

LUÍSA POYARES CARDOSO

IMOBILIZAÇÃO DO CÉRIO POR ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C266i
2014
Cardoso, Luísa Poyares, 1989-
Imobilização do cério por óxidos de ferro sintéticos /
Luísa Poyares Cardoso. - Viçosa, MG, 2014.
vii, 43f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador : Jaime Wilson Vargas de Mello.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f.31-34.

1. Geoquímica Ambiental. 2. Drenagem ácida de
minas. 3. Metais de terras raras. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Solos. Programa de Pós-graduação
em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

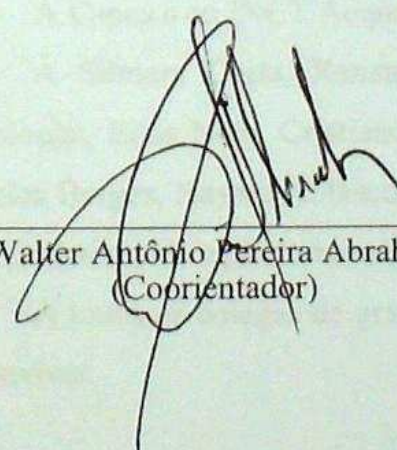
CDD 22. ed. 551.9

LUISA POYARES CARDOSO

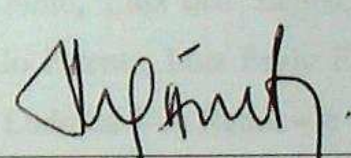
IMOBILIZAÇÃO DO CÉRIO POR ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

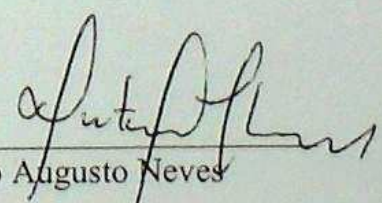
APROVADA: 19 de setembro de 2014.



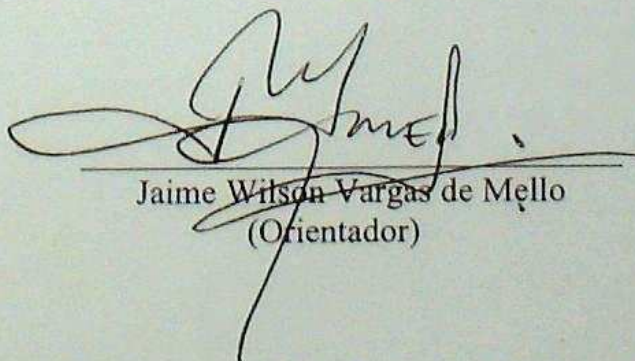
Walter Antônio Pereira Abrahão
(Coorientador)



Maurício Paulo Ferreira Fontes



Antônio Augusto Neves



Jaime Wilson Vargas de Mello
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora do Carmo, pela proteção e por estarem sempre iluminando meu caminho.

Aos meus pais, Maria Cecília e Inácio, e aos meus irmãos, Rodrigo e Letícia, pelo amor e apoio incondicionais e por serem meus maiores incentivadores.

Aos meus avós pelo apoio, carinho e por sempre acreditarem em mim.

À Universidade Federal de Viçosa, pela formação.

Ao Departamento de Solos, pelas oportunidades e receptividade.

Ao professor Jaime Wilson Vargas de Mello, pela orientação, amizade, paciência e confiança depositada durante todos esses anos de convivência.

Aos professores Walter Abrahão, Liovando Marciano da Costa, Jairo Tronto, Antônio Augusto Neves, Raphael Bragança, Igor Assis e Vidal Barron, pelas sugestões e auxílios que permitiram a realização da pesquisa.

À Vanessa Ferreira, Eloísa Silva, Stephanie Tavares e Júlia Brito pela importante colaboração no desenvolvimento do trabalho.

À Gisely Barcelos, pelo companheirismo, apoio e pelas importantes trocas de ideias.

Aos técnicos do DPS, sobretudo Geraldo Robésio, Mario, Zélia, José Francisco, Júlio e Geovane.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálises da UFV.

À Capes e ao INCT Acqua, pela concessão da bolsa.

À Silmara Costa, Renato Veloso, Roberto Junio, Luiz dos Santos, Aloncio Pietralonga, Elias Neto, Cristiano Marcelo, Luis Paulo Patente, Luiz Paulo Figueredo, Meubles Borges, Nayara Nolasco, Guilherme Mielki, Ludmila Von Randow e Frederico Paes, pela amizade e por tornarem a rotina mais prazerosa.

A todos os colegas de graduação e pós-graduação com os quais tive a felicidade de conviver.

BIOGRAFIA

Luísa Poyares Cardoso, filha de Maria Cecília Quaresma Poyares e Inácio dos Santos Cardoso, nasceu no dia 20 de fevereiro de 1989. É natural de Cataguases, Minas Gerais.

Estudou durante o ensino fundamental e médio no Instituto Nossa Senhora do Carmo, na mesma cidade.

Em março de 2007, ingressou no curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa. No Departamento de Solos, estagiou durante a graduação e foi bolsista de iniciação científica.

Em novembro de 2012, iniciou o curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, também na Universidade Federal de Viçosa.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. Introdução.....	1
2. Revisão de Literatura.....	2
2.1. O grupo dos elementos terras raras e o cério.....	2
2.2. Óxidos de ferro e imobilização de contaminantes.....	4
3. Material e Métodos.....	7
3.1. Experimento.....	7
3.2. Remoção do Ce da solução aquosa.....	9
3.3. Caracterização da fase sólida.....	10
3.3.1. Preparo das amostras.....	10
3.3.2. Determinação da cor.....	10
3.3.3. Identificação das fases cristalinas.....	10
3.3.4. Microanálises	11
3.3.5. Potencial de remobilização do Ce contido na fase sólida.....	11
3.4. Análise estatística.....	12
4. Resultados e discussão.....	13
4.1. Remoção do Ce da fase aquosa.....	13
4.2. Caracterização da fase sólida.....	18
4.2.1. Determinação da cor.....	18
4.2.2. Fases cristalinas identificadas.....	21
4.2.3. Microanálises.....	24
4.2.4. Potencial de remobilização do Ce contido na fase sólida.....	26
4.2.4.1. Extração da fração facilmente solúvel.....	26
4.2.4.2. Extração da fração redutível.....	27
5. Conclusões.....	30
6. Referências Bibliográficas.....	31
APÊNDICE.....	35

RESUMO

CARDOSO, Luísa Poyares, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2014. **Imobilização do cério por óxidos de ferro sintéticos.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Coorientador: Walter Antônio Pereira Abrahão.

O cério é o mais abundante entre os elementos terras raras. O atual interesse por esse grupo de elementos deve-se às suas diversas aplicações de cunho tecnológico. Os teores de terras raras existentes em reservas brasileiras justificam sua exploração. O grande desafio é o tratamento dos efluentes líquidos gerados, especialmente em áreas de drenagem ácida. Neste trabalho, avaliou-se a remoção de Ce de solução aquosa por meio da síntese de óxidos de ferro via precipitação, bem como a estabilidade do elemento nas fases sólidas formadas. Soluções de sulfato ferroso, sulfato de alumínio e sulfato de cério foram misturadas em diferentes proporções, em recipientes de polietileno, de modo a obter nove relações molares Fe:Al:Ce (500:0:1, 500:0:5, 500:0:10, 500:0:50, 500:0:100, 500:50:1, 500:50:5, 500:100:1 e 500:100:5). O período experimental foi de 60 dias. Semanalmente foi aferido o pH da suspensão, e, quando necessário, ajustado para 11,7. Além disso, foram coletadas alíquotas do sobrenadante para determinação da concentração de cério solúvel, por ICP-OES. O material precipitado foi submetido à caracterização por espectroscopia de reflectância difusa, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS). O potencial de remobilização do Ce presente na fase sólida foi avaliado por meio da quantificação dos teores extraíveis por água deionizada e por cloridrato de hidroxilamina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Todos os tratamentos foram eficientes para remover o cério da solução aquosa ($> 99 \%$). No entanto, o Al diminuiu a eficiência do processo. As fases formadas foram principalmente a magnetita, em ausência de Al e baixas concentrações de Ce, e a goethita na presença de Al e altas concentrações de Ce. A DRX e imagens obtidas por MEV/EDS não indicaram a formação de nenhuma fase segregada contendo apenas Ce. Os produtos formados revelaram-se estáveis em relação à remobilização do Ce por extração com água. Entretanto, a remobilização foi elevada em condições redutoras, sendo que a presença do alumínio tendeu a diminuir a estabilidade do Ce nos precipitados.

ABSTRACT

CARDOSO, Luísa Poyares, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2014. **Cerium immobilization by synthetic iron oxides.** Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-adviser: Walter Antônio Pereira Abrahão.

Cerium is the most abundant among the rare earths. The interest in this group of elements is due to its applications in high tech industry. Rare earths contents in Brazilian reserves justify their exploration. The challenge is the treatment of wastewater, especially in acid mine drainage areas. In this study, it was evaluated the removal of Ce from aqueous solution by precipitation of iron oxides, as well as Ce stability in the solid phases formed. Ferrous, aluminum and cerium sulphates were mixed in different proportions, in polyethylene vessels, in order to obtain nine Fe: Al: Ce molar ratios (500:0:1, 500:0:5, 500:0:10, 500:0:50, 500:0:100, 500:50:1, 500:50:5, 500:100:1 e 500:100:5). The synthesis lasted 60 days. The pH of the suspension was checked weekly and, when necessary, it was adjusted to 11,7. Besides that, aliquots from the supernatant were collected and soluble Ce contents were measured by ICP-OES. The solid phase was characterized by diffuse reflectance spectroscopy (DRS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM/ SDE) analysis. Remobilization potential of Ce contained in the solid phase was evaluated by successive extractions with deionized water and reducible phase extraction by $0,5\text{mol L}^{-1}$ hydroxylamine hydrochloride. All treatments showed high Ce removal efficiency from the aqueous solution. Nevertheless, Al trended to decrease the efficiency. The solid phases were mainly magnetite, in absence of Al and low contents of Ce, and goethite in presence of Al and high contents of Ce. The XRD and images obtained by SEM/SDE did not indicate the formation of segregated phases containing only Ce. The products showed to be stable to water extraction. Notwithstanding, remobilization was high under reducing conditions and the presence of Al trended to decrease Ce stability in the precipitates.

1. Introdução

Os elementos terras raras (ETR) pertencem ao grupo III B da tabela periódica e compreendem a série dos lantanídeos, de número atômico situado entre 57 e 71. Em função de suas propriedades químicas semelhantes, escândio (Sc) e ítrio (Y) também são incluídos neste grupo. De acordo com recomendações da IUPAC, deve-se usar o termo lantanídeo para designar os elementos do La ao Lu e terras raras quando a esse grupo forem incluídos Sc e Y (LEIGH, 1990).

O atual interesse por esse grupo de elementos deve-se ao seu uso em diversos setores da indústria de alta tecnologia. As aplicações estão relacionadas principalmente aos setores nuclear, de eletrônica e o desenvolvimento de materiais supercondutores e supermagnetos.

No Brasil, as reservas de terras raras existentes apresentam teores que justificam seu aproveitamento econômico. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), as reservas brasileiras somam cerca de 22 milhões de toneladas, o que corresponde a 16,21% das reservas mundiais (Andrade, 2013). Apesar dos inúmeros benefícios, a exploração desses minerais ocasiona diversos impactos ambientais. No caso de áreas com ocorrência de drenagem ácida, a preocupação ambiental torna-se mais relevante. A oxidação dos sulfetos presentes, quando expostos às condições atmosféricas, pode gerar soluções ácidas que solubilizam e mobilizam elementos tóxicos presentes no meio (DIAS & MELLO, 1998)

Nesse contexto, o tratamento dos efluentes líquidos torna-se um dos principais desafios enfrentados pela mineração. As técnicas usuais apresentam custos elevados e muitas vezes não se mostram eficientes, principalmente no que se refere às águas ácidas. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais capazes de reter os contaminantes torna-se uma importante solução ambiental a ser estudada. Nesse sentido, os óxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) surgem como alternativa, podendo atuar em processos de coprecipitação e/ou adsorção/occlusão dos elementos.

Em se tratando dos ETR, a remoção do meio aquático, além de benefícios ambientais, poderia gerar vantagens do ponto de vista econômico, em virtude da grande visibilidade e altos preços de mercado desses metais.

Assim sendo, os objetivos deste trabalho foram avaliar a viabilidade da utilização de óxidos de ferro sintéticos para o tratamento de águas contaminadas por Ce e caracterizar as fases sólidas formadas, quanto à sua natureza e estabilidade.

2. Revisão de Literatura

2.1. O grupo dos elementos terras raras e o cério

O termo “elementos terras raras” engloba um total de 17 elementos, incluindo os lantanídeos, o ítrio (Y) e o escândio (Sc). Segundo a IUPAC (LEIGH, 1990), o termo lantanídeos faz referência à série de elementos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$). À exceção do promécio (Pm), todos ocorrem naturalmente, sendo encontrados em mais de 160 minerais. As principais fontes são a bastnasita, monazita, xenomita e apatita. A monazita é considerada como uma das mais importantes, sendo constituída de fosfato de ETR, principalmente elementos do grupo do cério, com significativa presença de tório (0,1 - 30%) e menores quantidades de urânio (até 1,5 %) (GUPTA & KRISHNAMURTY, 2005).

Em função de sua configuração eletrônica, os elementos terras raras apresentam propriedades físicas e químicas muito semelhantes. Os lantanídeos são caracterizados por um preenchimento gradual do subnível 4f, resultando nas configurações eletrônicas $4f^{n-1}5d^16s^2$ ou $4f^n6s^2$ (MARTINS & ISOLANI, 2005). O estado de oxidação trivalente é característico para todos os ETR e o mais estável termodinamicamente. Sendo assim, os ETR são trivalentes na maioria das condições geológicas. As exceções são európio (Eu) e cério (Ce), que também ocorrem no estado divalente e tetravalente, respectivamente.

O Ce (IV) é um agente oxidante forte, podendo ser reduzido por ácidos orgânicos, sais ferrosos, peróxido de hidrogênio e outros compostos orgânicos e inorgânicos (KILBOURN, 1993). Apesar desse potencial, soluções aquosas contendo Ce (IV) são estáveis. Martins et al. (2007) atribuíram essa estabilidade a efeitos cinéticos. Devido às suas propriedades de óxido-redução, o cério é muito utilizado em diversas reações de síntese orgânica e em uma série de métodos analíticos (MARTINS & ISOLANI, 2005; CARRIJO & ROMERO, 2000).

A química dos ETR é essencialmente iônica e seu comportamento é determinado principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Os potenciais de ionização são

relativamente baixos, sendo os ETR altamente eletropositivos e seus compostos essencialmente iônicos (ABRÃO, 1994). A formação de complexos com alto caráter iônico é justificada pelo fato que nos compostos com íons trivalentes os orbitais 4f estarem localizados na parte interna do átomo. Isso os mantém protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, o que faz com que ocorra apenas um pequeno envolvimento com os outros ligantes (LEE, 1999).

Em se tratando do arranjo espacial, os íons trivalentes dos lantanídeos diferem consideravelmente dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons trivalentes dos lantanídeos são maiores, seu número de coordenação pode variar entre 6 e 12, ao passo que 8 e 9 são os números de coordenação mais comuns (MOELLER, 1975)

Outra característica dos lantanídeos consiste no fenômeno denominado contração lantanídica. Trata-se da diminuição progressiva e regular do tamanho dos raios atômico e iônico à medida que o número atômico aumenta. A variação regular do raio iônico dos ETR trivalentes tem grande importância em seu comportamento geoquímico (FIGUEIREDO, 2013). Além disso, como consequência da contração, tem-se um decréscimo na basicidade ao longo da série. Essa diferença de basicidade permite a separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades dos elementos ao longo da série (LEE, 1999)

A utilização da expressão “terras raras” surgiu em função de seus óxidos apresentarem aspecto terroso e por terem sido, erroneamente, considerados raros. Na crosta terrestre, os ETR em conjunto são mais abundantes que vários elementos comuns, como Cu, Sn, Co, Pb e Mo (LOUREIRO, 1994). Como um único grupo, constituem 0,008% da crosta terrestre. Apesar de ocorrerem juntamente, sua abundância individual na crosta terrestre é diferenciada. Cério é o mais abundante dos ETR, na ordem de 60 ppm, na crosta terrestre, tornando-o o 26º elemento em frequência de ocorrência, semelhante a cobre e níquel (MARTINS et al., 2007).

Os terras raras encontram-se amplamente distribuídas ao redor do planeta. A China possui cerca de 40,52% das reservas mundiais de terras raras, seguida pelo Brasil (16,21%) e EUA (9,58%) (ANDRADE, 2013).

No Brasil, os ETR ocorrem em monazita e em areias com outros minerais pesados. As reservas encontram-se localizadas, principalmente nos Estados de Minas

Gerais e Rio de Janeiro e apresentam teores que justificam seu aproveitamento econômico.

Em função de suas propriedades espectroscópicas e magnéticas, os ETR apresentam inúmeras aplicações em uma vasta gama de áreas. Até os anos 80, os principais usos eram em catálise, geralmente sendo usados em forma de óxidos.

Segundo Andrade (2013), entre as principais aplicações atuais, pode-se citar ímãs permanentes para motores miniaturizados e turbinas para energia eólica, composição e polimentos de vidros e lentes especiais, catalisadores de automóveis, refino de petróleo, luminóforos para tubos catódicos de televisores em cores e telas planas de televisores e monitores de computadores, ressonância magnética nuclear, cristais geradores de laser, supercondutores e absorvedores de hidrogênio e armas de precisão.

Segundo Maestro & Huguenin (1995), embora as aplicações tecnológicas dos ETR tenham aumentado muito nas últimas décadas, as aplicações mais nobres estão relacionadas à pureza de seus óxidos individuais. Nesse sentido, um dos principais problemas enfrentados pela indústria é o alto custo relacionado ao grau de pureza requerido para a elaboração do produto final. A indústria de terras raras distingue três graus de pureza: o da mistura, na composição geralmente presente nos minérios; o dos concentrados, produzidos por simples reações de precipitação e que geralmente contêm de 60% a 90% do elemento desejado; e o dos óxidos de terras raras puros contendo entre 98% e 99,999% (QUEIROZ et al., 2001) .

Martins & Isolani (2005) elucidaram em seu estudo algumas das principais aplicações já consolidadas. Em catálise, a adição dos óxidos de ETR aumenta a estabilidade do material catalítico. Nesse contexto, são utilizados no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e em processos de craqueamento de frações do petróleo. Na indústria do vidro, o cério é o elemento mais utilizado. Seu uso está relacionado, essencialmente, à coloração e polimento, além de fabricação de lentes ópticas, telas especiais e vidros de alta pureza para fibras ópticas.

2.2. Óxidos de ferro e imobilização de contaminantes

Óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro, simplesmente denotados por óxidos de ferro, são encontrados de forma disseminada na natureza. Goethita, hematita, lepidocrocita, maghemita, magnetita e ferrihidrita são os principais exemplos. De

ocorrência comum em solos, sedimentos e outras formações de superfície, apresentam considerável importância para diversas propriedades e processos inerentes aos ecossistemas. Podem ser encontrados desde tamanho coloidal até macroscópico (SAMBATTI et al., 2002).

Os óxidos diferem entre si em termos de valência do Fe e, sobretudo, em sua estrutura cristalina. A unidade estrutural básica da maioria dos óxidos de Fe^{3+} é um octaedro, em que cada átomo de Fe encontra-se rodeado por seis íons oxigênios ou hidroxilas. Como os ânions apresentam tamanhos muito superiores ao cátion, o arranjo dos ânions é responsável por determinar a estrutura do cristal e a facilidade de ocorrência das interconversões entre os diferentes óxidos (SCHWERTMANN & CORNELL, 2003).

Os cátions Fe^{3+} podem ser substituídos por outros íons metálicos, sem, contudo, alterar a estrutura do óxido. A substituição altera as dimensões da cela unitária, o tamanho dos cristais, a área superficial e o comportamento de dissolução em ácidos (EBINGER & SCHULZE, 1989). A goethita é o óxido de ferro substituído mais amplamente estudado. Sabe-se que diversos cátions metálicos podem substituir o Fe em sua estrutura. Dessa forma, a goethita apresenta óxidos equivalentes isoestruturais, como Al-OOH, Mn-OOH, Cr-OOH e V-OOH. Ainda que bem mais raros, todos ocorrem como minerais puros na natureza, sendo o Al-OOH o mais comumente encontrado.

Apesar do Al ser 17% menor que o Fe^{3+} , de acordo com Schwertmann & Cornell (2003), cerca de 1/3 do Fe^{3+} presente na goethita pode ser substituído por Al. Tal fato pode ser atribuído à abundância de Al nas rochas e solos, bem como sua mobilização juntamente com o Fe, durante o intemperismo. Apesar da maior parte do Al ser subsequentemente separada do Fe formando os aluminossilicatos, uma proporção significativa é sempre incorporada nos óxidos de Fe^{3+} (SCHWERTMANN & CORNELL, 2003).

Uma característica marcante da substituição de Fe por Al nos óxidos de Fe consiste na diminuição do tamanho da cela unitária, devido ao menor tamanho do Al (NORRISH & TAYLOR, 1961). De fato, segundo Schwertmann & Cornell (2003), existe uma relação linear entre o volume da cela unitária ortorrômbica dos óxidos (M-OOH) e os raios iônicos dos respectivos cátions metálicos ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{V}$,

Mn, Fe e Sc). Sambattiet al. (2002) obtiveram estreitas correlações entre o grau de substituição isomórfica de Fe por Al e os valores de área superficial específica (ASE) e capacidade de troca aniônica (CTA) em hematitas sintéticas.

Além da possibilidade de substituição isomórfica, propriedades marcantes dos óxidos de Fe são: baixa solubilidade, elevada estabilidade, cores brilhantes, atividade catalítica, elevada energia de cristalização e elevada área superficial específica (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000). Em função dessas características, tais minerais têm sido estudados e aplicados em uma vasta gama de áreas do conhecimento. Entre elas, pode-se citar a química pura, ambiental e industrial, mineralogia, geologia, ciência do solo, biologia e medicina.

Em virtude dos diversos interesses científicos e tecnológicos despertados pelas propriedades dos óxidos de Fe, métodos de síntese em laboratório já são de uso difundido (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000).

Dentre vários outros objetivos, os óxidos podem ser usados para investigação de mecanismos de dissolução, adsorção de íons e moléculas e reações de redução. Nesse contexto, estudos vêm sendo realizados no sentido de avaliar a aplicação de óxidos de ferro para recuperação ambiental.

Segundo Sambatti et al. (2002), em função de sua natureza química e alta área superficial específica, os óxidos de Fe são eficientes na adsorção de diversos ânions e cátions. Estudos já realizados mostraram que diversos cátions, como Ni^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{4+} e Cu^{2+} podem ser incorporados na estrutura dos óxidos de ferro (GERTH, 1990; GIOVANOLI & CORNELL, 1992; LIM-NUNEZ & GILKES, 1987; SIDHU et al., 1978).

Apesar da capacidade em reter os contaminantes, os óxidos de Fe podem sofrer dissolução, sobretudo em condições anóxicas, liberando as espécies químicas contidas em suas estruturas (SCHWERTMANN & CORNELL, 2003). Dessa forma, a síntese de compostos com alta estabilidade termodinâmica nas condições em que serão dispostos no ambiente se torna um desafio a ser alcançado para fins de controle de poluição.

No que tange aos elementos terras raras, acredita-se que sua incorporação em goethitas seja impossível, devido à considerável diferença entre os raios iônicos desses elementos e o Fe^{3+} . No entanto, pode-se esperar a imobilização por efeito de oclusão. A

magnetita, por sua vez, apresenta uma estrutura de espinélio inverso. Tal estrutura é caracterizada pela presença de íons Fe^{2+} ocupando posições octaédricas. Nesse caso, a hipótese de incorporação dos ETR seria mais plausível. O Ce^{4+} , por exemplo, poderia substituir o Fe^{2+} em tais posições, uma vez que a diferença de raio iônico entre eles não é tão grande (1,01 Å e 0,78 Å, respectivamente). Índícios de alta afinidade de elementos terras raras pela superfície de óxidos de ferro já foram relatados (KOEPPENKASTROP; DECARLO; ROTH, 1991; INGRI et al., 2000).

3. Material e Métodos

3.1. Experimento

O experimento de síntese foi montado e conduzido a partir de adaptações no método proposto por Schwertmann & Cornell (2000) para síntese de goethita com substituição de Fe por Al. As adaptações realizadas tiveram como objetivo simular uma composição química semelhante àquelas encontradas no tratamento de drenagem ácida de mina. Nesse sentido, as principais alterações foram o uso de sulfatos ao invés de cloretos, como reagentes precursores da síntese, e a incorporação de cério, em diferentes concentrações.

Em recipientes de polietileno, adicionou-se inicialmente 1,0 L de água deionizada. A seguir, foram adicionados diferentes volumes de soluções de sulfato de cério $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sulfato ferroso 1 mol L^{-1} e sulfato de alumínio 1 mol L^{-1} , de modo a obter 9 relações molares entre os elementos Fe, Al e Ce (Tabela 1). Os volumes de soluções adicionados em cada tratamento estão dispostos na Tabela 2. Os 9 tratamentos foram realizados em triplicatas, perfazendo um total de 27 unidades experimentais, em delineamento inteiramente casualizado.

Tabela 1. Relações molares entre os elementos Fe, Al e Ce

Tratamento	Relação molar Fe:Al:Ce
T1	500:0:1
T2	500:0:5
T3	500:0:10
T4	500:0:50
T5	500:0:100
T6	500:50:1
T7	500:50:5
T8	500:100:1
T9	500:100:5

Tabela 2. Volumes das soluções utilizadas no experimento.

Tratamento	FeSO₄ 1 mol L⁻¹	Al₂(SO₄)₃ 1 mol L⁻¹	Ce(SO₄)₂ 0,1 mol L⁻¹
	-----mL-----		
T1	200	0	4
T2	200	0	20
T3	200	0	40
T4	200	0	200
T5	200	0	400
T6	200	10	4
T7	200	10	20
T8	200	20	4
T9	200	20	20

A fim de induzir a precipitação, em cada unidade experimental o pH foi elevado a 11,7 com hidróxido de potássio 5 mol L⁻¹ e o volume completado para 2,0 L com água deionizada. Decorridas 24 horas, o pH foi novamente ajustado para 11,7, com a mesma solução (Figura 1).

Durante 90 dias as unidades experimentais foram mantidas em sala com temperatura controlada em torno de 23° C e protegidas da incidência direta da radiação solar. Diariamente, as soluções eram submetidas à oxigenação por borbulhamento com bombas de aquário, durante 1 hora, com o intuito de promover a oxidação do Fe. Semanalmente, o pH da suspensão era aferido e, quando necessário, ajustado para 11,7. Além disso, eram retiradas alíquotas do sobrenadante para monitoramento da concentração de Ce.

Ao final do período experimental, o sobrenadante foi retirado por sifonamento e o material precipitado foi preparado para a caracterização.



Figura 1. Unidades experimentais no primeiro dia de síntese, após ajuste de pH.

3.2. Remoção do Ce da fase aquosa

Com o objetivo de avaliar a remoção do cério da fase aquosa, foram realizadas 9 coletas de alíquotas do sobrenadante e determinadas as concentrações do elemento por espectroscopia de emissão óptica em plasma induzido (ICP OES). As coletas foram realizadas com periodicidade semanal, retirando-se um volume de 5mL de cada unidade experimental. As amostras foram acidificadas com ácido nítrico concentrado até atingirem pH menor que 2 e mantidas sob refrigeração (em torno de 4 °C) .

A eficiência de remoção foi calculada por meio da seguinte expressão:

$$E = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

onde E = Eficiência de remoção

C_0 = Concentração inicial do cério

C_f = Concentração do cério ao final do período experimental

A concentração inicial do cério foi determinada considerando a massa de $Ce(SO_4)_2$ adicionada em cada unidade experimental e o volume de 2L uniformizado após a incorporação e mistura de todas as soluções precursoras da síntese.

3.3. Caracterização da fase sólida

3.3.1. Preparo das amostras

Após o sifonamento da fase líquida, o material precipitado foi recolhido e preparado para as análises. Inicialmente, o material foi liofilizado e tamisado em peneira com abertura de malha de 150 μ m (100 mesh).

Para as análises de caracterização das fases cristalinas, procedeu-se à remoção do excesso de sais solúveis. Para tanto, amostras compostas dos tratamentos contendo 2 g de cada repetição experimental foram ressuspensas em 25 mL de água deionizada e submetidas à diálise em cassetes de 30 mL, 3,5 kD. O processo foi realizado até que a solução externa apresentasse condutividade elétrica inferior a 5 μ S cm⁻¹. As amostras dialisadas foram novamente liofilizadas e tamisadas em peneira de 100 mesh.

3.3.2. Determinação da cor

A determinação da cor do precipitado seco foi realizada por espectroscopia de reflectância difusa, no espectro do visível (350 a 700nm), em espectrofotômetro de duplo feixe da GBC, modelo CINTRA 20. A partir dos espectros de reflectância obtidos, foi realizada a conversão dos valores triestímulos (X, Y e Z) das cores para os valores de Hue (H), Value (V) e Chroma (C), correspondentes ao sistema Munsell, por meio do software Munsell Conversion 2008.

3.3.3. Identificação de fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas formadas foi realizada por difratometria de raios-X utilizando radiação Cu ka ($\lambda = 0.1540$ nm), ângulo de varredura variando de 2 a 70° (2 θ) e velocidade de 1° 2 θ s⁻¹.

Os difratogramas obtidos foram interpretados a partir de dados contidos em JCPDS (1974), Chen (1977) e American Mineralogist Society (DOWNS & HALL-WALLACE, 2003)

3.3.4. Microanálises

Amostras dos precipitados foram examinadas em microscópio eletrônico de varredura, marca Leo, modelo 1430VP, com sonda de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada. O material foi aderido nos porta-amostras com fita adesiva dupla-face e recoberto com filme condutor de carbono.

A fim de se obter a distribuição de Ce, Fe, O e Al, foram confeccionados mapas microquímicos em áreas selecionadas das imagens de MEV. Para tanto, foram realizadas análises semiquantitativas considerando os elementos Ce, Fe, O, Al, C, S e K, em seis pontos selecionados aleatoriamente na área mapeada.

3.3.5. Avaliação do potencial de remobilização do Ce contido na fase sólida

O potencial de remobilização do cério contido na fase sólida, sob diferentes condições, foi avaliado por extrações com água (fase solúvel) e cloridrato de hidroxilamina (fase redutível). As concentrações extraíveis foram também expressas em relação ao teor total.

Os teores totais de cério nas amostras foram determinados por ICP OES após solubilização ácida com água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$). Em triplicata, 300mg das amostras tamisadas foram pesados e colocados em tubos de bloco digestor, aos quais foram adicionados 4mL de água régia. A mistura permaneceu à temperatura ambiente por 16 horas. Em seguida, os tubos foram transferidos para um bloco digestor, pré-aquecido a 120°C, onde permaneceram por 3 horas, com sistema de refluxo. Após a digestão, os extratos foram transferidos para tubos de polietileno e o volume completado a 30,0mL com água ultrapura Milli-Q (18 mΩ).

A fração solúvel de Ce foi determinada por meio de três extrações sucessivas com água, conforme Larios & Martinez (2012). Em triplicata, foram adicionados 40 mL de água deionizada em tubo de centrífuga de 50 mL contendo 1,7 g do material seco. A suspensão foi agitada a 40 rpm por 16 horas e, posteriormente, centrifugada a 3000 rpm por 40 minutos. O sobrenadante foi coletado e armazenado a 4° C até a determinação do Ce por ICP OES. O material foi submetido ao mesmo procedimento, por mais duas vezes. Após as extrações com água, o material remanescente foi novamente liofilizado e submetido à extração da fração redutível.

A determinação da fração redutível foi realizada por extração com cloridrato de hidroxilamina. O procedimento foi realizado em triplicata, de acordo com Rauret et al. (1999). Foram adicionados 8,0 mL de cloridrato de hidroxilamina ($\text{H}_3\text{NO.HCl}$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em tubo de centrífuga de 15 mL contendo 200 mg do material seco. A suspensão foi agitada a 40 rpm por 16 horas, em temperatura ambiente e, na seqüência, centrifugada por 40 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante foi coletado e armazenado a 4° C até a determinação do Ce por ICP OES.

3.4. Análise Estatística

Os resultados obtidos para a remoção de Ce da fase aquosa e para as extrações com cloridrato de hidroxilamina foram submetidos à análise de variância. A fim de testar o efeito da presença e da proporção de Al, os graus de liberdade dos tratamentos foram desdobrados em contrastes ortogonais. A Tabela 3 apresenta os coeficientes dos contrastes analisados para o experimento e as respectivas descrições encontram-se na Tabela 4.

Tabela 3. Coeficientes dos contrastes analisados para os tratamentos estudados.

Tratamento (Fe:Al:Ce)	Contrastes Ortogonais			
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
T1 (500:0:1)	-2	0	0	0
T2 (500:0:5)	0	0	-2	0
T3 (500:0:10)	0	0	0	0
T4 (500:0:50)	0	0	0	0
T5 (500:0:100)	0	0	0	0
T6 (500:50:1)	1	-1	0	0
T7 (500:50:5)	0	0	1	-1
T8 (500:100:1)	1	1	0	0
T9 (500:100:5)	0	0	1	1

Tabela 4. Confronto estabelecido e efeito principal de cada contraste analisado.

Contraste	Confronto	Efeito Principal
C ₁	T1 vs (T6+T8)	Presença de Al
C ₂	T6 vs T8	Proporção de Al
C ₃	T2 vs (T7+T9)	Presença de Al
C ₄	T7 vs T9	Proporção de Al

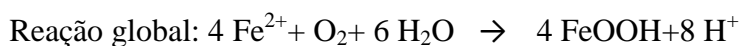
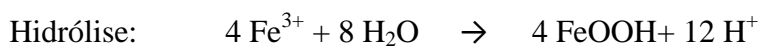
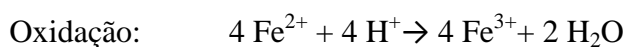
Para avaliar o efeito da proporção de Ce na eficiência de remoção e na estabilidade das fases sólidas formadas, procedeu-se à realização de análise de regressão envolvendo os tratamentos sem presença de alumínio (tratamentos 1, 2, 3, 4 e 5).

4. Resultados e discussão

4.1. Remoção do Ce da fase aquosa

De modo geral, as concentrações de Ce solúvel em equilíbrio com as fases precipitadas durante o período de incubação foram baixas (Tabela 5). Tais resultados sugerem elevada eficiência dos tratamentos na remoção de Ce. Durante as cinco primeiras semanas do experimento, para os tratamentos 1 e 2, referentes às proporções mais baixas de Ce, nenhum valor acima do limite de detecção (LD) foi observado. Após esse período, quando foi cessado o ajuste do pH, verificaram-se valores acima do LD naqueles tratamentos. Esse ligeiro aumento do Ce em solução pode estar associado à dissolução de compostos precipitados e/ou à dessorção da superfície dos colóides de Fe e Al, em função do decréscimo do pH.

Apesar de o pH ter diminuído em relação ao valor de 11,7, almejado no início do experimento, ajustes periódicos do pH com KOH garantiram que as condições do meio mantivessem-se alcalinas em todos os tratamentos, durante praticamente todo o período de incubação (Tabela 6). A diminuição do pH durante a formação de óxidos de ferro ocorre em função do consumo de hidroxilas. Para a goethita, por exemplo, as reações que mostram sua formação a partir de Fe^{2+} e a acidificação do meio, extraídas de Schwertmann & Cornell (2000), são:



Nos demais tratamentos, foi observado um aumento na concentração de Ce solúvel no sétimo dia de incubação (Figura 2). O aumento é coincidente com um decréscimo marcante nos valores de pH, que atingiram valores abaixo de 7 em todos os tratamentos (Figura 3). Tal comportamento ilustra a importância do pH no processo de remoção do Ce das águas contaminadas. Nessas condições de pH, provavelmente a dessorção do Ce foi favorecida em função do predomínio de cargas positivas nos óxidos.

1 Tabela5. Concentração de cério nas alíquotas do sobrenadante coletadas a cada 7 dias.

Relação molar Fe:Al:Ce	Dias								
	1	7	14	21	28	35	42	49	56
	----- mg L ⁻¹ -----								
500:0:1	<LD*	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,026 ± 0,002	0,025 ± 0,001	0,034 ± 0,007
500:0:5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,027 ± 0,001	0,024 ± 0,001	0,0259 ± 0,001
500:0:10	<LD	0,018 ± 0,01	0,020 ± 0,007	0,009 ± 0,001	<LD	0,028 ± 0,004	0,036 ± 0,01	0,026 ± 0,003	0,034 ± 0,004
500:0:50	0,031 ± 0,03	0,11 ± 0,01	0,060 ± 0,01	0,060 ± 0,02	0,047 ± 0,02	0,117 ± 0,01	0,065 ± 0,01	0,060 ± 0,007	0,049 ± 0,01
500:0:100	0,032 ± 0,03	0,714 ± 0,17	0,100 ± 0,002	0,024 ± 0,008	0,307 ± 0,11	0,097 ± 0,03	0,278 ± 0,21	0,066 ± 0,02	0,092 ± 0,02
500:50:1	<LD	0,049 ± 0,07	<LD	<LD	<LD	<LD	0,026 ± 0,002	0,032 ± 0,004	0,027 ± 0,008
500:50:5	<LD	0,099 ± 0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	0,047 ± 0,01	0,060 ± 0,02	0,056 ± 0,01
500:100:1	<LD	0,253 ± 0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	0,033 ± 0,006	0,0269 ± 0,001	0,052 ± 0,02
500:100:5	<LD	0,333 ± 0,01	0,026 ± 0,005	0,021 ± 0,002	0,015 ± 0,003	0,032 ± 0,005	0,040 ± 0,009	0,0388 ± 0,01	0,046 ± 0,007

2 *LD = 0,0014 mg L⁻¹

3 Tabela 6. Valores de pH das suspensões aferidos a cada 7 dias, após agitação (temperatura em torno de 23 °C).

Relação molar Fe:Al:Ce	Dias								
	1	7	14	21	28	35	42	49	56
500:0:1	10,49 ± 0,30	9,8 ± 0,17	10,91 ± 0,06	9,90 ± 0,02	10,88 ± 0,09	10,54 ± 0,06	10,84 ± 0,08	10,18 ± 0,03	10,17 ± 0,03
500:0:5	10,37 ± 0,16	9,47 ± 0,13	10,90 ± 0,10	9,79 ± 0,03	10,61 ± 0,01	10,42 ± 0,02	10,87 ± 0,09	10,17 ± 0,16	10,14 ± 0,13
500:0:10	11,04 ± 0,08	8,43 ± 0,08	10,64 ± 0,05	9,71 ± 0,03	10,76 ± 0,08	10,40 ± 0,02	10,77 ± 0,14	10,09 ± 0,09	10,08 ± 0,08
500:0:50	11,22 ± 0,17	6,08 ± 0,45	10,02 ± 0,13	9,36 ± 0,11	10,82 ± 0,03	10,32 ± 0,13	10,76 ± 0,07	10,02 ± 0,02	9,98 ± 0,02
500:0:100	10,85 ± 0,11	8,8 ± 0,37	9,17 ± 0,01	9,08 ± 0,04	10,89 ± 0,14	10,38 ± 0,10	10,88 ± 0,03	10,11 ± 0,02	10,04 ± 0,02
500:50:1	11,12 ± 0,15	7,31 ± 0,35	10,69 ± 0,21	9,65 ± 0,06	10,63 ± 0,14	10,42 ± 0,20	10,68 ± 0,13	10,03 ± 0,07	10,02 ± 0,07
500:50:5	11,09 ± 0,06	6,19 ± 0,30	10,39 ± 0,31	9,47 ± 0,07	10,56 ± 0,11	10,32 ± 0,12	10,67 ± 0,15	10 ± 0,01	9,99 ± 0,01
500:100:1	11,22 ± 0,11	6,08 ± 0,45	10,01 ± 0,01	9,36 ± 0,04	10,82 ± 0,16	10,32 ± 0,10	10,76 ± 0,01	10,02 ± 0,02	9,98 ± 0,03
500:100:5	10,99 ± 0,17	5,80 ± 0,39	10,69 ± 0,06	9,62 ± 0,00	10,80 ± 0,01	10,41 ± 0,05	10,73 ± 0,07	10,02 ± 0,01	10,02 ± 0,06

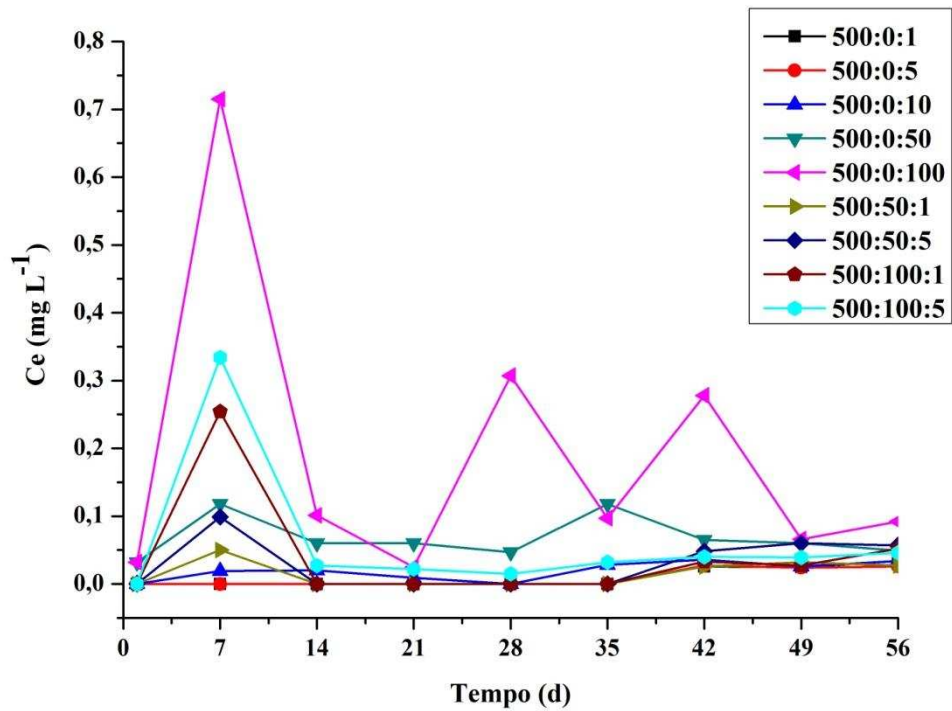


Figura 2. Concentração de cério nas alíquotas do sobrenadante coletadas a cada 7 dias.

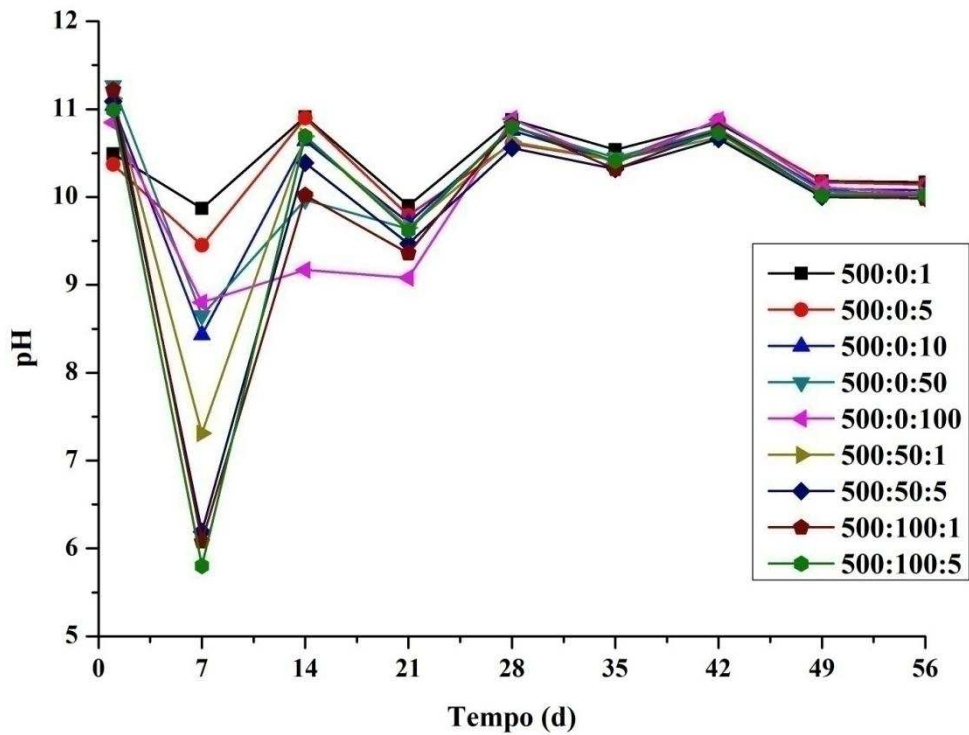


Figura 3. Valores de pH das suspensões aferidos a cada 7 dias, após agitação (temperatura em torno de 23 °C).

Os ETR não são considerados nos parâmetros das resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357 (CONAMA, 2005) e nº 430 (CONAMA, 2011), que dispõem sobre a classificação e enquadramento de corpos de água e sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. A fim de avaliar se o lançamento de efluente contendo as concentrações finais de Ce em solução ofereceria riscos ambientais, optou-se por levar em consideração os valores máximos permitidos para outros elementos traço, notadamente mais tóxicos, como As e Cd, que são $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Foi constatado que todos os tratamentos atenderiam à exigência para lançamento de efluentes. Sabendo-se que os ETR, de modo geral, apresentam toxicidade baixa a moderada e que a toxicidade de As e Cd é reconhecidamente maior que a do Ce, assume-se que o lançamento desses efluentes não acarretaria riscos ambientais.

Conforme havia sido sugerido pelas baixas concentrações finais de Ce em solução, altas eficiências de remoção foram obtidas para todos os tratamentos (Tabela 7).

Tabela 7. Concentração inicial, final e eficiência na remoção de cério para os respectivos tratamentos.

Relação molar	C_0	C_f	E
Fe: Al: Ce	-----mg L ⁻¹ -----		/
500:0:1	66,448	0,034	99,949
500:0:5	332,24	0,026	99,992
500:0:10	664,48	0,034	99,995
500:0:50	3322,4	0,049	99,999
500:0:100	6644,8	0,092	99,999
500:50:1	66,448	0,027	99,959
500:50:5	332,24	0,057	99,983
500:100:1	66,448	0,052	99,922
500:100:5	332,24	0,046	99,986

A análise de regressão envolvendo os tratamentos em ausência de Al (tratamentos 1, 2, 3, 4, e 5) permitiu avaliar a eficiência da remoção de Ce da solução como função da proporção de Ce utilizada. A equação obtida descreve o comportamento do Ce solúvel ao final do período de síntese (Figura 4). Segundo a análise realizada, o modelo quadrático é o que melhor se ajusta. Por meio da equação, verifica-se, conforme esperado, que a tendência da concentração de Ce em solução é aumentar com o aumento proporção de Ce nos tratamentos.

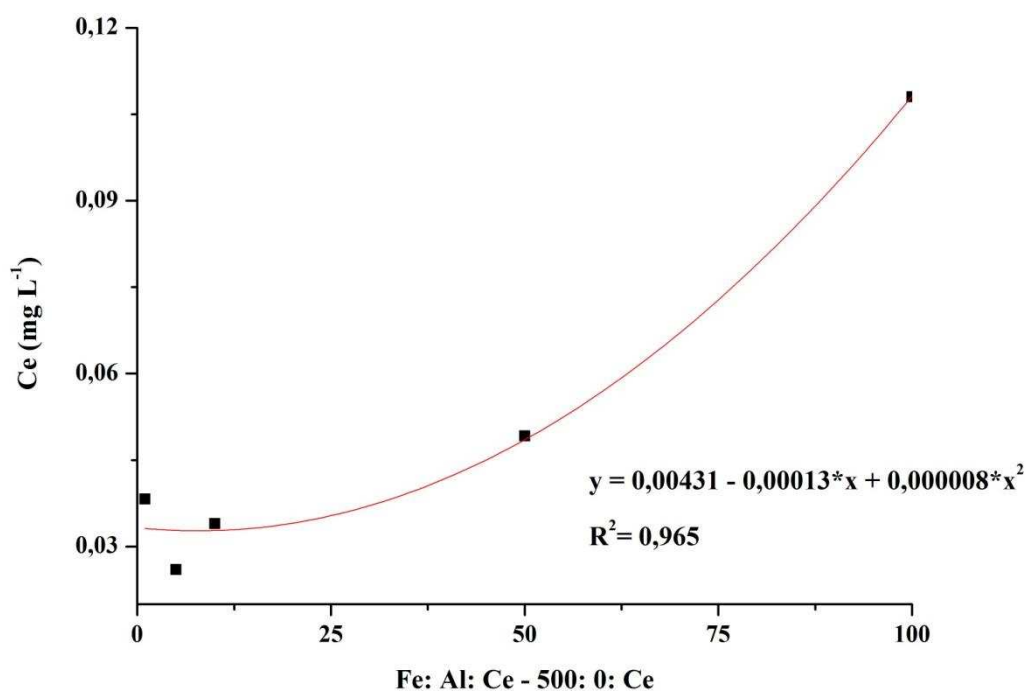


Figura 4. Regressão entre concentração final de Ce solúvel como função da proporção molar de Ce nos tratamentos, na ausência de Al.

O efeito do Al nas concentrações finais de Ce em solução foi avaliado por meio de contrastes ortogonais (Tabela 8). Apenas o contraste C₁ não foi significativo, indicando que, para a proporção de Ce igual a 1, a presença do Al não interfere na concentração final de Ce nos sobrenadantes, ao nível de 5% de significância. No entanto, o aumento da proporção de Al de 50 para 100 tendeu a desfavorecer a remoção, aumentando a concentração de Ce em solução (Tabela 9). Nesse caso, o aumento da proporção de Al ocasionou um aumento de cerca de 0,02 mg L⁻¹ na concentração de Ce solúvel ao final do período.

Em se tratando dos tratamentos com proporção de Ce igual a 5, verificou-se que a presença de Al influenciou na remoção de Ce, uma vez que os contrastes C₃ e C₄ apresentaram-se significativos. A presença de Al levou a um aumento de aproximadamente 0,03 mg L⁻¹ na concentração de Ce em solução, em relação à sua ausência (Contraste C₃), ao passo que, para o aumento da proporção de Al (Contraste C₄), o aumento foi de cerca de 0,02 mg L⁻¹ (Tabela 9). Assim sendo, pode-se dizer que, de modo geral, o Al teve efeito negativo no processo de remoção do Ce em solução, uma vez que tendeu a aumentar a concentração final de Ce em solução. Uma possível explicação para tal efeito seria a competição entre as espécies de Al e Ce na estrutura dos óxidos. O Al parece ter influências distintas no processo de remoção, em função do elemento estudado. Para o La, assim como o Ce, foi observado efeito negativo

(Pietralonga, 2013), ao passo que para o As, estudos mostram que o Al influencia positivamente a adsorção (Silva et al., 2010).

Tabela 8. Análise de variância para as concentrações de Ce em solução aquosa ao final do período de síntese.

F.V.	G.L.	QM
		Ce
C ₁	1	0,000010
C ₂	1	0,000386
C ₃	1	0,000534
C ₄	1	0,000411
Resíduo	16	0,000012
CV (%)		7,52

Tabela 9. Contrastes médios e sua significância para as concentrações de Ce na solução aquosa ao final do período de síntese.

F.V.	Contrastes Médios
	Ce
	mg L ⁻¹
C ₁	0,00
C ₂	0,02*
C ₃	0,03*
C ₄	0,02*
CV (%)	7,52

*Significativo a 1%, pelo Teste F.

C₁ (T1 vs T6+T8); C₂ (T6 vs T8); C₃ (T2 vs T7+T9); C₄ (T7 vs T9);

4.2. Caracterização da fase sólida

4.2.1. Determinação da cor

Foram verificadas diferenças entre os tratamentos com relação à coloração. De modo geral, os precipitados apresentaram colorações escuras; porém as cores ficavam mais claras na medida em que aumentava a proporção de Ce nos tratamentos (Figura 5). Vale salientar que, ao contrário ao verificado em outros trabalhos semelhantes (Pietralonga, 2013; Barcelos; 2014), as cores escuras predominaram mesmo naqueles tratamentos com presença de Al, provavelmente em razão das menores proporções usadas neste trabalho em relação aos demais. Tais colorações se devem à formação predominante de magnetita, conforme evidenciado pela difratometria de raios X (item 4.3).



Figura 5. Coloração dos precipitados após secagem por liofilização, tamisação em peneira de 100 mesh e compactação.

Para a determinação da cor, optou-se pela utilização da técnica de reflectância difusa, proposta por Torrent & Barrón (1993), em substituição à usual técnica da caderneta de Munsell. Uma das maiores limitações da determinação da cor a partir da caderneta de Munsell consiste na grande distância entre duas páginas consecutivas dos padrões existentes, podendo levar a interpolações inadequadas (SANCHEZ-MARAÑÓN et al., 1995).

Os espectros obtidos a partir da realização das análises (Figura 7) possibilitaram a determinação dos parâmetros triestímulos (X, Y e Z). A partir do software Munsell Conversion 2008, esses valores foram convertidos para o sistema Munsell (Tabela 10). Além disso, imagens das cores foram geradas pelo software (Figura 8), possibilitando a comparação com as cores reais das amostras.

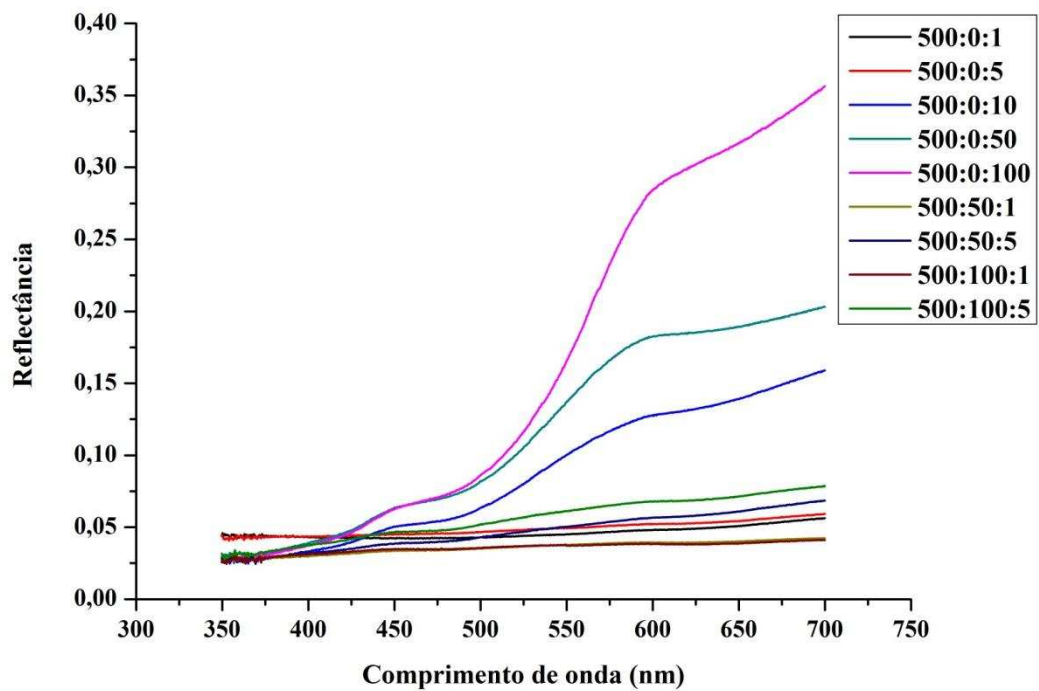


Figura 7. Espectros de reflectância difusa das amostras dos precipitados.

Tabela 10. Cores das amostras segundo o Sistema Munsell.

Relação molar Fe:Al:Ce	Sistema Munsell		
	H	V	C
500:00:01	8,92YR	2,49	1
500:00:05	0,18Y	2,6	1,07
500:00:10	0,42Y	3,71	3,68
500:00:50	0,16Y	4,29	4,33
500:0:100	7,3YR	4,9	6,86
500:50:01	1,69Y	2,24	1,05
500:50:05	1,07Y	2,64	1,71
500:100:1	1,69Y	2,22	0,91
500:100:5	1,32Y	2,91	1,77

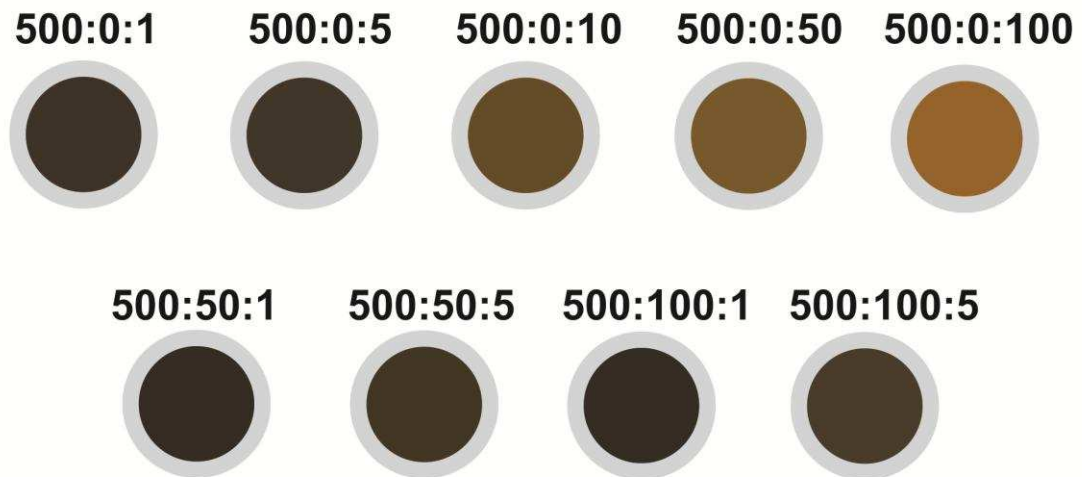


Figura 8. Cores geradas pelo software Munsell Conversion 2008 a partir dos dados de Hue, Value e Chroma pertencentes ao sistema Munsell.

Foi observada considerável aproximação das cores geradas pelo software com as cores das amostras reais, de tal forma que o método pode ser considerado satisfatório.

4.2.2. Fases cristalinas identificadas

A formação de óxidos de ferro é determinada por diversos fatores, que influenciam no processo, levando à formação de distintas fases. Fatores como temperatura, pH, Eh, tipo e concentração de íons, concentração e estado de oxidação do ferro, bem como suas taxas de suprimento e oxidação, são as principais variáveis determinantes (SCHWERTMANN & CORNELL, 2003). Os difratogramas obtidos confirmam a influência do tipo e concentração de íons, especialmente para os tratamentos em ausência de Al e proporções crescentes de Ce (Figura 9).

Verificou-se formação de magnetita em todos os tratamentos. Nos tratamentos com as proporções mais baixas de Ce (relações molares Fe:Al:Ce iguais a 500:0:1 e 500:0:5), somente essa fase foi detectada por difração de raios X (Figura 9), o que justifica a coloração enegrecida dos precipitados. Além disso, a presença de magnetita foi confirmada pela atração magnética quando da exposição das amostras a um ímã. Com o aumento da proporção de Ce (relações Fe:Al:Ce iguais a 500:0:10, 500:0:50 e 500:0:100), pôde-se observar um abaulamento nos picos de magnetita, caracterizando menor grau de cristalinidade. Além disso, nesses tratamentos foi verificada a formação

de goethita. Possivelmente o Ce foi responsável pela oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , desestabilizando a estrutura da magnetita e favorecendo a formação de goethita.

Resultados semelhante foram obtidos por Zhang et al. (2003), em estudos de magnetita dopada com Ce. Foram observados picos distintos daqueles correspondentes à magnetita pura, na medida em que aumentavam as concentrações de Ce incorporadas ao óxido de Fe. Segundo os autores, o aumento da proporção de Ce levou à destruição e mudança da estrutura cristalina da magnetita. Por outro lado, no caso da goethita, Mohapatra et al. (2005) verificaram que, independente da proporção de Ce utilizada, a estrutura do óxido não foi alterada, mantendo-se claramente no óxido dopado os picos característicos do mineral puro. Tal informação sugere que o Ce pode substituir o Fe ou algum grupo Fe-O por balanço de carga, sem formar nenhum plano cristalino separado.

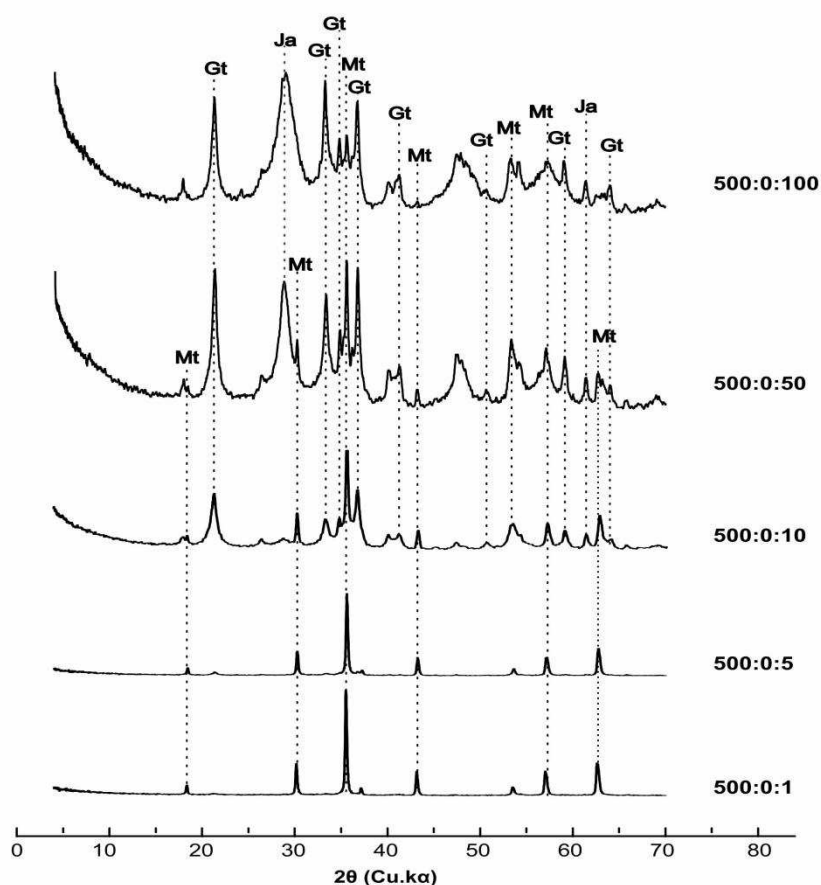


Figura 9. Difratogramas de raios-X referentes aos tratamentos em ausência de Al.; Gt -Goethita; Ja - Jarosita; Mt - Magnetita

A interpretação dos difratogramas não indicou formação de nenhuma fase separada contendo somente Ce, mesmo nos tratamentos com maiores proporções do elemento. Essa observação, aliada às imagens obtidas por MEV (item 4.4) sugere que o Ce não se segregou dos óxidos de Fe e, de alguma forma, permaneceu retido em sua

estrutura. Em estudos semelhantes, o lantânio (La) apresentou comportamento diferente do observado para o Ce. Quando presente em elevadas proporções, o La segrega-se dos óxidos de Fe, formando fases separadas, como lantanita e bastnasita (Pietralonga, 2013; Barcelos, 2014). Outra possibilidade seria a precipitação do Ce como $\text{Ce}(\text{OH})_4$, que por ser amorfo, não teria sua formação confirmada por difratometria de raios- X.

Além de magnetita e goethita, nos tratamentos com maiores proporções de Ce, foi verificada também a presença de jarosita (Ja), cuja formação justifica-se pela utilização de sais sulfatados como precursores da síntese e hidróxido de potássio para ajuste de pH.

No que se refere aos tratamentos com presença de Al (tratamentos 6 a 9), a expectativa era o favorecimento da formação de goethita; no entanto, a formação da magnetita parece ter sido favorecida (Figura 10). Segundo Schwertmann & Murad (1990), na presença do alumínio, a formação de goethita é favorecida em detrimento de magnetita, uma vez que a primeira apresenta maior capacidade de incorporação de alumínio em sua estrutura. Os difratogramas obtidos, entretanto, indicam a presença de goethita como fase minoritária, com melhor expressão apenas nos tratamentos com maiores proporções de Al e Ce (Figura 10). Dessa forma, assume-se que, mesmo na presença de Al, o excesso de Fe^{3+} levou ao encapsulamento de alguns íons de Fe^{2+} , favorecendo a formação de magnetita em detrimento de goethita.

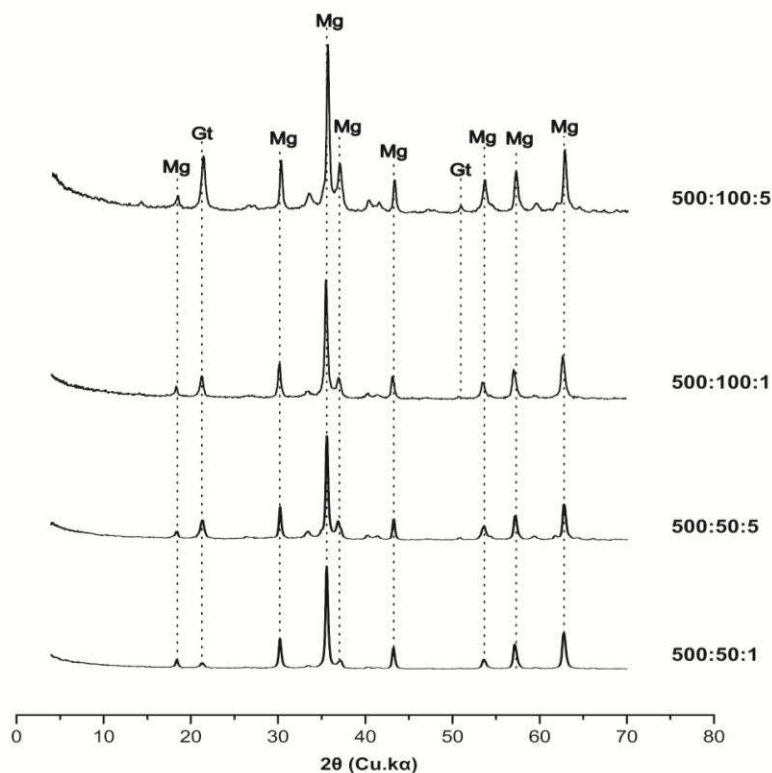


Figura 10. Difratogramas de raios-X referentes aos tratamentos em presença de Al. Gt - Goethita; Mt - Magnetita.

Os resultados obtidos sugerem que, nas condições do presente trabalho, as proporções de Al utilizadas não foram suficientes para favorecer a formação da goethita em detrimento da magnetita. Por outro lado, a presença de Ce parece ter sido mais eficiente para favorecer a formação da goethita. Tal observação pode ser atribuída a efeitos do Ce dificultando a entrada dos íons Fe^{2+} na estrutura da magnetita, seja por efeitos físicos, seja por acelerar a oxidação dos íons ferrosos. A oxidação do Fe^{2+} , promovida pela redução do Ce^{4+} , é uma hipótese plausível, já que o potencial redox padrão para o par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ é mais alto que para o par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, respectivamente 1,61 e 0,77 V.

4.2.3. Microanálises

Por meio das microanálises confirmou-se a heterogeneidade na composição química do material precipitado. Além disso, foi possível evidenciar a associação do Ce com os óxidos formados. Não obstante, a obtenção de resultados acerca da forma e tamanho dos cristais não foi satisfatória, o que se justifica pelo aumento limitado da técnica, bem como pelo diminuto tamanho das partículas.

As micrografias referentes a cada tratamento e os respectivos gráficos contendo as microanálises pontuais estão apresentados no Apêndice. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (1 a 6).

Observou-se diferença na composição química dos diferentes tratamentos. Além disso, verificou-se também grande variação entre pontos dentro da mesma amostra, o que indica a heterogeneidade na composição das fases sólidas formadas.

Mesmo nas amostras com as maiores proporções de Ce, não foi observada segregação desse elemento (Figuras 11 e 12). Por meio dos mapas microquímicos dos dois elementos, verifica-se que a distribuição do Ce coincide exatamente com a distribuição de Fe. Tal observação vai de encontro ao observado por Pietralonga (2013) e Barcelos (2014) para o La.

Assim como verificado pelos resultados da difratometria de raios-X, as imagens sugerem que não houve formação de fases separadas contendo Ce. Resultado semelhante foi encontrado por Mohapatra et al. (2005). O autor observou, por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), ausência de fases segregadas contendo Ce e a forma das partículas da goethita não foi alterada pela presença deste elemento.

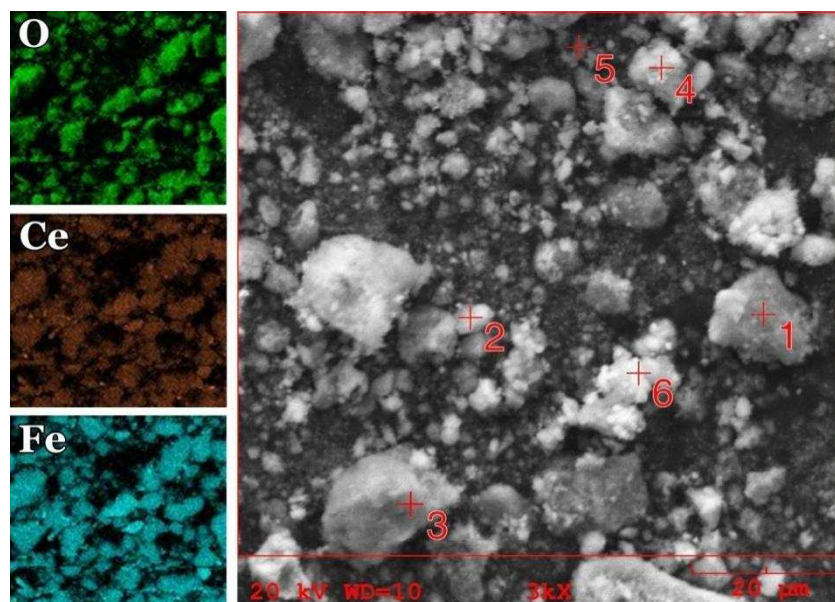


Figura 11. Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 5 (Fe:Al:Ce - 500:0:100) com aumento de 3000 vezes.

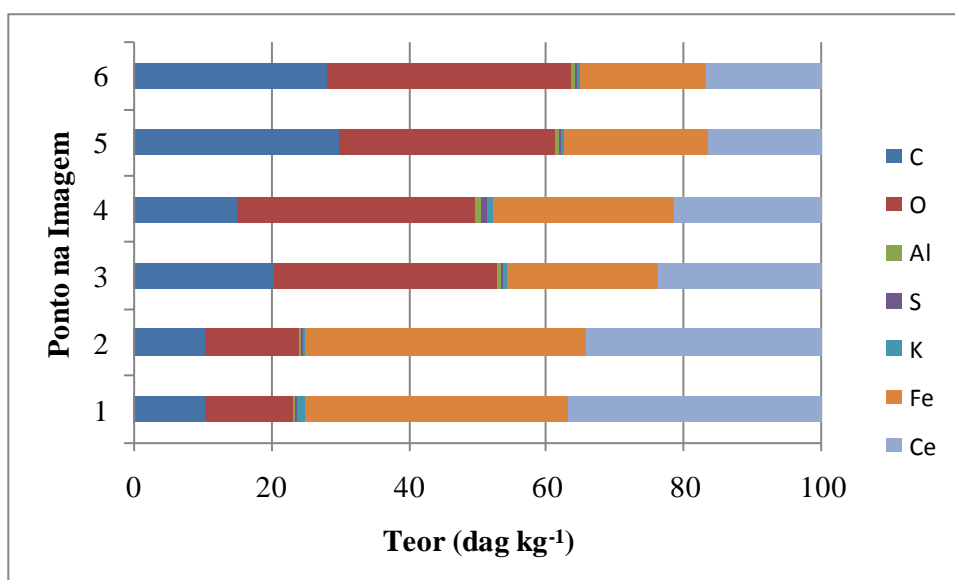


Figura 12. Composição química da amostra do tratamento 5(Fe:Al:Ce - 500:0:100) obtida por sonda EDS acoplada a MEV

4.2.4. Potencial de remobilização do Ce contido na fase sólida

4.2.4.1. Extração da fração facilmente solúvel

A determinação da fração de Ce facilmente solúvel foi realizada por meio de três extrações sucessivas com água. Não foi detectado Ce nos extratos (Tabela 11), indicando elevada estabilidade dos óxidos nessa condição. Comportamento semelhante foi observado para La (Barcelos, 2014), porém diferente do que foi observado para U (Ferreira, dados não publicados*). Este autor verificou elevadas porcentagens de extração de U com água a partir de óxidos de Fe precipitados em condições semelhantes às deste trabalho.

A presença do alumínio não interferiu na estabilidade do Ce solúvel co precipitado com os óxidos, uma vez que todos os tratamentos apresentaram concentrações de Ce extraível em água abaixo do limite de detecção.

Tabela 11. Teores de Ce remobilizados por meio de três extrações sucessivas com água.

Relação molar	1ª Extração	2ª Extração	3ª Extração
Fe: Al: Ce	-----mg L ⁻¹ -----		
500:0:1	<LD	<LD	<LD
500:0:5	<LD	<LD	<LD
500:0:10	<LD	<LD	<LD
500:0:50	<LD	<LD	<LD
500:0:100	<LD	<LD	<LD
500:50:1	<LD	<LD	<LD
500:50:5	<LD	<LD	<LD
500:100:1	<LD	<LD	<LD
500:100:5	<LD	<LD	<LD

LD = 0,0005 mg L⁻¹

*FERREIRA, V. P. Informação pessoal.

4.2.4.2. Extração da fração redutível

O potencial de remobilização do Ce sob condições redutoras foi determinado por meio de extração com cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹. De modo geral, elevados teores de Ce foram extraídos. A partir dos teores totais determinados por solubilização ácida em água régia, calculou-se a porcentagem de remobilização do Ce (Tabela 12).

A expectativa era que esse extrator ocasionasse a dissolução redutiva dos óxidos de Fe, com conseqüente liberação do Ce a eles associados. No entanto, foram extraídos teores muito baixos de Fe, comparativamente ao Ce. Conforme apresentado na Tabela 13, as relações Fe/Ce extraídas se mostraram muito inferiores às presentes na fase sólida. Portanto, os elevados teores de Ce extraídos não podem ser creditados à dissolução dos óxidos.

Tabela 12. Porcentagens de remobilização de Ce por meio da extração com cloridrato de hidroxilamina.

Relação molar	Ce extraído	Ce total	Remobilização
Fe: Al: Ce	----- g kg⁻¹ -----	-----	%
500:0:1	0,67	3,61	18,55
500:0:5	1,70	6,49	26,24
500:0:10	18,06	19,45	92,85
500:0:50	87,38	94,44	92,53
500:0:100	128,14	171,17	74,86
500:50:1	1,29	2,94	43,94
500:50:5	7,25	13,59	53,35
500:100:1	1,33	2,69	49,37
500:100:5	7,54	11,99	62,86

Tabela 13. Relação entre os teores de Fe e Ce extraídos por cloridrato de hidroxilamina.

Relação molar	Fe extraído	Ce extraído	Relação Fe/Ce
Fe: Al: Ce	----- g kg⁻¹ -----	-----	extraídos
500:0:1	0,53	0,67	0,80
500:0:5	2,32	1,70	1,36
500:0:10	1,17	18,06	0,06
500:0:50	0,76	87,38	0,01
500:0:100	1,64	128,14	0,01
500:50:1	3,16	1,29	2,44
500:50:5	3,35	7,25	0,46
500:100:1	3,20	1,33	2,41
500:100:5	3,25	7,54	0,43

Diante destes resultados, três hipóteses podem ser consideradas: dissolução de fases específicas de Ce solúveis em meio ácido, redução preferencial do Ce ou complexação do Ce pela hidroxilamina. A primeira hipótese parte da acidez a solução de hidroxilamina, cujo pH é cerca de 2,8. Neste caso, deve-se admitir a presença de Ce em fases solúveis em meio ácido, como carbonatos ou outras fases. No entanto, conforme relatado anteriormente, tais fases segregadas de Ce não foram detectadas por DRX ou MEV. A segunda hipótese parte do princípio que o Ce é mais facilmente redutível do que o Fe, conforme discutido anteriormente. Neste caso, há que se admitir a predominância de Ce oxidado (Ce^{4+}) nos precipitados. A terceira hipótese, por outro lado, não está fundamentada em relatos prévios dessa associação. Não obstante, a capacidade de complexação da hidroxilamina já foi confirmada com outros metais, como Na^+ e Li^+ (VIZOSO & RODE, 1995; SOMPORNPIST et al., 1993). De qualquer maneira, a compreensão do mecanismo de ação da hidroxilamina seria útil, não só do ponto de vista teórico mas também no que diz respeito à recuperação do Ce a partir de resíduos das estações de tratamentos de efluentes.

A influência do aumento da proporção de Ce na estabilidade das fases sólidas mediante extração por hidroxilamina, foi avaliada por análise de regressão para os cinco tratamentos em ausência de Al e proporções crescentes de Ce (tratamentos 1, 2, 3, 4 e 5). Como resultado, obteve-se um modelo hiperbólico que explica cerca de 65% do Ce remobilizado por hidroxilamina em função do aumento da proporção de Ce no tratamento (Figura 13).

Independentemente do modelo de regressão ajustado, os dados revelam claramente a existência de duas regiões distintas: uma região de baixa recuperação de Ce da fase sólida, até proporções de Ce menores do que a relação Fe:Ce 500:10; e uma região de alta taxa de recuperação para proporções de Ce superiores a esta relação. Essas regiões podem ser relacionadas com a natureza da fase sólida. Nas menores proporções de Ce (relações Fe:Ce de 500:1 e 500:5) houve formação exclusiva de magnetita; ao passo que para as proporções mais altas verificou-se a presença de goethita. Assim sendo, pode-se supor que a incorporação de Ce na estrutura da magnetita produz óxidos de Fe mais estáveis. Provavelmente a estrutura em espinélio inverso da magnetita retém o Ce em sítios pouco acessíveis, justificando as baixas porcentagens de extração do elemento por hidroxilamina. Por outro lado, a incorporação do Ce na goethita provavelmente se dá por outro mecanismo de retenção em sítios mais acessíveis à solução externa de hidroxilamina.

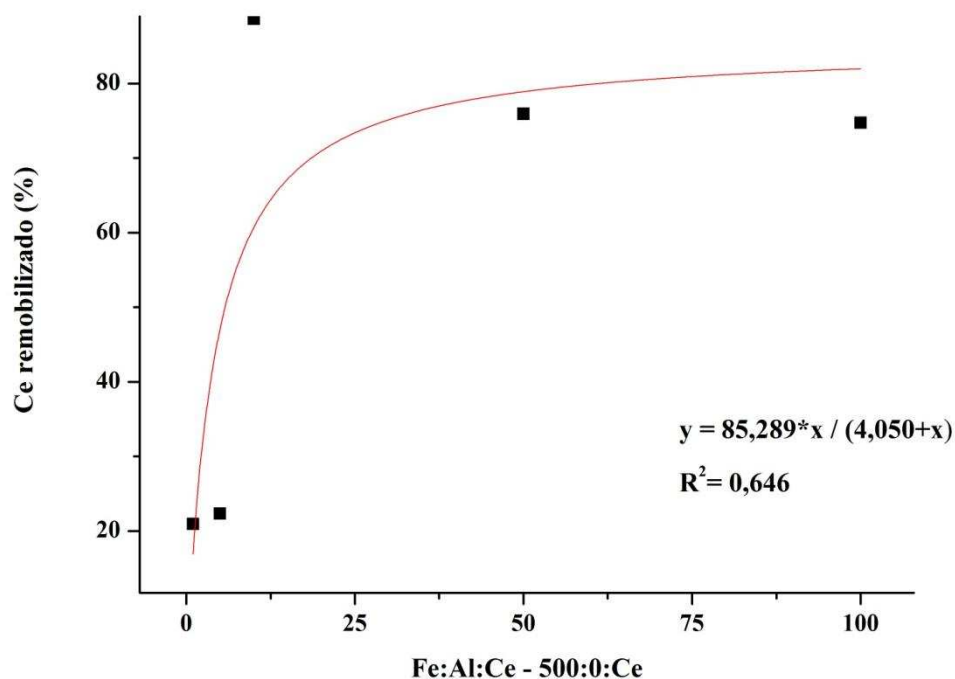


Figura 13. Regressão entre concentração final de Ce solúvel como função da proporção molar de Ce nos tratamentos, na ausência de Al.

A presença de Al interferiu significativamente na porcentagem de Ce extraída por hidroxilamina, de acordo com a análise por contrastes ortogonais (Tabela 14). O efeito sobre a estabilidade do Ce contido nas fases sólidas foi negativo, uma vez que a presença do Al levou a um aumento na porcentagem de Ce extraída (Tabela 15). Diferentemente, no caso do As, estudos revelaram efeito positivo do Al na estabilidade dos óxidos de Fe, em condições redutoras (SCHWERTMANN, 1984; JEANROY et al., 1991; SILVA, 2008).

Tabela 14. Análise de variância para os teores de Ce remobilizados por cloridrato de hidroxilamina.

F.V.	G.L.	QM
		Ce
C ₁	1	785,6780*
C ₂	1	40,8882*
C ₃	1	2010,3083*
C ₄	1	390,1201*
Resíduo	16	6,1966*
CV (%)		4,74

Tabela 15. Contrastes médios e sua significância para os teores de Ce remobilizados por cloridrato de hidroxilamina.

F.V.	Contrastes Médios
	Ce
	(%)
C ₁	6,61*
C ₂	5,22*
C ₃	63,41*
C ₄	16,13*
CV (%)	4,74

*Significativo a 1%, pelo Teste F.

C₁ (T1 vs T6+T8); C₂ (T6 vs T8); C₃ (T2 vs T7+T9); C₄ (T7 vs T9)

5. Conclusões

1. Todos os tratamentos mostraram-se eficientes no tratamento de águas contaminadas com Ce, por precipitação de óxidos de ferro e alumínio;
2. Em todas as situações, magnetita foi formada. Em presença de Al, observou-se também pequenas quantidades de goethita. No entanto, esse mineral foi formado em grandes quantidades na ausência de Al e altas concentrações de Ce.
3. Não foi observada a segregação do Ce. Mesmo quando em concentrações elevadas, o Ce parece permanecer retido na estrutura dos óxidos.
4. Os produtos formados se revelaram estáveis em relação à remobilização do Ce por extração com água.
5. A remobilização do Ce foi elevada em condições redutoras;
6. A presença do Al apresentou efeito negativo na eficiência de remoção do Ce da fase aquosa e tendeu a diminuir, em condições redutoras, a estabilidade do Ce nas fases formadas.
7. A eficiência do tratamento e estabilidade das fases formadas parece depender da natureza dos precipitados. O Ce co-precipitado com magnetita parece ser mais estável do que o Ce co-precipitado com goethita.

6. Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212 p.

ANDRADE, R. H. P. **Terras Raras. Sumário Mineral 2013**. DNPM, 2013. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=3165>>. Acesso em 25 Ago. 2014.

BARCELOS, G.S. **Imobilização de Lantânio por precipitação com ferro e alumínio**. 2014. 53 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CARRIJO, R. M. C.; ROMERO, J. R. Oxidações catalíticas e eletrocatalíticas de substratos orgânicos. O Cério como oxidante. **Química Nova**. v. 23, n. 3, p. 331-337, 2000.

CHEN, P-Y. Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks. Bloomington. **Department of Natural Resources**. v. 1. Geological Survey. 67 p, 1977.

DIAS, L. E.; MELLO, J. W. V. Geoquímica da drenagem ácida. In: **Recuperação de áreas degradadas**. Viçosa: UFV, Departamento de Solos; Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas, 1998. Cap. 5, p 45-57.

DOWNS, R.T.; HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist Crystal Structure Database. **American Mineralogist** .v.88, p. 247-250, 2003.

EBINGER, M. H.; SCHULZE, D. G. Mn-substituted goethite and Fe-substituted groutite synthesized at acid pH. **Clays and Clay Minerals**. v. 37, p. 151-156, 1989.

FIGUEIREDO, M. C. H. Introdução à geoquímica dos elementos terras raras . **Boletim IG-USP. Série Científica**, [S.l.], v. 16, p. 15-31, 1985. ISSN 2316-8986. Disponível em: <<http://www.revistas.usp.br/bigsc/article/view/45045>>. Acesso em: 25 Ago. 2014.

GERTH, J. Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 54, p. 363-371, 1990.

GIOVANOLI, R., CORNELL, R.M. **Crystallization of metal substituted.** Z. Pflanzenernähr. Bodenk. v. 155, p. 455-460, 1992.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy or Rare Earths.** Boca Raton: CRC Press, 2005. 504 p.

INGRI, J. et al. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a Boreal river; the role of colloidal particles. **Chemical Geology**.v.166, n. 1-2, p. 23-45, 2000.

JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards. **Selected Powder Diffraction Data for Minerals.** 1st. Ed., 833 p. JCPDS, Pennsylvania, U.S.A., 1974.

KILBOURN, B.T. **A Lanthanide Lanthology,** Molycorp, Inc., White Plains. New York, 1993.

KOEPPENKASTROP, D.; DECARLO, E. H.; ROTH, M. A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles.** v. 152, n. 2, p. 337-346, 1991.

LIMA, P. C. R. **Terras Raras: Elementos Estratégicos para o Brasil.** Brasília: Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, 2012. 56 p.

LOUREIRO, F. E. V. L. **Terras-raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas.** Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.189 p.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa.** São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1999. cap. 29.

LEIGH, G. J. In: **IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry Recommendations.** Oxford: Blackwell Scientific, 1990, p.43.

LIM-NUNEZ, R.; GILKES, R. J. **Acid dissolution of synthetic metal-containing goethites and hematites.** In: Schultz, L. G.; VAN OLPHEN, H.; MUMPTON, F. A. Proceedings of the International Clay Conference. Bloomington: The Clay Minerals Society, 1985. p. 197-204.

MAESTRO, P. & HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century? **Journal of Alloys Compounds.** v. 225, p. 520-528, 1995.

MARTINS, T. S. & ISOLANI, P. C. Rare earths: industrial and biological applications. **Química Nova**. v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S.. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**. v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007.

MOELLER, T. **The Chemistry of the Lanthanides**. In: Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry. New York: Pergamon Press, 1975. vol. 26.

MOHAPATRA, M.; SAHOO, S. K.; MOHANTY, C. K.; DAS, R. P.; ANAND, S. Effect of Ce (IV) doping on formation of goethite and its transformation to hematite. **Materials Chemistry and Physics**. v. 94, n. 2-3, p. 417-422, 2005.

NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **Soil Science**. v. 12, p. 294-306, 1961.

PIETRALONGA, A. G. **Imobilização de Lantânio por colóides sintéticos de ferro e alumínio**. 2013. 37 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SAMBATTI, J. A.; COSTA, A. C. S.; MUNIZ, A. S.; SENGIK, E.; SOUZA JUNIOR, I. G.; BIGHAM, J. M. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 26, p. 117-124, 2002.

SÁNCHEZ-MARAÑÓN, M.; DELGADO, G.; DELGADO, R.; PÉREZ, M.M. & MELGOSA, M. Spectroradiometric and visual color measurements of disturbed and undisturbed soil samples. **Soil Science**. v. 160, p. 291-303, 1995.

SCHWERTMANN, U; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2000.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. ed. 2. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

SCHWERTMANN & MURAD, E. The influence of aluminum on iron oxides: XIV. Al-substituted magnetites synthesized at ambient temperatures. **Clays & Clay Minerals**. v. 38, p. 196-202, 1990.

SOMPORNPISTUT, P. et al. Li^+ in liquid hydroxylamine: intermolecular potential function and Monte Carlo simulation. **Chemical Physics**. v. 172, p. 7-12, 1993.

SIDHU, P. S.; GILKES, R. J.; POSNER, A. M. The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**. v. 40, p. 429-435, 1978.

SILVA, J. **Effectiveness and stability of aluminium and iron hydroxides nanoparticles for arsenate removal from contaminated water**. 2008. 66 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SILVA, J., MELLO, J.W.V., GASPARON, M., ABRAHÃO, W.A.P., CIMINELLI, V.S.T. AND JONG, T. The role of Al-Goethites on arsenate mobility. **Water Research**. v. 44, p. 5684-5692, 2010.

TORRENT J.; BARRON, V. Laboratory measurements of soil color: theory and practice. In Bigham, J. M. and Ciolkosz, E. J. (Eds.) Soil Color, **Soil Science Society of America**. Special Publication. n. 31, p. 21-33, 1993

ZHANG, Y; YANG, M.; GAO, Y.; WANG, F.; HUANG, X. Preparation and adsorption mechanism of rare earth-doped adsorbent for arsenic(V) removal from groundwater. **Science in China (Series B)**. v. 46, n. 3, p. 252-259, 2003.

APÊNDICE

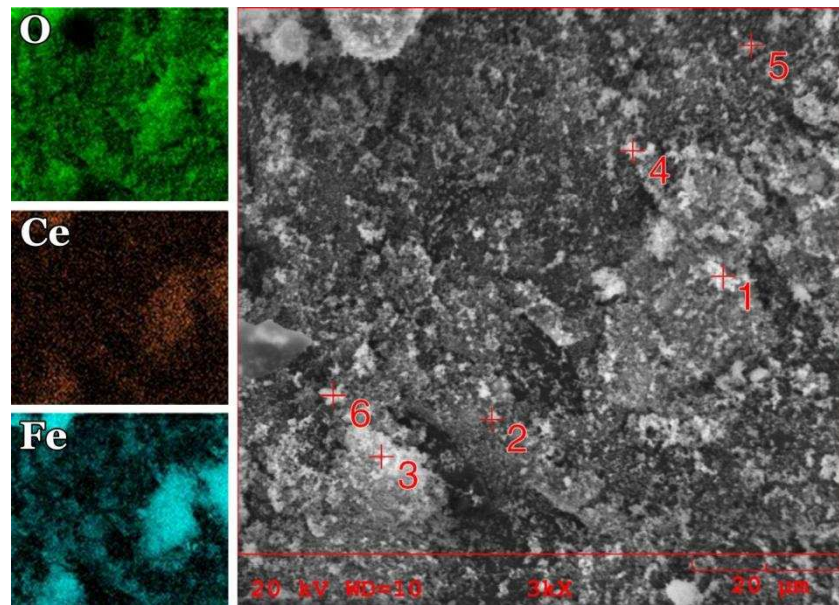


Figura A.1. Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 1 (Fe:Al:Ce - 500:0:1) com aumento de 3000 vezes.

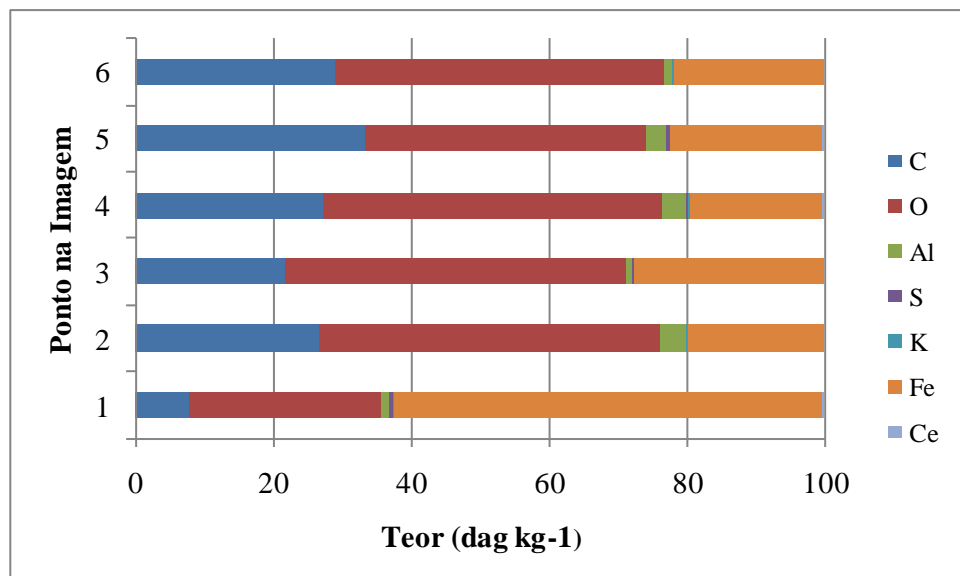


Figura A.2. Composição química da amostra do tratamento 1 (Fe:Al:Ce - 500:0:1) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

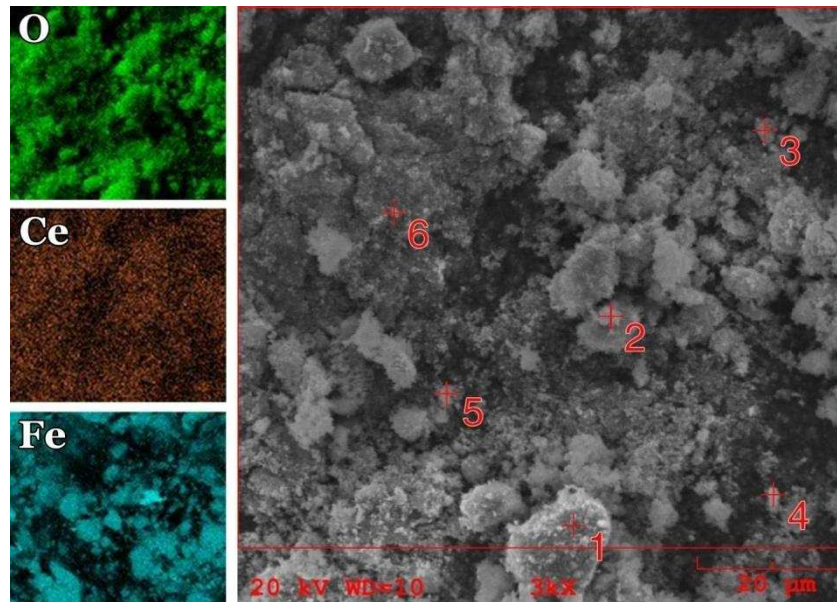


Figura A.3. Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 2 (Fe:Al:Ce - 500:0:5) com aumento de 3000 vezes.

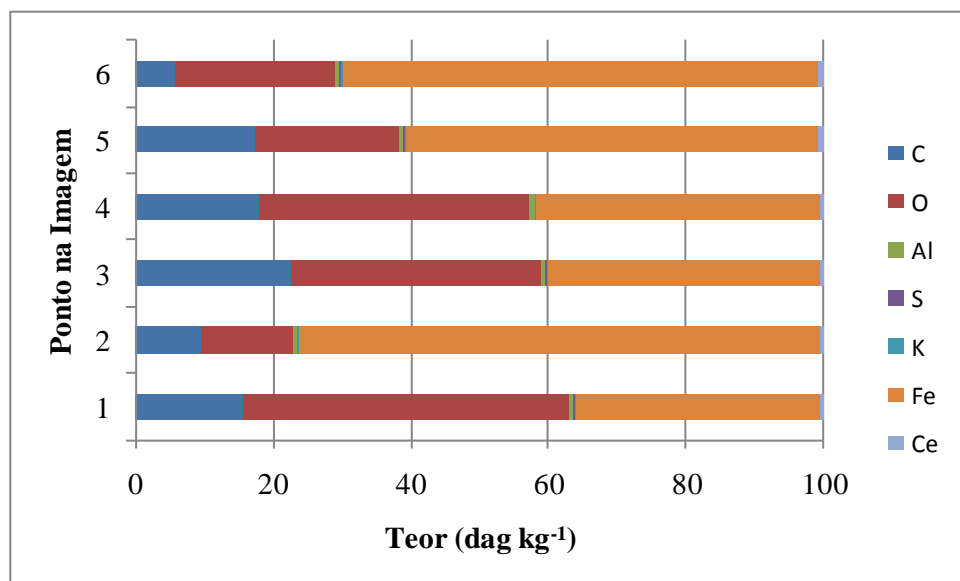


Figura A.4. Composição química da amostra do tratamento 2 (Fe:Al:Ce - 500:0:5) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.



Figura A.5. Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 3 (Fe:Al:Ce - 500:0:10) com aumento de 3000 vezes.

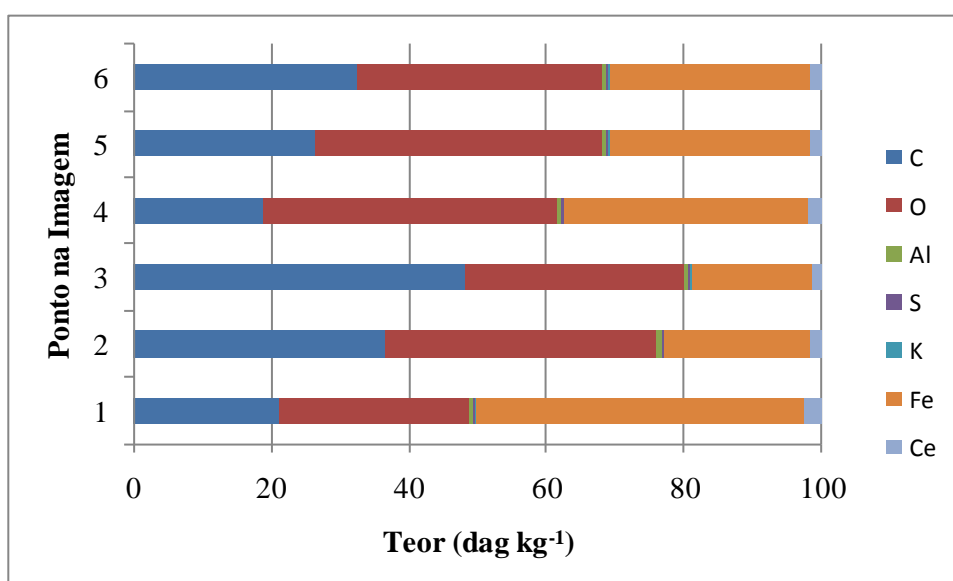


Figura A.6. Composição química da amostra do tratamento 3 (Fe:Al:Ce - 500:0:10) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

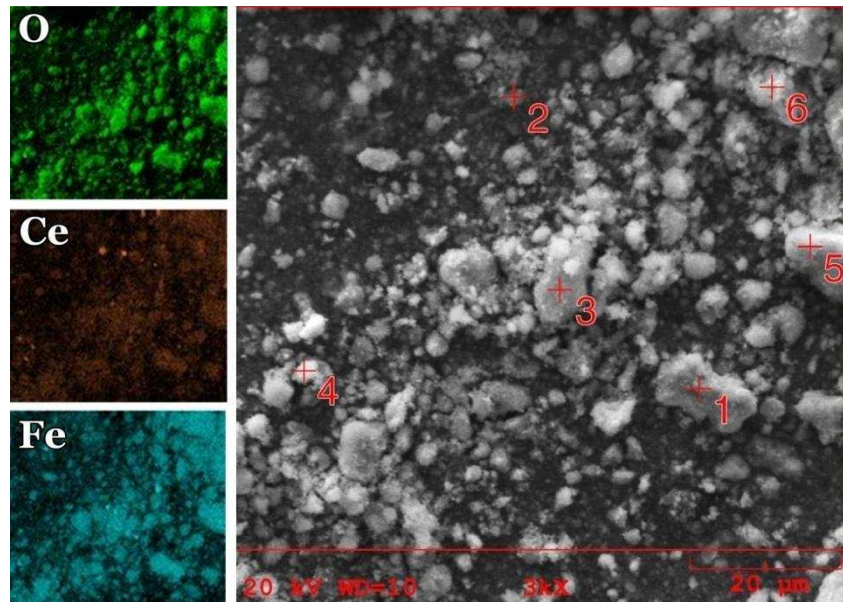


Figura A.7. Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 4 (Fe:Al:Ce - 500:0:50) com aumento de 3000 vezes.

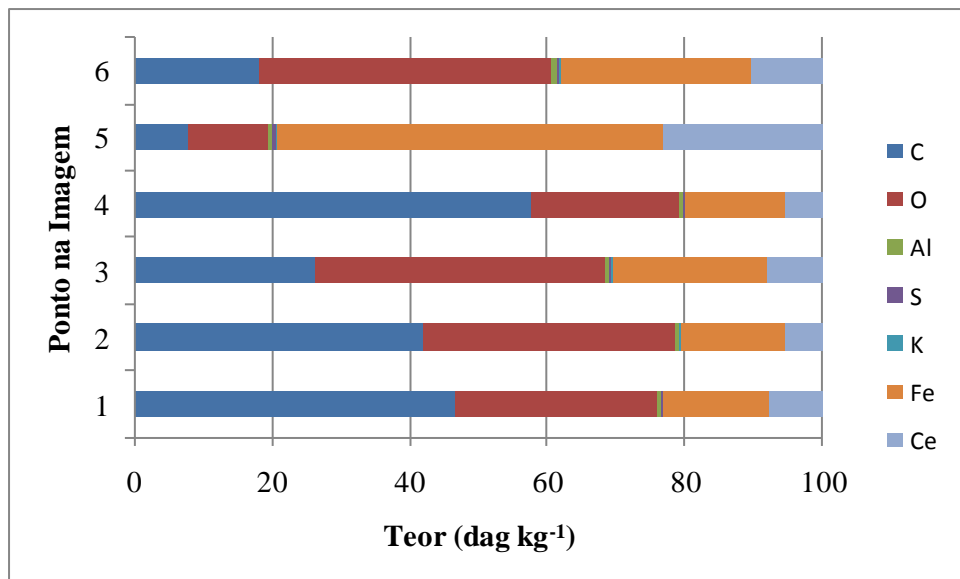


Figura A.8. Composição química da amostra do tratamento 4 (Fe:Al:Ce - 500:0:50) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

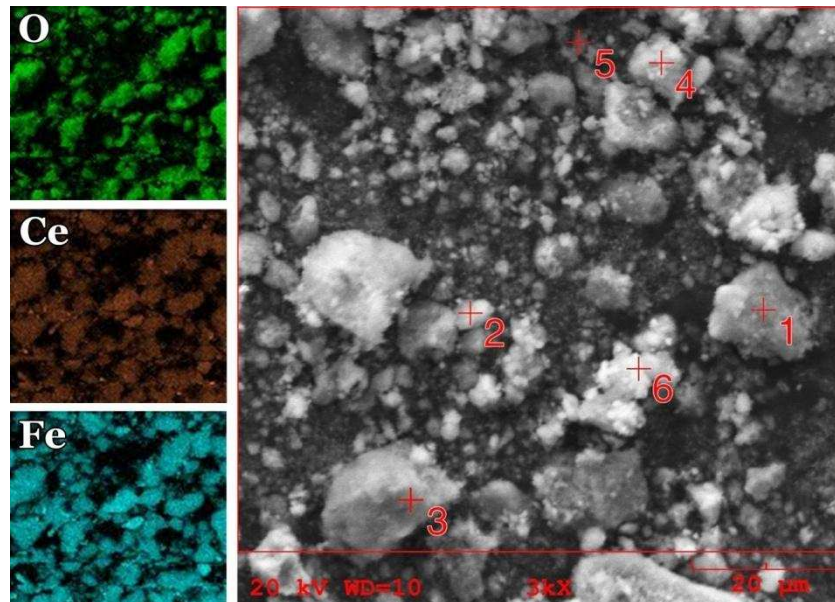


Figura A.9. Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 5 (Fe:Al:Ce - 500:0:100) com aumento de 3000 vezes.

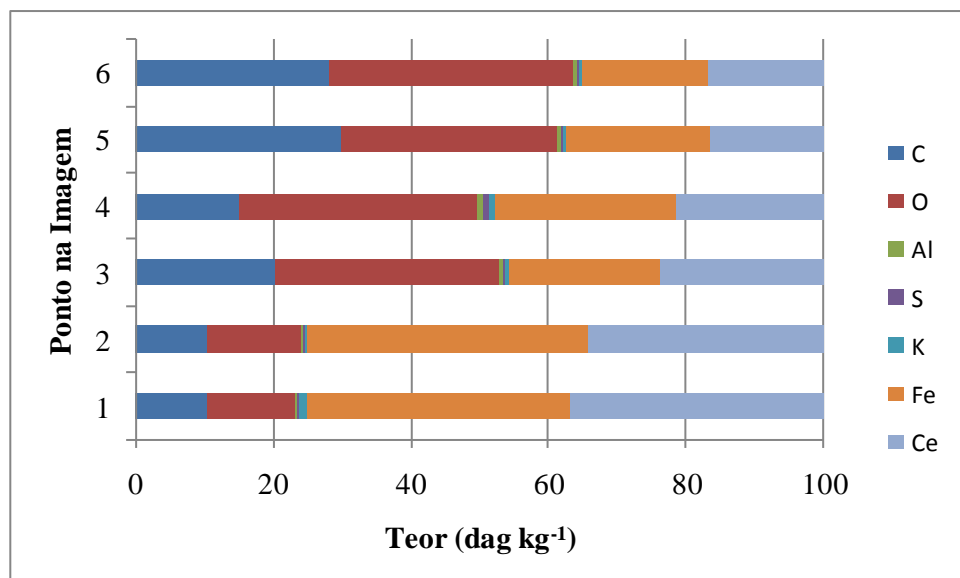


Figura A.10. Composição química da amostra do tratamento 5 (Fe:Al:Ce - 500:0:100) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

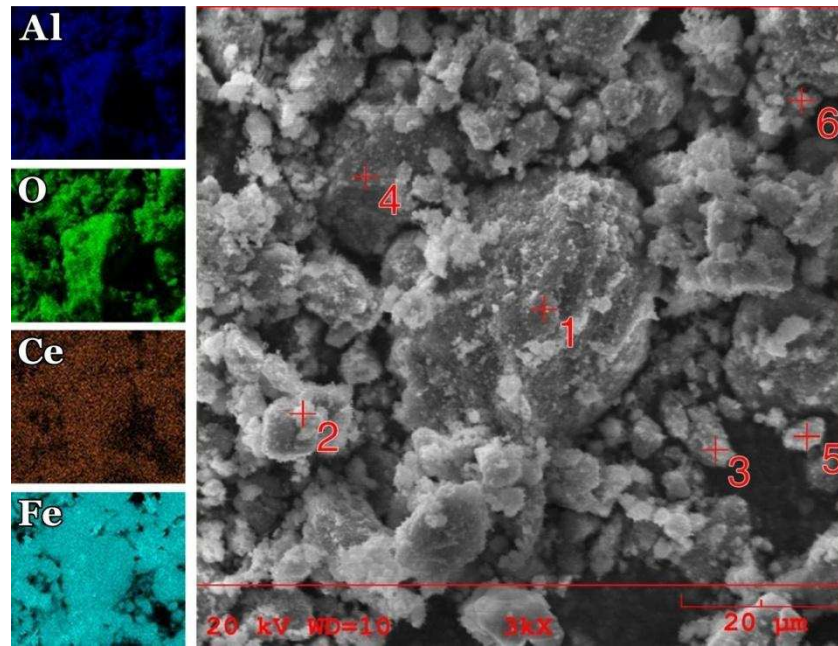


Figura A.11. Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento6 (Fe:Al:Ce - 500:50:1) com aumento de 3000 vezes.

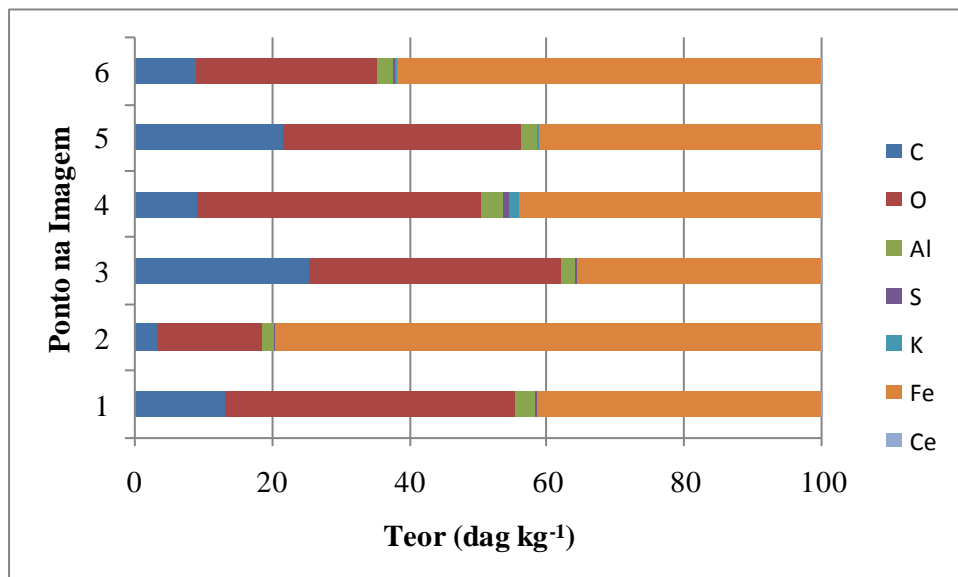


Figura A.12. Composição química da amostra do tratamento6 (Fe:Al:Ce - 500:50:1) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

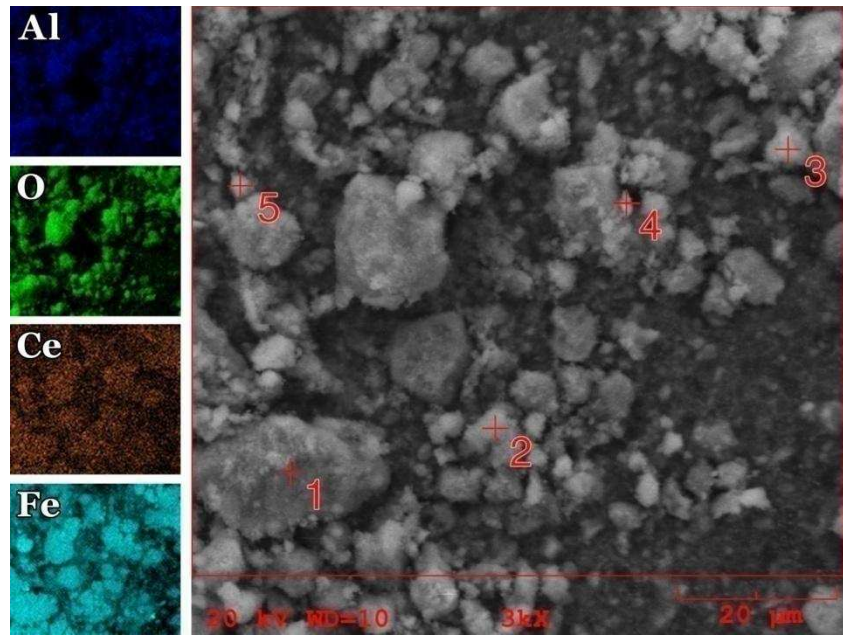


Figura A.13. Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento7 (Fe:Al:Ce - 500:50:5) com aumento de 3000 vezes.

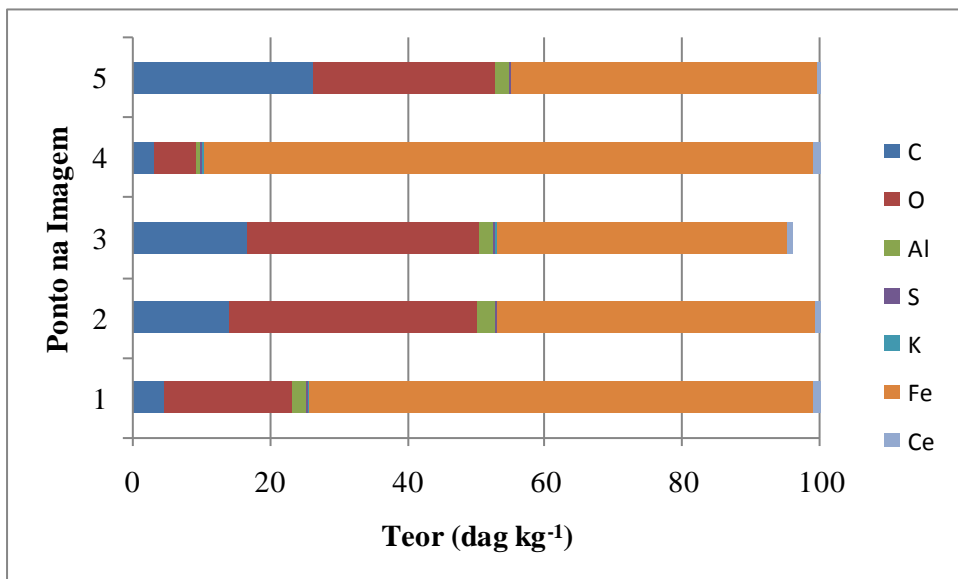


Figura A.14. Composição química da amostra do tratamento7(Fe:Al:Ce - 500:50:5) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

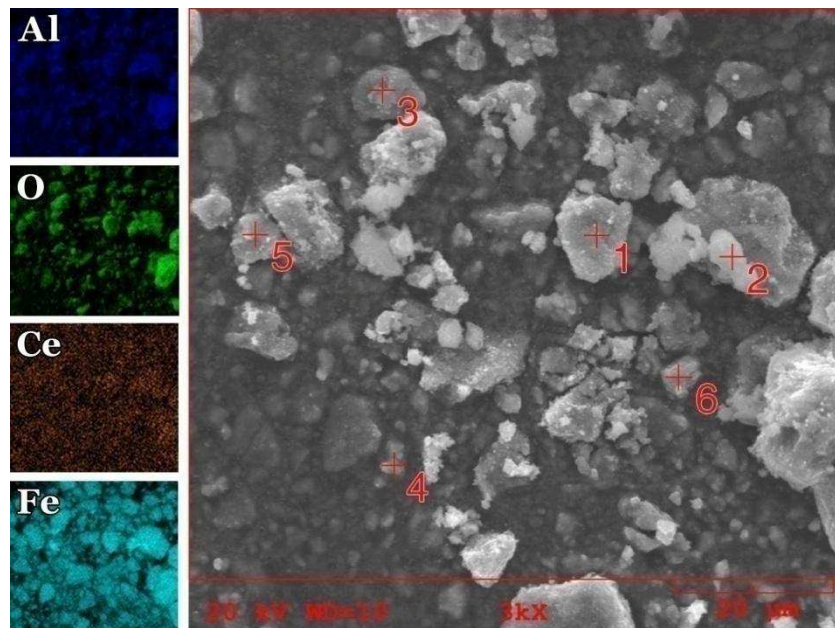


Figura A.15. Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento8 (Fe:Al:Ce - 500:100:1) com aumento de 3000 vezes.

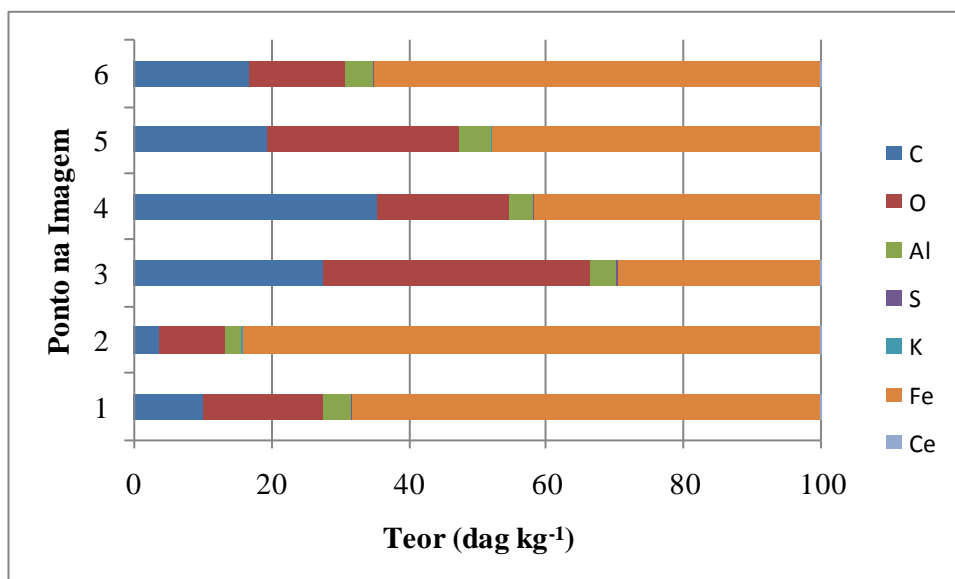


Figura A.16. Composição química da amostra do tratamento8 (Fe:Al:Ce - 500:100:1) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

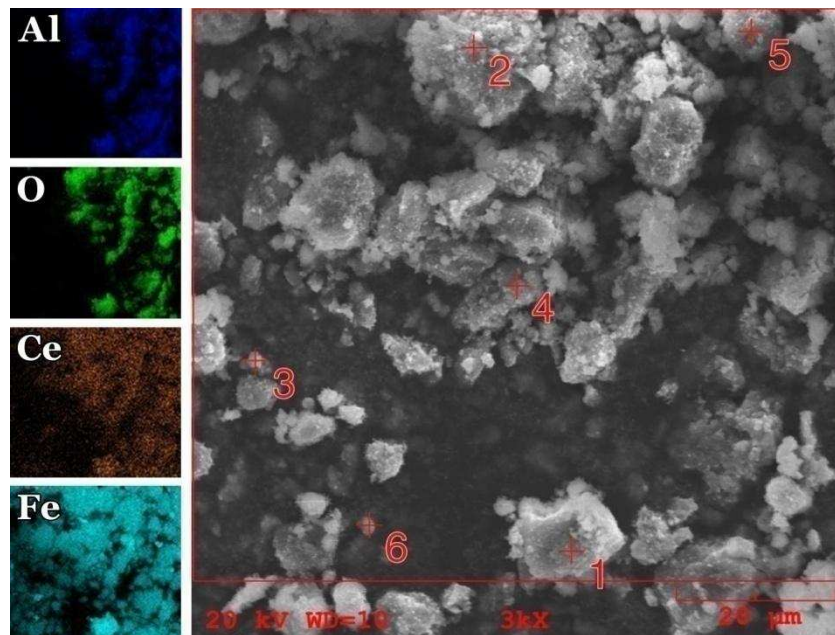


Figura A.17. Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 9 (Fe:Al:Ce - 500:100:5) com aumento de 3000 vezes.

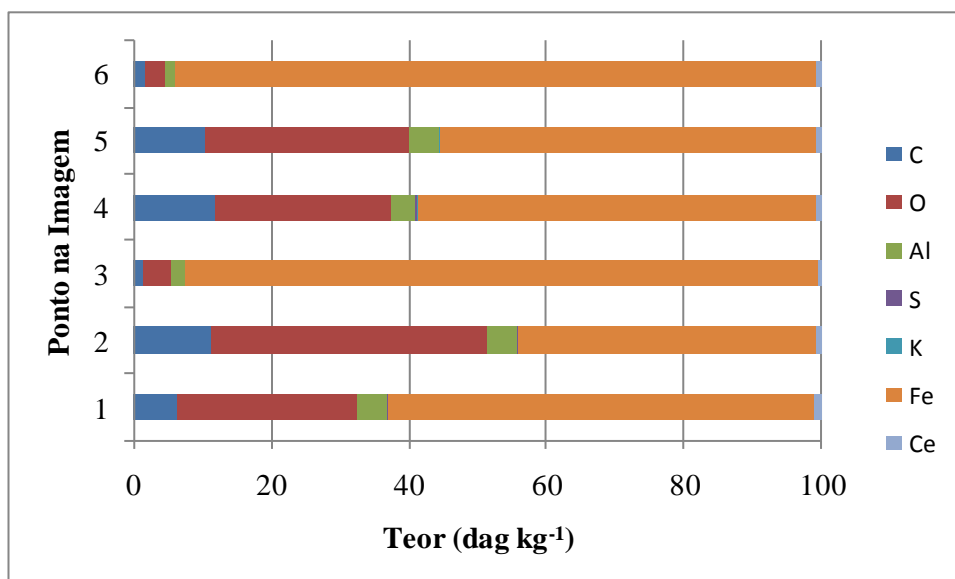


Figura A.18. Composição química da amostra do tratamento 9 (Fe:Al:Ce - 500:100:5) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.