados com os valores da literatura em sistemas aquosos ou misturas de solventes orgânicos/água (GUTBEZAHLE; GRUNWALD, 1953). As pequenas diferenças devem-se à mistura de solventes utilizada, sendo observada uma diminuição do pKa quando até 80% de etanol é adicionado, como visto em ligantes, particularmente naqueles que contêm grupos nitrogenados (GUTBEZAHLE; GRUNWALD, 1953; KACZMAREK; JASTRZĄB; RADECKA-PARYZEK, 2013; KRIPLI et al., 2020).

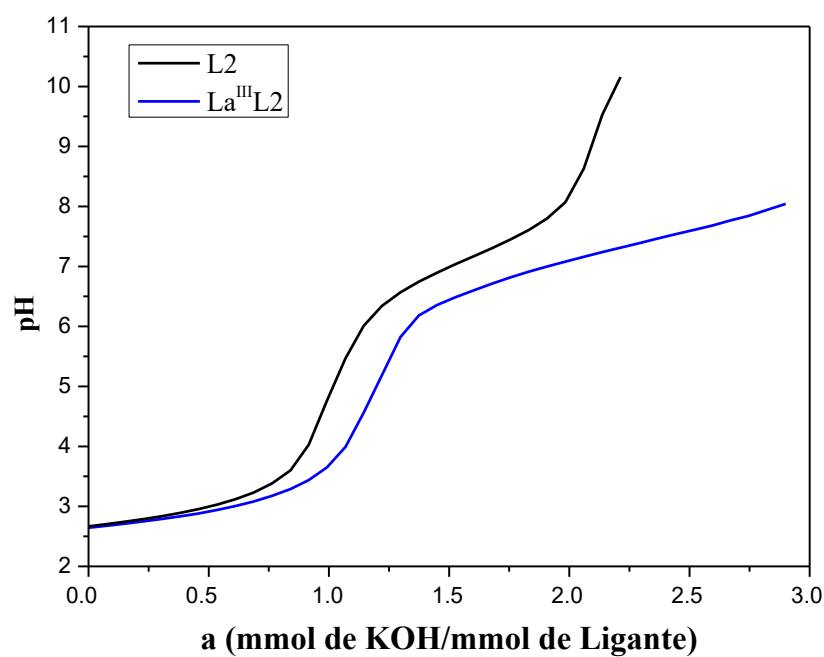
Na curva potenciométrica para o L1 (Figura 25a – linha preta), podem ser observadas duas regiões de tamponamento, correspondentes à protonação do grupo amina e de um dos dois grupos piridina, uma vez que o pKa da outra piridina se encontra numa faixa de pH mais ácida.

Os valores de pKa obtidos para o L2 foram 6,93 e 1,42, atribuídos à protonação da amina secundária e do grupo piridina, respectivamente. O pKa do grupo tiofeno não foi determinado, uma vez que a sua protonação ocorre numa região mais ácida. A curva do L2 (Figura 25b – linha preta), em função dos mmols de base adicionados por mmols de ligante, mostra a primeira e a segunda protonação dos grupos amina e piridina.

Figura 25. Curvas experimentais obtidas nas titulações potenciométricas dos ligantes (a) L1 e (b) L2 (curvas em preto) e dos seus complexos com La(III) (curvas em azul).



(a)



(b)

5.2.2. Complexos La(III)-L1, La(III)-L2 e a Matriz POSS-L1

No estudo realizado buscou-se avaliar as diferenças nas constantes de formação dos complexos formados entre La(III) e os ligantes L1 e L2, utilizando titulação potenciométrica. Como mostrado na Figura 25, observa-se um deslocamento das curvas de titulação de L1 e L2 na presença do íon lantânio(III), sendo este mais significativo para a curva de L1 na presença do íon metálico, indicando um maior deslocamento de prótons, portanto uma afinidade mais forte.

As reações de equilíbrio da complexação de La(III) pelo ligante L1 e as espécies detectadas aparecem na Figura 26, juntamente com seus respectivos valores de constantes de formação. Foram detectadas espécies com proporção metal/ligante 1:1 $[LaL1]^{3+}$ e 1:2 $[La(L1)_2]^{3+}$, e as constantes de formação são mostradas na Tabela 1. As constantes de formação dos complexos $[LaL1]^{3+}$ e $[La(L1)_2]^{3+}$ são consistentes com aquelas relatadas por Weekes e colaboradores (2016), que investigaram complexos de lantânio(III) com ligantes derivados de ácido dipicolínico e amina, particularmente o ligante H₂dpa (ácido 6,6'-{[(carbocimetil)azanediil]dimetileno}dipicolínico) (WEEKES et al., 2016). Esses resultados corroboram ainda mais a interação entre o íon metálico e o ligante L1 observada neste estudo. As espécies hidróxidas aparecem nas Figuras 26b e 26c. Os valores abaixo ou próximos às setas de equilíbrio são os pKas das águas associadas ao íon metálico nos complexos, tanto para as espécies $[LaL1]^{3+}$ quanto $[La(L1)_2]^{3+}$. As espécies hidróxidas são: $[La(OH)L1]^{2+}$, $[La(OH)_2L1]^+$, $La(OH)_3L1$, $[La(OH)(L1)_2]^{2+}$, $[La(OH)_2(L1)_2]^+$ e $La(OH)_3(L1)_2$.

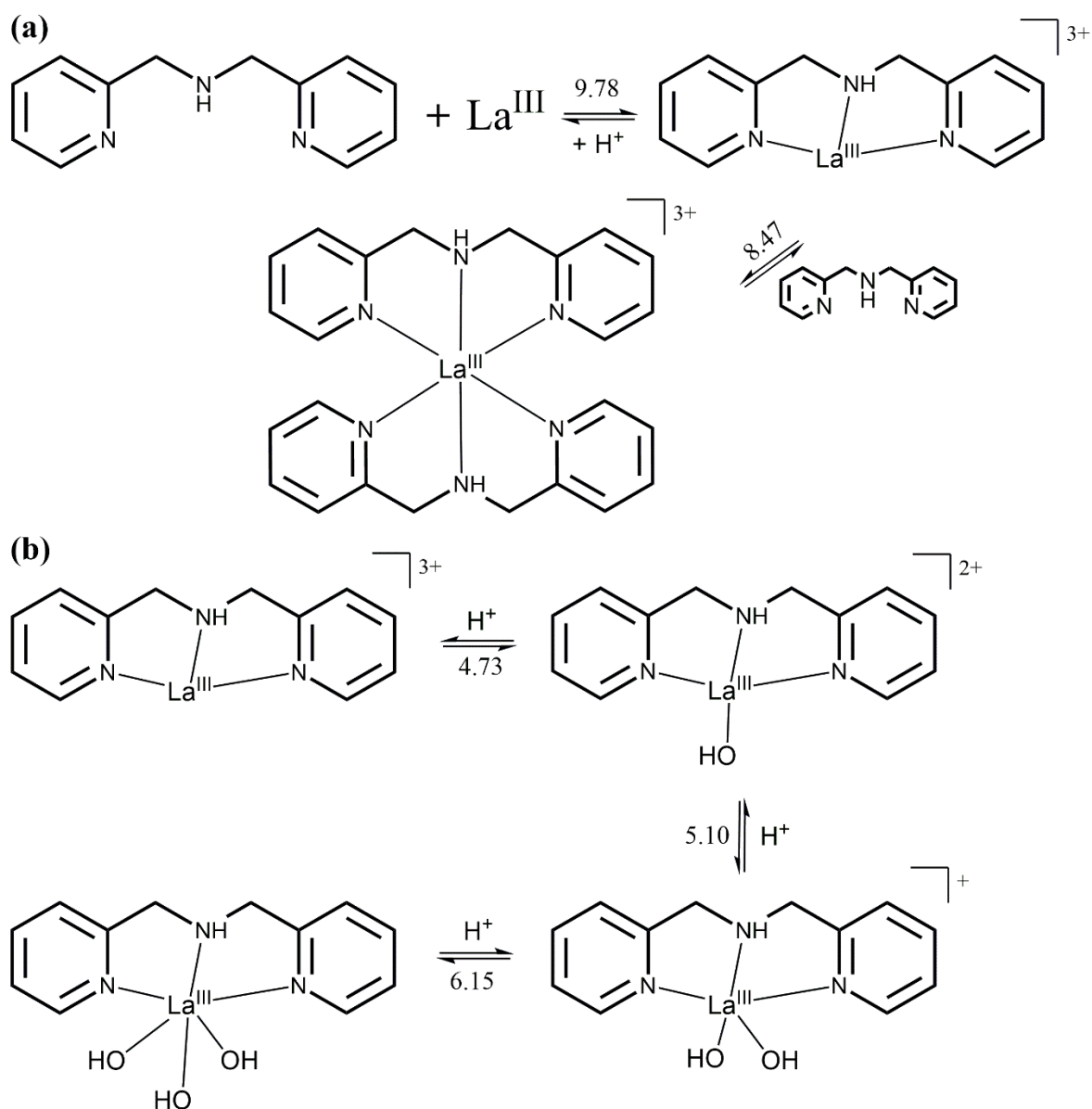
L1 apresentou constantes de formação mais altas com o íon lantânio(III) em comparação com L2, conforme mostrado na Tabela 1. Esses resultados são explicados pela maior interação dos grupos piridina e amina presentes no ligante L1, com espécies metal/ligante 1:2 também exibindo uma alta constante de formação, o que se deve à maior afinidade desses grupos pelo metal, relacionada à sua maior dureza em comparação com o grupo tiofeno presente em L2. No caso de L2, como a coordenação ocorre principalmente em uma razão 1:1, possivelmente pelos grupos amina e piridina, não se observa a coordenação de uma segunda molécula de ligante, pois ela não compete com o hidróxido no complexo em solução.

Observa-se a formação de, no máximo, três espécies hidróxidas no centro metálico. Este estudo sustenta que o número de coordenação do íon metálico é maior

que 6, como ocorre na espécie $[\text{La}(\text{OH})_2(\text{L1})_2]^+$, o que é esperado para lantanídeos (COTTON, 2005; LI; JANSONE-POPOVA; JIANG, 2024). A hidrólise de uma molécula adicional de água coordenada ao lantânio em $[\text{La}(\text{OH})_2(\text{L1})_2]^+$ desloca uma molécula de L1 para formar a espécie $\text{La}(\text{OH})_3\text{L1}$, que predomina em valores de pH acima de 8.

Figura 26. Reação de equilíbrio na complexação entre L1 e $\text{La}(\text{III})$, onde (a) formação das espécies LaL1 e $\text{La}(\text{L1})_2$ (b,c) equilíbrio de hidrólise dos complexos

LaL1 e $\text{La}(\text{L1})_2$, levando a formação das espécies: $[\text{La}(\text{OH})\text{L1}]^{2+}$, $[\text{La}(\text{OH})_2\text{L1}]^+$, $\text{La}(\text{OH})_3\text{L1}$, $[\text{La}(\text{OH})(\text{L1})_2]^{2+}$, $[\text{La}(\text{OH})_2(\text{L1})_2]^+$ e $\text{La}(\text{OH})_3(\text{L1})_2$.



(Continua)

(Continuação)

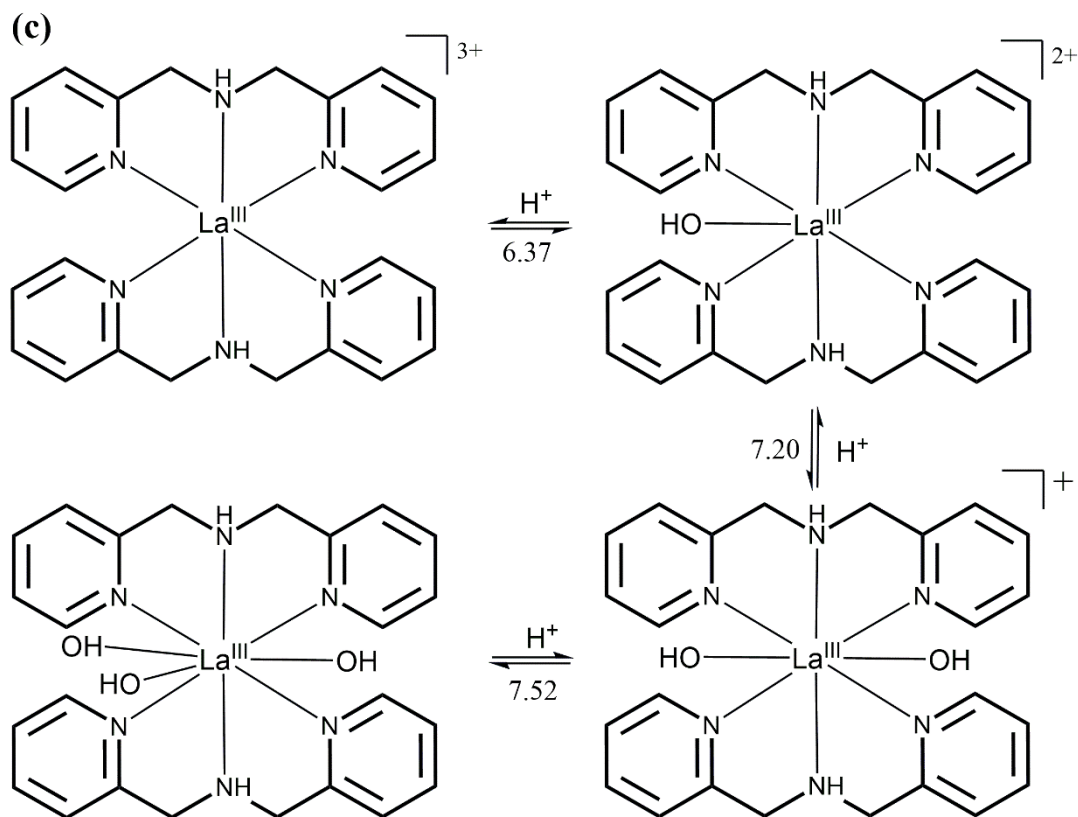


Tabela 1. Constantes termodinâmicas de equilíbrio ($\log K$) dos ligantes L1, L2 e dos complexos com La(III) a 25 °C e força iônica 0,100 mol L⁻¹ (KCl).

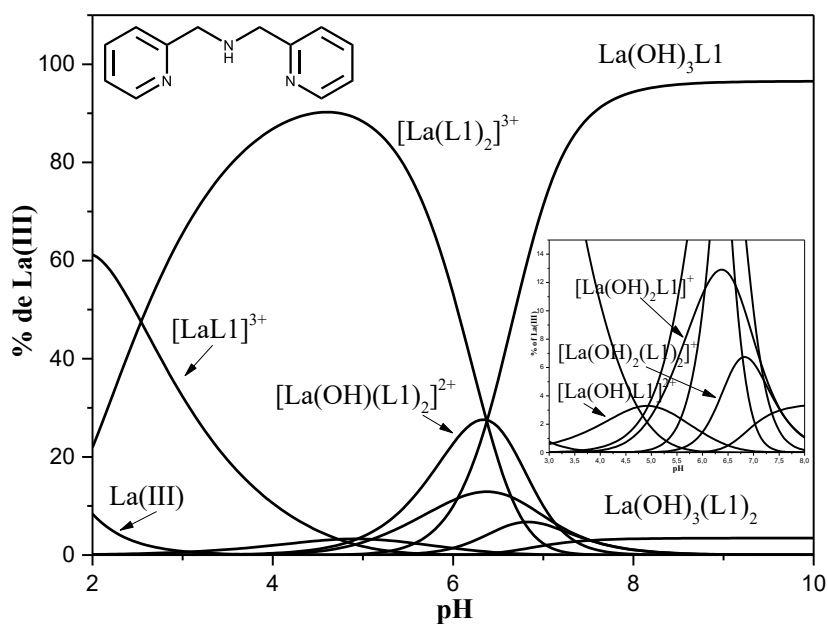
Espécies	L1 e La ^{III} L1	L2 e La ^{III} L2
[HL]/[L][H ⁺]	6,60 (13)*	6,93 (08)*
[H ₂ L]/[HL][H ⁺]	1,48 (06)	1,42 (05)
[LaL ³⁺] / [La][L]	9,0 (4)	4,37 (12)
[LaL ³⁺]/[La(OH)L ²⁺] [H ⁺]	4,68 (06)	7,25 (01)
[La(OH)L ²⁺] / [La(OH) ₂ L ⁺] [H ⁺]	5,32 (22)	7,39 (01)
[La(OH) ₂ L ⁺] / [La(OH) ₃ L] [H ⁺]	6,25 (16)	7,89 (06)
[La(L) ₂ ³⁺] / [LaL][L]	7,9 (4)	-
[La(L) ₂ ³⁺] / [La(OH)(L) ₂ ²⁺] [H ⁺]	6,36 (16)	-
[La(OH)(L) ₂ ²⁺] / [La(OH) ₂ (L) ₂ ⁺] [H ⁺]	6,62 (06)	-
[La(OH) ₂ (L) ₂ ⁺] / [La(OH) ₃ (L) ₂] [H ⁺]	7,69 (08)	-

*Os números entre parênteses representam a variação decimal média das medições.

Analisando as curvas de distribuição de espécies (Figuras 27a e b) dos complexos de lantânio, nota-se que para L1 a espécie predominante na região ácida é $[\text{La}(\text{L1})_2]^{3+}$, com um máximo em pH 4,47, atingindo 90,4%. Na região alcalina, a espécie predominante é $\text{La}(\text{OH})_3\text{L1}$ (96,5%). Na complexação de L2 com o íon $\text{La}(\text{III})$, as principais espécies são as hidroxiladas: $[\text{La}(\text{OH})_2\text{L2}]^+$, com máximo em pH 7,82 (37,2%), e $\text{La}(\text{OH})_3\text{L2}$, que predomina em valores de pH acima de 7,8 (Figura 27b).

A maior afinidade do lantânio(III) por L1, explicada pelas maiores constantes de formação nos complexos 1:1 e 1:2, levou-nos a decidir fixá-lo em uma matriz POSS e avaliar se a matriz funcionalizada apresentaria afinidade satisfatória por $\text{La}(\text{III})$, como observado para o ligante livre (L1).

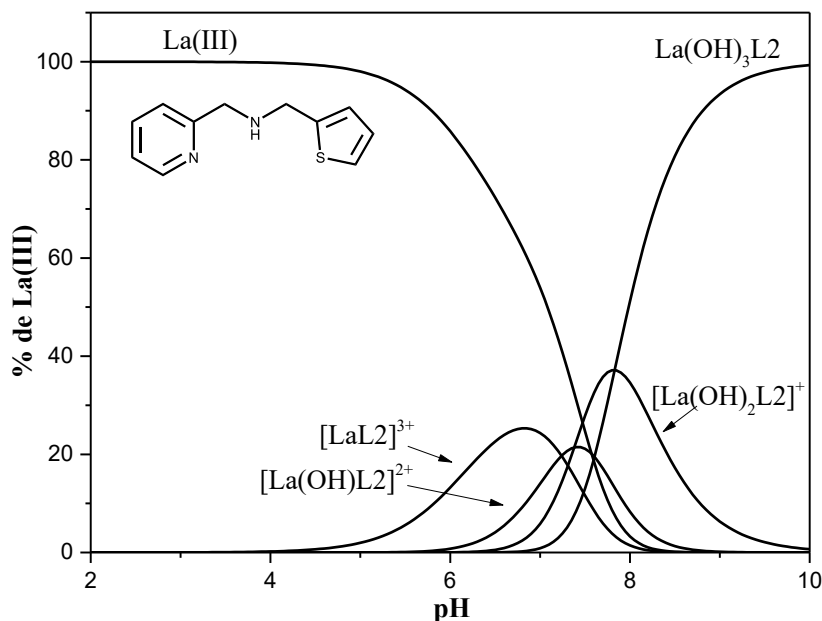
Figura 27. Diagrama de distribuição de espécies nos estudos de complexação de L1 (a) e L2 (b) com $\text{La}(\text{III})$.



(a)

(Continua)

(Continuação)



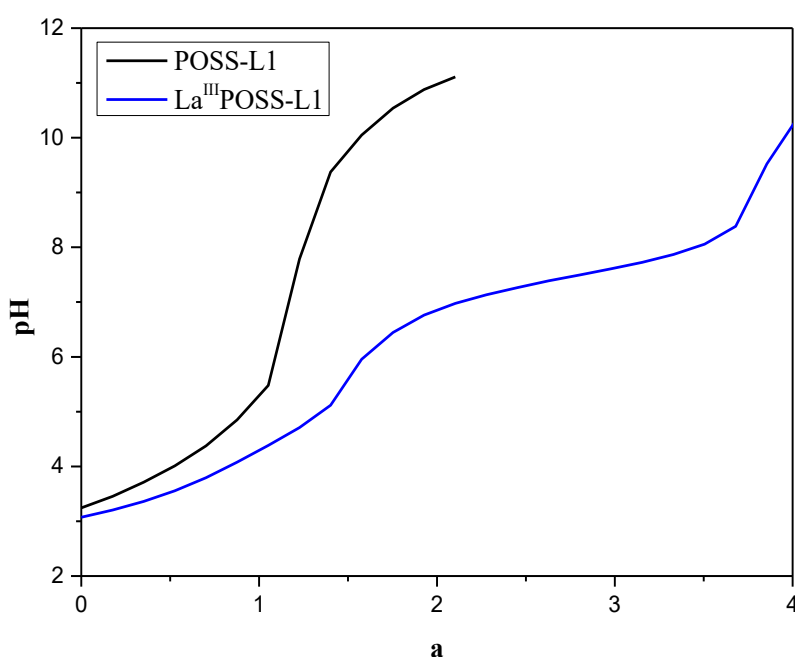
(b)

Os resultados dos estudos titulométricos do POSS-L1 mostraram que suas constantes de protonação, definidas na Equação 1, são 9,96 (pK_{a1}) e 3,93 (pK_{a2}), e foram maiores que os valores obtidos para o L1 livre: 6,60 (pK_{a1}) e 1,48 (pK_{a2}). Isso é explicado por mudanças na estrutura eletrônica do ligante devido a interações, como ligações de hidrogênio com a matriz sólida, e pela transformação da amina secundária em terciária. A Figura 28 (linha preta) apresenta a curva de equilíbrio do POSS-L1, mostrando duas protonações (dos grupos amina e piridina).

Ao analisar os resultados de complexação do La(III) com o POSS-L1, observa-se que a constante de formação do complexo 1:1 (Tabela 2), espécie $[LaPOSS-L1]^{3+}$, foi ligeiramente superior à mesma espécie com o L1 livre. Estudos relatados por Weekes e colaboradores (2017), utilizando matrizes contendo grupos amina, como superfícies modificadas à base de sílica, explicam mecanismos de interação/adsorção envolvendo forças eletrostáticas (em pH mais alcalino), interações iônicas e ligações de coordenação. Essas interações envolveram tanto grupos amina, quanto sítios contendo oxigênio da superfície de sílica. Portanto, os grupos oxigenados na estrutura do POSS contribuem para a maior constante de formação em comparação com o

sistema homogêneo, promovendo a complexação de superfície por meio de grupos hidroxila e permitindo uma estabilização adicional via interações de ligação de hidrogênio (IFTEKHAR et al., 2018). Entretanto, a formação do complexo 1:2, espécie $[\text{La}(\text{POSS-L1})_2]^{3+}$, não foi evidenciada sob condições análogas ao sistema homogêneo. Isso se deve à maior rigidez estrutural no sistema sólido, que não ocorre no homogêneo, que contém L1 livre. No sistema de titulação homogêneo, há um maior grau de liberdade para as moléculas do ligante e os íons metálicos interagirem em solução. No entanto, os resultados demonstram a eficácia do sistema POSS-L1 em se ligar ao íon lantânio(III).

Figura 28. Curva experimental na titulação potenciométrica do POSS-L1 e de seu complexo com La(III).



A curva de titulação do $[\text{POSS-L1}]^{3+}$ na presença do íon La(III) (Figura 28 – linha azul) mostra um deslocamento em comparação com o ligante livre, indicando a interação do metal com o POSS-L1 e também a formação de espécies hidróxidas. Todas as interações possíveis foram analisadas com o programa Best7 e as constantes de equilíbrio determinadas estão na Tabela 2. As constantes de equilíbrio

de todas as interações detectadas possibilitaram determinar as curvas de distribuição de espécies, em função dos valores de pH (Figura 29).

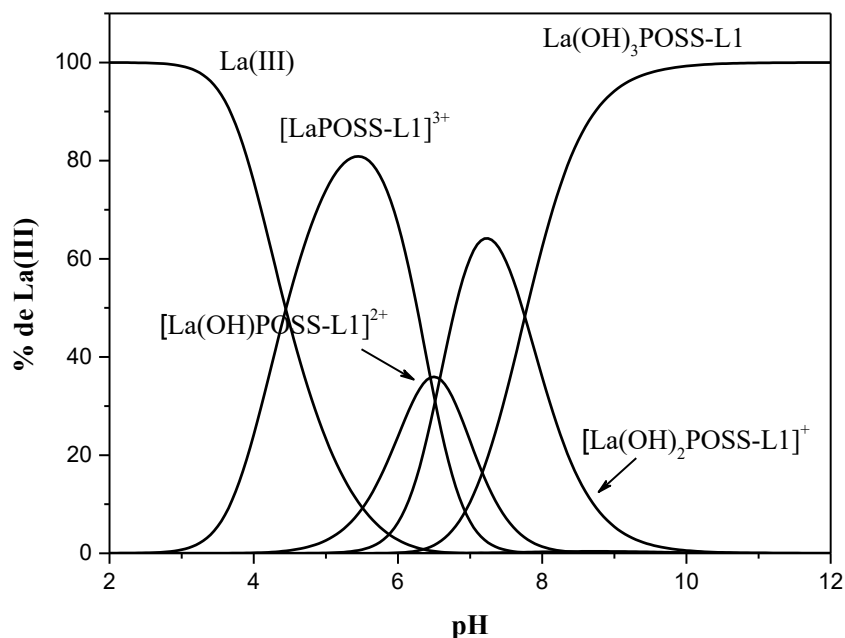
Tabela 2. Constantes de equilíbrio ($\log K$) termodinâmico do POSS-L1 e dos Complexos com La(III) a 25 °C e força iônica 0,100 mol L⁻¹ (KCl).

Espécies	POSS-L1	La ^{III} POSS-L1
$[HL]/[L][H^+]$	9,96 (01)*	-
$[H_2L]/[HL][H^+]$	3,93 (06)	-
$[LaL1^{3+}] / [La][L1]$	-	10,33 (28)*
$[LaL1]/[La(OH)L1^{2+}] [H^+]$	-	6,45 (29)
$[La(OH)L1^{2+}] / [La(OH)_2L1^+] [H^+]$	-	6,58 (11)
$[La(OH)_2L1^+] / [La(OH)_3L1][H^+]$	-	7,76 (06)

*Os números entre parênteses representam a variação decimal média das medições.

Este sistema mostra-se útil para aplicação em processos de adsorção deste íon metálico. Quando o pH é muito ácido, há uma ausência de íons lantânio coordenados. As espécies $[LaPOSS-L1]^{3+}$ são formadas acima do pH 3, como pode ser visto no diagrama de distribuição de espécies (Figura 29), e indica que a diminuição do pH da solução pode ser uma estratégia para promover a dessorção do La(III), o que foi observado em experimentos realizados para reutilização da matriz POSS-L1. Adição de ácido clorídrico 0,01 mol L⁻¹ no composto adsorbato-adsorvente promove a dessorção, sendo o material filtrado, seco e passível para novos experimentos, não perdendo a reprodutibilidade na complexação por 6 vezes.

Figura 29. Diagrama de distribuição de espécies nos estudos de complexação do POSS-L1 com La(III).



As espécies predominantes formadas na superfície do POSS-L1 com lantânio(III) são: $[LaPOSS-L1]^{3+}$ (81,0%), em pH 5,42, e $La(OH)_3POSS-L1$, acima do pH 8,0, demonstrando que a coordenação de uma molécula do ligante L1, que está ancorado ao POSS, ocorre com o metal tanto em meio ácido quanto alcalino. A observação de que o POSS-L1 mantém sua capacidade de coordenação em pH ácido e alcalino, também relatada em outros complexos de lantânio(III) com ligantes derivados de aminas do ácido dipicolínico (WEEKES et al., 2016), é uma descoberta importante, pois pode ser útil para discriminar de outros íons metálicos presentes em matrizes complexas, já que a grande maioria dos íons metálicos precipita em valores de pH neutro ou alcalino (R. E. MESMER; C. F. BAES, 1977).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos de titulação potenciométrica demonstraram a capacidade dos ligantes bis(2-piridilmetil)amina (L1) e (2-piridilmetil-2-tiofenilmetil)amina (L2) em coordenar o íon lantânio(III). Os dados revelaram que o ligante L1 é mais eficiente na coordenação de La(III) do que L2, cuja menor interação decorre do caráter mais macio (soft) do grupo tiofeno, contrastando com o La(III), um ácido de Lewis “hard” que favorece a interação com L1. Adicionalmente, L1 forma complexos nas proporções 1:1 e 1:2 (La:L1), enquanto L2 estabiliza apenas a espécie 1:1, evidenciando maior versatilidade de L1 nos processos de complexação.

A capacidade de L1 de reagir com La(III) é mantida em um sistema heterogêneo, no qual a molécula POSS é funcionalizada com o ligante, formando o material POSS-L1. Esse sistema apresentou constante de formação aproximadamente dez vezes maior que a do sistema homogêneo, demonstrando que a ancoragem do ligante tridentado à matriz silsesquioxano potencializa significativamente a captura do íon metálico. A estabilidade dos complexos de POSS-L1 com La(III) em ampla faixa de pH, incluindo regiões onde íons do bloco d normalmente precipitam, reforça sua aplicabilidade prática.

Outro aspecto fundamental é a dessorção com adição de ácido clorídrico ao sistema adsorbato–adsorvente promove a dessorção do La(III), permitindo a recuperação do material adsorvente. Após filtração e secagem, o material permanece funcional e reproduzível em pelo menos seis ciclos consecutivos, indicando elevada estabilidade operacional e viabilidade para processos de uso contínuo.

Considerando que o lantânio está presente em diversos componentes de lixo eletrônico — como LEDs, baterias, semicondutores e catalisadores —, a eficiência do sistema POSS-L1 na captura seletiva desse íon reforça seu potencial como tecnologia sustentável para recuperação de lantanídeos a partir de e-lixo. Assim, o POSS modificado destaca-se como uma matriz promissora para processos de adsorção seletiva em sistemas heterogêneos, contribuindo para rotas ambientalmente responsáveis de reciclagem e reaproveitamento de elementos terras-raras.

A titulação potenciométrica, por sua vez, mostrou-se essencial para analisar as espécies formadas em diferentes valores de pH e para estabelecer de forma precisa as constantes de formação, oferecendo subsídios importantes para o

desenvolvimento futuro de ligantes ainda mais seletivos para íons lantanídeos em matrizes sólidas destinadas ao tratamento de resíduos eletrônicos.

7. REFERÊNCIAS

AASETH, Jan; BERLINGER, Balazs. Lanthanum. *Em: Handbook on the Toxicology of Metals*. [s.l.] : Elsevier, 2022. p. 419–425. DOI: 10.1016/B978-0-12-822946-0.00017-9.

ABDULVALIYEV, Rinat; ULTARAKOVA, Almagul; MUKANGALIYEVA, Arailym; LOKHOVA, Nina; KASSYMZHANOV, Kaisar. Comparative Analysis of Acid Leaching for the Efficient Recovery of Lanthanum and Cerium from Phosphate. **Separations**, [S. l.], v. 11, n. 10, p. 288, 2024. DOI: 10.3390/separations11100288.

ABOU-SHADY, Ahmed et al. Comprehensive review of progress made in soil electrokinetic research during 1993–2020, Part I: Process design modifications with brief summaries of main output. **South African Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 44, p. 156–256, 2023. DOI: 10.1016/j.sajce.2023.01.008.

ABOU-SHADY, Ahmed; YU, Wenzheng. Recent advances in electrokinetic methods for soil remediation. A critical review of selected data for the period 2021–2022. **International Journal of Electrochemical Science**, [S. l.], v. 18, n. 8, p. 100234, 2023. DOI: 10.1016/j.ijoes.2023.100234.

ABOUSSABEK, Abdelali; BOUKARMA, Latifa; KAPTANOGLU, Ikbal Gozde; AYTAS, Sule; YUSAN, Sabriye; ZERBET, Mohamed; CHIBAN, Mohamed. Optimized adsorption and recovery of rare lanthanum ions using magnetic nanoparticle/clay mineral composite: batch, column, and Box–Behnken design approach. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [S. l.], v. 334, n. 9, p. 6871–6887, 2025. DOI: 10.1007/s10967-025-10218-8.

ABRÃO, Alcídio. **Química e tecnologia das terras-raras**. CETEM ed. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/133>. Acesso em: 2 out. 2025.

ACAR, Yalcin B.; ALSHAWABKEH, Akram N. Principles of electrokinetic remediation. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 27, n. 13, p. 2638–2647, 1993. DOI: 10.1021/es00049a002.

ACAR, Yalcin B.; ALSHAWABKEH, Akram N.; GALE, Robert J. Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics. **Waste Management**, [S. l.], v. 13, n. 2, p. 141–151, 1993. DOI: 10.1016/0956-053X(93)90006-I.

AGASKAR, Pradyot A. New synthetic route to the hydridospherosiloxanes $\text{Oh-H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ and $\text{D}_{5h}\text{-H}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{15}$. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 30, n. 13, p. 2707–2708, 1991. DOI: 10.1021/ic00013a002.

AKCIL, Ata; VEGLIÒ, Francesco; FERELLA, Francesco; OKUDAN, Mediha Demet; TUNCUK, Aysenur. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste Management**, [S. l.], v. 45, p. 420–433, 2015. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.07.007.

AKTI, Filiz; BALCI, Suna. Silica xerogel and iron doped silica xerogel synthesis in presence of drying control chemical additives. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 297, p. 127347, 2023. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127347.

ALEKSEEV, R. O.; SAVINKOV, V. I.; SIGAEV, V. N. Investigation of Glass Formation and the Properties of Lanthanum-Aluminum-Borosilicate Glasses with High Lanthanum Oxide Content. **Glass and Ceramics**, [S. l.], v. 76, n. 1–2, p. 45–48, 2019. DOI: 10.1007/s10717-019-00130-5.

ALIZADEH, Shahab; ABDOLLAHY, Mahmoud; KHODADADI DARBAN, Ahmad; MOHSENI, Mehdi. Theoretical and experimental comparison of rare earths extraction by [P6,6,6,1,4][Decanoate] bifunctional ionic liquid and D2EHPA acidic extractant. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 180, p. 107473, 2022. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107473.

ALTUN, Yüksel; KOSEOGLU, Fitnat. Influence of Solute–Solvent Interaction on Acid Strength of Some Substituted Phenols in Ethanol–Water Media. **Journal of Solution Chemistry**, [S. l.], v. 42, n. 8, p. 1691–1705, 2013. DOI: 10.1007/s10953-013-0056-0.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS**. [s.l.] : American Chemical Society, 1999. Disponível em: <https://www.acs.org/education/whatischemistry/landmarks/earthelements.html>. Acesso em: 12 out. 2025.

ANASTOPOULOS, Ioannis; BHATNAGAR, Amit; LIMA, Eder C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 221, p. 954–962, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.076.

ANDERSON, Carter et al. Constraints on lanthanide separation by selective biosorption. **iScience**, [S. l.], v. 28, n. 5, p. 112095, 2025. DOI: 10.1016/j.isci.2025.112095.

ANDRIANOV, K. A.; IZMAYLOV, B. A. Hydrolytic poly-condensation of higher alkyltrichlorosilanes. **Journal of Organometallic Chemistry**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 435–441, 1967. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)83663-3.

ANDRIANOV, K. A.; ZHDANOV, A. A.; ASNOVICH,  Z. Polyphenylpolyaluminosiloxanes: Infusible, but soluble polymers. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science**, [S. l.], v. 8, n. 10, p. 1687–1692, 1959. DOI: 10.1007/BF00912103.

ARAKAKI, Luiza N. H.; AIROLDI, Claudio. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. **Química Nova**, [S. l.], v. 22, n. 2, p. 246–253, 1999. DOI: 10.1590/S0100-40421999000200016.

ARELLANO RUIZ, Verónica Cristina; KUCHI, Rambabu; PARHI, Pankaj Kumar; LEE, Jin-Young; JYOTHI, Rajesh Kumar. Environmentally friendly comprehensive hydrometallurgical method development for neodymium recovery from mixed rare

earth aqueous solutions using organo-phosphorus derivatives. **Scientific Reports**, [S. I.], v. 10, n. 1, p. 16911, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-74041-9.

ARIENZO, Michele; FERRARA, Luciano; TRIFUOGGI, Marco; TOSCANESI, Maria. Advances in the Fate of Rare Earth Elements, REE, in Transitional Environments: Coasts and Estuaries. **Water**, [S. I.], v. 14, n. 3, p. 401, 2022. DOI: 10.3390/w14030401.

ARUNACHALAM, M.; GHOSH, Pradyut. Recognition and complexation of hydrated fluoride anion: $F_2(H_2O)_{62}$ – templated formation of a dimeric capsule of a tripodal amide. **Chemical Communications**, [S. I.], n. 36, p. 5389, 2009. DOI: 10.1039/b910014h.

ASADOLLAHZADEH, Mehdi; TORKAMAN, Rezvan; TORAB-MOSTAEDI, Meisam. Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption Approaches: Current Status and Future Trends. **Separation & Purification Reviews**, [S. I.], v. 50, n. 4, p. 417–444, 2021. DOI: 10.1080/15422119.2020.1792930.

ASTUTI, Widi; MUFAKHIR, Fika Rofiek; SETIAWAN, Felix Arie; WANTA, Kevin Cleary; PETRUS, Himawan Tri Bayu Murti. Leaching Characteristics of Lanthanum from a Secondary Resource Using Inorganic and Organic Acids: Emphasizing the Citric Acid Kinetics. **Circular Economy and Sustainability**, [S. I.], v. 3, n. 1, p. 241–252, 2023. DOI: 10.1007/s43615-022-00183-9.

ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Inorganic Chemistry**. [s.l.] : Oxford University Press, 2010.

AYORA, Carlos; MACÍAS, Francisco; TORRES, Ester; LOZANO, Alba; CARRERO, Sergio; NIETO, José-Miguel; PÉREZ-LÓPEZ, Rafael; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, Alejandro; CASTILLO-MICHEL, Hiram. Recovery of Rare Earth Elements and Yttrium from Passive-Remediation Systems of Acid Mine Drainage. **Environmental Science**

& Technology, [S. I.], v. 50, n. 15, p. 8255–8262, 2016. DOI: 10.1021/acs.est.6b02084.

BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, [S. I.], v. 10, n. 4, p. 1285–1303, 2019. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005.

BĂLESCU, Ionuț et al. Lanthanum Recovery from Aqueous Solutions by Adsorption onto Silica Xerogel with Iron Oxide and Zinc Oxide. **Gels**, [S. I.], v. 11, n. 5, p. 314, 2025. DOI: 10.3390/gels11050314.

BALL, Tucker J.; POLINSKI, Matthew J. Lanthanide Squarate Complexes Containing Mono- and Trivalent Thallium. **Inorganic Chemistry**, [S. I.], v. 62, n. 24, p. 9618–9629, 2023. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c01099.

BALLATO, John; LEWIS, John S.; HOLLOWAY, Paul. Display Applications of Rare-Earth-Doped Materials. **MRS Bulletin**, [S. I.], v. 24, n. 9, p. 51–56, 1999. DOI: 10.1557/S0883769400053070.

BARRY, Arthur J.; DAUDT, William H.; DOMICONE, Joseph J.; GILKEY, John W. Crystalline Organosilsesquioxanes. **Journal of the American Chemical Society**, [S. I.], v. 77, n. 16, p. 4248–4252, 1955. DOI: 10.1021/ja01621a025.

BASSINDALE, Alan R.; GENTLE, Theresa E. Siloxane and hydrocarbon octopus molecules with silsesquioxane cores. **Journal of Materials Chemistry**, [S. I.], v. 3, n. 12, p. 1319, 1993. DOI: 10.1039/jm9930301319.

BATTSENGEL, Ariuntuya; BATNASAN, Altansukh; NARANKHUU, Ariunbolor; HAGA, Kazutoshi; WATANABE, Yasushi; SHIBAYAMA, Atsushi. Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation. **Hydrometallurgy**, [S. I.], v. 179, p. 100–109, 2018. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.05.024.

BECKER, Philippe M. ., Anders A. Olsson, and Jay R. Simpson. **Erbium-Doped Fiber Amplifiers**. [s.l.] : Elsevier, 1999. DOI: 10.1016/B978-0-12-084590-3.X5000-5.

BELOVA, V. V.; MARTYNOVA, M. M.; TSAREVA, Yu. V.; BAULIN, V. E.; BAULIN, D. V. Solvent extraction of lanthanum(III) from chloride and nitrate aqueous solutions with dioctyldiglycolamates of dioctylammonium and trioctylammonium. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 293, p. 111568, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111568.

BETHA, Raghu; SELVAM, Valliappan; BLAKE, Donald R.; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Emission Characteristics of Ultrafine Particles and Volatile Organic Compounds in a Commercial Printing Center. **Journal of the Air & Waste Management Association**, [S. l.], v. 61, n. 11, p. 1093–1101, 2011. DOI: 10.1080/10473289.2011.604549.

BIAŁEK, Marzena; POCHWAŁA, Monika; FRANCZYK, Adrian; CZAJA, Krystyna; MARCINIEC, Bogdan. Synthesis and catalytic properties for olefin polymerization of new vanadium complexes containing silsesquioxane ligands with different denticity. **Polymer International**, [S. l.], v. 66, n. 6, p. 960–967, 2017. DOI: 10.1002/pi.5345.

BIDDAU, Riccardo; BENSIMON, Michael; CIDU, Rosa; PARRIAUX, Aurele. Rare earth elements in groundwater from different Alpine aquifers. **Geochemistry**, [S. l.], v. 69, n. 4, p. 327–339, 2009. DOI: 10.1016/j.chemer.2009.05.002.

BISSON, Adrian P.; LYNCH, Vincent M.; MONAHAN, Mary-Katherine C.; ANSLYN, Eric V. Recognition of Anions through NH- π Hydrogen Bonds in a Bicyclic Cyclophane—Selectivity for Nitrate. **Angewandte Chemie International Edition in English**, [S. l.], v. 36, n. 21, p. 2340–2342, 1997. DOI: 10.1002/anie.199723401.

BLOMQVIST, Lennart K.; NORDBERG, Gunnar F.; AASETH, Jan. Gadolinium. *Em: Handbook on the Toxicology of Metals*. [s.l.] : Elsevier, 2022. p. 267–274. DOI: 10.1016/B978-0-12-822946-0.00010-6.

BORAI, E. H.; EL-GHANY, M. S. Abd; AHMED, I. M.; M.HAMED, Mostafa; EL-DIN, A. M. Shahr; ALY, H. F. Modified acidic leaching for selective separation of thorium, phosphate and rare earth concentrates from Egyptian crude monazite. **International Journal of Mineral Processing**, [S. l.], v. 149, p. 34–41, 2016. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.02.003.

BORAI, E. H.; HAMED, M. G.; EL-KAMASH, A. M.; SIYAM, T.; EL-SAYED, G. O. Template polymerization synthesis of hydrogel and silica composite for sorption of some rare earth elements. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 456, p. 228–240, 2015. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.06.020.

BOTELHO JUNIOR, Amilton Barbosa; PINHEIRO, Érika Freitas; ESPINOSA, Denise Crocce Romano; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares; BALTAZAR, Marcela dos Passos Galluzzi. Adsorption of lanthanum and cerium on chelating ion exchange resins: kinetic and thermodynamic studies. **Separation Science and Technology**, [S. l.], v. 57, n. 1, p. 60–69, 2022. DOI: 10.1080/01496395.2021.1884720.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing**. [s.l.] : Elsevier, 1990. DOI: 10.1016/C2009-0-22386-5.

BROWN, John F.; VOGT, Lester H. The Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 87, n. 19, p. 4313–4317, 1965. DOI: 10.1021/ja00947a016.

CALLURA, Jonathan C.; PERKINS, Kedar M.; NOACK, Clinton W.; WASHBURN, Newell R.; DZOMBAK, David A.; KARAMALIDIS, Athanasios K. Selective adsorption of rare earth elements onto functionalized silica particles. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 20, n. 7, p. 1515–1526, 2018. DOI: 10.1039/C8GC00051D.

CAMARGO, Tiago P. et al. New AlIII ZnII and AlIII CuII dinuclear complexes: Phosphatase-like activity and cytotoxicity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S. l.], v. 219, p. 111392, 2021. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2021.111392.

CAMESELLE, Claudio. Electrokinetic Transport in Soil Remediation. *Em: Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. New York, NY: Springer New York, 2014. p. 725–731. DOI: 10.1007/978-1-4419-6996-5_120.

CAMPBELL, Chris; PULKKINEN, Karoliina. How Mendeleev issued his predictions: comment on Andrea Woody. **Foundations of Chemistry**, [S. l.], v. 22, n. 2, p. 197–215, 2020. DOI: 10.1007/s10698-020-09355-7.

CÁNOVAS, C. R.; CHAPRON, S.; ARRACHART, G.; PELLET-ROSTAING, S. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 219, p. 225–235, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.104.

CARR, Amanda J.; LEE, Seung Eun; UYSAL, Ahmet. Heavy versus Light Lanthanide Selectivity for Graphene Oxide Films Is Concentration-Dependent. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 127, n. 29, p. 14363–14373, 2023. DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c01350.

CARVALHO, Nakédia M. F.; HORN, Adolfo; BORTOLUZZI, Adailton J.; DRAGO, Valderes; ANTUNES, O. A. C. Synthesis and characterization of three mononuclear Fe(III) complexes containing bipodal and tripodal ligands: X-ray molecular structure of the dichloro[N-propanamide-N,N-bis-(2-pyridylmethyl)amine]iron(III) perchlorate. **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 359, n. 1, p. 90–98, 2006. DOI: 10.1016/j.ica.2005.07.010.

CERQUEIRA, H. S.; CAEIRO, G.; COSTA, L.; RAMÔA RIBEIRO, F. Deactivation of FCC catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S. l.], v. 292, n. 1–2, p. 1–13, 2008. DOI: 10.1016/j.molcata.2008.06.014.

CHAIBOU YACOUBA, Abdoul-Rachid; ORAL, Alparslan Enes; SERT, Senol; KAPTANOGLU, Ikbâl Gozde; NATATOU, Ibrahim; YUSAN, Sabriye; AYTAS, Sule.

Removal of lanthanum and cerium from aqueous solution using chitosan-functionalized magnetite-pectin. **Discover Water**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 1, 2024. DOI: 10.1007/s43832-023-00054-w.

CHAKRABORTY, INDRA N.; SHELBY, JAMES E.; CONDRATE, ROBERT A. Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 67, n. 12, p. 782–785, 1984. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb19700.x.

CHAN, Michael; DOAN, Huu; DANG-VU, Trong. An Investigation of Lanthanum Recovery from an Aqueous Solution by Adsorption (Ion Exchange). **Inorganics**, [S. l.], v. 12, n. 9, p. 255, 2024. DOI: 10.3390/inorganics12090255.

CHANDRASEKHAR, Vadapalli; THILAGAR, Pakkirisamy; MURUGESA PANDIAN, Balasubramanian. Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 251, n. 9–10, p. 1045–1074, 2007. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.07.005.

CHEN, Junfeng; GARCIA, Edzna S.; ZIMMERMAN, Steven C. Intramolecularly Cross-Linked Polymers: From Structure to Function with Applications as Artificial Antibodies and Artificial Enzymes. **Accounts of Chemical Research**, [S. l.], v. 53, n. 6, p. 1244–1256, 2020. DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00178.

CHEN, Qing. Study on the adsorption of lanthanum(III) from aqueous solution by bamboo charcoal. **Journal of Rare Earths**, [S. l.], v. 28, p. 125–131, 2010. DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60272-4.

CHERKEZOVA-ZHELEVA, Zara; BURADA, Marian; SOBETKII (SLOBOZEANU), Anca Elena; PANEVA, Daniela; FIRONDA, Sabina Andreea; PITICESCU, Radu-Robert. Green and Sustainable Rare Earth Element Recycling and Reuse from End-of-Life Permanent Magnets. **Metals**, [S. l.], v. 14, n. 6, p. 658, 2024. DOI: 10.3390/met14060658.

CIRIMINNA, Rosaria; FIDALGO, Alexandra; PANDARUS, Valerica; BÉLAND, François; ILHARCO, Laura M.; PAGLIARO, Mario. The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 113, n. 8, p. 6592–6620, 2013. DOI: 10.1021/cr300399c.

CLARK, Andrew M. Mineralogy of the Rare Earth Elements. *Em*: [s.l: s.n.]. p. 33–61. DOI: 10.1016/B978-0-444-42148-7.50007-1.

COLLIGAN, Grant; O'KELLEY, Brock; ANDERSON, Corby. Novel Methods for Bastnaesite Concentrate Leaching. **Mining, Metallurgy & Exploration**, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 31–38, 2022. DOI: 10.1007/s42461-021-00525-5.

CORDES, David B.; LICKISS, Paul D.; RATABOUL, Franck. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 110, n. 4, p. 2081–2173, 2010. DOI: 10.1021/cr900201r.

COTTON, Simon A. Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. **Comptes Rendus. Chimie**, [S. l.], v. 8, n. 2, p. 129–145, 2005. DOI: 10.1016/j.crci.2004.07.002.

CUI, Wenwen; KAMRAN, Muhammad; SONG, Quanhao; ZUO, Bingyun; JIA, Zhikuan; HAN, Qingfang. Lanthanum chloride improves maize grain yield by promoting photosynthetic characteristics, antioxidants enzymes and endogenous hormone at reproductive stages. **Journal of Rare Earths**, [S. l.], v. 37, n. 7, p. 781–790, 2019. DOI: 10.1016/j.jre.2018.12.006.

DA SILVEIRA, Tayla Fernanda Serantoni; SILVESTRINI, Daniela Rodrigues; DE OLIVEIRA BICALHO, Urquiza; DO CARMO, Devaney Ribeiro. Voltammetric Study of a Cubic Silsesquioxane Organically Modified with Imidazole and their Subsequent Reaction with Cadmium and Hexacyanoferrate(III). **International Journal of Electrochemical Science**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 872–886, 2013. DOI: 10.1016/S1452-3981(23)14064-8.

DALIA, Triana N.; HAYES, Chelsea A.; STOLYAR, Sergey; MARX, Christopher J.; MCKINLAY, James B.; DALIA, Ankur B. Multiplex Genome Editing by Natural Transformation (MuGENT) for Synthetic Biology in *Vibrio natriegens*. **ACS Synthetic Biology**, [S. l.], v. 6, n. 9, p. 1650–1655, 2017. DOI: 10.1021/acssynbio.7b00116.

DAULAY, Amru; NASUTION, Lukman Hakim; ASTUTI, Widi; MUFAKHIR, Fika Rofiek; SUMARDI, Slamet; PRASETIA, Hendra. Studies for Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption from Wastewater: A Review. **Mining, Metallurgy & Exploration**, [S. l.], v. 41, n. 3, p. 1401–1419, 2024. DOI: 10.1007/s42461-024-00974-8.

DE OLIVEIRA, Wbiratan Cesar Macedo; RODRIGUES, Guilherme Dias; MAGESTE, Aparecida Barbosa; DE LEMOS, Leandro Rodrigues. Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 322, p. 346–352, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.044.

DENG, Yu; ZHANG, Yi; DING, Yigang. Recovery of rare earths in different media with novel dicarboxylate based ionic liquid and application to recycle SmCo magnets. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 210, p. 105844, 2022. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105844.

DENIZ, Amanda Broska da Cruz; VALT, Renata Bachmann Guimarães; KAMINARI, Nice Mika Sakamoto; PONTE, Maria José Jerônimo de Santana; PONTE, Haroldo de Araújo. Parameters of an electrokinetic reactor design for vanadium recovery from fluid catalytic cracking catalysts. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 193, p. 297–302, 2018. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.10.057.

DENT, Peter C. Rare earth elements and permanent magnets (invited). **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 111, n. 7, 2012. DOI: 10.1063/1.3676616.

DEPAOLO, Donald J. **Neodymium Isotope Geochemistry**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988. v. 20 DOI: 10.1007/978-3-642-48916-7.

DESHMANE, Vishwanath G.; ISLAM, Syed Z.; BHAVE, Ramesh R. Selective Recovery of Rare Earth Elements from a Wide Range of E-Waste and Process Scalability of Membrane Solvent Extraction. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 54, n. 1, p. 550–558, 2020. DOI: 10.1021/acs.est.9b05695.

DEV, Subhabrata; SACHAN, Ankur; DEHGHANI, Fahimeh; GHOSH, Tathagata; BRIGGS, Brandon R.; AGGARWAL, Srijan. Mechanisms of biological recovery of rare-earth elements from industrial and electronic wastes: A review. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 397, p. 124596, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124596.

DING, Anting; LIU, Chuanying; ZHANG, Xingwang; LEI, Lecheng; XIAO, Chengliang. ZnCl_2 : A Green Brønsted Acid for Selectively Recovering Rare Earth Elements from Spent NdFeB Permanent Magnets. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 56, n. 7, p. 4404–4412, 2022. DOI: 10.1021/acs.est.1c08260.

DO CARMO, D. R.; SILVESTRINI, D. R.; BARUD, H. S.; DIAS FILHO, N. L.; BICALHO, U. O.; SOARES, L. A. A Silsesquioxane Organically Modified with 4-Amino-5-(4-pyridyl)-4*H*-1,2,4-triazole-3-thiol: Thermal Behavior and Its Electrochemical Detection of Sulfhydryl Compounds. **Journal of Nanomaterials**, [S. l.], v. 2014, n. 1, 2014. DOI: 10.1155/2014/695954.

DODBIBA, Gjergj; FUJITA, Toyohisa. Trends in Extraction of Rare Earth Elements from Coal Ashes: A Review. **Recycling**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 17, 2023. DOI: 10.3390/recycling8010017.

DROBNIAK, Agnieszka; MASTALERZ, Maria. Rare Earth Elements: A brief overview. **Indiana Journal of Earth Sciences**, [S. l.], v. 4, 2022. DOI: 10.14434/ijes.v4i1.33628.

DUCHATEAU, Robbert. Incompletely Condensed Silsesquioxanes: Versatile Tools in Developing Silica-Supported Olefin Polymerization Catalysts. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 102, n. 10, p. 3525–3542, 2002. DOI: 10.1021/cr010386b.

DUDZIEC, Beata; ŻAK, Patrycja; MARCINIEC, Bogdan. Synthetic Routes to Silsesquioxane-Based Systems as Photoactive Materials and Their Precursors. **Polymers**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 504, 2019. DOI: 10.3390/polym11030504.

DUFRESNE, A.; KRIER, G.; MULLER, J. F.; CASE, B.; PERRAULT, G. Lanthanide particles in the lung of a printer. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 151, n. 3, p. 249–252, 1994. DOI: 10.1016/0048-9697(94)90474-X.

EL OUARDI, Youssef; VIROLAINEN, Sami; MASSIMA MOUELE, Emile Salomon; LAATIKAINEN, Markku; REPO, Eveliina; LAATIKAINEN, Katri. The recent progress of ion exchange for the separation of rare earths from secondary resources – A review. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 218, p. 106047, 2023. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106047.

ETKIND, Samuel I.; VANDER GRIEND, Douglas A.; SWAGER, Timothy M. Electroactive Anion Receptor with High Affinity for Arsenate. **The Journal of Organic Chemistry**, [S. l.], v. 85, n. 15, p. 10050–10061, 2020. DOI: 10.1021/acs.joc.0c01206.

EUROPEAN COMMISSION. **Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023**. 2023. Disponível em: https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/policy-strategy_en. Acesso em: 26 out. 2025.

EVANS, C. H. **Episodes from the History of the Rare Earth Elements**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. DOI: 10.1007/978-94-009-0287-9.

EZZEDDINE, Zeinab; BATONNEAU-GENER, Isabelle; GHSSEIN, Ghassan; POUILLOUX, Yannick. Recent Advances in Heavy Metal Adsorption via Organically Modified Mesoporous Silica: A Review. **Water**, [S. l.], v. 17, n. 5, p. 669, 2025. DOI: 10.3390/w17050669.

FAN, Dikang; PENG, Yang; HE, Xi; OUYANG, Jing; FU, Liangjie; YANG, Huaming. Recent Progress on the Adsorption of Heavy Metal Ions Pb(II) and Cu(II) from Wastewater. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 14, n. 12, p. 1037, 2024. DOI: 10.3390/nano14121037.

FERELLA, Francesco; INNOCENZI, Valentina; MAGGIORE, Fabio. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 108, p. 10–20, 2016. DOI: 10.1016/j.resconrec.2016.01.010.

FERNANDES, Christiane; OLIVEIRA MOREIRA, Rafaela; LUBE, Leonardo M.; HORN JR, Adolfo; SZPOGANICZ, Bruno; SHERROD, Stacy; RUSSELL, David H. Investigation of the interaction of iron(III) complexes with dAMP by ESI-MS, MALDI-MS and potentiometric titration: insights into synthetic nuclease behavior. **Dalton Transactions**, [S. l.], v. 39, n. 21, p. 5094, 2010. DOI: 10.1039/c000256a.

FISICARO, E. Potentiometric titrations in methanol/water medium: Intertitration variability. **Talanta**, [S. l.], v. 35, n. 10, p. 769–774, 1988. DOI: 10.1016/0039-9140(88)80181-4.

FRAILE, P.; CACHARRO, L. M.; GARCIA-COSMES, P.; ROSADO, C.; TABERNERO, J. M. Encephalopathy caused by lanthanum carbonate. **Clinical Kidney Journal**, [S. l.], v. 4, n. 3, p. 192–194, 2011. DOI: 10.1093/ndtplus/sfr003.

FRANCO, F. S.; FERNANDES, Daniela Silvestrini; DO CARMO, Devaney Ribeiro. A modified hybrid silsesquioxane/histidine composite for copper and zinc adsorption and its behavior in the electro-oxidation of ascorbic acid. **Materials Science and Engineering: C**, [S. l.], v. 111, p. 110739, 2020. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110739.

FREED, Simon; WEISSMAN, S. I.; FORTESS, Fred E.; JACOBSON, H. F. Ions of Europium Distributed Between Different Configurations in Homogeneous Solutions.

The Journal of Chemical Physics, [S. l.], v. 7, n. 9, p. 824–828, 1939. DOI: 10.1063/1.1750532.

FRYE, Cecil L.; COLLINS, Ward T. Oligomeric silsesquioxanes, $(\text{HSiO}_{3/2})_n$. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 92, n. 19, p. 5586–5588, 1970. DOI: 10.1021/ja00722a009.

GALVÃO, Rodrigo; MENEZES, Jorge Fernando S. Breve Discussão Histórica sobre a “Descoberta” dos Lantanídeos e sua Relação com as Teorias de Luz e Cores de Maxwell e Einstein. **Química Nova na Escola**, [S. l.], v. 38, n. 1, 2016. DOI: 10.5935/0104-8899.20160005.

GE, Qian; LIU, Hongzhi. Tunable amine-functionalized silsesquioxane-based hybrid networks for efficient removal of heavy metal ions and selective adsorption of anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 428, p. 131370, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131370.

GENTLE, Theresa E.; BASSINDALE, Alan R. Effect of catalyst on regioselectivity and vinyl/H exchange on silicon in the hydrosilylation of vinyl-siloxanes by T_8 hydrogen silsesquioxane. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 281–294, 1995. DOI: 10.1007/BF01057898.

GHOBRIL, C.; GRINSTAFF, M. W. The chemistry and engineering of polymeric hydrogel adhesives for wound closure: a tutorial. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 44, n. 7, p. 1820–1835, 2015. DOI: 10.1039/C4CS00332B.

GIBSON, Graham T. T.; MOHAMED, Mark F.; NEVEROV, Alexei A.; BROWN, R. S. Potentiometric Titration of Metal Ions in Ethanol. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 45, n. 19, p. 7891–7902, 2006. DOI: 10.1021/ic060517x.

GIESE, Ellen Cristine. Biosorption as green technology for the recovery and separation of rare earth elements. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 36, n. 4, p. 52, 2020. DOI: 10.1007/s11274-020-02821-6.

GIJSEMANS, Lukas; FORTE, Federica; ONGHENA, Bieke; BINNEMANS, Koen. Recovery of rare earths from the green lamp phosphor $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (LAP) by dissolution in concentrated methanesulphonic acid. **RSC Advances**, [S. l.], v. 8, n. 46, p. 26349–26355, 2018. DOI: 10.1039/C8RA04532A.

GILES, A. E.; ALDRICH, C.; VAN, J. S. J. Modelling of rare earth solvent extraction with artificial neural nets. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 43, n. 1–3, p. 241–255, 1996. DOI: 10.1016/0304-386X(95)00098-2.

GODBOLE, Pratik; DESHPANDE, Kaustubh; JAWADAND, Sanjeevani; DORA, M. L.; SELOKAR, Atul; DAWARE, Gopal; SAHU, Manoj; NANDI, Ashok Kumar; RANDIVE, Kirtikumar. Innovative Technologies for Recycling and Extraction of REE. *Em*: [s.l.: s.n.]. p. 1–25. DOI: 10.1007/978-3-031-50262-0_1.

GODOI, Luciane; PONTE, Haroldo de A.; PONTE, Maria José Jerônimo de S.; SANCHES, Luciana S.; VALT, Renata Bachmann G.; LEONEL, Raquel F. Electroremediation of deactivated catalysts from fluidised catalytic cracking for vanadium removal - the effect of a dual cathode chamber reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 35, n. 1, p. 63–68, 2018. DOI: 10.1590/0104-6632.20180351s20160388.

GÖKIRMAK SÖĞÜT, Eda; GÜLCAN, Mehmet. Adsorption: basics, properties, and classification. *Em*: **Adsorption through Advanced Nanoscale Materials**. [s.l.] : Elsevier, 2023. p. 3–21. DOI: 10.1016/B978-0-443-18456-7.00001-8.

GOMES, Marco Antônio G. B.; PESSANHA, Quêzia S. J.; TOLEDO, Rosane; LUBE, Leonardo M.; FERNANDES, Christiane; HORN, Adolfo. Synthesis and characterization of new polyoctahedral silsesquioxanes containing zinc coordination compounds on the surface. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1220, p. 128738, 2020. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128738.

GÓMEZ-MERINO, Fernando C.; GÓMEZ-TREJO, Libia F.; RUVALCABA-RAMÍREZ, Rubén; TREJO-TÉLLEZ, Libia I. Lanthanides as Beneficial Elements for Plants. *Em: Beneficial Chemical Elements of Plants*. [s.l.] : Wiley, 2023. p. 349–369. DOI: 10.1002/9781119691419.ch15.

GONZÁLEZ, Jonay; SEVILLA, Pablo; GABARRÓ-RIERA, Guillem; JOVER, Jesús; ECHEVERRÍA, Jorge; FUERTES, Sara; ARAUZO, Ana; BARTOLOMÉ, Elena; SAÑUDO, E. Carolina. A Multifunctional Dysprosium-Carboxylato 2D Metall–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition*, [S. l.], v. 60, n. 21, p. 12001–12006, 2021. DOI: 10.1002/anie.202100507.

GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, Lisdelys; HIDALGO-ROSA, Yoan; GARCÍA, Julio Omar Prieto; TRETO-SUÁREZ, Manuel A.; MENA-ULECIA, Karel; YAÑEZ, Osvaldo. Study of heavy metals adsorption using a silicate-based material: Experiments and theoretical insights. *Chemical Physics Impact*, [S. l.], v. 9, p. 100714, 2024. DOI: 10.1016/j.chphi.2024.100714.

GOOD, Nathan M. et al. Scalable and Consolidated Microbial Platform for Rare Earth Element Leaching and Recovery from Waste Sources. *Environmental Science & Technology*, [S. l.], v. 58, n. 1, p. 570–579, 2024. DOI: 10.1021/acs.est.3c06775.

GRANADOS-CORREA, F.; VILCHIS-GRANADOS, J.; JIMÉNEZ-REYES, M.; QUIROZ-GRANADOS, L. A. Adsorption Behaviour of La(III) and Eu(III) Ions from Aqueous Solutions by Hydroxyapatite: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemistry*, [S. l.], v. 2013, n. 1, 2013. DOI: 10.1155/2013/751696.

GREINACHER, E. History of Rare Earth Applications, Rare Earth Market Today. *Em: [s.l: s.n.]*. p. 3–17. DOI: 10.1021/bk-1981-0164.ch001.

GSCHNEIDNER, Jr, K. A.; CAPELLEN, J. **Two hundred years of rare earths**. [s.l.] : Iowa State Univ. of Science and Technology, Ames (USA), 1986. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/6893525>. Acesso em: 5 out. 2025.

GUILLAUMONT, Robert. Completion and extension of the periodic table of elements beyond uranium. **Comptes Rendus. Physique**, [S. l.], v. 20, n. 7–8, p. 617–630, 2019. DOI: 10.1016/j.crhy.2018.12.006.

GUO, Ruoyao; LU, Wen; FANG, Peiyu; ZHENG, Jiayin; YU, Gang; BIAN, Zuqiang; LIU, Zhiwei. Luminescent rare earth complexes of Ce³⁺, Eu²⁺ and Yb²⁺ with spiro-bis(pyrazolyl)borate ligands containing C–H···M interactions. **Journal of Rare Earths**, [S. l.], 2024. DOI: 10.1016/j.jre.2024.11.005.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. **International Materials Reviews**, [S. l.], v. 37, n. 1, p. 197–248, 1992. DOI: 10.1179/imr.1992.37.1.197.

GUTBEZAH, Boris; GRUNWALD, Ernest. The Effect of Solvent on Equilibrium and Rate Constants. II. The Measurement and Correlation of Acid Dissociation Constants of Anilinium and Ammonium Salts in the System Ethanol—Water ^{1,2a}. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 75, n. 3, p. 559–565, 1953. DOI: 10.1021/ja01099a014.

HALDORAI, Yuvaraj; RENGARAJ, Arunkumar; RYU, Taegong; SHIN, Junho; HUH, Yun Suk; HAN, Young-Kyu. Response surface methodology for the optimization of lanthanum removal from an aqueous solution using a Fe₃O₄/chitosan nanocomposite. **Materials Science and Engineering: B**, [S. l.], v. 195, p. 20–29, 2015. DOI: 10.1016/j.mseb.2015.01.006.

HAMMOND, C. R. **The elements**. [s.l.] : Handbook of chemistry and physics, 2000. v. 81

HAMZAT, Abdulhammed K.; MURAD, Md. Shafinur; SUBESHAN, Balakrishnan; ASMATULU, Ramazan; ASMATULU, Eylem. Rare earth element recycling: a review on sustainable solutions and impacts on semiconductor and chip industries. **Journal**

of Material Cycles and Waste Management, [S. I.], v. 27, n. 5, p. 3009–3032, 2025. DOI: 10.1007/s10163-025-02276-7.

HAN, Tianyi; ZHANG, Chenhui; LI, Jinjin; YUAN, Shihua; CHEN, Xinchun; ZHANG, Jiyang; LUO, Jianbin. Origins of Superlubricity Promoted by Hydrated Multivalent Ions. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [S. I.], v. 11, n. 1, p. 184–190, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b03098.

HARRISON, Philip G. Silicate cages: precursors to new materials. **Journal of Organometallic Chemistry**, [S. I.], v. 542, n. 2, p. 141–183, 1997. DOI: 10.1016/S0022-328X(96)06821-0.

HARTLEY, F. R.; VEZEY, P. N. Supported Transition Metal Complexes as Catalysts. *Em*: [s.l: s.n.]. p. 189–234. DOI: 10.1016/S0065-3055(08)60129-X.

HARTMANN-THOMPSON, Claire. **Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. v. 3 DOI: 10.1007/978-90-481-3787-9.

HASEGAWA, Miki; OHMAGARI, Hitomi; TANAKA, Hideyuki; MACHIDA, Kanade. Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [S. I.], v. 50, p. 100484, 2022. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484.

HASEGAWA, Yasuchika. Photofunctional Lanthanoid Complexes, Coordination Polymers, and Nanocrystals for Future Photonic Applications. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [S. I.], v. 87, n. 10, p. 1029–1057, 2014. DOI: 10.1246/bcsj.20140155.

HASEGAWA, Yasuchika; KITAGAWA, Yuichi; NAKANISHI, Takayuki. Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of

lanthanide complexes. **NPG Asia Materials**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 52–70, 2018. DOI: 10.1038/s41427-018-0012-y.

HASEGAWA, Yasuchika; WADA, Yuji; YANAGIDA, Shozo. Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 183–202, 2004. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2004.10.003.

HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B. ,.; ORRIS, G. J. **United States Geological Survey, Rare earth elements - critical resources for high technology**. 2005. Disponível em: <http://geopubs.wr.usgs.gov/fact-sheet/fs087-02/>. Acesso em: 25 set. 2025.

HE, Miao; WANG, Ping; YAO, Jiasai; LI, Yifei; MENG, Senyao; LI, Zhenxing. Lanthanum-based nanomaterials for oxygen evolution reaction. **Journal of Rare Earths**, [S. l.], 2024. DOI: 10.1016/j.jre.2024.10.008.

HEMMILÄ, I. Luminescent lanthanide chelates—a way to more sensitive diagnostic methods. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 225, n. 1–2, p. 480–485, 1995. DOI: 10.1016/0925-8388(94)07069-5.

HENDERSON, P. **Rare earth element geochemistry**. [s.l.] : Elsevier, 1984. v. 2
Disponível em:
https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Rare%20earth%20element%20geochemistry&publication_year=1984&author=P.%20Henderson. Acesso em: 25 set. 2025.

HERNÁNDEZ-CAMPOS, M.; POLO, A. M. S.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; BERBER-MENDOZA, M. S.; ANDRADE-ESPINOSA, G.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V. Lanthanum-doped silica xerogels for the removal of fluorides from waters. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 213, p. 549–554, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.02.016.

HERRMANN, Henning; NOLDE, Jürgen; BERGER, Svend; HEISE, Susanne. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 124, p. 213–238, 2016. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.09.033.

H.M., Mouna; BARAL, Saroj Sundar. A bio-hydrometallurgical approach towards leaching of lanthanum from the spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 184, p. 175–182, 2019. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.01.007.

HO, Chien-Hsien; VAN ZEE, J. W. Effect of Ethanol and Temperature on the Hydrolysis of a Nickel(II) Ion in Ethanol–Water Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 39, n. 3, p. 752–758, 2000. DOI: 10.1021/ie9702789.

IANNICELLI-ZUBIANI, Elena Maria; GALLO STAMPINO, Paola; CRISTIANI, Cinzia; DOTELLI, Giovanni. Enhanced lanthanum adsorption by amine modified activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 341, p. 75–82, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.154.

IEA. **Mineral requirements for clean energy transitions**. 2025. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions/mineral-requirements-for-clean-energy-transitions>. Acesso em: 9 out. 2025.

IFTEKHAR, Sidra; RAMASAMY, Deepika Lakshmi; SRIVASTAVA, Varsha; ASIF, Muhammad Bilal; SILLANPÄÄ, Mika. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. **Chemosphere**, [S. l.], v. 204, p. 413–430, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.053.

INNOCENZI, Plinio; FALCARO, Paolo; BERTOLO, Johnny Mio; BEARZOTTI, Andrea; AMENITSCH, Heinz. Electrical responses of silica mesostructured films to changes in environmental humidity and processing conditions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S. l.], v. 351, n. 24–26, p. 1980–1986, 2005. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.05.015.

INNOCENZI, Valentina; FERELLA, Francesco; DE MICHELIS, Ida; VEGLIÒ, Francesco. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 24, p. 92–97, 2015. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.09.014.

IZATT, Reed M.; IZATT, Steven R.; IZATT, Neil E.; KRAKOWIAK, Krzysztof E.; BRUENING, Ronald L.; NAVARRO, Luis. Industrial applications of molecular recognition technology to separations of platinum group metals and selective removal of metal impurities from process streams. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 17, n. 4, p. 2236–2245, 2015. DOI: 10.1039/C4GC02188F.

JAIRETH, Subhash; HOATSON, Dean M.; MIEZITIS, Yanis. Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia. **Ore Geology Reviews**, [S. l.], v. 62, p. 72–128, 2014. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.02.008.

JEMLI, Sonia et al. Green β -cyclodextrin nanosponges for the efficient adsorption of light rare earth elements: Cerium and lanthanum. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 466, p. 143108, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143108.

JHA, Manis Kumar; KUMARI, Archana; PANDA, Rekha; RAJESH KUMAR, Jyothi; YOO, Kyoungkeun; LEE, Jin Young. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 165, p. 2–26, 2016. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.01.035.

JIA, Tingting; GU, Junjun; MA, Miao; SONG, Yuyang. Lanthanum Significantly Contributes to the Growth of the Fine Roots' Morphology and Phosphorus Uptake Efficiency by Increasing the Yield and Quality of *Glycyrrhiza uralensis* Taproots. **Plants**, [S. l.], v. 13, n. 4, p. 474, 2024. DOI: 10.3390/plants13040474.

JIANG, Yang; LI, Jianfei; GENG, Yanglei; YE, Xingwang; MA, Shengfeng; HAO, Xiaoyan; XIN, Wenbin; CHAI, Yifan. A Review of the Main rare earth ore smelting processes in the world: From traditional methods to new technologies. **Journal of Rare Earths**, [S. l.], 2025. DOI: 10.1016/j.jre.2025.07.027.

JONES, Chris J. **d- and f- Block Chemistry**. [s.l.] : The Royal Society of Chemistry, 2001. DOI: 10.1039/9781847550682.

JUN, Byung-Moon; KIM, Hak-Hyeon; RHO, Hojung; SEO, Jiwon; JEON, Jin-Woo; NAM, Seong-Nam; MIN PARK, Chang; YOON, Yeomin. Recovery of rare-earth and radioactive elements from contaminated water through precipitation: A review. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 475, p. 146222, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.146222.

KACZMAREK, Barbara; SZOŁYGA, Mariusz; FRĄCKOWIAK, Dawid. Grinding the Cubes—Multigram Solid-State Synthesis of Silsesquioxane Amic Acids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 47, p. 15739–15743, 2021. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c05188.

KACZMAREK, Małgorzata T.; JASTRZĄB, Renata; RADECKA-PARYZEK, Wanda. Potentiometric Study of Lanthanide Salicylaldimine Schiff Base Complexes. **Journal of Solution Chemistry**, [S. l.], v. 42, n. 1, p. 18–26, 2013. DOI: 10.1007/s10953-012-9946-9.

KAMPMANN, Jan; HANSEN, Nina Pirschel; ØRSTED SCHULTZ, Anders Nikolai; BRANDT, Andreas Hjelm; BRANDT, Frans. Lanthanum Carbonate Opacities—A Systematic Review. **Diagnostics**, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 464, 2022. DOI: 10.3390/diagnostics12020464.

KANEKO, Yoshiro. Ionic silsesquioxanes: Preparation, structure control, characterization, and applications. **Polymer**, [S. l.], v. 144, p. 205–224, 2018. a. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.03.059.

KANEKO, Yoshiro. Ionic silsesquioxanes: Preparation, structure control, characterization, and applications. **Polymer**, [S. l.], v. 144, p. 205–224, 2018. b. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.03.059.

KANNAN, A.; MUTHURAJ, C.; MAYAVAN, A.; GANDHI, S. Multifaceted applications of polyhedral oligomeric silsesquioxane and their composites. **Materials Today Chemistry**, [S. l.], v. 30, p. 101568, 2023. DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101568.

KATOH, Naoya; DEGUCHI, Tatsuya; BERNIS, Roy S. An Accurate Characterization of CRT Monitor (I) Verifications of Past Studies and Clarifications of Gamma. **Optical Review**, [S. l.], v. 8, n. 5, p. 305–314, 2001. DOI: 10.1007/s10043-001-0305-0.

KAŹMIERCZAK, Joanna; KUCIŃSKI, Krzysztof; HRECZYCHO, Grzegorz. Highly Efficient Catalytic Route for the Synthesis of Functionalized Silsesquioxanes. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 56, n. 15, p. 9337–9342, 2017. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01504.

KEGL, Tina; KOŠAK, Aljoša; LOBNIK, Aleksandra; NOVAK, Zoran; KRALJ, Anita Kovač; BAN, Irena. Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 386, p. 121632, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121632.

KHAMIS, Fatema; HEGAB, Hanaa M.; BANAT, Fawzi; ARAFAT, Hassan A.; HASAN, Shadi W. Comprehensive review on pH and temperature-responsive polymeric adsorbents: Mechanisms, equilibrium, kinetics, and thermodynamics of adsorption processes for heavy metals and organic dyes. **Chemosphere**, [S. l.], v. 349, p. 140801, 2024. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140801.

KHAN, Muhammad; SHAFI, Muhammad; RAZA, Junaid; AHMED, Inas A.; ZADA, Amir; NARASIMHARAO, Katabathini; SUN, Xiaohui. Mechanistic breakthroughs in affordable adsorbents for heavy metal remediation: An in-depth exploration of next-generation sustainable water purification technologies. **Journal of Hazardous**

Materials Advances, [S. l.], v. 19, p. 100847, 2025. DOI: 10.1016/j.hazadv.2025.100847.

KIKUCHI, Yuya; MATSUMIYA, Masahiko; KAWAKAMI, Satoshi. Extraction of Rare Earth Ions from Nd-Fe-B Magnet Wastes with TBP in Tricaprylmethylammonium Nitrate. **Solvent Extraction Research and Development, Japan**, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 137–145, 2014. DOI: 10.15261/serdj.21.137.

KIM, Daejin; POWELL, Lawrence E.; DELMAU, Lætitia H.; PETERSON, Eric S.; HERCHENROEDER, Jim; BHAVE, Ramesh R. Selective Extraction of Rare Earth Elements from Permanent Magnet Scraps with Membrane Solvent Extraction. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 49, n. 16, p. 9452–9459, 2015. DOI: 10.1021/acs.est.5b01306.

KINSMAN, Luke M. M.; NGWENYA, Bryne T.; MORRISON, Carole A.; LOVE, Jason B. Tuneable separation of gold by selective precipitation using a simple and recyclable diamide. **Nature Communications**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 6258, 2021. DOI: 10.1038/s41467-021-26563-7.

KLINGER, Julie Michelle. A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age. **The Extractive Industries and Society**, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 572–580, 2015. DOI: 10.1016/j.exis.2015.05.006.

KOCAOBA, S.; AYDOGAN, F.; AFSAR, H. No-Aqueous Titrations: Potentiometric Titration of Some Primary Amines. **Reviews in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 27, n. 2, 2008. DOI: 10.1515/REVAC.2008.27.2.123.

KOLESNICHENKO, Igor V.; ANSLYN, Eric V. Practical applications of supramolecular chemistry. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 46, n. 9, p. 2385–2390, 2017. DOI: 10.1039/C7CS00078B.

KOŁODYŃSKA, Dorota; FILA, Dominika; HUBICKI, Zbigniew. Recovery of Lanthanum(III) and Nickel(II) Ions from Acidic Solutions by the Highly Effective Ion

Exchanger. **Molecules**, [S. l.], v. 25, n. 16, p. 3718, 2020. DOI: 10.3390/molecules25163718.

KOVAL, Iryna A. et al. Dinuclear Cu ^{II} Complexes with a New Phenol-Based Ligand Bearing Pyridine and Thiophene Substituents: Synthesis, Characterization and Interaction with Catechol Substrates. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 2004, n. 20, p. 4036–4045, 2004. DOI: 10.1002/ejic.200400092.

KRAIEM, Nourhen Ben; ENNIGROU, Dorra Jellouli; ZLAOUI, Khira; HORCHANI-NAIFER, Karima. Lanthanum recovery from aqueous solutions by polyelectrolytes assisted ultrafiltration. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 204, p. 348–355, 2020. DOI: 10.5004/dwt.2020.26259.

KRIPLI, Balázs; GARDA, Zoltán; SÓLYOM, Bernadett; TIRCSÓ, Gyula; KAIZER, József. Formation, stability and catalase-like activity of mononuclear manganese(Mn^{II}) and oxomanganese(Mn^{IV}) complexes in protic and aprotic solvents. **New Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 44, n. 14, p. 5545–5555, 2020. DOI: 10.1039/C9NJ06004A.

KRISHNAMURTHY, Nagaiyar; GUPTA, Chiranjib Kumar. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. [s.l.] : CRC Press, 2015. DOI: 10.1201/b19055.

KUMARI, Archana; PANDA, Rekha; LEE, Jin Young; THRIVENI, Thenepalli; JHA, Manis Kumar; PATHAK, Devendra Deo. Extraction of rare earth metals (REMs) from chloride medium by organo-metallic complexation using D2EHPA. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 227, p. 115680, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115680.

KUZMIN, Vladimir I.; PASHKOV, Gennady L.; LOMAEV, Victor G.; VOSKRESENSKAYA, Elena N.; KUZMINA, Vera N. Combined approaches for comprehensive processing of rare earth metal ores. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 129–130, p. 1–6, 2012. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.06.011.

LAINE, Richard M. Nanobuilding blocks based on the $[\text{OSiO}1.5]_x$ ($x = 6, 8, 10$) octasilsesquioxanes. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 15, n. 35–36, p. 3725, 2005. DOI: 10.1039/b506815k.

LANZMASTER, Mauricio et al. A new heterobinuclear FeIII CuII complex with a single terminal $\text{FeIII}-\text{O}(\text{phenolate})$ bond. Relevance to purple acid phosphatases and nucleases. **JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 319–332, 2005. DOI: 10.1007/s00775-005-0635-7.

LEAPER, Sebastian; AVENDAÑO CÁCERES, Edgardo Oscar; LUQUE-ALLED, Jose Miguel; CARTMELL, Sarah H.; GORGOJO, Patricia. POSS-Functionalized Graphene Oxide/PVDF Electrospun Membranes for Complete Arsenic Removal Using Membrane Distillation. **ACS Applied Polymer Materials**, [S. l.], v. 3, n. 4, p. 1854–1865, 2021. DOI: 10.1021/acsapm.0c01402.

LEGNANI, Laura et al. Functionalized polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) based composites for bone tissue engineering: synthesis, computational and biological studies. **RSC Advances**, [S. l.], v. 10, n. 19, p. 11325–11334, 2020. DOI: 10.1039/D0RA01636E.

LEONEL, Raquel Folmann; VALT, Renata Bachmann Guimarães; DE GODOI, Luciane; PONTE, Maria José Jeronimo de Santana; PONTE, Haroldo de Araújo. Efeito da aplicação da eletrorremediação na estrutura e nos contaminantes de catalisador desativado. Avaliação por técnicas de RMN, RPE, DRX e FRX. **Ecletica Química**, [S. l.], v. 40, n. 1, p. 86–94, 2016. DOI: 10.26850/1678-4618eqj.v40.1.2015.p86-94.

LEVITSKY, Mikhail M.; YALYMOV, Alexey I.; KULAKOVA, Alena N.; PETROV, Artem A.; BILYACHENKO, Alexey N. Cage-like metallasilsesquioxanes in catalysis: A review. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S. l.], v. 426, p. 297–304, 2017. DOI: 10.1016/j.molcata.2016.06.016.

LI, Fuhai; YANG, Zheng; WENG, Hanqin; CHEN, Geng; LIN, Mingzhang; ZHAO, Chi. High efficient separation of U(VI) and Th(IV) from rare earth elements in strong acidic solution by selective sorption on phenanthroline diamide functionalized graphene oxide. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 332, p. 340–350, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.038.

LI, Han; XU, Zhi; LI, Jiacheng; SIRIA, Alessandro; MA, Ming. Evolution of Interfacial Hydration Structure Induced by Ion Condensation and Correlation Effects. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 64, n. 6, 2025. DOI: 10.1002/anie.202418029.

LI, Jiayi; WANG, Liding; ZHAO, Zifeng; SUN, Boxun; ZHAN, Ge; LIU, Huanyu; BIAN, Zuqiang; LIU, Zhiwei. Highly efficient and air-stable Eu(II)-containing azacryptates ready for organic light-emitting diodes. **Nature Communications**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 5218, 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-19027-x.

LI, Longqiang; ZHOU, Jiayin; HAN, Junyi; LIU, Depeng; QI, Min; XU, Juanfang; YIN, Guangqiang; CHEN, Tao. Finely manipulating room temperature phosphorescence by dynamic lanthanide coordination toward multi-level information security. **Nature Communications**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 3846, 2024. DOI: 10.1038/s41467-024-47674-x.

LI, Shicheng; JANSONE-POPOVA, Santa; JIANG, De-en. Insights into coordination and ligand trends of lanthanide complexes from the Cambridge Structural Database. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 11301, 2024. DOI: 10.1038/s41598-024-62074-3.

LI, Zheng; DEWULF, Brecht; BINNEMANS, Koen. Nonaqueous Solvent Extraction for Enhanced Metal Separations: Concept, Systems, and Mechanisms. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 60, n. 48, p. 17285–17302, 2021. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c02287.

LICKISS, Paul D.; RATABOUL, Franck. Fully Condensed Polyhedral Oligosilsesquioxanes (POSS): From Synthesis to Application. *Em*: [s.l: s.n.]. p. 1–116. DOI: 10.1016/S0065-3055(08)00001-4.

LIU, Huanhuan; LIU, Hongzhi. Selective dye adsorption and metal ion detection using multifunctional silsesquioxane-based tetraphenylethene-linked nanoporous polymers. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 5, n. 19, p. 9156–9162, 2017. DOI: 10.1039/C7TA01255A.

LIU, Ru-Shi; WANG, Xiao-Jun. **Phosphor Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2021. DOI: 10.1201/9781003098690.

LIU, Xiao-jun; LIAO, Sheng-ming; RAO, Zheng-hua; LIU, Gang. A process-level hierarchical structural decomposition analysis (SDA) of energy consumption in an integrated steel plant. **Journal of Central South University**, [S. l.], v. 24, n. 2, p. 402–412, 2017. DOI: 10.1007/s11771-017-3442-8.

LOMAN-CORTES, Paula; BINTE HUQ, Tamanna; VIVERO-ESCOTO, Juan L. Use of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) in Drug Delivery, Photodynamic Therapy and Bioimaging. **Molecules**, [S. l.], v. 26, n. 21, p. 6453, 2021. DOI: 10.3390/molecules26216453.

LOTTERMOSER, B. G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. **Ore Geology Reviews**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 25–41, 1992. DOI: 10.1016/0169-1368(92)90017-F.

LUIZ, Edinara; FARIAS, Giliandro; ALZAMORA, Mariella; SÁNCHEZ, Dalber R.; XAVIER, Fernando R.; PERALTA, Rosely A. Phosphate Triester Hydrolysis by Mononuclear Iron(III) Complexes: The Role of Benzimidazole in the Second Coordination Sphere. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 27, n. 12, 2024. DOI: 10.1002/ejic.202300650.

LUO, Jin; PENG, Chenliang; WANG, Guanshi; QIN, Lei; ZHENG, Jiahui; ZHU, Xia. Selective removal of La(III) from mine tailwater using porous titanium phosphate monolith: Adsorption behavior and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 109409, 2023. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109409.

MAHROUKA, Mowafak M.; ABDELKARIM, Abeer T.; EL-SHERIF, Ahmed A.; SHOUKRY, Mohamed M. Potentiometric and Thermodynamic Studies for Binary and Mixed Ligand Complexes of Some Transition Metal Ions with Hydrazone and Phenylalanine. **International Journal of Electrochemical Science**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 456–471, 2015. DOI: 10.1016/S1452-3981(23)05005-8.

MAIDEL, Michele; JERÔNIMO DE SANTANA PONTE, Maria José; DE ARAÚJO PONTE, Haroldo. Recycling lanthanum from effluents of elektrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 210, p. 251–257, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.08.001.

MAIDEL, Michele; MARIA JOSÉ, Jerônimo de Santana Ponte,; DE ARAÚJO PONTE, Haroldo. Recycling lanthanum from effluents of elektrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 210, p. 251–257, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.08.001.

MAIDEL, Michele; PONTE, Maria José Jerônimo de Santana; PONTE, Haroldo de Araújo; VALT, Renata Bachmann Guimarães. Lanthanum recycling from spent FCC catalyst through leaching assisted by electrokinetic remediation: Influence of the process conditions on mass transfer. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 281, p. 119905, 2022. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119905.

MAKSIMOVIC, Z.; PANTÓ, Gy. Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. **Geoderma**, [S. l.], v. 51, n. 1–4, p. 93–109, 1991. DOI: 10.1016/0016-7061(91)90067-4.

MALTA, O. L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F. S.; SILVA, F. R. Gonçalves e; ALVES, S.; FARIAS, F. S.; DE ANDRADE, A. V. M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, [S. l.], v. 75, n. 3, p. 255–268, 1997. DOI: 10.1016/S0022-2313(97)00107-5.

MANFREDI, C.; AMORUSO, A. J.; CINIGLIA, C.; IOVINELLA, M.; PALMIERI, M.; LUBRITTO, C.; EL HASSANIN, A.; DAVIS, S. J.; TRIFUOGGI, M. Selective biosorption of lanthanides onto *Galdieria sulphuraria*. **Chemosphere**, [S. l.], v. 317, p. 137818, 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.137818.

MARIN, Riccardo; JAQUE, Daniel. Doping Lanthanide Ions in Colloidal Semiconductor Nanocrystals for Brighter Photoluminescence. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 121, n. 3, p. 1425–1462, 2021. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00692.

MARTELL, A. E. Determination and Use of Stability Constants, 2nd Edition | Wiley. *Em*: **978-0-471-18817-9**. [s.l: s.n.]. p. 200.

MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J. **Determination and Use of Stability Constants**. [s.l.] : VCH Publishers: New York, 1988.

MARTINEZ-GOMEZ, Norma Cecilia; VU, Huong N.; SKOVRAN, Elizabeth. Lanthanide Chemistry: From Coordination in Chemical Complexes Shaping Our Technology to Coordination in Enzymes Shaping Bacterial Metabolism. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 55, n. 20, p. 10083–10089, 2016. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00919.

MASTALERZ, M.; DROBNIAK, A.; EBLE, C.; AMES, P.; MCLAUGHLIN, P. Rare earth elements and yttrium in Pennsylvanian coals and shales in the eastern part of the Illinois Basin. **International Journal of Coal Geology**, [S. l.], v. 231, p. 103620, 2020. DOI: 10.1016/j.coal.2020.103620.

MEDIN, Sean; DRESSEL, Anastacia; SPECHT, David A.; SHEPPARD, Timothy J.; HOLYCROSS, Megan E.; REID, Matthew C.; GAZEL, Esteban; WU, Mingming; BARSTOW, Buz. Multiple Rounds of *In Vivo* Random Mutagenesis and Selection in *Vibrio natriegens* Result in Substantial Increases in REE Binding Capacity. **ACS Synthetic Biology**, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 3680–3694, 2023. a. DOI: 10.1021/acssynbio.3c00484.

MEDIN, Sean; SCHMITZ, Alexa M.; PIAN, Brooke; MINI, Kuunemuebari; REID, Matthew C.; HOLYCROSS, Megan; GAZEL, Esteban; WU, Mingming; BARSTOW, Buz. Genomic characterization of rare earth binding by *Shewanella oneidensis*. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 15975, 2023. b. DOI: 10.1038/s41598-023-42742-6.

MENDELEEV, Dmitri Ivanovich. **Mendeleev on the periodic law: seleted writings, 1869-1905**. Cinccinatti: Courier Corporation, 2002. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=RVHCAgAAQBAJ&hl=pt-BR&source=gbs_navlinks_s. Acesso em: 12 out. 2025.

MENG, Minjia et al. An ion-imprinted functionalized SBA-15 adsorbent synthesized by surface imprinting technique via reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization for selective removal of Ce(III) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 278, p. 134–143, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.002.

MERROUNE, Amal; AIT BRAHIM, Jamal; BERRADA, Mhamed; ESSAKHRAOUI, Meriem; ACHIOU, Brahim; MAZOUZ, Hamid; BENIAZZA, Redouane. A comprehensive review on solvent extraction technologies of rare earth elements from different acidic media: Current challenges and future perspectives. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 139, p. 1–17, 2024. DOI: 10.1016/j.jiec.2024.04.042.

MOLDOVEANU, Serban; DAVID, Victor. Solvent Extraction. *Em: Modern Sample Preparation for Chromatography*. [s.l.] : Elsevier, 2015. p. 131–189. DOI: 10.1016/B978-0-444-54319-6.00006-2.

MORAIS, C. A.; CIMINELLI, V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 73, n. 3–4, p. 237–244, 2004. DOI: 10.1016/j.hydromet.2003.10.008.

MORSS, Lester R. Thermochemical properties of yttrium, lanthanum, and the lanthanide elements and ions. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 76, n. 6, p. 827–841, 1976. DOI: 10.1021/cr60304a007.

MOTEKAITIS, Ramunas j.; MARTELL, Arthur E. BEST — A new program for rigorous calculation of equilibrium parameters of complex multicomponent systems. **Canadian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 60, n. 19, p. 2403–2409, 1982. DOI: 10.1139/v82-347.

MOWAFY, Amr M. Biological leaching of rare earth elements. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 36, n. 4, p. 61, 2020. DOI: 10.1007/s11274-020-02838-x.

MUBARAK, A. T.; EL-BINDARY, A. A. Potentiometric and Thermodynamic Studies of 4-(1 *H* -Indol-3-yl)butanoic Acid and Its Metal Complexes. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S. l.], v. 55, n. 12, p. 5543–5546, 2010. DOI: 10.1021/je100267s.

NASCIMENTO, Leandro Fontanetti; LIMA, Juliana Fonseca; DE SOUSA FILHO, Paulo Cesar; SERRA, Osvaldo Antonio. Effect of lanthanum loading on nanosized CeO₂-ZnO solid catalysts supported on cordierite for diesel soot oxidation. **Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 73, p. 58–68, 2018. DOI: 10.1016/j.jes.2018.01.011.

NEIRA, Patricia; ROMERO-FREIRE, Ana; BASALLOTE, María Dolores; QIU, Hao; COBELO-GARCÍA, Antonio; CÁNOVAS, Carlos Ruiz. Review of the concentration,

bioaccumulation, and effects of lanthanides in marine systems. **Frontiers in Marine Science**, [S. l.], v. 9, 2022. DOI: 10.3389/fmars.2022.920405.

NOGUEIRA, Miguel; BERNARDO, Maria; VENTURA, Márcia; MATOS, Inês; PINTO, Filomena; LAPA, Nuno. Opportunities and Constraints of the Adsorption of Rare Earth Elements onto Pyrolytic Carbon-Based Materials: A Mini-Review. **Processes**, [S. l.], v. 12, n. 10, p. 2257, 2024. DOI: 10.3390/pr12102257.

NORDBERG, Gunnar F.; FOWLER, Bruce A. Examples of Risk Assessments of Human Metal Exposures and the Need for Mode of Action (MOA), Toxicokinetic-Toxicodynamic (TKTD) Modeling, and Adverse Outcome Pathways (AOPs). *Em: Risk Assessment for Human Metal Exposures*. [s.l.] : Elsevier, 2019. p. 227–310. DOI: 10.1016/B978-0-12-804227-4.00008-X.

O'CONNELL-DANES, Joseph G.; NGWENYA, Bryne T.; MORRISON, Carole A.; LOVE, Jason B. Selective separation of light rare-earth elements by supramolecular encapsulation and precipitation. **Nature Communications**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 4497, 2022. DOI: 10.1038/s41467-022-32178-3.

OMODARA, Linda; PITKÄÄHO, Satu; TURPEINEN, Esa-Matti; SAAVALAINEN, Paula; ORAVISJÄRVI, Kati; KEISKI, Riitta L. Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 236, p. 117573, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.07.048.

ONISHI, Bruno S. D.; COSTA, Beatriz H.; MARCHIORI, Leonardo; DE FREITAS, Beatriz D.; PUGINA, Roberta S.; BARTLETT, John R.; CARLOS, Luís D.; FERREIRA-NETO, Elias P.; RIBEIRO, Sidney J. L. Organic–inorganic hybrid silica systems: synthesis strategies and optical applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S. l.], v. 113, n. 1, p. 86–108, 2025. DOI: 10.1007/s10971-024-06406-9.

ONU BRASIL. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. 2025. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 12 nov. 2025.

ORNA, Mary Virginia; FONTANI, Marco. Discovery of Three Elements Predicted by Mendeleev's Table: Gallium, Scandium, and Germanium. *Em*: [s.l.: s.n.]. p. 227–257. DOI: 10.1007/978-3-030-67910-1_10.

OUBAHA, M.; DUBOIS, M.; MURPHY, B.; ETIENNE, P. Structural characterisation of a sol-gel copolymer synthesised from aliphatic and aromatic alkoxysilanes using ²⁹Si-NMR spectroscopy. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S. l.], v. 38, n. 2, p. 111–119, 2006. DOI: 10.1007/s10971-006-7114-7.

OZAWA, Lyuji; ITOH, Minoru. Cathode Ray Tube Phosphors. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 103, n. 10, p. 3835–3856, 2003. DOI: 10.1021/cr0203490.

PAGE, Michael J.; SOLDENHOFF, Karin; OGDEN, Mark D. Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 169, p. 275–281, 2017. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.02.006.

PARK, Dan M.; BREWER, Aaron; REED, David W.; LAMMERS, Laura N.; JIAO, Yongqin. Recovery of Rare Earth Elements from Low-Grade Feedstock Leachates Using Engineered Bacteria. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 51, n. 22, p. 13471–13480, 2017. DOI: 10.1021/acs.est.7b02414.

PARR, Robert G.; PEARSON, Ralph G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 105, n. 26, p. 7512–7516, 1983. DOI: 10.1021/ja00364a005.

PATHAK, Arjun K.; GSCHNEIDNER, K. A.; KHAN, M.; MCCALLUM, R. W.; PECHARSKY, V. K. High performance Nd-Fe-B permanent magnets without critical elements. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 668, p. 80–86, 2016. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.01.194.

PAULA, Marcos M. S.; MEIER, Marcia M.; SZPOGANICZ, Bruno; FRANCO, César V. Synthesis, electrochemical characterization and potentiometric titration of trans-[RuCl₂(L)₄] complexes (L= pyridine derived ligands: 3-pyridinecarboxylic acid and 4-pyridinecarboxylic acid). **Journal of Coordination Chemistry**, [S. l.], v. 46, n. 4, p. 491–504, 1999. DOI: 10.1080/00958979908054914.

PAVEL, Claudiu C.; LACAL-ARÁNTGUI, Roberto; MARMIER, Alain; SCHÜLER, Doris; TZIMAS, Evangelos; BUCHERT, Matthias; JENSEIT, Wolfgang; BLAGOEVA, Darina. Substitution strategies for reducing the use of rare earths in wind turbines. **Resources Policy**, [S. l.], v. 52, p. 349–357, 2017. DOI: 10.1016/j.resourpol.2017.04.010.

PIASECKI, Wojciech; LAMENT, Karolina. Application of Potentiometric and Electrophoretic Measurements to Evaluate the Reversibility of Adsorption of Divalent Ions from a Solution on Titanium Dioxide. **Molecules**, [S. l.], v. 29, n. 3, p. 555, 2024. DOI: 10.3390/molecules29030555.

PIRES, Carolina M. G.; PONTE, Haroldo A.; GRASSI, Marco T.; PONTE, Maria José J. S.; RIBEIRO, Alexandra B. Extracting light rare earth elements by applying electric field assisted mining technique. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 203, p. 108354, 2023. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108354.

Promethium, the New Name for Element 61. **Nature**, [S. l.], v. 162, n. 4109, p. 175–175, 1948. DOI: 10.1038/162175a0.

QI, Dezhi. **Hydrometallurgy of Rare Earths**. [s.l.] : Elsevier, 2018. DOI: 10.1016/C2016-0-05328-7.

QUADRELLI, Elsje Alessandra; BASSET, Jean-Marie. On silsesquioxanes' accuracy as molecular models for silica-grafted complexes in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 254, n. 5–6, p. 707–728, 2010. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.09.031.

R. E. MESMER; C. F. BAES. The Hydrolysis of Cations. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1976. 489 Seiten, Preis. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, [S. l.], v. 81, n. 2, p. 245–246, 1977. DOI: 10.1002/bbpc.19770810252. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbpc.19770810252>.

RABINOVICH, D. Gadolin and the Cradle of the Rare Earths. **Chemistry International - IUPAC**, [S. l.], v. 32, n. 6, 2010. Disponível em: <https://publications.iupac.org/publications/ci/2010/3206/si.html>. Acesso em: 9 out. 2025.

RAJ, D. B. Ambili; FRANCIS, Biju; REDDY, M. L. P.; BUTORAC, Rachel R.; LYNCH, Vincent M.; COWLEY, Alan H. Highly Luminescent Poly(Methyl Methacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated β -Diketonate Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide Co-Ligand. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 49, n. 19, p. 9055–9063, 2010. DOI: 10.1021/ic1015324.

RAMASAMY, Deepika Lakshmi; PUHAKKA, Ville; IFTEKHAR, Sidra; WOJTUŚ, Anna; REPO, Eveliina; BEN HAMMOUDA, Samia; IAKOVLEVA, Evgenia; SILLANPÄÄ, Mika. N- and O- ligand doped mesoporous silica-chitosan hybrid beads for the efficient, sustainable and selective recovery of rare earth elements (REE) from acid mine drainage (AMD): Understanding the significance of physical modification and conditioning of the polymer. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 348, p. 84–91, 2018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.030.

RAMASAMY, Deepika Lakshmi; PUHAKKA, Ville; REPO, Eveliina; KHAN, Shoaib; SILLANPÄÄ, Mika. Coordination and silica surface chemistry of lanthanides (III), scandium (III) and yttrium (III) sorption on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and acetylacetone (acac) immobilized gels. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 324, p. 104–112, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.025.

RAMPRASAD, C.; GWENZI, Willis; CHAUKURA, Nhamo; IZYAN WAN AZELEE, Nur; UPAMALI RAJAPAKSHA, Anushka; NAUSHAD, M.; RANGABHASHIYAM, S. Strategies and options for the sustainable recovery of rare earth elements from electrical and electronic waste. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 442, p. 135992, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135992.

RIM, Kyung Taek; KOO, Kwon Ho; PARK, Jung Sun. Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review. **Safety and Health at Work**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 12–26, 2013. DOI: 10.5491/SHAW.2013.4.1.12.

RODRIGUEZ, Nerea Rodriguez; GRYPONPREZ, Brent; BINNEMANS, Koen. Integrated Process for Recovery of Rare-Earth Elements from Lamp Phosphor Waste Using Methanesulfonic Acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 60, n. 28, p. 10319–10326, 2021. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c01429.

RONDA, Cees; SRIVASTAVA, Alok M. Luminescence Science and Display Materials. **The Electrochemical Society Interface**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 55–57, 2006. DOI: 10.1149/2.F16061IF.

ROY, Debashish; SEMSARILAR, Mona; GUTHRIE, James T.; PERRIER, Sébastien. Cellulose modification by polymer grafting: a review. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 38, n. 7, p. 2046, 2009. DOI: 10.1039/b808639g.

ROZYYEV, Vepa; GAO, Feng; LIU, Yining; SHEVATE, Rahul; PATHAK, Rajesh; MANE, Anil U.; DARLING, Seth B.; ELAM, Jeffrey W. Thiol-Functionalized Adsorbents through Atomic Layer Deposition and Vapor-Phase Silanization for Heavy Metal Ion Removal. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 16, n. 26, p. 34030–34041, 2024. DOI: 10.1021/acsami.4c03935.

SACHIN, Aditya Ramesh; GOPAKUMAR, Gopinadhanpillai; BRAHMANANDA RAO, Cherukuri Venkata Siva. Understanding the Complexation Behavior of Carbamoylphosphine Oxide Ligands with Representative f-Block Elements. **The**

Journal of Physical Chemistry A, [S. l.], v. 128, n. 6, p. 1085–1097, 2024. DOI: 10.1021/acs.jpca.3c07758.

SADRI, Farzaneh; NAZARI, Amir Mohammad; GHAHREMAN, Ahmad. A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates. **Journal of Rare Earths**, [S. l.], v. 35, n. 8, p. 739–752, 2017. DOI: 10.1016/S1002-0721(17)60971-2.

SAEZ, R.; CARO, P. **Rare Earths**. 1. ed. Madrid: Editorial Complutense, 1998.

SAGER, Manfred; WICHE, Oliver. Rare Earth Elements (REE): Origins, Dispersion, and Environmental Implications—A Comprehensive Review. **Environments**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 24, 2024. DOI: 10.3390/environments11020024.

SASMAL, Nibedita; GARAI, Mrinmoy; MOLLA, Atiar Rahman; TARAFDER, Anal; SINGH, Shiv Prakash; KARMAKAR, Basudeb. Effects of lanthanum oxide on the properties of barium-free alkaline-earth borosilicate sealant glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S. l.], v. 387, p. 62–70, 2014. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.030.

SASTRI, V. S.; RAMACHANDRA RAO, V.; PERUMAREDDI, J. R. **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**. [s.l.] : Elsevier, 2003. DOI: 10.1016/B978-0-444-51010-5.X5014-7.

SCERRI, Eric. **Mendeleev's Periodic Table Is Finally Completed and What To Do about Group 3?** 2012. Disponível em: <https://publications.iupac.org/ci/2012/3404/ud.html>. Acesso em: 25 set. 2025.

SCOTT, Donald W. Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 68, n. 3, p. 356–358, 1946. DOI: 10.1021/ja01207a003.

SHANG, Ping; DONG, Geng; JIANG, Xuan-Feng. Hydrogen bonds promoted formation of Eu(III)-based host-guest complex and luminescence properties. **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 530, p. 120676, 2022. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120676.

SHARIATINIA, Zahra; ESMAEILZADEH, Alireza. Hybrid silica aerogel nanocomposite adsorbents designed for Cd(II) removal from aqueous solution. **Water Environment Research**, [S. l.], v. 91, n. 12, p. 1624–1637, 2019. DOI: 10.1002/wer.1162.

SHARMA, C. R.; PATADIA, R. N.; AGRAWAL, Y. K. Solvent Extraction, Sequential Separation and Trace Determination of La (III), Ce (III), Nd (III) and Gd (III) with 2, 14-bis[m-nitrophenyl]-Calix[4]Resorcinarene-8, 20-bis[N- phenylbenzo]-dihydroxamic Acid. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, [S. l.], v. 41, n. 5, p. 606–626, 2023. DOI: 10.1080/07366299.2023.2211631.

SHI, Huihui; YANG, Jing; YOU, Mingliang; LI, Zibiao; HE, Chaobin. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Based Hybrid Soft Gels: Molecular Design, Material Advantages, and Emerging Applications. **ACS Materials Letters**, [S. l.], v. 2, n. 4, p. 296–316, 2020. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.9b00491.

SILVA, Z.; BRAGA, K.; RAMOS, D. **PL 2780/2024**. 2025. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=244725> 9. Acesso em: 9 out. 2025.

SILVERSTEIN, Michael S. Interpenetrating polymer networks: So happy together? **Polymer**, [S. l.], v. 207, p. 122929, 2020. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122929.

SINHA, Shivendra; ABHILASH; MESHRAM, Pratima; PANDEY, Banshi Dhar. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources—A review. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 160, p. 47–59, 2016. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.12.004.

SMITH, Ryan C.; TAGGART, Ross K.; HOWER, James C.; WIESNER, Mark R.; HSU-KIM, Heileen. Selective Recovery of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash Leachates Using Liquid Membrane Processes. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 53, n. 8, p. 4490–4499, 2019. DOI: 10.1021/acs.est.9b00539.

SMITH STEGEN, Karen. Heavy rare earths, permanent magnets, and renewable energies: An imminent crisis. **Energy Policy**, [S. l.], v. 79, p. 1–8, 2015. DOI: 10.1016/j.enpol.2014.12.015.

SOARES, Isaac V.; VIEIRA, Eduardo G.; FILHO, Newton L. D.; BASTOS, Andréa C.; DA SILVA, Niléia C.; GARCIA, Edemir F.; LIMA, Lucélia Julia A. Adsorption of heavy metal ions and epoxidation catalysis using a new polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 218, p. 405–414, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.126.

SOLDATOV, Mikhail; LIU, Hongzhi. A POSS-Phosphazene Based Porous Material for Adsorption of Metal Ions from Water. **Chemistry – An Asian Journal**, [S. l.], v. 14, n. 23, p. 4345–4351, 2019. DOI: 10.1002/asia.201901356.

SONG, Guanghan; YUAN, Wenyi; ZHU, Xuefeng; WANG, Xiaoyan; ZHANG, Chenglong; LI, Jinhui; BAI, Jianfeng; WANG, Jingwei. Improvement in rare earth element recovery from waste trichromatic phosphors by mechanical activation. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 151, p. 361–370, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.03.086.

SOUSA FILHO, Paulo C. De; SERRA, Osvaldo A. RARE EARTHS IN BRAZIL: HISTORICAL ASPECTS, PRODUCTION, AND PERSPECTIVES. **Química Nova**, [S. l.], v. 37, n. 4, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140121.

SOUSA-AGUIAR, Eduardo Falabella; TRIGUEIRO, Flávia Elias; ZOTIN, Fatima Maria Zanon. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 218–219, p. 115–122, 2013. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.06.021.

SPRUNG, M. M.; GUENTHER, F. O. The Partial Hydrolysis of Methyltriethoxysilane. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 77, n. 15, p. 3990–3996, 1955. a. DOI: 10.1021/ja01620a013.

SPRUNG, M. M.; GUENTHER, F. O. The Partial Hydrolysis of Ethyltriethoxysilane. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 77, n. 15, p. 3996–4002, 1955. b. DOI: 10.1021/ja01620a014.

STEIN, A.; MELDE, B. J.; SCHRODEN, R. C. Hybrid Inorganic±Organic Mesoporous Silicates—Nanoscope Reactors Coming of Age*. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 19, n. 12, p. 1403–1419, 2000. Disponível em: [https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4095\(200010\)12:19%3C1403::AID-ADMA1403%3E3.0.CO;2-X](https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4095(200010)12:19%3C1403::AID-ADMA1403%3E3.0.CO;2-X). Acesso em: 30 out. 2025.

STOY, Laura; DIAZ, Victoria; HUANG, Ching-Hua. Preferential Recovery of Rare-Earth Elements from Coal Fly Ash Using a Recyclable Ionic Liquid. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 55, n. 13, p. 9209–9220, 2021. DOI: 10.1021/acs.est.1c00630.

SU, Jia; GAO, Yun; NI, Shuainan; XU, Ruigao; SUN, Xiaoqi. A safer and cleaner process for recovering thorium and rare earth elements from radioactive waste residue. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 406, p. 124654, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124654.

SUN, Yan-Hui; ZHANG, Li-Qing; WANG, Zhi-Chang; GUO, Lei. A comparative study of mutual separation characteristics for binary mixed oxides Y₂O₃–Ln₂O₃ (Ln=Sc, La, Nd and Sm) using stepwise chlorination–chemical vapor transport reaction mediated by vapor complexes LnAlnCl_{3n+3}. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 306, n. 1–2, p. 146–150, 2000. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)00770-2.

TADJARODI, Azadeh; JALALAT, Vahideh; ZARE-DORABEI, Rouholah. Adsorption of La(III) in aqueous systems by N-(2-hydroxyethyl) salicylaldehyde-functionalized mesoporous silica. **Materials Research Bulletin**, [S. l.], v. 61, p. 113–119, 2015. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.09.036.

TAKEHARA, Lucy; SILVEIRA, Francisco V.; SANTOS, Roberto V. Potentiality of Rare Earth Elements in Brazil. *Em: Rare Earths Industry*. [s.l.] : Elsevier, 2016. p. 57–72. DOI: 10.1016/B978-0-12-802328-0.00004-8.

TALAN, Deniz; HUANG, Qingqing. A review of environmental aspect of rare earth element extraction processes and solution purification techniques. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 179, p. 107430, 2022. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107430.

TESSITORE, Gabriella; MANDL, Gabrielle A.; MAURIZIO, Steven L.; KAUR, Mannu; CAPOBIANCO, John A. The role of lanthanide luminescence in advancing technology. **RSC Advances**, [S. l.], v. 13, n. 26, p. 17787–17811, 2023. DOI: 10.1039/D3RA00991B.

TIWARI, Ashish; DHOBLE, S. J. Tunable lanthanide/transition metal ion-doped novel phosphors for possible application in w-LEDs: a review. **Luminescence**, [S. l.], v. 35, n. 1, p. 4–33, 2020. DOI: 10.1002/bio.3712.

USGS. **United States Geological Survey Mineral Resources Program, The rare-earth elements—vital to modern technologies and lifestyles**. 2014.

USGS. **Mineral commodity summaries 2023**. [s.l.: s.n.]. DOI: 10.3133/mcs2023.

USGS. **Rare Earths Statistics and Information**. 2025. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/rare-earths-statistics-and-information>. Acesso em: 29 set. 2025.

VALT, Renata Bachmann Guimarães; PIRES, Carolina Mocelin Gomes; PONTE, Maria José Jerônimo de Santana; PONTE, Haroldo de Araújo. Lanthanum removal

from spent catalysts of refinery applying electroremediation technique coupled to selective precipitation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 42, n. 3, p. 957–969, 2024. DOI: 10.1007/s43153-024-00499-z.

VANQUICKENBORNE, L. G.; PIERLOOT, K.; DEVOGHEL, D. Transition Metals and the Aufbau Principle. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 71, n. 6, p. 469, 1994. DOI: 10.1021/ed071p469.

VAREDA, João P.; DURÃES, Luisa. Efficient adsorption of multiple heavy metals with tailored silica aerogel-like materials. **Environmental Technology**, [S. l.], v. 40, n. 4, p. 529–541, 2019. DOI: 10.1080/09593330.2017.1397766.

VAZIRI HASSAS, Behzad; REZAEE, Mohammad; PISUPATI, Sarma V. Precipitation of rare earth elements from acid mine drainage by CO₂ mineralization process. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 399, p. 125716, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125716.

VIEIRA, Eduardo G.; SILVA, Rafael O.; DO CARMO, Devaney R.; JUNIOR, Enes F.; DIAS FILHO, Newton L. Synthesis and comparison of the activities of a catalyst supported on two silicate materials. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 191, p. 197–205, 2017. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.045.

VIEIRA, Eduardo G.; SOARES, Isaac V.; PIRES, Geovanna; RAMOS, Ricardo A. V.; DO CARMO, Devaney R.; DIAS FILHO, Newton L. Study on determination and removal of metallic ions from aqueous and alcoholic solutions using a new POSS adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 264, p. 77–88, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.050.

VIEIRA, Eduardo Guimarães; SILVA, Rafael Oliveira; DAL-BÓ, Alexandre Gonçalves; FRIZON, Tiago Elias Allievi; FILHO, Newton Luiz Dias. Syntheses and catalytic activities of new metallodendritic catalysts. **New Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 40, n. 11, p. 9403–9414, 2016. DOI: 10.1039/C6NJ01629D.

VIEIRA, S. **Exploração de terras raras deve estar alinhada aos interesses nacionais e não aos estrangeiros.** 2025. Disponível em: <https://jornal.usp.br/?p=936197>. Acesso em: 9 out. 2025.

VIVERO-ESCOTO, Juan L.; HUANG, Yu-Tzu. Inorganic-Organic Hybrid Nanomaterials for Therapeutic and Diagnostic Imaging Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. l.], v. 12, n. 6, p. 3888–3927, 2011. DOI: 10.3390/ijms12063888.

VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 44, n. 20, p. 7342–7370, 2015. DOI: 10.1039/C5CS00376H.

VOGT, Lester H.; BROWN, John F. Crystalline Methylsilsesquioxanes. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 189–192, 1963. DOI: 10.1021/ic50005a048.

VONCKEN, J. H. L. **The Rare Earth Elements**. 1. ed. Cham: Springer International Publishing, 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-26809-5.

VORONKOV, M. G.; LAVRENTYEV, V. I.; KOVRIGIN, V. M. The formation of polyhedral ethylsilsesquioxanes in the process of oligoethylhydrocyclosiloxane polycondensation. **Journal of Organometallic Chemistry**, [S. l.], v. 220, n. 3, p. 285–293, 1981. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)82281-0.

VORONKOV, Mikhail G.; LAVRENT'YEV, Vladimir I. Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives. *Em*: [s.l: s.n.]. p. 199–236. DOI: 10.1007/3-540-11345-2_12.

WALCARIUS, Alain; COLLINSON, Maryanne M. Analytical Chemistry with Silica Sol-Gels: Traditional Routes to New Materials for Chemical Analysis. **Annual Review of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 121–143, 2009. DOI: 10.1146/annurev-anchem-060908-155139.

WANG, Cheng; ZHOU, Likang; DU, Qinqing; SHAN, Tianyu; ZHENG, Kai; HE, Jing; HE, Huiwen; CHEN, Si; WANG, Xu. Synthesis, properties and applications of well-designed hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Polymer International**, [S. l.], v. 71, n. 4, p. 379–392, 2022. DOI: 10.1002/pi.6317.

WANG, Jiaojiao; ZHANG, Rui; YANG, Xiaxia; LIU, Xiaoyan; ZHANG, Haixia. Facile synthesis of copper(II)-decorated functional mesoporous material for specific adsorption of histidine-rich proteins. **Talanta**, [S. l.], v. 176, p. 308–317, 2018. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.08.016.

WANG, Zhi-Chang; LEI, Peng-Xiang; CHI, Ming-Yu; ZHANG, Li-Qing. Rare earth extraction and separation from mixed bastnaesite-monzite concentrate by stepwise carbochlorination-chemical vapor transport. **Metallurgical and Materials Transactions B**, [S. l.], v. 33, n. 5, p. 661–668, 2002. DOI: 10.1007/s11663-002-0018-1.

WEDEEN, Richard P.; BERLINGER, Balazs; AASETH, Jan. Lanthanum. *Em: Handbook on the Toxicology of Metals*. [s.l.] : Elsevier, 2015. p. 903–909. DOI: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00042-1.

WEEKES, David M.; RAMOGIDA, Caterina F.; JARAQUEMADA-PELÁEZ, Maria de Guadalupe; PATRICK, Brian O.; APTE, Chirag; KOSTELNIK, Thomas I.; CAWTHRAY, Jacqueline F.; MURPHY, Lisa; ORVIG, Chris. Dipicolinate Complexes of Gallium(III) and Lanthanum(III). **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 55, n. 24, p. 12544–12558, 2016. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02357.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942. a. DOI: 10.1063/1.1723709.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942. b. DOI: 10.1063/1.1723709.

WEN, Yinghao; HU, Lei; BOXLEITER, Anthony; LI, Dien; TANG, Yuanzhi. Rare Earth Elements Recovery and Waste Management of Municipal Solid Waste Incineration Ash. **ACS Sustainable Resource Management**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 17–27, 2024. DOI: 10.1021/acssusresmgt.3c00026.

WIBERG, Egon; SIMMLER, Walter. Über eine neue Klasse von Siliconen mit Urotropin- Struktur. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, [S. l.], v. 282, n. 1–6, p. 330–344, 1955. DOI: 10.1002/zaac.19552820135.

WIBERG, Egon; SIMMLER, Walter. Über eine Glimmer-Form des Siliciumoxyhydrids $[\text{HSiO}_{1,5}]_x$. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, [S. l.], v. 283, n. 1–6, p. 401–413, 1956. DOI: 10.1002/zaac.19562830141.

WILLIAMS, George T.; HAYNES, Cally J. E.; FARES, Mohamed; CALTAGIRONE, Claudia; HISCOCK, Jennifer R.; GALE, Philip A. Advances in applied supramolecular technologies. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 50, n. 4, p. 2737–2763, 2021. DOI: 10.1039/D0CS00948B.

WINIARSKI, João Paulo; DE BARROS, Marília Reginato; MAGOSSO, Hérica Aparecida; JOST, Cristiane Luisa. Electrochemical reduction of sulfite based on gold nanoparticles/silsesquioxane-modified electrode. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 251, p. 522–531, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.171.

WU, Dongbei; SUN, Yanhong; WANG, Qigang. Adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 260, p. 409–419, 2013. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.042.

WU, Yufeng; WANG, Baolei; ZHANG, Qijun; LI, Ruiqing; SUN, Chenghua; WANG, Wei. **Recovery of rare earth elements from waste fluorescent phosphors: Na₂O₂ molten salt decomposition**. [s.l: s.n.]. v. 16 DOI: 10.1007/s10163-014-0295-1.

XIA, Zhiguo; LIU, Quanlin. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs. **Progress in Materials Science**, [S. l.], v. 84, p. 59–117, 2016. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.007.

XIAO, Zhiguo; CHENG, Yue; YU, Hongwei; LI, Jianyu. Selective adsorption of lanthanum ions with recyclable materials and experimental design using response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 184, p. 267–281, 2020. DOI: 10.5004/dwt.2020.25335.

XIE, Feng; ZHANG, Ting An; DREISINGER, David; DOYLE, Fiona. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 56, p. 10–28, 2014. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.10.021.

XU, Dongdong; SHAH, Zeb; CUI, Yu; JIN, Limin; PENG, Xiujing; ZHANG, Hao; SUN, Guoxin. Recovery of rare earths from nitric acid leach solutions of phosphate ores using solvent extraction with a new amide extractant (TODGA). **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 180, p. 132–138, 2018. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.07.005.

XU, Jiasheng; ZHANG, Te. Fabrication of spent FCC catalyst composites by loaded V₂O₅ and TiO₂ and their comparative photocatalytic activities. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 11099, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-47155-y.

XU, Lu; XIAO, Yonghui; LI, Deqian. An expert system for solvent extraction of rare earths. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, [S. l.], v. 32, n. 5, p. 437–442, 1992. DOI: 10.1021/ci00009a007.

XU, Shichen et al. Sustainable separation of rare earth elements from wastes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S. l.], v. 122, n. 40, 2025. DOI: 10.1073/pnas.2507819122.

XU, Yongjin; WANG, Gaofeng; XU, Jie; KANG, Shichang; ZHU, Jianxi; LIANG, Xiaoliang; YANG, Yongqiang; WEI, Jingming; HE, Hongping. Recovery of rare earth elements from ion-adsorption deposits using electro kinetic technology: A comparative study on leaching agents. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 499, p. 156094, 2024. DOI: 10.1016/j.cej.2024.156094.

YALYMOV, Alexey et al. High Catalytic Activity of Heterometallic (Fe_6Na_7 and Fe_6Na_6) Cage Silsesquioxanes in Oxidations with Peroxides. **Catalysts**, [S. l.], v. 7, n. 4, p. 101, 2017. DOI: 10.3390/catal7040101.

YAN, Qiuting; YANG, Yalin; CHEN, Wei; WENG, Xiulan; OWENS, Gary; CHEN, Zuliang. Recovery and removal of rare earth elements from mine wastewater using synthesized bio-nanoparticles derived from *Bacillus cereus*. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 459, p. 141585, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141585.

YANG, Hua; LI, Jie; XIAO, Caixia; LONG, Jian; LI, Sen; ZHANG, Shuai; XIONG, Zhiting. Lanthanum supplementation at the heading stage efficiently reduces cadmium content in rice by regulating key genes involved in cadmium uptake, translocation, and redistribution pathways. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 376, p. 126393, 2025. DOI: 10.1016/j.envpol.2025.126393.

YANG, Longbo; LUO, Jiajun; GAO, Liang; SONG, Boxiang; TANG, Jiang. Inorganic Lanthanide Compounds with f–d Transition: From Materials to Electroluminescence Devices. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [S. l.], v. 13, n. 19, p. 4365–4373, 2022. DOI: 10.1021/acs.jpclett.2c00927.

YEUNG, Albert T.; DATLA, Subbaraju. Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil. **Canadian Geotechnical Journal**, [S. l.], v. 32, n. 4, p. 569–583, 1995. DOI: 10.1139/t95-060.

YIN, Haolin; CARROLL, Patrick J.; MANOR, Brian C.; ANNA, Jessica M.; SCHELTER, Eric J. Cerium Photosensitizers: Structure–Function Relationships and Applications in Photocatalytic Aryl Coupling Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 138, n. 18, p. 5984–5993, 2016. DOI: 10.1021/jacs.6b02248.

YURRAMENDI, Lourdes; GIJSEMANS, Lukas; FORTE, Federica; ALDANA, Jose Luis; DEL RÍO, Carmen; BINNEMANS, Koen. Enhancing rare-earth recovery from lamp phosphor waste. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 187, p. 38–44, 2019. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.04.030.

YUSTER, Philip; WEISSMAN, S. I. Effects of Perturbations on Phosphorescence: Luminescence of Metal Organic Complexes. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 17, n. 12, p. 1182–1188, 1949. DOI: 10.1063/1.1747140.

ZAHREBELNEI, Felipe; RIBICKI, Ariane Caroline; MARTINS DUBOC NATAL, Aline; FUJIWARA, Sérgio Toshio; WOHNATH, Karen; LIMA, Dhésmon; PESSÔA, Christiana Andrade. Silsesquioxanes as Promising Materials for the Development of Electrochemical (Bio)Sensors. **Chemosensors**, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 259, 2024. DOI: 10.3390/chemosensors12120259.

ZAPP, Petra; SCHREIBER, Andrea; MARX, Josefine; KUCKSHINRICHS, Wilhelm. Environmental impacts of rare earth production. **MRS Bulletin**, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 267–275, 2022. DOI: 10.1557/s43577-022-00286-6.

ZENG, Zhiyuan; GAO, Yun; LIU, Chenhao; SUN, Xiaoqi. A novel functionalized ionic liquid [DOC4mim][DEHG] for impurity removal of aluminum in rare earth leaching solution. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 296, p. 121388, 2022. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121388.

ZENG, Zhiyuan; GAO, Yun; NI, Shuainan; ZHANG, Sijia; FU, Xinyu; SUN, Xiaoqi. Investigation on the recovery of thorium and rare earth from radioactive waste residue

by functionalized ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 317, p. 123901, 2023. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123901.

ZEPPF, Volker. **Rare Earth Elements**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-35458-8.

ZHAN, Ge; WANG, Liding; ZHAO, Zifeng; FANG, Peiyu; BIAN, Zuqiang; LIU, Zhiwei. Highly Efficient and Air-Stable Lanthanide Eu^{III} Complex: New Emitter in Organic Light Emitting Diodes. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 59, n. 43, p. 19011–19015, 2020. DOI: 10.1002/anie.202008423.

ZHANG, Bing; XU, Longqian; ZHAO, Zhenyu; PENG, Shuai; YU, Chao; ZHANG, Xiaomeng; ZONG, Yang; WU, Deli. Enhanced phosphate removal by nano-lanthanum hydroxide embedded silica aerogel composites: Superior performance and insights into specific adsorption mechanism. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 285, p. 120365, 2022. a. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120365.

ZHANG, Ruyi; ZHU, Liangliang; YUE, Bingbing. Luminescent properties and recent progress in applications of lanthanide metal-organic frameworks. **Chinese Chemical Letters**, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 108009, 2023. DOI: 10.1016/j.cclet.2022.108009.

ZHANG, Xiaoyan; ZHANG, Jinrong; ZHOU, Chenhe; SUN, Yishan; LI, Pengfei; QI, Xiwei. High refractive index of Eu³⁺ doped La₂O₃-TiO₂-Nb₂O₅-WO₃ oxide glasses with low wavelength dispersion. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S. l.], v. 581, p. 121228, 2022. b. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121228.

ZHANG, Y.; WEI, C.; ZHANG, P. F.; LI, X.; LI, Y. S.; ZHANG, Y. L.; ZHANG, Y. H. 190 EFFICIENT GENERATION OF INDUCED PLURIPOTENT STEM CELLS FROM PORCINE ADIPOSE-DERIVED STEM CELLS WITH A FEEDER-INDEPENDENT AND SERUM-FREE SYSTEM. **Reproduction, Fertility and Development**, [S. l.], v. 26, n. 1, p. 209–209, 2013. a. DOI: 10.1071/RDv26n1Ab190.

ZHANG, Yi; WU, Zaikun; CHEN, Shaoli; YU, Ping; LUO, Yunbai. CO₂ Capture by Imidazolate-Based Ionic Liquids: Effect of Functionalized Cation and Dication. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 52, n. 18, p. 6069–6075, 2013. b. DOI: 10.1021/ie302928v.

ZHANG, Yilin; YAN, Jiajun; XU, Jiang; TIAN, Chong; MATYJASZEWSKI, Krzysztof; TILTON, Robert D.; LOWRY, Gregory V. Phosphate Polymer Nanogel for Selective and Efficient Rare Earth Element Recovery. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 55, n. 18, p. 12549–12560, 2021. DOI: 10.1021/acs.est.1c01877.

ZHANG, Yue; GUO, Zhiyong; HAN, Lu; ZHANG, Yang; CHEN, Xuwei; WANG, Jianhua. Monolayer polymerization of polyhedral oligomeric silsesquioxane on graphene oxide for highly efficient adsorption of β -lactoglobulin. **Carbon**, [S. l.], v. 122, p. 194–201, 2017. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.051.

ZHAO, Feiping; REPO, Eveliina; MENG, Yong; WANG, Xueting; YIN, Dulin; SILLANPÄÄ, Mika. An EDTA- β -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 465, p. 215–224, 2016. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.11.069.

ZHAO, Zifeng; BIAN, Mengying; LIN, Chenjian; FU, Xuzheng; YU, Gang; WEI, Huibo; LIU, Zhiwei; BIAN, Zuqiang; HUANG, Chunhui. Efficient green OLEDs achieved by a terbium(III) complex with photoluminescent quantum yield close to 100%. **Science China Chemistry**, [S. l.], v. 64, n. 9, p. 1504–1509, 2021. DOI: 10.1007/s11426-021-1036-0.

ZHOU, Hui; YE, Qun; XU, Jianwei. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications. **Materials Chemistry Frontiers**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 212–230, 2017. DOI: 10.1039/C6QM00062B.

ZHOU, Zongke; WAN, Quan; YU, Wenbin; NIE, Xin; YANG, Shuguang; YANG, Shuqin; QIN, Zonghua. Adsorption Behaviors of Lanthanum (III) and Yttrium (III) Ions on Gibbsite. **Minerals**, [S. l.], v. 13, n. 12, p. 1530, 2023. DOI: 10.3390/min13121530.

ZHU, Zhaowu; CHENG, Chu Yong. Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 107, n. 1–2, p. 1–12, 2011. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.12.015.

ZOU, Dan; LI, Hailian; DENG, Yuefeng; CHEN, Ji; BAI, Yan. Recovery of lanthanum and cerium from rare earth polishing powder wastes utilizing acid baking-water leaching-precipitation process. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 261, p. 118244, 2021. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118244.

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO



Open Access

This article is licensed under CC-BY 4.0

Article

http://pubs.acs.org/journal/acsodf

Attachment of Tridentate Ligand onto the Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes as an Efficient Strategy to Capture La(III) Ions: A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Systems Using Potentiometric Titration

Published as part of ACS Omega special issue "Chemistry in Brazil: Advancing through Open Science".

Débora de Freitas Brotto, Iago de Souza Reis, Adolfo Horn, Jr., and Bruno Szpoganicz*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06716>



Read Online

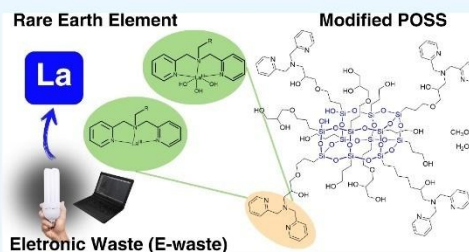
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Developing sustainable methods for lanthanide ion recovery is a relevant area of research that seeks to promote the efficient reuse of these valuable chemical elements present in several electronic devices. Adsorption techniques using materials functionalized with chelating groups, such as modified Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) matrices, may play a crucial role in capturing these metals. This work investigates the coordination of the lanthanum(III) ion with two tridentate organic ligands: bis(pyridin-2-ylmethyl)amine (L1) and (pyridin-2-ylmethyl)(thiophen-2-ylmethyl)amine (L2). The results revealed stronger interactions for L1, with higher formation constants (9.0 for $[LaL1]^{3+}$ and 16.9 for $[La(L1)_2]^{3+}$) compared to L2 (4.37 for $[LaL2]^{3+}$). Further studies on ligand L1 attached to silsesquioxane (POSS-L1) showed significant metal ion interactions, showing the formation of $[LaPOSS-L1]^{3+}$ (81.0%) at pH 5.42 and $La(OH)_3$ POSS-L1 above pH 8.0, with a formation constant of 10.33, which is higher than that for free L1. These results demonstrate the efficient binding of La(III) to the POSS-L1 in a heterogeneous system. The modified silsesquioxane matrix presents a promising alternative for lanthanide ion adsorption, contributing to sustainable metal recovery strategies.



INTRODUCTION

Lanthanum is the third most abundant rare-earth element (REE), known for its fluorescent properties and magnetic potential.¹ It is used in various fields, including steel production, lubrication, batteries, electrocatalysis, computers, solar cells, wind turbines, lasers, optical glasses, LEDs, and fluorescent lamps.^{1–11} For example, among the REEs present in fluorescent lamps, lanthanum is one of the most abundant, accounting for 34% (wt). Other REEs are cerium, terbium, yttrium, and europium.¹²

Various methodologies for the recovery of rare earth elements from lamps, electric and electronic equipment have been discussed in the literature, including solvometallurgical/hydrometallurgical leaching with acid, pyrometallurgy, solvent extraction, alkaline fusion with acid leaching, calcination, electrochemical, and biometallurgy.^{3,13–18} These methods produce waste that requires proper treatment and incurs high costs due to the volume of reagents and equipment needed for their implementation. Therefore, developing new, effective, and low-cost methods for recovering lanthanide ions from solutions is a strategic approach for reusing rare earth

elements (REEs) that would otherwise be discarded. In this context, adsorption has been chosen as a suitable process for recovering REEs from an environmental perspective.^{19,20}

Selecting the ideal conditions for metal adsorption is a critical process. Key variables that need careful adjustment include the optimal pH values, the interactions and distribution of species in solution, and the choice of adsorbent, particularly the species that has the highest affinity for the metal ion. For this proposal, potentiometric titration studies are vital, as they help determine the best experimental parameters for adsorption studies.^{20,21}

Silsesquioxanes (SSQs) are a class of silicon–oxygen compounds with the general empirical formula $(RSiO_{1.5})_n$, where R is an organic substituent such as alkyl or aryl groups.

Received: July 10, 2025

Revised: September 29, 2025

Accepted: October 3, 2025



ACS Publications

© XXXX The Authors. Published by
American Chemical Society

A

<https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06716>
ACS Omega XXXX, XXX, XXX–XXX

These compounds are characterized by a cage-like or ladder-like three-dimensional framework composed of silicon and oxygen atoms, forming a siloxane (Si–O–Si) network with pendant organic groups attached to silicon atoms.²² One of the most studied subclasses is polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), which have well-defined, nanometer-sized cage structures and are used as nanoscale building blocks in hybrid organic–inorganic materials.^{23,24} POSS exhibits remarkable characteristics that include enhanced mechanical, thermal, and surface properties, as well as low dielectric constants.²⁵ They are used in polymer synthesis,²⁶ composites,²⁷ catalysis,²⁸ electronic optical materials,²⁹ electrochemical sensors, and biosensors.³⁰ Their structure can be arranged in the following forms: random, ladder-like, and cage-like compounds.^{31,32} Due to their thermal stability, robust structure, and versatile applications, these structures have undergone various modifications, with the general formula (RSiO_{1.5})_n, tailored to their applications.³³ The use of the POSS matrix functionalized with organic ligands is already known for applications such as fluorescent sensors, liquid crystals, photoresist materials, organic semiconductors, drug/gene delivery systems, biomaterials (bone tissue), emulsifiers, tissue engineering, and wound healing.^{25,34,35}

Due to the interesting POSS properties, this study focused on the synthesis of a functionalized POSS containing tridentate ligand and the evaluation of its capability to bind La(III) ions in comparison with the free ligand. Initially, two tridentate ligands (Figure 1) were synthesized, and their coordination

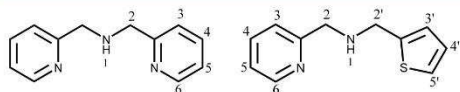


Figure 1. Structures of the ligands: L1 = bis(pyridin-2-ylmethyl)amine and L2 = (pyridin-2-ylmethyl)(thiophen-2-ylmethyl)amine. The numbers indicate the hydrogen atoms that were observed in the NMR analyses.

behavior in the presence of La(III) ions was studied in solution employing potentiometric titration. The ligand that showed the higher formation constant (L1) was employed in the preparation of a POSS (Figure 2), resulting in a solid adsorbent. The equilibrium involving the interaction POSS-L1-La was investigated, allowing for a comparison of the interaction capacity between the homogeneous and heterogeneous systems with the La(III) ion.

MATERIALS AND METHODS

Methods and Instrumentation. The reagents and solvents employed in the syntheses and characterizations were obtained from commercial sources (Sigma-Aldrich) and were used without prior purification. The ligands and the silsesquioxane matrix were characterized by using infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, CHN elemental analysis, and potentiometric titration techniques. ¹H NMR spectra were recorded on a Varian FT-NMR spectrometer operating at 400 and 100 MHz.

The ²⁹Si and ¹³C CP-MAS NMR experiments were performed on a Bruker Avance III HD 400WB spectrometer operating at 9.4 T using a double resonance probe of 4 mm. The spectra of ²⁹Si CP-MAS NMR were recorded using an excitation pulse of 3.4 μs, a contact time of 40 ms, and a

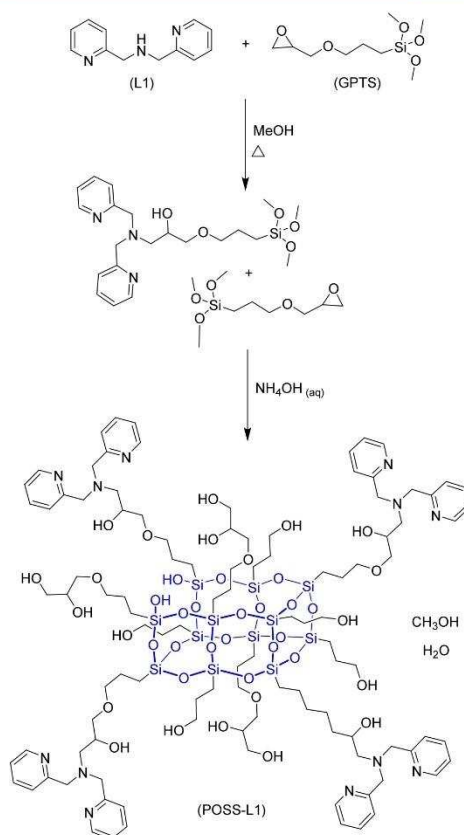


Figure 2. Synthesis reaction of the POSS-L1.

relaxation time of 3 s. During data acquisition, all spectra were acquired with a spinlock pulse sequence proton decoupling. The ¹³C CP-MAS spectra were recorded using a contact time of 2.0 ms and a relaxation time of 3 s. During data acquisition, all spectra were acquired with TPPM proton decoupling. The chemical shifts are reported relative to TMS. The CHN analysis data were obtained by using a PerkinElmer model 2400 Series II CHNS-O elemental analyzer.

The potentiometric titrations were carried out in an automatic Titrino Plus 350 titrator (Metrohm) equipped with a combined glass electrode (Ag/AgCl) in a thermostatic cell maintained at 25 ± 0.1 °C, under continuous stirring and an inert argon atmosphere, free of CO₂ (purified with a 0.1 mol L⁻¹ KOH solution) in an ethanol/water mixture (70:30; v/v). Calibration was performed by titration of a dilute 0.01 mol L⁻¹ HCl solution. A volume of 20 mL of ethanol/water solution (70:30; v/v), with pK_w = 14.71,³⁶ was used. For the ligand/POSS matrix samples (0.08–0.09 mmol) in their free and metal-bound forms (0.02–0.04 mmol), titrations were performed using CO₂-free KOH (0.100 mol L⁻¹), standardized with potassium biphthalate. The ionic strength was maintained constant at 0.10 mol L⁻¹ with KCl.

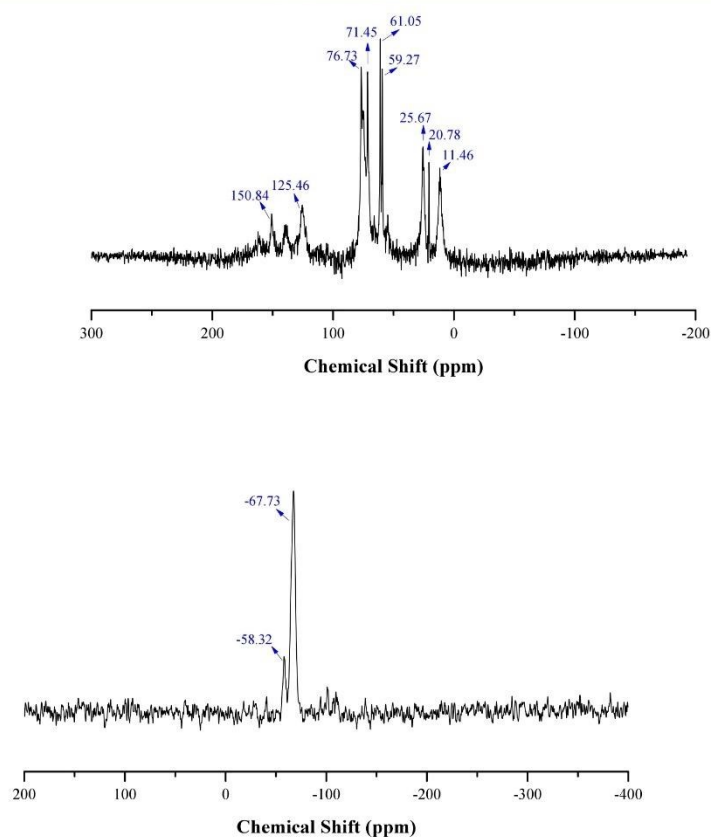


Figure 3. ^{13}C (top) and ^{29}Si solid state NMR spectra of POSS-L1.

The lanthanum chloride solution was standardized using Eriochrome T as an indicator and an excess of EDTA (0.010 mol L^{-1}), which was heated close to the boiling point. The excess EDTA was titrated with a standard zinc chloride solution (0.010 mol L^{-1}) using the same indicator. The pH was maintained at 10.0 with an ammonium chloride/ammonia buffer.^{37,38}

The results of the potentiometric titration studies, conducted in triplicate, were refined using the BEST7 program^{39,40} and the species distribution diagrams were obtained using the SPECIES program and plotted in Origin 9.0. The protonation constants ($\log K_n^{\text{H}}$) of the ligands were determined and are defined by eq 1.

$$\text{H}_{n-1}\text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_n\text{L} \quad K = \frac{[\text{H}_n\text{L}]}{[\text{H}_{n-1}\text{L}][\text{H}^+]} \quad (1)$$

Where $n = 1$ and 2, referring to the two protonation steps of each ligand.

In the calculations of the constants involving the complexation with La(III), all protonation equilibria of the ligands and metal hydrolysis reactions were taken into account.⁴¹

Synthesis. The syntheses of the ligands and the POSS matrix have already been described.^{42–45} The ligands L1 and L2 were characterized by ^1H and ^{13}C NMR. The POSS was characterized by CHN elemental analysis and ^{29}Si , ^{13}C solid state NMR.

Ligand Bis(pyridin-2-ylmethyl)amine: (L1). The synthesis of L1 (Figure 1) was carried out according to the literature.⁴³ Yield: 70% (brown oil). ^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 3.23 (s, 1H, N–H); 3.98 (s, 4H, NCH_2Py); 7.14 (t, 2H, $\text{H}_5\text{–Py}$); 7.35 (dd, 2H, $\text{H}_3\text{–Py}$); 7.62 (td, 2H, $\text{H}_4\text{–Py}$); 8.55 (dd, 2H, $\text{H}_6\text{–Py}$).

Ligand (Pyridin-2-ylmethyl)(thiophen-2-ylmethyl)amine: (L2). The ligand L2 (Figure 1) has already been reported in the literature.⁴⁴ The oily material obtained was purified on a silica gel chromatographic column using ethyl acetate as the eluent. Yield: 26.72% (brown oil). ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 2.07 (s, 1H, NH), 3.96 (s, 2H, NHCH_2th), 4.04 (s, 2H, NHCH_2py), 6.95–6.97 (m, 2H, $\text{H}_4\text{–th}$ and $\text{H}_3\text{–th}$), 7.16–7.19 (m, 1H, $\text{H}_5\text{–py}$), 7.22 (dd, 1H, $\text{H}_5\text{–th}$), 7.32 (d, 1H, $\text{H}_3\text{–Py}$), 7.62 (td, 1H, $\text{H}_4\text{–Py}$), 8.55 (dd, 1H, $\text{H}_6\text{–Py}$).

POSS-L1Matrix. The product was obtained through the reaction of ligand L1 (1.2145 g; 6.095 mmol) with (3-

C

https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06716
ACS Omega XXXX, XXX, XXX–XXX

glycidyoxypropyl)trimethoxysilane (GPTS) (2.8810 g; 12.19 mmol) under reflux for 72 h in a methanolic solution (Figure 2). Afterward, the solvent was evaporated under vacuum. To the isolated product, 19.37 mL of 28% NH_4OH was added, and the mixture was kept under reflux for an additional 48 h, which led to the formation of a solid. The reaction mixture was then concentrated, filtered, washed with methanol, and dried under vacuum, yielding 1.523 g of a light brown powder.⁴⁵ IR: 2935 and 2867 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$, symmetric and asymmetric stretching vibrations); 1592, 1478, and 1437 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$ and $\nu\text{C=C}$); 1113 and 765 cm^{-1} (Si-O-Si , asymmetric and symmetric stretching);⁴⁶ ^{13}C NMR (solid state): 150.84–125.46 ppm (aromatic C); 76.73–59.27, 25.67, 20.78, and 11.46 ppm (aliphatic C); ^{29}Si NMR (solid state): –67.73 (C–Si(OSi)₃) and –58.32 ppm (C–Si(OSi)₂OH); elemental CHN analysis: calcd/found for $\text{C}_{106}\text{H}_{178}\text{N}_{12}\text{O}_{43}\text{Si}_{12}$ (2645.63 g mol^{-1}); C: 48.12/48.06%; H: 6.78/6.73%; N: 6.35/6.28%. Degree of functionalization (mmol of ligand/grams of POSS-L1): 1.50 mmol g^{-1} .

All of the metal complexes of lanthanum(III) ion were generated in solution during the potentiometric titration experiments.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of Ligands and POSS-L1

The ^1H NMR spectrum of L1 (Figure S1) confirms the observability of the proposed molecule and its purity. The hydrogen of the secondary amine is observed as a broad singlet at 3.23 ppm (s, 1H, N–H), while the singlet at 3.98 ppm is related to the $\text{py-CH}_2\text{-N}$ hydrogen atom. Additionally, the hydrogens of the pyridinic rings show chemical shifts at 7.14 ppm (t, 2H), 7.35 ppm (dd, 2H), 7.62 ppm (td, 2H), and 8.55 ppm (dd, 2H).⁴³

The ^1H NMR analysis of L2 (Figure S2) shows, as its main feature, signals corresponding to the hydrogens of the thiophene group with characteristic signals at 6.95–6.97 ppm (m, 2H) and 7.22 ppm (dd, 1H). Additionally, signals similar to those of L1 are observed, with slight shifts, corresponding to the hydrogens of the following groups: pyridine at 7.16–7.19 ppm (m, 1H), 7.32 ppm (d, 1H), 7.62 ppm (td, 1H), and 8.55 ppm (dd, 1H, 6'py); amine group hydrogen at 2.07 ppm (s, 1H, NH); aliphatic carbons' hydrogens: at 3.96 ppm (s, 2H, NHCH_2th) and 4.04 ppm (s, 2H, NHCH_2py).⁴⁴

The POSS-L1 was characterized by solid state NMR (^{13}C and ^{29}Si). In the ^{13}C NMR spectrum of the POSS-L1 matrix (Figure 3), the presence of aromatic carbon signals from L1 is observed between 150.84 and 125.46 ppm. The aliphatic carbon atoms observed at 76.73–59.27 range, are related to CH_2 and CH groups.^{45,47,48} The signals at 25.67, 20.78, and 11.46 ppm are associated with carbon atoms in proximity to the silicon atom.^{45,49} ^{29}Si NMR spectrum (Figure 3) displays the characteristic resonances of T^2 (C–Si(OSi)₂OH) and T^3 (C–Si(OSi)₃) silicon sites at chemical shifts of –58.32 and –67.73 ppm, respectively. The dominance of the T^3 sites corroborates the presence of a highly organized central framework in POSS-L1, sustained by covalent bonding Si–O–Si.^{45,49,50} Such data confirm the presence of incorporation of ligand L1 in the siloxysilane structure. Additionally, the IR analysis (Figure S3) confirms the condensation/polymerization of GPTS into POSS-L1 by the presence of an intense band at 1113 cm^{-1} and 765 cm^{-1} , characteristic of the asymmetric and symmetric stretching, respectively, of the siloxane group (Si–O–Si).^{45,51}

Potentiometric Titration: Equilibrium Studies

Potentiometric titration was employed for obtaining acid dissociation constants and stability constants of the complexes formed in solution.⁵² Most of the titration studies are conducted in an aqueous solution. However, due to the solubility issues of organic ligands and their metal complexes, a mixture of ethanol/water was used. The use of mixture of solvents have been used, such as ethanol,^{53,54} ethanol/water (0–60:100–40; 70:30, 44:56; v/v),^{55–58} acetonitrile/water (50:50; v/v),^{59,60} dimethyl sulfoxide/water (60:40 e 40:60 v/v),⁶¹ methanol/water (90:10; v/v),⁶² methanol/toluene (95:5; v/v),⁶³ and acetone/water (50:50; v/v).⁶⁴

Ligands. The potentiometric titration studies were conducted to understand the behavior of both ligands in solution and in the complexation reactions with the lanthanum(III) ion. The pK_a values obtained for L1, 6.30 and 1.48, are attributed to the amine and pyridine groups, respectively, and are compared to the literature values in aqueous systems or water/organic solvent mixtures.⁶⁵ The small differences are due to the solvent mixture used, with a decrease in pK_a observed when up to 80% ethanol is added, as seen in ligands particularly in ligands that contain nitrogenated groups.^{65–67} In the potentiometric curve for L1 (Figure 4a, black line), two buffer regions can be observed, corresponding to the protonation of the amino group and one of the two pyridine groups, as the pK_a of the other pyridine falls within a more acidic pH range.

The pK_a values obtained for L2 were 6.93 and 1.42, attributed to the protonation of the secondary amine and pyridine group, respectively. The pK_a of the thiophene group was not determined as its protonation occurs in a more acidic region. The curve of L2 (Figure 4b, black line), as a function of mmol of base added per mmol of ligand shows the first and second protonation of the amine and pyridine groups.

Complexes and POSS-L1. A study was performed to evaluate the differences in the formation constants of complexes formed between La(III) and ligands L1 and L2 using potentiometric titration. As shown in Figure 4, a decrease in the titration curves of L1 and L2 in the presence of lanthanum(III) ion (Figure 4) is observed, but it is more significant for the curve of L1 in the presence of the metal ion, indicating a stronger affinity.

The equilibrium reactions of complexation of La(III) by ligand L1 and the species detected appear in Figure 5, along with their respective formation constant values. The species 1:1 $[\text{LaL1}]^{3+}$ and 1:2 $[\text{La}(\text{L1})_2]^{3+}$ metal/ligand ratio were detected, and the formation constants are shown in Table 1. The formation constants of the $[\text{LaL1}]^{3+}$ and $[\text{La}(\text{L1})_2]^{3+}$ complexes are consistent with those reported by Orvig and collaborators,⁶⁸ who investigated lanthanum(III) complexes with dipicolinic acid amine-derived ligands, particularly the H_2dpa ligand (6,6'-(azanediyldimethylene)dipicolinic acid). These findings further support the interaction between the metal ion and the L1 ligand observed in this study.

The formation of the LaL1 and $\text{La}(\text{L1})_2$ species is accompanied by a decrease in the pK_a of the amine group, which can be attributed to the establishment of coordination bonds between La(III) and the ligand. This observation supports the conclusion that the interactions between the metal center and the amine groups are covalent.

The hydroxyl species appear in Figure 5b,c. The values below or next to the equilibrium arrows are the pK_a s of the water molecules bonded to the metal ion, for both the

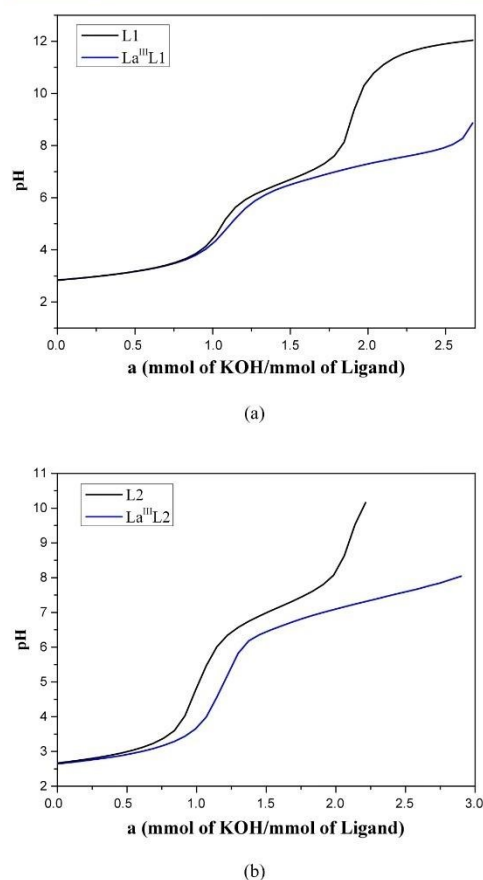


Figure 4. Experimental curves of the potentiometric titrations of ligands (a) L1 and (b) L2 and their complexes with La(III).

$[\text{LaL1}]^{3+}$ and $[\text{La}(\text{L1})_2]^{3+}$ species. The hydroxyl species are $[\text{La}(\text{OH})\text{L1}]^{2+}$, $[\text{La}(\text{OH})_2\text{L1}]^+$, $\text{La}(\text{OH})_3\text{L1}$, $[\text{La}(\text{OH})-(\text{L1})_2]^{2+}$, $[\text{La}(\text{OH})_2(\text{L1})_2]^+$, and $\text{La}(\text{OH})_3(\text{L1})_2$.

For the equilibria involving a ratio La:L 1:1, the ligand L1 exhibited higher formation constants with lanthanum(III) ion compared to L2 (Table 1). The formation constant value observed for the formation to LaL1 is about 4.0×10^4 higher than the observed for LaL2 (9.00 vs 4.37). The results can be explained by noting that L2 is a softer ligand compared to L1, primarily because of the thiophene group present in L2.

The formation of the species 1:2 La:L was observed only in the reaction containing L1. In the case of L2, the coordination of a second ligand molecule is not observed since it does not compete with hydroxide in solution. Therefore, it is proposed that L2 coordinates to La(III) as a bidentate ligand throughout the pyridine and amine groups. On the other hand, ligand L1 behaves as a tridentate ligand (see Figure 5).

The potentiometric titration revealed the formation of three hydroxo species at the metal center site. This study supports a

coordination number of the metal ion being greater than 6 as in the species $[\text{La}(\text{OH})_2(\text{L1})_2]^+$, which is expected for lanthanides.^{69,70} The hydrolysis of an additional water molecule coordinated to lanthanum in $[\text{La}(\text{OH})_2(\text{L1})_2]^+$ displaces one molecule of L1 to form the species $\text{La}(\text{OH})_3\text{L1}$, which predominates at pH values above 8.

Analyzing the species distribution curves (Figure 6a,b) of the lanthanum complexes, it is noted that for L1, the predominant species in the acidic region is $[\text{La}(\text{L1})_2]^{3+}$, with a maximum at pH 4.47, reaching 90.4%. In the alkaline region, the predominant species is $\text{La}(\text{OH})_3\text{L1}$ (96.5%). In the complexation of L2 with the La(III) ion, the major species are the hydroxo: $[\text{La}(\text{OH})_2\text{L2}]^+$, with a maximum at pH 7.82 (37.2%) and $\text{La}(\text{OH})_3\text{L2}$, which predominates at pH values above pH 7.8 (Figure 6b).

It is important to highlight that below pH 5.0 the ligand L2 does not interact with La^{3+} ion, a behavior totally different from that shown by ligand L1, since for L1, the complex $[\text{LaL1}]^{3+}$ is the major species in solution between pH 3 and 6. The presented data clearly show the importance of potentiometric titration studies to establish the coordination behavior of different ligands as a function of the pH.

The stronger affinity of lanthanum(III) for ligand L1, indicated by the higher formation constants, led us to incorporate it into a solid matrix. Previously, we reported the preparation of organofunctionalized silicates with tridentate ligands, and we found that the degree of functionalization is greater in POSS systems than in traditional silicates.^{45,49} Consequently, ligand L1 was integrated into a POSS structure, resulting in the formation of a POSS-L1 compound. This aims to evaluate whether the complexation ability observed in a homogeneous system is maintained in a heterogeneous one. As presented above, the characterization data indicates that POSS composition is that shown in Figure 2 and that there are 1.5 mmol of ligand per gram of POSS.

Initially, protonation–deprotonation equilibria of the POSS-L1 were investigated. The results of the titrimetric studies of the POSS-L1 showed that its protonation constants, defined in eq 1, 9.96 ($\text{p}K_{a1}$) and 3.93 ($\text{p}K_{a2}$), were higher than the values obtained for free L1, 6.60 ($\text{p}K_{a1}$) and 1.48 ($\text{p}K_{a2}$). This is explained by changes in the ligand's electronic structure through interactions such as hydrogen bonding with the solid matrix and the transformation of the secondary amine into a tertiary one.

Figure 7 (black line) presents the equilibrium curve of POSS-L1, showing two protonation processes involving the amine and one pyridine group.

When analyzing the complexation results of La(III) with the POSS-L1, it is observed that the formation constant of the 1:1 complex (Table 2), $[\text{LaPOSS-L1}]^{3+}$ species, was slightly higher than that of the same species with free L1. Studies reported by Ramasamy and collaborators,⁷¹ using matrices containing amine groups, such as silica-based modified surfaces, explain interaction/adsorption mechanisms involving electrostatic forces (at more alkaline pH), ionic interactions, and coordination bonds. These interactions involved both amine groups and oxygen-containing sites on the silica surface. Therefore, oxygen-containing functionalities within the POSS framework contribute to the higher formation constant in comparison to the homogeneous system by promoting surface complexation through hydroxyl groups and enabling additional stabilization via hydrogen-bonding interactions.⁷² However, the formation of the 1:2 complex $[\text{La}(\text{POSS-L1})_2]^{3+}$ was not

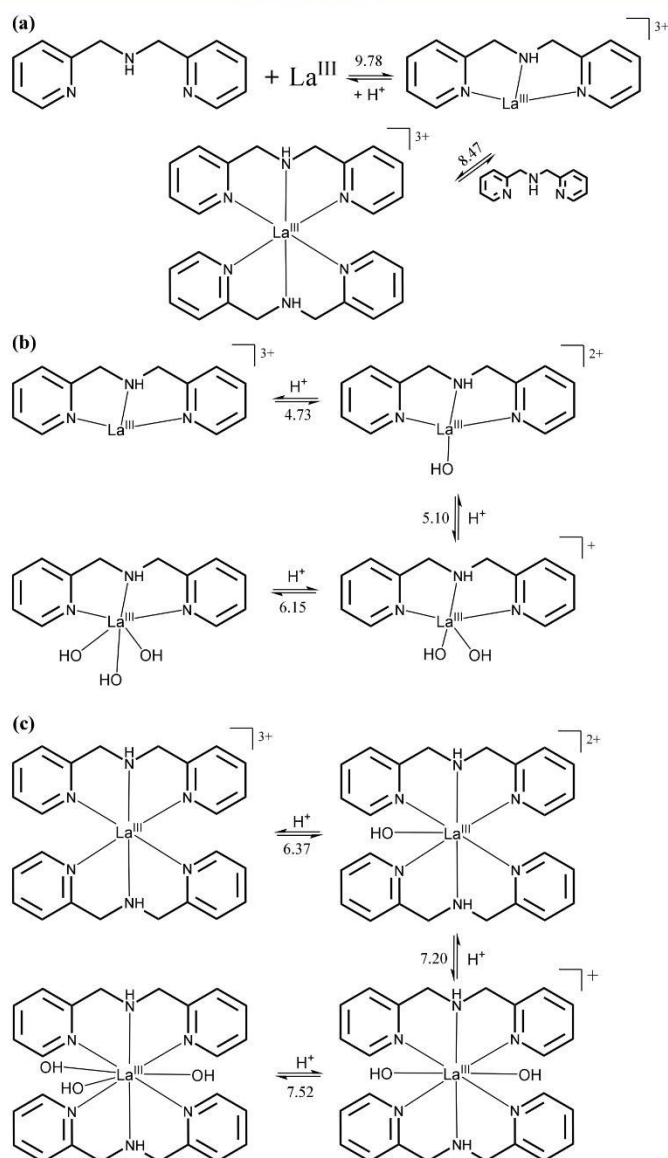


Figure 5. Equilibrium reactions in the complexation of L1 with La(III), where (a) formation of the LaL1 and La(L1)_2 species; (b,c) hydrolysis equilibria of the LaL1 and La(L1)_2 complexes, leading to formation of the species: $[\text{La(OH)L1}]^{2+}$, $[\text{La(OH)}_2\text{L1}]^+$, $\text{La(OH)}_3\text{L1}$, $[\text{La(OH)(L1)}_2]^{2+}$, $[\text{La(OH)}_2(\text{L1})_2]^+$, and $\text{La(OH)}_3(\text{L1})_2$, respectively.

evidenced under conditions analogous to the homogeneous system. This is due to the greater structural rigidity in the solid system, which does not occur in the homogeneous one, which contains free L1. In the homogeneous titration system, there is a higher degree of freedom for the ligand molecules and metal ions to interact in solution. Nevertheless, the results

demonstrate the efficacy of the POSS-L1 system in binding to lanthanum(III) ion.

The titration curve of $[\text{POSS-L1}]$ in the presence of the La(III) ion (Figure 7, blue line) shows a decrease when compared to free POSS-L1, indicating the interaction of the metal with POSS-L1 and also the formation of hydroxyl

Table 1. Thermodynamic Equilibrium Constants ($\log K$) of Ligands L1, L2, and the Complexes with La(III) at 25 °C and an Ionic Strength of 0.100 M (KCl)

species	L1 and La ^{III} L1	L2 and La ^{III} L2
[HL]/[L][H ⁺]	6.60 (13) ^a	6.93 (08) ^a
[H ₂ L]/[HL][H ⁺]	1.48 (06)	1.42 (05)
[LaL ³⁺]/[La][L]	9.0 (4)	4.37 (12)
[LaL ³⁺]/[La(OH)L ²⁺][H ⁺]	4.68 (06)	7.25 (01)
[La(OH)L ²⁺]/[La(OH) ₂ L ⁺][H ⁺]	5.32 (22)	7.39 (01)
[La(OH) ₂ L ⁺]/[La(OH) ₃ L][H ⁺]	6.25 (16)	7.89 (06)
[La(L) ₂ ³⁺]/[LaL][L]	7.9 (4)	
[La(L) ₂ ³⁺]/[La(OH)(L) ₂ ²⁺][H ⁺]	6.36 (16)	
[La(OH)(L) ₂ ²⁺]/[La(OH) ₂ (L) ₂ ⁺][H ⁺]	6.62 (06)	
[La(OH) ₂ (L) ₂ ⁺]/[La(OH) ₃ (L) ₂][H ⁺]	7.69 (08)	

^aThe numbers in parentheses represent the decimal variation of the average of the measurements.

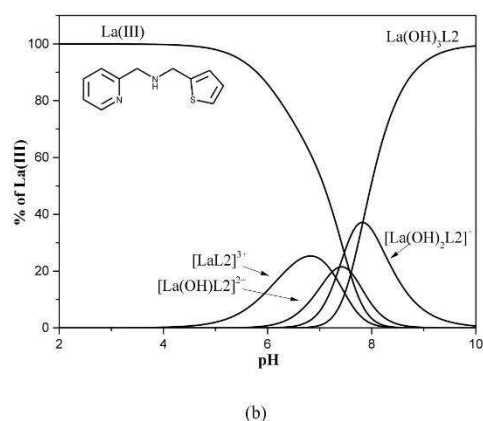
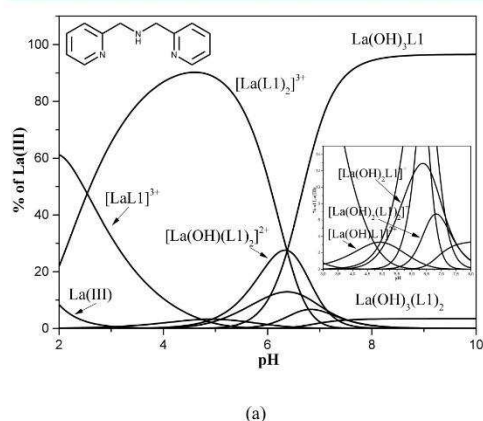


Figure 6. Species distribution in the complexation studies of L1 (a) and L2 (b) with La(III).

species. All possible interactions were analyzed with the Best7 program, and the equilibrium constants determined are in

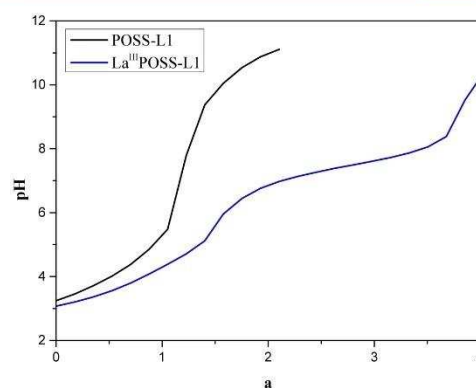


Figure 7. Experimental curve of the potentiometric titration of POSS-L1 and its complex with La(III).

Table 2. Thermodynamic Equilibrium Constants ($\log K$) of POSS-L1 and the Complexes with La(III) at 25 °C and Ionic Strength 0.100 M (KCl)

species	POSS-L1	La ^{III} POSS-L1
[HL]/[L][H ⁺]	9.96 (01) ^a	
[H ₂ L]/[HL][H ⁺]	3.93 (06)	
[LaL ³⁺]/[La][L]		10.33 (28) ^a
[LaL ³⁺]/[La(OH)L ²⁺][H ⁺]		6.45 (29)
[La(OH)L ²⁺]/[La(OH) ₂ L ⁺][H ⁺]		6.58 (11)
[La(OH) ₂ L ⁺]/[La(OH) ₃ L][H ⁺]		7.76 (06)

^aThe numbers in parentheses represent the decimal variation of the average of the measurements.

Table 2. The equilibrium constants of all of the interactions detected made it possible to determine the distribution curves of all of them as a function of pH values (Figure 8). This system shows itself useful for application in the adsorption processes of this metal ion. When the pH is very acidic, there is an absence of coordinated lanthanum ions. The [LaPOSS-L1]³⁺ species are formed above pH 3, as can be seen in the

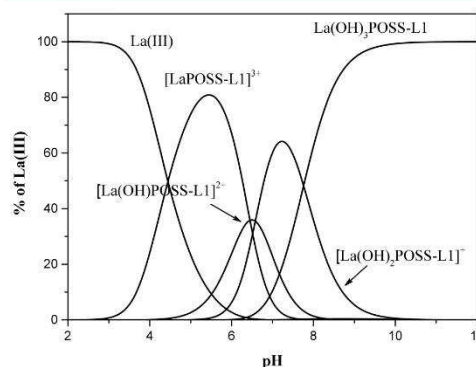


Figure 8. Species distribution in the complexation studies of POSS-L1 with La(III).

G

https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06716
ACS Omega XXXX, XXX, XXX–XXX

species distribution diagram (Figure 8), and this indicates that lowering the pH of solution may be a strategy to promote the desorption of the La(III).

The predominant species formed on the POSS-L1 surface with lanthanum(III) are $[\text{LaPOSS-L1}]^{3+}$ (81.0%) at pH 5.42 and $\text{La}(\text{OH})_3\text{POSS-L1}$ above pH 8.0, demonstrating that the coordination of one molecule of ligand L1, which is anchored to the POSS, occurs with the metal in both acidic and alkaline medium. The observation that POSS-L1 maintains its coordination capability in both acidic and alkaline pH, also reported in other lanthanum(III) complexes with ligands derived from dipicolinic acid amines,⁶⁸ is an important finding since it may be useful to discriminate from other metal ions present in complex matrices, since the large majority of metal ions are precipitate in neutral or alkaline pH values.⁴¹

CONCLUSIONS

The potentiometric titration studies demonstrated the ability of the ligands bis(pyridin-2-ylmethyl)amine (L1) and (pyridin-2-ylmethyl)(thiophen-2-ylmethyl)amine (L2) in coordinating the lanthanum(III) ion. The data revealed that ligand L1 is a better choice to coordinate with La(III) ions than L2. The weaker interaction of the ligand with the thiophene group (L2) is due to the softness of this group, whereas La(III) being a hard Lewis acid favors coordination to L1. Another important finding is that L1 forms complexes with 1:1 and 1:2 La:L1 ratios with La(III) while L2 stabilizes just the 1:1 species.

The ability of L1 to react with La(III) is preserved in a heterogeneous system where the POSS molecule is functionalized with L1 (referred to as POSS-L1). Notably, this heterogeneous system (POSS-L1) has a formation constant that is approximately ten times higher than that of the homogeneous system (L1). This indicates that attaching tridentate ligands to the POSS backbone is an effective strategy for capturing lanthanum-type elements. It is important to emphasize that the system POSS-L1 formed stable complexes with La(III) at both acidic and basic pH, enabling its use in pH ranges where other metal ions (d-blocks) typically precipitate. Thus, the study of the modified POSS opens new possibilities for future research on lanthanide ion adsorption with heterogeneous systems aimed at the reuse of rare-earth elements from electronic materials.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

¹H NMR and Infrared spectra of the ligands and POSS-L1. The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.5c06716>.

(PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Bruno Szpoganicz – Department of Chemistry, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil; orcid.org/0000-0002-5345-7341; Email: bruno.s@ufsc.br

Authors

Débora de Freitas Brotto – Department of Chemistry, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil; orcid.org/0000-0002-8399-8480

Iago de Souza Reis – Department of Chemistry, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 88040-900

Florianópolis, Santa Catarina, Brazil; orcid.org/0000-0002-1818-4173

Adolfo Horn, Jr. – Department of Chemistry, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 88040-900

Florianópolis, Santa Catarina, Brazil; orcid.org/0000-0001-9155-9093

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acsomega.5c06716>

Author Contributions

Débora de Freitas Brotto: potentiometric titration studies, data analysis, writing, reviewing and editing. Iago de Souza Reis: synthesis, characterization, reviewing and editing. Adolfo Horn Jr: conceptualization, reviewing and editing supervision. Bruno Szpoganicz: reviewing, editing and supervision.

Funding

Financial support received from Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), finance code 001; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), finance code 407747/2022-2. The Article Processing Charge for the publication of this research was funded by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Brazil (ROR identifier: 00x0ma614).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

All authors are grateful for the financial support received from Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), finance code 001; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

ABBREVIATIONS

L1, bis(pyridin-2-ylmethyl)amine; L2, (pyridin-2-ylmethyl)-(thiophen-2-ylmethyl)amine; POSS-L1Matrix, polyhedral silsesquioxanes with L1

REFERENCES

- (1) Martinez-Gomez, N. C.; Vu, H. N.; Skovran, E. Lanthanide Chemistry: From Coordination in Chemical Complexes Shaping Our Technology to Coordination in Enzymes Shaping Bacterial Metabolism. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (20), 10083–10089.
- (2) Xiao, L.-S. Scattered and Rare Earth Metals. In *Membrane-Based Separations in Metallurgy*; Elsevier, 2017; pp 205–225.
- (3) He, M.; Wang, P.; Yao, J.; Li, Y.; Meng, S.; Li, Z. Lanthanum-Based Nanomaterials for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Rare Earths* **2025**, *43*, 1091.
- (4) Sachin, A. R.; Gopakumar, G.; Brahmananda Rao, C. V. S. Understanding the Complexation Behavior of Carbamoylphosphine Oxide Ligands with Representative F-Block Elements. *J. Phys. Chem. A* **2024**, *128* (6), 1085–1097.
- (5) Carr, A. J.; Lee, S. E.; Uysal, A. Heavy versus Light Lanthanide Selectivity for Graphene Oxide Films Is Concentration-Dependent. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (29), 14363–14373.
- (6) Ball, T. J.; Polinski, M. J. Lanthanide Squarate Complexes Containing Mono- and Trivalent Thallium. *Inorg. Chem.* **2023**, *62* (24), 9618–9629.
- (7) Tessitore, G.; Mandl, G. A.; Maurizio, S. L.; Kaur, M.; Capobianco, J. A. The Role of Lanthanide Luminescence in Advancing Technology. *RSC Adv.* **2023**, *13* (26), 17787–17811.

H

<https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06716>
ACS Omega XXXX, XXX, XXX–XXX

- (8) Good, N. M.; Kang-Yun, C. S.; Su, M. Z.; Zytneck, A. M.; Barber, C. C.; Vu, H. N.; Grace, J. M.; Nguyen, H. H.; Zhang, W.; Skovran, E.; Fan, M.; Park, D. M.; Martinez-Gomez, N. C. Scalable and Consolidated Microbial Platform for Rare Earth Element Leaching and Recovery from Waste Sources. *Environ. Sci. Technol.* **2024**, *58* (1), 570–579.
- (9) Han, T.; Zhang, C.; Li, J.; Yuan, S.; Chen, X.; Zhang, J.; Luo, J. Origins of Superlubricity Promoted by Hydrated Multivalent Ions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (1), 184–190.
- (10) Li, H.; Xu, Z.; Li, J.; Siria, A.; Ma, M. Evolution of Interfacial Hydration Structure Induced by Ion Condensation and Correlation Effects. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, *64* (6), e202418029.
- (11) Han, T.; Cao, W.; Xu, Z.; Adibnia, V.; Olgiati, M.; Valtiner, M.; Ma, L.; Zhang, C.; Ma, M.; Luo, J.; Banquy, X. Hydration Layer Structure Modulates Superlubrication by Trivalent La^{3+} Electrolytes. *Sci. Adv.* **2023**, *9* (28), eadf3902.
- (12) Gijsemans, L.; Forte, F.; Onghena, B.; Binnemans, K. Recovery of Rare Earths from the Green Lamp Phosphor $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} (LAP) by Dissolution in Concentrated Methanesulphonic Acid. *RSC Adv.* **2018**, *8* (46), 26349–26355.
- (13) Omodara, L.; Pitkäaho, S.; Turpeinen, E.-M.; Saavalainen, P.; Oravisiervi, K.; Keiski, R. L. Recycling and Substitution of Light Rare Earth Elements, Cerium, Lanthanum, Neodymium, and Praseodymium from End-of-Life Applications - A Review. *J. Clean Prod.* **2019**, *236*, 117573.
- (14) Yurramendi, L.; Gijsemans, L.; Forte, F.; Aldana, J. L.; del Rio, C.; Binnemans, K. Enhancing Rare-Earth Recovery from Lamp Phosphor Waste. *Hydrometallurgy* **2019**, *187*, 38–44.
- (15) Sun, P.; Binter, E. A.; Liang, Z.; Brown, M. A.; Gelis, A. V.; Benjamin, I.; Bera, M. K.; Lin, B.; Bu, W.; Schlossman, M. L. Antagonistic Role of Aqueous Complexation in the Solvent Extraction and Separation of Rare Earth Ions. *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7* (11), 1908–1918.
- (16) Wu, Y.; Wang, B.; Zhang, Q.; Li, R.; Sun, C.; Wang, W. Recovery of Rare Earth Elements from Waste Fluorescent Phosphors: Na_2O_2 Molten Salt Decomposition. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* **2014**, *16*, 635.
- (17) Ramprasad, C.; Gwenzi, W.; Chaukura, N.; Izyan Wan Azelee, N.; Upamali Rajapaksha, A.; Naushad, M.; Rangabhashiyam, S. Strategies and Options for the Sustainable Recovery of Rare Earth Elements from Electrical and Electronic Waste. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *442*, No. 135992.
- (18) Dev, S.; Sachan, A.; Dehghani, F.; Ghosh, T.; Briggs, B. R.; Aggarwal, S. Mechanisms of Biological Recovery of Rare-Earth Elements from Industrial and Electronic Wastes: A Review. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *397*, No. 124596.
- (19) Giese, E. C. Biosorption as Green Technology for the Recovery and Separation of Rare Earth Elements. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2020**, *36* (4), 52.
- (20) Nogueira, M.; Bernardo, M.; Ventura, M.; Matos, I.; Pinto, F.; Lapa, N. Opportunities and Constraints of the Adsorption of Rare Earth Elements onto Pyrolytic Carbon-Based Materials: A Mini-Review. *Processes* **2024**, *12* (10), 2257.
- (21) Piasecki, W.; Lament, K. Application of Potentiometric and Electrophoretic Measurements to Evaluate the Reversibility of Adsorption of Divalent Ions from a Solution on Titanium Dioxide. *Molecules* **2024**, *29* (3), 555.
- (22) Zahrebelnei, F.; Ribicki, A. C.; Martins Duboc Natal, A.; Fujiwara, S. T.; Wohnrath, K.; Lima, D.; Pessôa, C. A. Silsesquioxanes as Promising Materials for the Development of Electrochemical (Bio)Sensors. *Chemosensors* **2024**, *12* (12), 259.
- (23) Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (4), 2081–2173.
- (24) Wang, C.; Zhou, L.; Du, Q.; Shan, T.; Zheng, K.; He, J.; He, H.; Chen, S.; Wang, X. Synthesis, Properties and Applications of Well-designed Hybrid Polymers Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Polym. Int.* **2022**, *71* (4), 379–392.
- (25) Shi, H.; Yang, J.; You, M.; Li, Z.; He, C. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Based Hybrid Soft Gels: Molecular Design, Material Advantages, and Emerging Applications. *ACS Mater. Lett.* **2020**, *2* (4), 296–316.
- (26) Duchateau, R. Incompletely Condensed Silsesquioxanes: Versatile Tools in Developing Silica-Supported Olefin Polymerization Catalysts. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (10), 3525–3542.
- (27) Hartmann-Thompson, C. *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*; Hartmann-Thompson, C., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2011; Vol. 3.
- (28) Quadrelli, E. A.; Basset, J.-M. On Silsesquioxanes' Accuracy as Molecular Models for Silica-Grafted Complexes in Heterogeneous Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (5–6), 707–728.
- (29) Dudziec, B.; Zak, P.; Marciniak, B. Synthetic Routes to Silsesquioxane-Based Systems as Photoactive Materials and Their Precursors. *Polymers (Basel)* **2019**, *11* (3), 504.
- (30) Zahrebelnei, F.; Ribicki, A. C.; Martins Duboc Natal, A.; Fujiwara, S. T.; Wohnrath, K.; Lima, D.; Pessôa, C. A. Silsesquioxanes as Promising Materials for the Development of Electrochemical (Bio)Sensors. *Chemosensors* **2024**, *12* (12), 259.
- (31) Fina, A.; Tabuani, D.; Carniato, F.; Frache, A.; Boccaleri, E.; Camino, G. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Thermal Degradation. *Thermochim. Acta* **2006**, *440* (1), 36–42.
- (32) Liu, L.; Hu, Y.; Song, L.; Nazare, S.; He, S.; Hull, R. Combustion and Thermal Properties of OctaTMA-POSS/PS Composites. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (12), 4325–4333.
- (33) Kaczmarek, B.; Szolyga, M.; Frackowiak, D. Grinding the Cubes—Multigram Solid-State Synthesis of Silsesquioxane Amic Acids. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (47), 15739–15743.
- (34) Zhou, H.; Ye, Q.; Xu, J. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Hybrid Materials and Their Applications. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1* (2), 212–230.
- (35) Legnani, L.; Iannazzo, D.; Pistone, A.; Celesti, C.; Giorfè, S.; Romeo, R.; Di Pietro, A.; Visalli, G.; Fresta, M.; Bottino, P.; Blanco, I.; Chiacchio, M. A. Functionalized Polyhedral Oligosilsesquioxane (POSS) Based Composites for Bone Tissue Engineering: Synthesis, Computational and Biological Studies. *RSC Adv.* **2020**, *10* (19), 11325–11334.
- (36) Schwingel, E. W.; Arend, K.; Zarling, J.; Neves, A.; Szpoganicz, B. Protonation Equilibrium Studies of H_2BBPBN , H_2BBPPN and H_2BBPBN . *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7* (1), 31–37.
- (37) Altun, Y.; Koseoglu, F. Influence of Solute–Solvent Interaction on Acid Strength of Some Substituted Phenols in Ethanol–Water Media. *J. Solution Chem.* **2013**, *42* (8), 1691–1705.
- (38) Lanznaster, M.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Aires, V. V. E.; Szpoganicz, B.; Terenzi, H.; Severino, P. C.; Fuller, J. M.; Drew, S. C.; Gahan, L. R.; Hanson, G. R.; Riley, M. J.; Schenk, G. A New Heterobinuclear $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ Complex with a Single Terminal $\text{Fe}^{\text{III}}\text{—O(Phenolate)}$ Bond. Relevance to Purple Acid Phosphatases and Nucleases. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2005**, *10* (4), 319–332.
- (39) Motekaitis, R. J.; Martell, A. E. BEST — A New Program for Rigorous Calculation of Equilibrium Parameters of Complex Multi-component Systems. *Can. J. Chem.* **1982**, *60* (19), 2403–2409.
- (40) Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. *Determination and Use of Stability Constants*, 2nd ed.; Wiley, 1996; p 200.
- (41) (a) Mesmer, R. E.; Baes, C. F. *The Hydrolysis of Cations*; John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1976; p 489. Seiten, P. Hydrolysis of Cations. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1976. 489 Seiten, Preis: £ 18.60. *Ber Bunsenges Phys Chem* **1977**, *81* (2), 245–246.
- (42) Neves, A.; Aires de Brito, M.; Drago, V.; Griesar, K.; Haase, W. A New Asymmetric N^{SO_2} -Donor Binucleating Ligand and Its First $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ Complex as a Model for the Redox Properties of Uteroferrin. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *237* (1–2), 131–135.
- (43) Carvalho, N. M. F.; Horn, A.; Bortoluzzi, A. J.; Drago, V.; Antunes, O. A. C. Synthesis and Characterization of Three Mononuclear Fe(III) Complexes Containing Bipodal and Tripodal Ligands: X-Ray Molecular Structure of the Dichloro[N-Propanamide-

- N,N-Bis-(2-Pyridylmethyl)Amine]Iron(III) Perchlorate. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359 (1), 90–98.
- (44) Koval, I. A.; Huisman, M.; Stassen, A. F.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Belle, C.; Pierre, J.; Saint-Aman, E.; Lüken, M.; Krebs, B.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Reedijk, J. Dinuclear Cu^{II} Complexes with a New Phenol-Based Ligand Bearing Pyridine and Thiophene Substituents: Synthesis, Characterization and Interaction with Catechol Substrates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004 (20), 4036–4045.
- (45) Gomes, M. A. G. B.; Pessanha, Q. S. J.; Toledo, R.; Lube, L. M.; Fernandes, C.; Horn, A. Synthesis and Characterization of New Polyoctahedral Silsesquioxanes Containing Zinc Coordination Compounds on the Surface. *J. Mol. Struct.* **2020**, 1220, No. 128738.
- (46) Ellerbrock, R.; Stein, M.; Schaller, J. Comparing Amorphous Silica, Short-Range-Ordered Silicates and Silicic Acid Species by FTIR. *Sci. Rep.* **2022**, 12 (1), 11708.
- (47) Mendes, L. L.; Englert, D.; Fernandes, C.; Gahan, L. R.; Schenk, G.; Horn, A. Metallohydrolase Biomimetics with Catalytic and Structural Flexibility. *Dalton Transactions* **2016**, 45 (46), 18510–18521.
- (48) Fernandes, C.; Horn, A.; Vieira-da-Motta, O.; Kanashiro, M. M.; Rocha, M. R.; Moreira, R. O.; Morcelli, S. R.; Lopes, B. F.; Mathias, L. da S.; Borges, F. V.; Borges, L. J. H.; Freitas, W. R.; Visentin, L. C.; Almeida, J. C. de A.; Schenk, G. Synthesis, Characterization, Antibacterial and Antitumoral Activities of Mononuclear Zinc Complexes Containing Tridentate Amine Based Ligands with N3 or N2O Donor Groups. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 416, 35–48.
- (49) Machado, P. M. A.; Lube, L. M.; Tiradentes, M. D. E.; Fernandes, C.; Gomes, C. A.; Stumbo, A. M.; San Gil, R. A. S.; Visentin, L. C.; Sanchez, D. R.; Frescura, V. L. A.; Silva, J. S. A.; Horn, A. Synthesis, Characterization and Activity of Homogeneous and Heterogeneous (SiO₂, NaY, MCM-41) Iron(III) Catalysts on Cyclohexane and Cyclohexene Oxidation. *Appl. Catal. A Gen* **2015**, 507, 119–129.
- (50) Oubaha, M.; Dubois, M.; Murphy, B.; Etienne, P. Structural Characterisation of a Sol-Gel Copolymer Synthesised from Aliphatic and Aromatic Alkoxysilanes Using ²⁹Si-NMR Spectroscopy. *J. Solgel Sci. Technol.* **2006**, 38 (2), 111–119.
- (51) Kayan, A. Polymerization of 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane with Different Catalysts. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123 (6), 3527–3534.
- (52) Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. *Determination and Use of Stability Constants*; VCH Publishers: New York, 1988.
- (53) Gibson, G. T. T.; Mohamed, M. F.; Neverov, A. A.; Brown, R. S. Potentiometric Titration of Metal Ions in Ethanol. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (19), 7891–7902.
- (54) Mubarak, A. T.; El-Bindary, A. A. Potentiometric and Thermodynamic Studies of 4-(1 H -Indol-3-Yl)Butanoic Acid and Its Metal Complexes. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55 (12), 5543–5546.
- (55) Altun, Y.; Koseoglu, F. Influence of Solute–Solvent Interaction on Acid Strength of Some Substituted Phenols in Ethanol–Water Media. *J. Solution Chem.* **2013**, 42 (8), 1691–1705.
- (56) Lanznaster, M.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Aires, V. V. E.; Szpoganicz, B.; Terenzi, H.; Severino, P. C.; Fuller, J. M.; Drew, S. C.; Gahan, L. R.; Hanson, G. R.; Riley, M. J.; Schenk, G. A New Heterobinuclear FeIII CuII Complex with a Single Terminal FeIII–O(Phenolate) Bond. Relevance to Purple Acid Phosphatases and Nucleases. *J. Biol. Chem.* **2005**, 280 (4), 319–332.
- (57) Ho, C.-H.; Van Zee, J. W. Effect of Ethanol and Temperature on the Hydrolysis of a Nickel(II) Ion in Ethanol–Water Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39 (3), 752–758.
- (58) Fernandes, C.; Oliveira Moreira, R.; Lube, L. M.; Horn, A. Jr; Szpoganicz, B.; Sherrod, S.; Russell, D. H. Investigation of the Interaction of Iron(III) Complexes with DAMP by ESI-MS, MALDI-MS and Potentiometric Titration: Insights into Synthetic Nuclease Behavior. *Dalton Transactions* **2010**, 39 (21), 5094.
- (59) Camargo, T. P.; Oliveira, J. A. F.; Costa, T. G.; Szpoganicz, B.; Bortoluzzi, A. J.; Marzano, I. M.; Silva-Caldeira, P. P.; Bucciarelli-Rodríguez, M.; Pereira-Maia, E. C.; Castellano, E. E.; Peralta, R. A.; Neves, A. New AlIII ZnII and AlIII CuII Dinuclear Complexes: Phosphatase-like Activity and Cytotoxicity. *J. Inorg. Biochem.* **2021**, 219, No. 111392.
- (60) Luiz, E.; Farias, G.; Alzamora, M.; Sánchez, D. R.; Xavier, F. R.; Peralta, R. A. Phosphate Triester Hydrolysis by Mononuclear Iron(III) Complexes: The Role of Benzimidazole in the Second Coordination Sphere. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2024**, 27 (12), e202300650.
- (61) Mahrouka, M. M.; Abdelkarim, A. T.; El-Sherif, A. A.; Shoukry, M. M. Potentiometric and Thermodynamic Studies for Binary and Mixed Ligand Complexes of Some Transition Metal Ions with Hydrazone and Phenylalanine. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, 10 (1), 456–471.
- (62) Fisicaro, E. Potentiometric Titrations in Methanol/Water Medium: Intertitration Variability. *Talanta* **1988**, 35 (10), 769–774.
- (63) Kocaoba, S.; Aydoğan, F.; Afşar, H. No-Aqueous Titrations: Potentiometric Titration of Some Primary Amines. *Rev. Anal. Chem.* **2008**, 27 (2), 123.
- (64) Paula, M. M. S.; Meier, M. M.; Szpoganicz, B.; Franco, C. V. Synthesis, Electrochemical Characterization and Potentiometric Titration of Trans-[RuCl₂(L)₂] Complexes (L= Pyridine Derived Ligands: 3-Pyridinecarboxylic Acid and 4-Pyridinecarboxylic Acid). *J. Coord. Chem.* **1999**, 46 (4), 491–504.
- (65) Gutbezahl, B.; Grunwald, E. The Effect of Solvent on Equilibrium and Rate Constants. II. The Measurement and Correlation of Acid Dissociation Constants of Anilinium and Ammonium Salts in the System Ethanol–Water ^{1,2a}. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75 (3), 559–565.
- (66) Kripli, B.; Garda, Z.; Sólyom, B.; Tircsó, G.; Kaizer, J. Formation, Stability and Catalase-like Activity of Mononuclear Manganese(II) and Oxomanganese(IV) Complexes in Protic and Aprotic Solvents. *New J. Chem.* **2020**, 44 (14), 5545–5555.
- (67) Kaczmarek, M. T.; Jastrzab, R.; Radecka-Paryzek, W. Potentiometric Study of Lanthanide Salicylaldehyde Schiff Base Complexes. *J. Solution Chem.* **2013**, 42 (1), 18–26.
- (68) Weekes, D. M.; Ramogida, C. F.; Jaraquemada-Peláez, M. de G.; Patrick, B. O.; Apte, C.; Kostelnik, T. I.; Cawthray, J. F.; Murphy, L.; Orvig, C. Dipicolinate Complexes of Gallium(III) and Lanthanum(III). *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (24), 12544–12558.
- (69) Li, S.; Jansone-Popova, S.; Jiang, D. Insights into Coordination and Ligand Trends of Lanthanide Complexes from the Cambridge Structural Database. *Sci. Rep.* **2024**, 14 (1), 11301.
- (70) Cotton, S. A. Establishing Coordination Numbers for the Lanthanides in Simple Complexes. *Comptes Rendus. Chimie* **2005**, 8 (2), 129–145.
- (71) Ramasamy, D. L.; Puhakka, V.; Repo, E.; Khan, S.; Sillanpää, M. Coordination and Silica Surface Chemistry of Lanthanides(III), Scandium(III) and Yttrium(III) Sorption on 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN) and Acetylacetone (Acac) Immobilized Gels. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 324, 104–112.
- (72) Iftekhar, S.; Ramasamy, D. L.; Srivastava, V.; Asif, M. B.; Sillanpää, M. Understanding the Factors Affecting the Adsorption of Lanthanum Using Different Adsorbents: A Critical Review. *Chemosphere* **2018**, 204, 413–430.