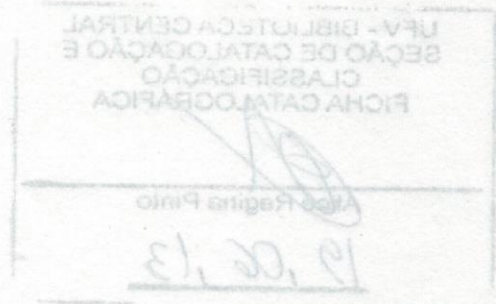


ALONCIO GOTTARDO PIETRALONGA

**IMOBILIZAÇÃO DE LANTÂNIO POR COLOIDES SINTÉTICOS DE
FERRO E ALUMÍNIO**

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
2013



**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

P625i
2013

Pietralonga, Aloncio Gottardo, 1985-
Imobilização de lantânio por coloides sintéticos de ferro e
alumínio / Aloncio Gottardo Pietralonga. – Viçosa, MG, 2013.
vi, 37 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Walter Antônio Pereira Abrahão.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 32-37.

1. Lantânio. 2. Terras-raras. 3. Óxido de ferro.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.
Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas.
II. Título.

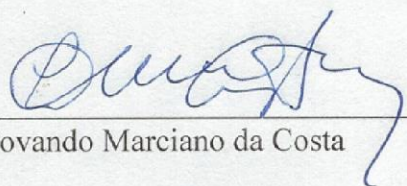
CDD 22. ed. 553.494

ALONCIO GOTTARDO PIETRALONGA

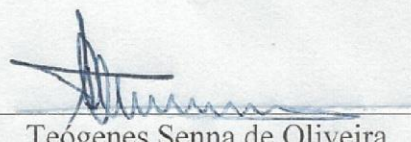
**IMOBILIZAÇÃO DE LANTÂNIO POR COLOIDES SINTÉTICOS DE FERRO
E ALUMÍNIO**

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*.

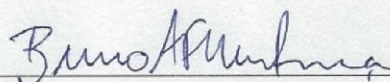
APROVADA: 27 de março de 2013.



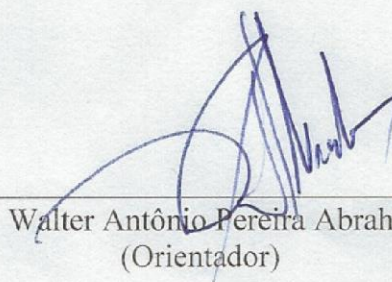
Liovando Marciano da Costa



Teógenes Senna de Oliveira



Bruno Araújo Furtado de Mendonça



Walter Antônio Pereira Abrahão
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora do Bom Conselho, pela vida e proteção.

Aos meus pais, Ana e Angelo, e meus irmãos, Dalton e Diana, pelo apoio.

À Universidade Federal de Viçosa, pela formação.

Ao Departamento de Solos, pelas oportunidades e receptividade.

Aos professores Walter Antônio Pereira Abrahão e Jaime Wilson Vargas de Mello, pela orientação.

Ao professor Liovando Marciano da Costa, pelas relevantes contribuições.

Aos professores Jairo Tronto e José Rogério de Oliveira, pelos auxílios que permitiram a realização da pesquisa.

Ao Bruno Mendonça e à Gisely Barcelos, pela colaboração.

Ao Rubéns Ribeiro da Silva, pela solidariedade e estímulo ao mestrado.

Aos técnicos do DPS, sobretudo Geraldo Robésio, Mario, José Francisco e Edimaldo.

À Beatriz de Castro Amorim, pelo incentivo.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV.

À Capes, pela concessão da bolsa.

À Silmara Costa Silva, Luiz dos Santos Jr, Luísa Poyares, Vanessa Ferreira e Frederico Paes, pela confraternidade.

A todos os colegas de graduação, pós-graduação e repúblicas e demais pessoas da comunidade universitária e viçosense com os quais pude conviver.

BIOGRAFIA

ALONCIO GOTTARDO PIETRALONGA, filho de Ana Gottardo Pietralonga e Angelo Inácio Pietralonga, nasceu no dia 25 de junho de 1985. É natural de Iconha, município capixaba caracterizado pela colonização italiana e economia essencialmente agrícola.

Estudou durante o ensino fundamental e médio em escolas do MEPES- Movimento de Educação Promocional do Espírito Santo, nas localidades de Campinho e Olivânia, respectivamente. Integrado ao ensino médio, concluiu o Curso Técnico em Agropecuária em dezembro de 2003.

Em maio de 2006, ingressou no curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa. No Departamento de Solos foi bolsista de iniciação científica e monitor da disciplina Gênese do Solo. Em 2010, realizou intercâmbio no Instituto Politécnico de Turim. Concluiu a graduação no dia 28 de janeiro de 2011.

Em março de 2011, iniciou o curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas também na Universidade Federal de Viçosa.

RESUMO

PIETRALONGA, Aloncio Gottardo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2013. **Imobilização de lantânio por coloides sintéticos de ferro e alumínio.** Orientador: Walter Antônio Pereira Abrahão. Coorientador: Jaime Wilson Vargas de Mello.

O Lantânio é um dos 17 elementos químicos conhecidos como terras raras. A intensificação do uso desses metais pelas indústrias e impactos decorrentes da mineração têm contribuído para uma maior mobilidade desses elementos no ambiente, gerando riscos ecológicos e à saúde humana. Neste trabalho, avaliou-se a remoção de La de solução aquosa por meio da síntese de coloides de ferro e alumínio via precipitação e a retenção do contaminante nas fases sólidas formadas. Soluções de sulfato ferroso, sulfato de alumínio e sulfato de lantânio foram misturadas em diferentes proporções, em recipientes de polietileno, de modo a obter dez relações molares Fe:Al:La (500:125:0, 500:125:1, 500:125:5, 500:125:25, 500:125:125, 500:250:0, 500:250:1, 500:250:5, 500:250:25 e 500:250:125). O período experimental foi de 90 dias. Semanalmente foram coletadas alíquotas do sobrenadante para determinação da concentração de lantânio. O material precipitado foi caracterizado por meio de determinação de cor pelo sistema Munsell, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS). O potencial de remobilização de lantânio nas fases sólidas formadas foi avaliado por comparação dos teores extraíveis por ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ com os teores totais, ambos determinados em ICP OES. Elevadas eficiências na remoção de lantânio da fase aquosa foram obtidas. A coloração dos precipitados tendeu a avermelhar-se com os incrementos na quantidade de lantânio. A DRX detectou a formação de Al-goethita na maioria dos tratamentos e outras fases, como Al-lepidocrocita e Al-magnetita, em casos específicos. A microanálise evidenciou a associação do lantânio aos coloides de ferro e alumínio nas fases sólidas e a ocorrência de segregação onde o elemento era mais abundante. As extrações com ácido acético revelaram alto potencial de remobilização de lantânio para a maioria dos tratamentos. O método seria adequado para a remoção do contaminante da solução aquosa, porém ainda são necessários estudos para otimizar a retenção na fase sólida.

ABSTRACT

PIETRALONGA, Aloncio Gottardo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2013. **Lanthanum immobilization by iron and aluminum colloids** . Adviser: Walter Antônio Pereira Abrahão. Co-adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello.

Lanthanum is one of the 17 chemical elements known as rare earths. The increasing use of these metals by industries and impacts of mining have contributed to their mobility in the environment, creating possible environmental hazards and health effects. In this study, we evaluated the La removal from aqueous solution through the synthesis of iron and aluminum colloids via precipitation and the retention of this contaminant in the solid phases formed. Solutions of ferrous sulfate, aluminum sulfate and lanthanum sulfate were mixed in different proportions, in polyethylene containers, so as to obtain ten Fe: Al: La molar ratios (500:125:0, 500:125:1, 500: 125:5, 500:125:25, 500:125:125, 500:250:0, 500:250:1, 500:250:5, 500:250:25 and 500:250:125). The experimental period was 90 days. Supernatant aliquots were collected to determine lanthanum concentration weekly. The precipitated material was characterized by color determination by the Munsell system, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS). Potential remobilization of lanthanum in the solid phases formed was evaluated by comparing the amounts extractable by acetic acid 0.11 mol L^{-1} with the total contents, both determined by ICP OES. High efficiencies in lanthanum removal from aqueous phase were obtained. The precipitate colors tended to redden with the increments in lanthanum amount. The XRD detected the formation of Al-goethite in most treatments and other phases such as Al-lepidocrocite and Al-magnetite, in specific cases. Microanalysis revealed the lanthanum association to iron and aluminum colloids in the solid phase and the occurrence of segregation where the element was more abundant. The extractions with acetic acid showed high potential remobilization of lanthanum to most treatments. The method is suitable for removing the contaminant from water, but further studies are necessary to optimize retention in the solid phase.

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Revisão de Literatura	2
2.1.	O lantânio e o grupo dos terras raras	2
2.2.	Óxidos de ferro e imobilização de contaminantes.....	5
3.	Material e Métodos	7
3.1.	Experimento	7
3.2.	Remoção do lantânio da fase aquosa.....	9
3.3.	Caracterização da fase sólida.....	9
3.3.1.	Preparo das amostras.....	9
3.3.2.	Cor.....	9
3.3.3.	Microanálises	10
3.3.4.	Identificação de fases cristalinas.....	10
3.4.	Avaliação do potencial de remobilização do lantânio contido na fase sólida.....	10
4.	Resultados e discussão	11
4.1.	Remoção do lantânio da fase aquosa.....	11
4.2.	Cor	16
4.3.	Fases cristalinas identificadas	18
4.4.	Microanálises.....	20
4.5.	Potencial de remobilização do lantânio contido na fase sólida	29
5.	Conclusões	31
6.	Bibliografia	32

1. Introdução

O lantânio é um dos elementos químicos conhecidos como elementos terras raras (ETR), denominação dada ao conjunto composto pelos 15 lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) além do escândio e do ítrio. Tais elementos apresentam propriedades químicas muito semelhantes entre si e ocorrem normalmente nos mesmos minerais.

Sobretudo por suas propriedades espectroscópicas e magnéticas peculiares, os ETR têm sido usados para numerosas aplicações, notadamente nas indústrias de alta tecnologia (MARTINS; ISOLANI, 2005). A intensificação do uso dessas matérias primas e a atividade minerária criam condições para uma maior mobilidade desses elementos no ambiente, tornando-os contaminantes (JI; CUI, 1988; KITTO *et al.*, 1992; OLMEZ, I; GORDON, G E, 1985; VOLOKH *et al.*, 1990).

Em áreas mineradas onde há ocorrência de sulfetos, a drenagem ácida de mina tende a potencializar a contaminação de recursos hídricos. A oxidação desses minerais quando expostos à superfície gera soluções ácidas que solubilizam e mobilizam elementos tóxicos presentes no meio (DIAS; MELLO, 1998). Arsênio e radionuclídeos são contaminantes notáveis em áreas de ocorrência de drenagem ácida de mina, entretanto, incrementos consideráveis nas concentrações dos ETR em águas subterrâneas e superficiais também são reportados (ELBAZ-POULICHET; DUPUY, 1999; MERTEN *et al.*, 2005; MIEKELEY *et al.*, 1992)

Nesse contexto, o tratamento de efluentes líquidos é um desafio enfrentado pela indústria mineral para mitigar os impactos negativos decorrentes de suas atividades. A mobilização de elementos traços por meio da água utilizada no processo produtivo ou que percola nas pilhas de resíduos, desencadeia riscos ecológicos e à saúde humana. Desse modo, o desenvolvimento de materiais que retenham contaminantes pode ser uma alternativa para a mitigação do problema. No caso dos ETR, a remoção do meio aquático além de benefícios ambientais poderia gerar vantagens econômicas diretas em virtude do alto preço de mercado desses metais.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade de colóides de ferro e alumínio, sintetizados via coprecipitação, na remoção de lantânio de solução aquosa, bem como caracterizar as fases sólidas formadas e o potencial de remobilização do elemento nesse material.

2. Revisão de Literatura

2.1. O lantânio e o grupo dos terras raras

Lantânio (La) é o elemento químico de número atômico 57 cujo isótopo predominante possui massa atômica 138.906 u e o átomo configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Na tabela periódica encontra-se no Grupo 3 e no 6º Período. Foi descoberto em 1839 por Carl Gustaf Mosander, na Suécia. Seu nome deriva do grego e significa "escondido", alusão à dificuldade inicial de isolá-lo, sendo encontrado em minerais como a monazita [(Ce,La,Y,Th)PO₄] e a bastnasita [(Ce, La,Y)CO₃F].

O lantânio faz parte da série dos lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), apesar do termo lantanídeo (ou lantanóide) significar “semelhante ao lantânio”, e também do grupo dos elementos terras raras (Sc, Y e lantanídeos) (JOST, 2005).

Os elementos terras raras (ETR) possuem propriedades químicas e geoquímicas muito semelhantes entre si. Apresentam como estado de oxidação predominante o trivalente, raios iônicos similares e ocorrem normalmente nos mesmos minerais. As dificuldades de separação dos elementos impostas por tais semelhanças e peculiaridades constituíram um grande desafio para os primeiros físicos e químicos que se dedicaram ao seu estudo, inclusive em relação ao posicionamento na tabela periódica (LAING, 2005).

A denominação “terras raras” é equivocada, mas manteve-se pela tradição. Ela é atribuída ao fato de que os primeiros elementos do grupo foram descobertos na forma de óxidos, na época chamados de terras, e porque inicialmente foram considerados escassos na natureza (ABRÃO, 1994). No entanto, os ETR têm abundância na crosta terrestre superior a vários outros elementos químicos de nomes mais familiares e que não são considerados raros (Figura 1). Também em plantas e na solução do solo é possível encontrá-los em quantidades similares ou maiores que outros elementos que não se qualificam como tal (TYLER; OLSSON, 2001; WATANABE *et al.*, 2007). O lantânio ocorre na crosta continental na concentração de 30 ppm, sendo mais abundante, por exemplo, que o cobre (25 ppm) e o chumbo (14,8 ppm) (HANS WEDEPOHL, 1995). O único terra rara efetivamente raro é o promécio, por ser artificial ou ocorrer na natureza apenas em teores insignificantes devido ser instável e com meias-vidas muito curtas (ATTREP JR.; KURODA, 1968; BELLI *et al.*, 2007).

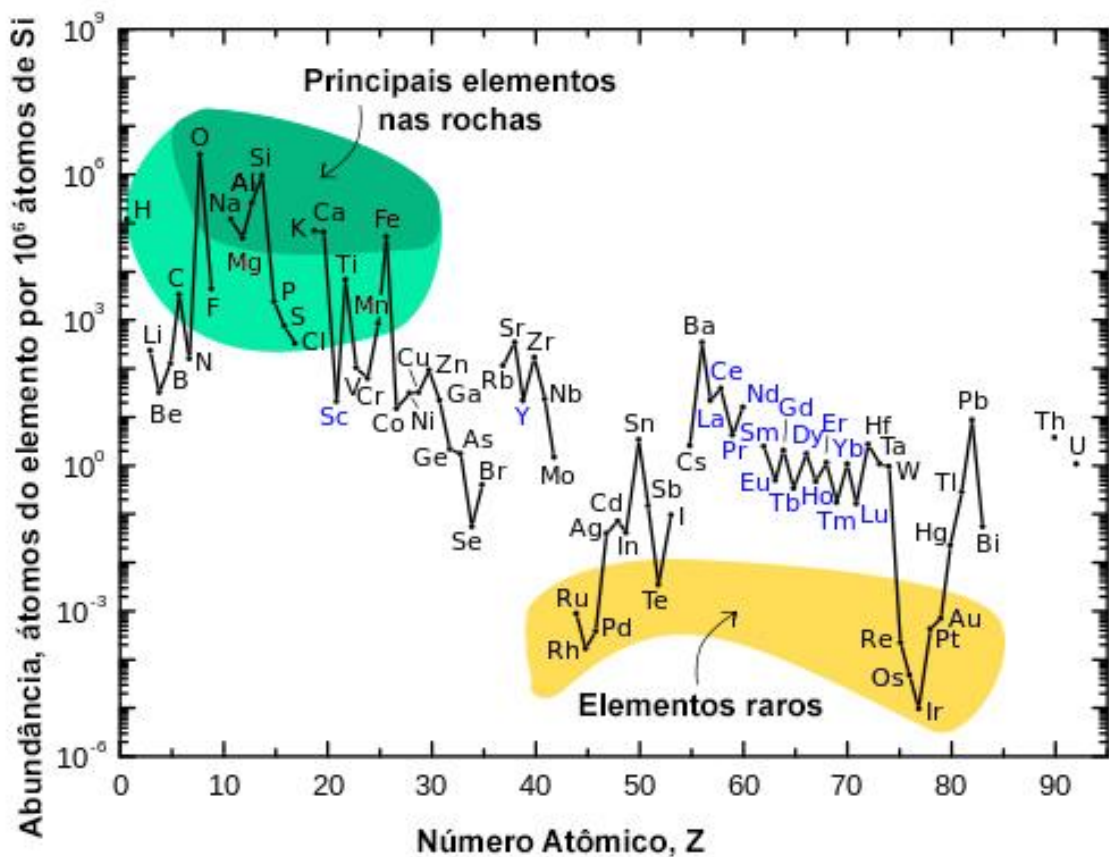


Figura 1: Abundância dos elementos químicos na crosta continental superior em função do número atômico (elementos terras raras em azul). Fonte: USGS, 2002.

De modo geral, os ETR têm sido muito apreciados em razão do elevado número de aplicações tecnológicas a que se prestam, principalmente em função de suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. Martins e Isolani (2005) abordaram o assunto fazendo uma revisão das principais aplicações já estabelecidas. Como materiais catalíticos são utilizados no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento de frações do petróleo. Na indústria de vidro, para colorir, polir e obter a qualidade óptica necessária à fabricação de lentes e telas especiais. Também permitem a fabricação dos melhores ímãs permanentes da atualidade, necessários, por exemplo, em motores, geradores e aparelhos sonoros. Como materiais luminescentes são usados em televisores, fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, etc. Outra aplicação é na fabricação de lasers.

Não obstante a falta de evidências de que lantânio e demais ETR sejam essenciais a alguma forma de vida, pesquisas têm mostrado que em concentrações apropriadas são benéficos a culturas agrícolas. Hu et al. (2004) descreveram efeitos fisiológicos e bioquímicos e aumentos de produtividade em várias culturas devido a esses elementos. Melhorias no desenvolvimento de raízes e folhas, na produção de clorofila, na regulação da atividade enzimática e na absorção de nutrientes foram mencionados. Esses resultados tornaram o uso desses elementos químicos em fertilizantes uma prática comum na China, apesar das razões desses efeitos positivos ainda não estarem bem esclarecidos e as recomendações das quantidades a serem aplicadas não estarem bem definidas. Por outro lado, também são reportados sintomas de fitotoxicidade decorrente da absorção de ETR (XU *et al.*, 2012).

No Brasil, não há registro do uso intencional de ETR na agricultura, apesar de adubos fosfatados conterem esses elementos devido à presença na matéria prima (TURRA; FERNANDES; BACCHI, 2011). As apatitas, minerais do grupo dos fosfatos, por exemplo, podem conter teores consideráveis de ETR (DUTRA; FORMOSO, 1995). Também no gesso agrícola, subproduto da indústria desses fertilizantes, são encontrados ETR (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

O sucesso da aplicação tecnológica dos ETR tem feito a demanda por eles aumentar consideravelmente. De acordo com relatório do serviço de pesquisa do Congresso dos Estados Unidos, a demanda mundial por ETR em 2014 poderá ultrapassar 200.000 toneladas, o equivalente a mais de 75.000 toneladas do total produzido em 2008 (HUMPHRIES, 2012). A situação tem sido agravada porque a China, país que controla quase a totalidade da produção mundial de terras raras, reduziu as exportações dessas matérias-primas, elevando sobremaneira os preços. Isso tem desencadeado conflitos políticos e econômicos uma vez que indústrias em várias partes do globo estão sendo prejudicadas, causando queixas, sobretudo do Japão, dos Estados Unidos e da União Européia (BRADSHER, 2010; LANDLER, 2012).

Preocupações ambientais também têm sido desencadeadas. Além dos impactos inerentes a qualquer tipo de mineração, a exploração de jazidas de terras raras tem como agravante a produção de resíduos radioativos, uma vez que radionuclídeos como tório e urânio, normalmente estão contidos no minério. Na Malásia, motivados por preocupações

com a poluição radioativa, protestos foram realizados contra a implantação de uma refinaria de terras raras (GOOCH; BRADSHER, 2012).

O uso cada vez mais freqüente de ETR tem os tornado contaminantes potenciais de águas, solos e biota. No rio Reno, Kulaksiz e Bau (2011) verificaram que um efluente industrial contendo 49 mg kg^{-1} de lantânio dissolvido estava provocando a contaminação da água. Os autores do trabalho estimaram que cerca de 1,5 toneladas de La antropogênico seria exportado anualmente até o Mar do Norte, evidenciando a contribuição da atividade industrial para o aumento da mobilidade do elemento no ambiente. Os pesquisadores ainda assinalaram a urgência em se determinar os valores de *background* geoquímico dos ETR antes que essas informações se percam.

2.2. Óxidos de ferro e imobilização de contaminantes

A nanotecnologia, estudo da manipulação da matéria em escala atômica e molecular, oferece perspectivas benéficas à preservação ambiental pelo desenvolvimento de materiais aplicáveis na prevenção, tratamento e monitoramento da poluição, apesar de também existirem riscos envolvidos (QUINA, 2004). Os óxidos de ferro são exemplos de produtos que podem atingir dimensões de nanomateriais e que têm sido estudados para recuperação ambiental.

Vários trabalhos de pesquisa avaliando o uso de óxidos de ferro na imobilização de contaminantes já foram publicados. Urânio (DUFF; COUGHLIN; HUNTER, 2002), organoclorados (VARANASI; FULLANA; SIDHU, 2007; WANG; ZHANG, 1997) e arsênio (MENG *et al.*, 2002; CUMBAL; SENGUPTA, 2005; ASTA *et al.*, 2009; ABID *et al.*, 2013; MAMINDY-PAJANY *et al.*, 2011; KANEMATSU *et al.*, 2013; SILVA, J. *et al.*, 2010) são exemplos de contaminantes e publicações.

Óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro, simplificarmente chamados de óxidos de ferro, são amplamente encontrados na natureza como constituintes de solos e sedimentos. Goethita, hematita, lepidocrocita, maghemita, magnetita e ferrihidrita são alguns exemplos, os quais diferem entre si na composição química, na valência do ferro e, sobretudo, na estrutura. A formação desses materiais, considerados minerais secundários, está relacionada à liberação de íons Fe^{2+} decorrente do intemperismo das rochas e à subsequente oxidação a Fe^{3+} (total ou parcialmente) e precipitação (KAMPF; CURI, 2000). Em face dos interesses científicos e tecnológicos despertados pelas

propriedades que esses óxidos apresentam, métodos de síntese em laboratório já são de uso difundido (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

A estrutura cristalina dos óxidos de ferro é basicamente constituída por octaedros, no qual cada átomo de ferro é circundado por seis átomos de oxigênio ou hidroxilas. O Fe^{3+} na posição octaedral, pode ser parcialmente substituído por outros cátions de tamanho similar, sobretudo o alumínio. Outros cátions que podem ser incorporados por substituição isomórfica, notadamente em goethitas, são: Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000). Essa seria uma das formas, pelas quais os óxidos de ferro atuam na imobilização de contaminantes. Os fenômenos de adsorção complementam essa capacidade, porém com eficiência variável em função do controle do pH sobre as cargas elétricas que se manifestam na superfície.

Todavia, os óxidos de ferro podem sofrer dissolução, sobretudo em condições anóxicas, de forma a liberar as espécies químicas potencialmente tóxicas contidas em suas estruturas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Assim, sintetizar compostos com alta estabilidade termodinâmica nas condições em que serão dispostos no ambiente também se torna um desafio a ser alcançado para fins de controle de poluição. Dados termodinâmicos e evidências experimentais indicam que a goethita pode ser o mais estável dentre os óxidos de ferro nas condições ambientais predominantes (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A presença estrutural do alumínio demonstra ser favorável à estabilidade dos óxidos de ferro, visto que o cátion em questão possui estado de oxidação invariável nas condições ambientais comuns não sendo afetado por condições que favorecem reações de transferência de elétrons, nas quais a dissolução seria mais crítica. Evidências da contribuição do alumínio para a estabilidade dos óxidos em que estavam inseridos foram reportadas por Schwertmann (1984), Jeanroy *et al.* (1991), Torrent *et al.* (1987) e Bousserhine *et al.* (1999).

Em goethitas, com a substituição ocorre uma diminuição nos parâmetros da cela unitária porque o tamanho do Al^{3+} é inferior ao tamanho do Fe^{3+} (SCHWERTMANN; CARLSON, 1994). Schulze e Schwertmann (1984) relatam que os cristais de goethita se tornam menores à medida que a substituição por alumínio aumenta. Dessa forma, a superfície específica e o potencial adsortivo também aumentariam como conseqüência.

A probabilidade de substituição isomórfica depende da similaridade dos raios iônicos e da valência dos cátions (GOLDSCHMIDT, 1937). Apesar do Al^{3+} ser 17% menor que o Fe^{3+} , Cornell e Schwertmann (2003) reportam a possibilidade de até 33 % (mol/mol) de alumínio substituindo o ferro em goethitas.

A possibilidade de incorporação de elementos terras raras em goethitas é improvável, sobretudo quando formadas à temperatura ambiente, em função da grande diferença entre os raios iônicos desses elementos com o ferro. No entanto a imobilização por efeito de adsorção e oclusão seria factível. Indícios 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 foi montado a partir de adaptações no método proposto por Schwertmann e Cornell (2000) para sintetizar goethita com substituição de ferro por alumínio. As principais modificações referem-se ao uso de sulfatos como reagentes ao invés de cloretos e pela inclusão de lantânio em diferentes proporções. A opção por sulfatos se justifica pela possibilidade de aplicação do método estudado em áreas de drenagem ácida de mina, onde a presença de SO_4^{4-} é expressiva em função da oxidação de sulfetos.

Soluções de sulfato de lantânio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, sulfato ferroso 1 mol L^{-1} e sulfato de alumínio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram vertidas, na ordem supracitada, em recipientes de polietileno contendo cerca de 700 mL de água deionizada, nas quantidades necessárias à obtenção de 10 relações molares diferentes entre os elementos Fe, Al e La (Tabela 1). Os volumes das soluções utilizados em cada tratamento estão discriminados na Tabela 2. Cada tratamento foi feito em três repetições em delineamento inteiramente casualizado.

Tabela 1 – Relações molares entre os elementos Fe, Al e La

Tratamento	Fe: Al: La
T1	500:125:0
T2	500:125:1
T3	500:125:5
T4	500:125:25
T5	500:125:125
T6	500:250:0
T7	500:250:1
T8	500:250:5
T9	500:250:25
T10	500:250:125

Tabela 2 – Volumes das soluções utilizadas no experimento

Tratamento	Fe(SO ₄) 1 mol L ⁻¹	Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,5 mol L ⁻¹	La ₂ (SO ₄) ₃ 0,025 mol L ⁻¹
	mL		
T1	200	50	0
T2	200	50	8
T3	200	50	40
T4	200	50	200
T5	200	50	1000
T6	200	100	0
T7	200	100	8
T8	200	100	40
T9	200	100	200
T10	200	100	1000

Em cada recipiente, para induzir a precipitação, o pH foi elevado a 11,7 por meio da adição de solução de hidróxido de potássio 1 mol L⁻¹ e o volume completado para 2,3 L com água deionizada. Cerca de 24 horas depois, o pH foi novamente corrigido para 11,7, com solução de KOH 5 mol L⁻¹, a qual foi cinco vezes mais concentrada que antes para não alterar os volumes demasiadamente. Esse procedimento foi repetido mais quatro vezes, com periodicidade semanal.

A fim de favorecer a oxigenação e promover a oxidação do Fe, os recipientes de polietileno foram destampados duas vezes por dia e com um bastão de vidro agitava-se o conteúdo por 1 minuto. Semanalmente, após a agitação, o pH da suspensão era aferido.

Durante 90 dias as unidades experimentais ficaram em sala com temperatura mantida em torno de 23° C e protegidas da incidência direta da radiação solar. Após esse

período, o sobrenadante foi retirado por sifonamento e o material precipitado separado para análises.

3.2. Remoção do lantânio da fase aquosa

Com o objetivo de avaliar a remoção do lantânio da fase aquosa, durante o período experimental foram realizadas 12 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 5 mL 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) até a leitura no ICP OES.

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 lantânio

C_f = Concentração do lantânio no final do período experimental

A concentração inicial do lantânio foi calculada considerando a massa do elemento adicionada em cada unidade experimental e o volume de 2,3 L uniformizado após a mistura de todas as soluções.

3.3. Caracterização da fase sólida

3.3.1. Preparo das amostras

Após o sifonamento da fase líquida o precipitado foi recolhido e preparado para as análises. Para a remoção do excesso de sais solúveis o material foi lavado duas vezes com água deionizada e submetido à diálise. Em seguida foi liofilizado e tamisado em peneira com abertura de malha de 250 micrômetros.

3.3.2. Cor

A cor do precipitado seco foi determinada por comparação visual com a caderneta de cores de Munsell (Munsell Soil Color Company, 1975).

3.3.3. Microanálises

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

Mapas microquímicos foram confeccionados para áreas selecionadas em algumas imagens obtidas no MEV. Para todos os tratamentos foram realizadas análises semiquantitativas em seis pontos selecionados em suas respectivas imagens considerando os elementos La, Fe, Al, O, C, S e K.

3.3.4. Identificação de fases cristalinas

Com o intuito de identificar as fases cristalinas formadas, a técnica de difratometria de raios-X foi empregada utilizando radiação Cu ka ($\lambda = 0.1540$ nm), ângulo de varredura variando de 2 a 70 ° e velocidade de varredura de 1° s⁻¹.

Os difratogramas foram interpretados a partir de dados contidos em JCPDS (1974) e CHEN (1977).

3.4. Avaliação do potencial de remobilização do lantânio contido na fase sólida

O potencial de remobilização do lantânio contido na fase sólida foi avaliado por meio da comparação dos teores extraíveis por ácido acético 0,11 mol L⁻¹ com os teores totais. Dessa forma, quanto maior a fração extraída maior seria a facilidade de o contaminante solubilizar-se, ou, em outras palavras, menor seria a eficiência na imobilização do lantânio.

Os teores totais de lantânio nas amostras foram determinados por ICP OES após a solubilização ácida com água régia (HCl:HNO₃ = 3:1). Em duplicata, 200 mg das amostras tamisadas foram pesados e dispostos em tubos de bloco digestor e 3 mL de água régia foram adicionados. 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 um aparato de refluxo. Os extratos foram transferidos para tubos e o volume completado até 10,0 mL com água ultrapura.

A extração com o ácido acético foi feita, em duplicata, baseada em Rauret et al. (1999). Foram adicionados 8,0 mL de ácido acético 0,11 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

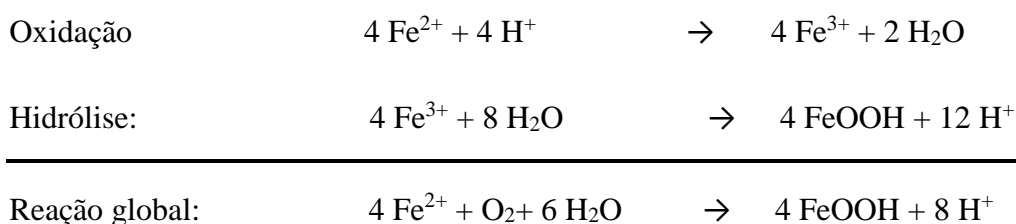
horas, em temperatura ambiente e, na sequência, centrifugada por 15 minutos a 12 000 rpm. O sobrenadante foi coletado e armazenado a 4° C até a determinação do La por ICP OES.

4. Resultados e discussão

4.1. Remoção do lantânio da fase aquosa

As concentrações de lantânio nas alíquotas do sobrenadante coletadas semanalmente estão dispostas na Tabela 3. Durante as cinco primeiras semanas do experimento nenhum valor acima do limite de quantificação praticável (LQP) foi verificado, provavelmente devido ao elevado pH do meio desfavorecer a solubilidade do lantânio. Após esse período, quando foi cessada a correção do pH, foram verificados valores acima do LQP apenas para os dois tratamentos com as maiores quantidades do lantanídeo. Esse ligeiro aumento do lantânio em solução pode estar associado à dissolução de compostos precipitados e/ou à dessorção da superfície dos coloides de Fe e Al, em função do decréscimo do pH.

A redução do pH durante a formação de (oxi)hidróxidos de ferro e alumínio ocorre em função do consumo de hidroxilas. Para a goethita, por exemplo, as reações que mostram sua formação a partir de Fe²⁺ e a acidificação do meio, extraídas de Schwertmann e Cornell (2000), são:



Apesar de o pH ter reduzido em relação ao valor de 11,7 almejado no início do experimento, as condições do meio sempre se mantiveram alcalinas em todos os tratamentos (Tabela 4).

Tabela 3 – Concentração de lantânio nas alíquotas do sobrenadante coletadas semanalmente

Relação Fe:Al:La	Semana											
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a	11 ^a	12 ^a
	----- mg L ⁻¹ -----											
500:125:0	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP
500:125:1	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP
500:125:5	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP
500:125:25	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP
500:125:12	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	0,05 ± 0,04	0,09 ± 0,03	0,25 ± 0,13	0,32 ± 0,25	0,20 ± 0,16	0,35 ± 0,18
500:250:0	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP
500:250:1	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP
500:250:5	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP
500:250:25	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP
500:250:12	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	1,35 ± 0,24	1,44 ± 0,12	1,93 ± 0,27	2,23 ± 0,25	2,93 ± 0,25	3,13 ± 0,27	3,65 ± 0,27

LQP = Limite de quantificação praticável = $[(10 \cdot \sigma) / slope] \cdot \text{fator diluição} = 45 \mu\text{g L}^{-1}$

Tabela 4 – Valores de pH das suspensões aferidos semanalmente após agitação (temperatura em torno de 23 °C)

Relação Fe:Al:La	Semana					
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a
500:125:0	10,09 ± 0,53	7,28 ± 0,15	7,72 ± 0,44	9,53 ± 0,28	9,90 ± 0,02	9,09 ± 0,10
500:125:1	10,96 ± 0,75	7,45 ± 0,11	7,70 ± 0,29	9,46 ± 0,89	9,83 ± 0,17	8,93 ± 0,31
500:125:5	11,38 ± 0,76	8,82 ± 1,36	8,57 ± 0,98	9,47 ± 0,72	9,89 ± 0,25	8,95 ± 0,42
500:125:25	11,29 ± 0,31	9,38 ± 0,18	9,41 ± 0,10	9,81 ± 0,07	9,81 ± 0,03	8,57 ± 0,10
500:125:125	10,93 ± 0,09	10,02 ± 0,06	10,12 ± 0,21	10,15 ± 0,07	9,85 ± 0,09	9,70 ± 0,14
500:250:0	11,74 ± 0,10	9,92 ± 0,39	8,69 ± 0,92	9,94 ± 0,13	10,01 ± 0,09	9,22 ± 0,11
500:250:1	11,75 ± 0,17	9,74 ± 0,61	8,94 ± 0,50	10,07 ± 0,12	10,03 ± 0,02	9,20 ± 0,05
500:250:5	11,63 ± 0,13	9,58 ± 0,88	8,83 ± 0,44	9,96 ± 0,07	9,94 ± 0,01	9,08 ± 0,06
500:250:25	11,71 ± 0,06	10,32 ± 0,38	9,73 ± 0,30	9,97 ± 0,12	9,86 ± 0,07	8,61 ± 0,15
500:250:125	11,36 ± 0,10	10,71 ± 0,12	10,52 ± 0,05	10,52 ± 0,04	10,09 ± 0,04	8,20 ± 0,18

Relação Fe:Al:La	Semana					
	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a	11 ^a	12 ^a
500:125:0	8,77 ± 0,39	8,87 ± 0,16	9,13 ± 0,14	8,65 ± 0,06	9,16 ± 0,13	9,02 ± 0,16
500:125:1	8,98 ± 0,28	8,78 ± 0,19	9,01 ± 0,19	8,69 ± 0,17	9,10 ± 0,13	8,94 ± 0,14
500:125:5	9,00 ± 0,42	8,85 ± 0,37	9,11 ± 0,33	8,76 ± 0,29	9,13 ± 0,26	8,96 ± 0,22
500:125:25	8,71 ± 0,10	8,60 ± 0,09	8,89 ± 0,07	8,57 ± 0,08	8,95 ± 0,08	8,76 ± 0,07
500:125:125	9,54 ± 0,35	9,56 ± 0,20	9,63 ± 0,33	9,05 ± 0,23	9,25 ± 0,23	8,88 ± 0,20
500:250:0	9,24 ± 0,09	9,06 ± 0,10	9,26 ± 0,12	8,94 ± 0,07	9,26 ± 0,06	9,11 ± 0,06
500:250:1	9,21 ± 0,05	9,03 ± 0,05	9,28 ± 0,04	8,91 ± 0,03	9,28 ± 0,01	9,10 ± 0,02
500:250:5	9,12 ± 0,06	8,94 ± 0,07	9,19 ± 0,04	8,85 ± 0,06	9,22 ± 0,05	9,03 ± 0,07
500:250:25	8,73 ± 0,13	8,63 ± 0,08	8,87 ± 0,09	8,57 ± 0,09	8,98 ± 0,23	8,76 ± 0,07
500:250:125	8,22 ± 0,23	8,11 ± 0,32	8,08 ± 0,13	7,83 ± 0,25	8,13 ± 0,23	7,81 ± 0,13

A título de comparação, as concentrações de lantânio remanescentes na fase aquosa nos dois tratamentos que apresentaram valores acima do LQP são superiores às encontradas em rios na forma dissolvida, mas inferiores às aquelas associadas aos materiais em suspensão, de acordo com trabalho de Goldstein e Jacobsen (1988) para quatro grandes rios (Tabela 5).

Tabela 5 – Concentrações de lantânio em rios

Rio	Em suspensão mg L ⁻¹	Dissolvido ng L ⁻¹
Amazonas	35	74
Indu	19,4	291
Mississippi	43,7	19,7
Ohio	41,2	6,31

Fonte: Goldstein e Jacobsen (1988)

Devido às limitações do método, não foi possível determinar a concentração de lantânio remanescente na fase aquosa para a maioria dos tratamentos. Sabe-se apenas que elas são menores que 45 µg L⁻¹ (LQP). Tal informação seria importante para avaliar a eficácia da técnica no tratamento de águas residuárias até níveis onde os riscos ecológicos e à saúde humana seriam toleráveis. Apesar de o lantânio não constar 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, sabe-se que esse elemento químico pode estar relacionado ao desenvolvimento de algumas doenças (FENG *et al.*, 2006; FENG *et al.*, 2006; HE *et al.*, 2008; HUANG, J. *et al.*, 2006) e ainda provocar transtornos ecológicos (BARRY; MEEHAN, 2000; ORAL *et al.*, 2010; ZHANG, H. *et al.*, 2010).

As eficiências na remoção do lantânio da solução aquosa estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentração inicial, final e eficiência na remoção de lantânio para os respectivos tratamentos

Fe:Al:La	C₀	C_f	E
	mg L ⁻¹		%
500:125:1	12,079	< 0,045	> 99,63
500:125:5	60,396	< 0,045	> 99,93
500:125:25	301,978	< 0,045	> 99,99
500:125:125	1509,891	0,352	99,98
500:250:1	12,079	< 0,045	> 99,63
500:250:5	60,396	< 0,045	> 99,93
500:250:25	301,978	< 0,045	> 99,99
500:250:125	1509,891	3,652	99,76

C₀ = concentração inicial; C_f = concentração final; E = eficiência de remoção

Altas eficiências de remoção foram obtidas para todos os tratamentos. No entanto, sabe-se que em condições alcalinas o lantânio naturalmente tende a precipitar formando hidróxidos e carbonatos (BROOKINS, 1988) de modo que o efeito da remoção desse contaminante da solução não pode ser atribuído exclusivamente à coprecipitação e/ou adsorção com os colóides de ferro e alumínio formados. Na Figura 2 está representado o diagrama Eh-pH para um sistema contendo La, C, O e H onde podem ser observados os campos de estabilidade do carbonato e do hidróxido de lantânio. Apesar de o diagrama não representar adequadamente as condições do experimento, por não conter todas as espécies químicas envolvidas e as atividades do lantânio serem arbitrárias, é lícito supor a ocorrência de formação dessas fases em face do elevado pH mantido durante a síntese e das elevadas concentrações de lantânio em alguns tratamentos.

Entre os tratamentos que apresentaram concentração de lantânio acima do LQP houve tendência de maior remoção naquele cuja quantidade de alumínio adicionada foi menor (Tabela 3). Tal fato pode ser decorrente da competição entre espécies hidrolisadas de lantânio com as de alumínio pelos sítios de adsorção nos óxidos de ferro.

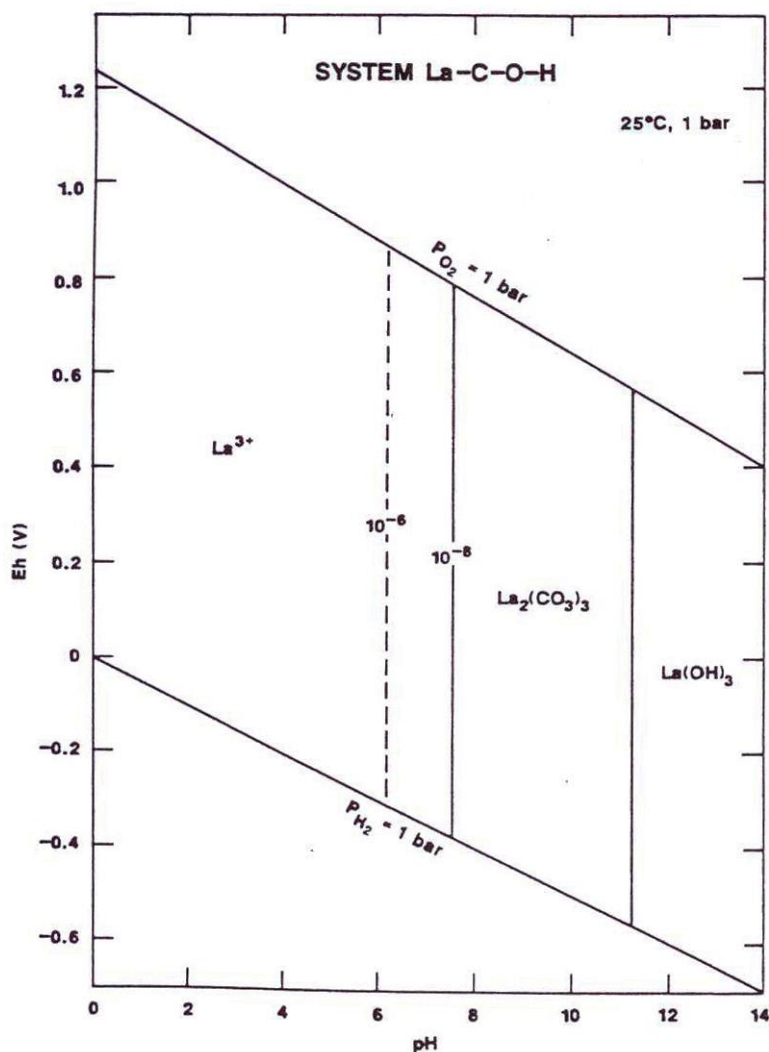


Figura 2 – Diagrama Eh-pH para parte do sistema La-C-O-H. Atividades assumidas $La = 10^{-6, -8}$, $C = 10^{-3}$. Fonte: Brookins, 1998.

4.2. Cor

Ao final do experimento foram verificadas diferenças entre os tratamentos em relação à coloração (Figura 3). As cores das suspensões se apresentavam mais avermelhadas quanto maior a quantidade de lantânio utilizada. Já nos tratamentos nos quais não foi adicionado lantânio, ou foi em diminuta quantidade, cores enegrecidas predominaram na relação Fe:Al de 500:125 e cores amareladas na de 500:250. As cores amareladas, típicas de goethita, ocorreram devido à maior similaridade com o método proposto por Cornell e Schwertmann (2000). As cores escuras se devem à formação de Al-

magnetita, além de Al-goethita, como evidenciado pela difratometria de raios X (item 4.3) e de modo semelhante ao encontrado no trabalho de Schwertmann e Murad (1990).



Figura 3 – Coloração das suspensões após agitação, no final do experimento (Relação Fe: Al: La = 500: y: x, y = valores dispostos na vertical, x = valores dispostos na horizontal).

No material precipitado liofilizado, as diferenças mencionadas se mantiveram, ainda que menos evidentes. As cores determinadas segundo o sistema de Munsell estão dispostas na tabela 7.

Tabela 7: Cores do material precipitado após liofilização, segundo o sistema de Munsell

Fe:Al:La	Cor	Fe:Al:La	Cor
500:125:0	5Y 2,5/1	500:250:0	10YR 6/8
500:125:1	5Y 3/1	500:250:1	10YR 7/8
500:125:5	10YR 4/6	500:250:5	10YR 6/8
500:125:25	5YR 4/6	500:250:25	5YR 5/8
500:125:125	2,5YR 3/6	500:250:125	5YR 5/8

4.3. Fases cristalinas identificadas

No que diz respeito à formação de óxidos de ferro, temperatura, pH, Eh, concentração e estado de oxidação do ferro, tipo e concentração de íons, taxa de suprimento de ferro e taxa de oxidação são importantes parâmetros que determinam quais fases se formariam (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000). Assim, as diferentes concentrações de íons na solução usadas para compor os tratamentos poderiam favorecer a formação de diferentes fases cristalinas. Tal expectativa foi confirmada com os resultados da difratometria de raios X, especialmente entre aquelas relações molares Fe:Al:La que mais se diferiam entre si.

Na Figura 4 estão apresentados os difratogramas para os tratamentos com a relação Fe:Al de 500:250, enquanto na Figura 5 estão os referentes à relação Fe:Al de 500:125. A fim de comparação, foi incluída uma amostra de goethita sintética na análise, obtida a partir do trabalho de Silva (2008). O difratograma referente a essa amostra se encontra na base de ambas as figuras.

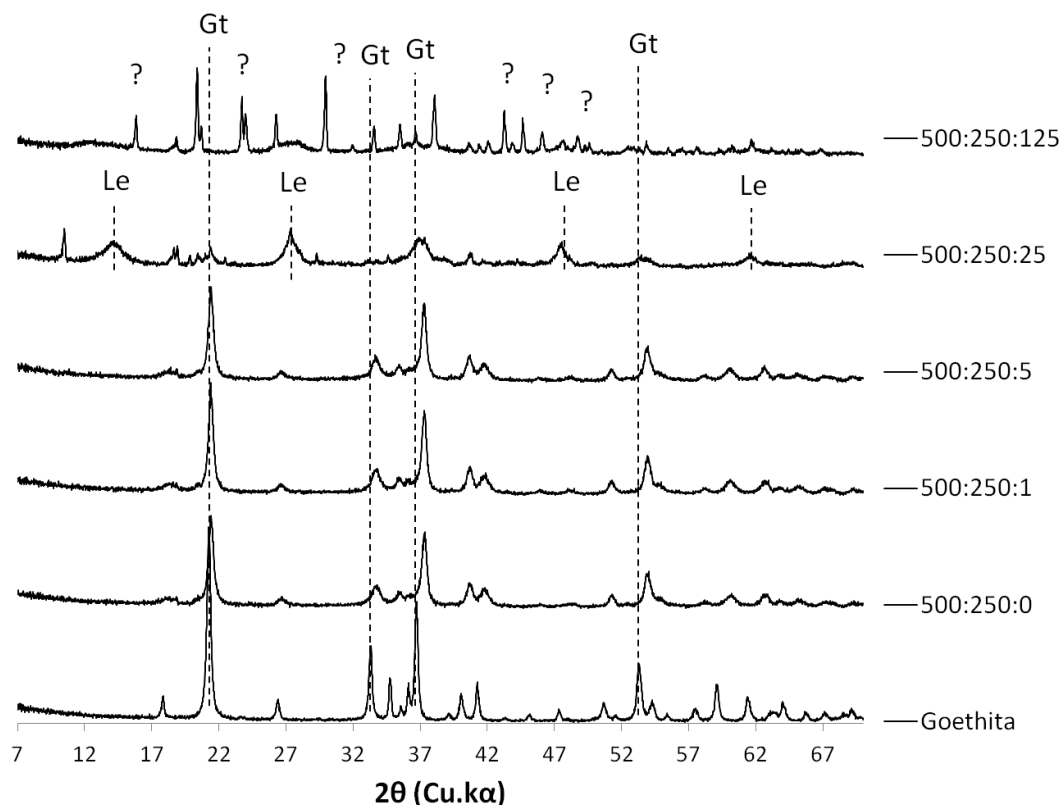


Figura 4 – Difratogramas referentes aos tratamentos com a relação Fe:Al de 500:250. Gt – Goethita; Le – Lepidocrocita; ? – Não identificado

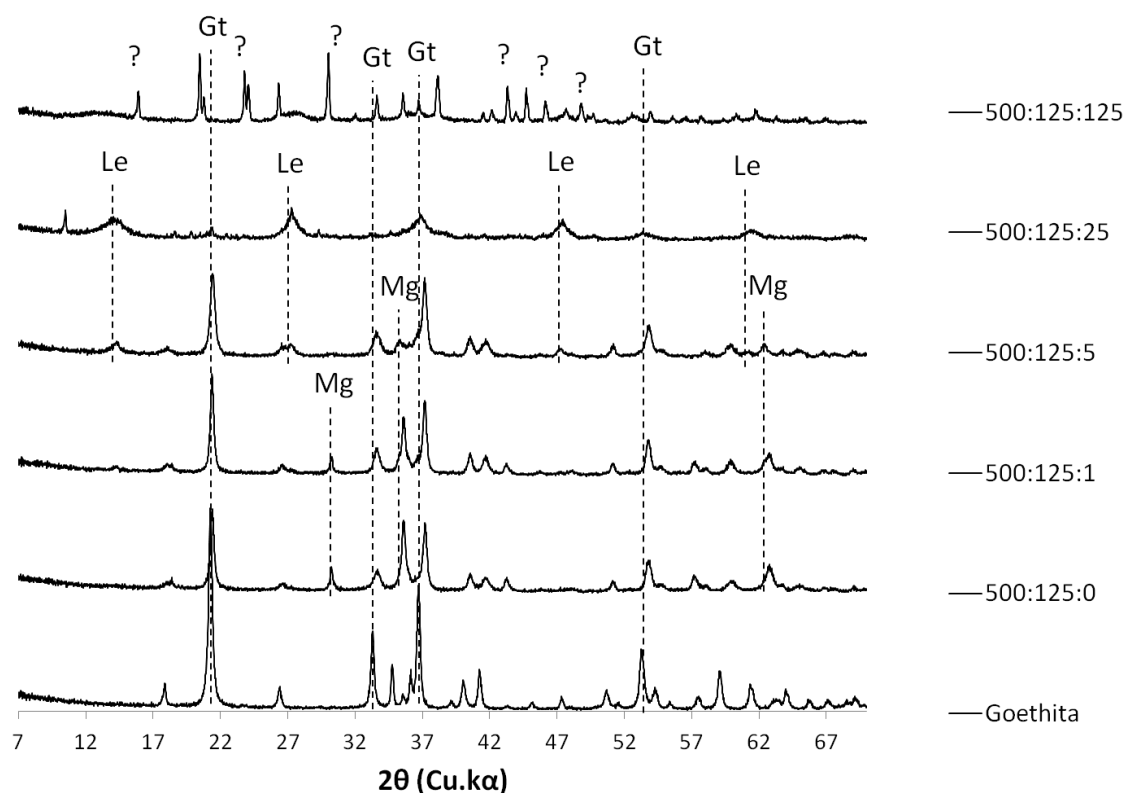


Figura 5 – Difratoformas referentes aos tratamentos com a relação Fe:Al de 500:125. Gt – Goethita; Le – Lepidocrocita; Mg – Magnetita; ? – Não identificado

Entre os tratamentos com relação Fe:Al de 500:250, os três com menores quantidades de lantânio apresentaram picos com desvios em relação aos da goethita sintética de referência, indicando a formação de goethita com substituição isomórfica por alumínio, tal como previsto pelo uso do método de síntese no qual o experimento foi baseado (CORNELL; SCHWERTMANN, 2000). O desvio indicativo da incorporação de alumínio também ocorreu para as outras formas cristalinas encontradas, Al-lepidocrocita e Al-magnetita. As mudanças nas posições dos picos são explicadas pela diminuição dos parâmetros da cela unitária em função do íon Al^{3+} ter um raio iônico menor que o do Fe^{3+} , 0,053 nm e 0,065 nm, respectivamente (SCHULZE; SCHWERTMANN, 1984). Nos tratamentos 500:250:25 e 500:125:25 foram verificados traços de Al-goethita e a ocorrência de Al-lepidocrocita, oxihidróxido com a mesma composição da goethita, porém com estrutura diferenciada. Já para a relação 500:250:125, com a base de dados utilizada não foi possível a identificação de nenhuma fase cristalina.

Os difratogramas da Figura 5 mostram resultados semelhantes ao da Figura 4, mas com a diferença de que nos tratamentos com menos lantânio houve evidência de formação de Al-Magnetita, reforçada pela atração magnética apresentada quando a amostra foi exposta a um ímã. Quando o alumínio é mais abundante, a formação de goethita é privilegiada em detrimento de magnetita devido à maior capacidade da primeira na incorporação de alumínio na estrutura (SCHWERTMANN; MURAD, 1990). Já quando a concentração de alumínio é baixa, o excesso de Fe^{3+} teria a capacidade de encapsular parte do Fe^{2+} , favorecendo a formação de magnetita (SILVA, 2008).

A manifestação de propriedades magnéticas é uma característica desejável em materiais usados no tratamento de efluentes industriais, visto que facilita a separação do material da solução aquosa requerida após a adsorção do contaminante (PERGHER *et al.*, 2005). Dessa forma, a relação Fe:Al:La de 500:125:1 pode ser usada quando essas características se fizerem necessárias.

4.4. Microanálises

Resultados referentes à forma e tamanho dos cristais a partir das micrografias obtidas no MEV foram desfavorecidos pelo aumento limitado para o diminuto tamanho das partículas. No entanto, com a microanálise por EDS foi possível detectar a heterogeneidade na composição química do material precipitado bem como obter evidências da associação e/ou segregação do lantânio aos coloides de ferro e alumínio.

As Figuras 6 e 7 mostram as micrografias referentes a cada tratamento e os pontos selecionados para a microanálise. Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17. Como esperado em função das distintas proporções de reagentes utilizados no experimento, diferenças na composição química são percebidas entre os tratamentos. Também entre pontos da mesma amostra percebe-se grande variação, indicando a heterogeneidade na composição dos produtos formados.

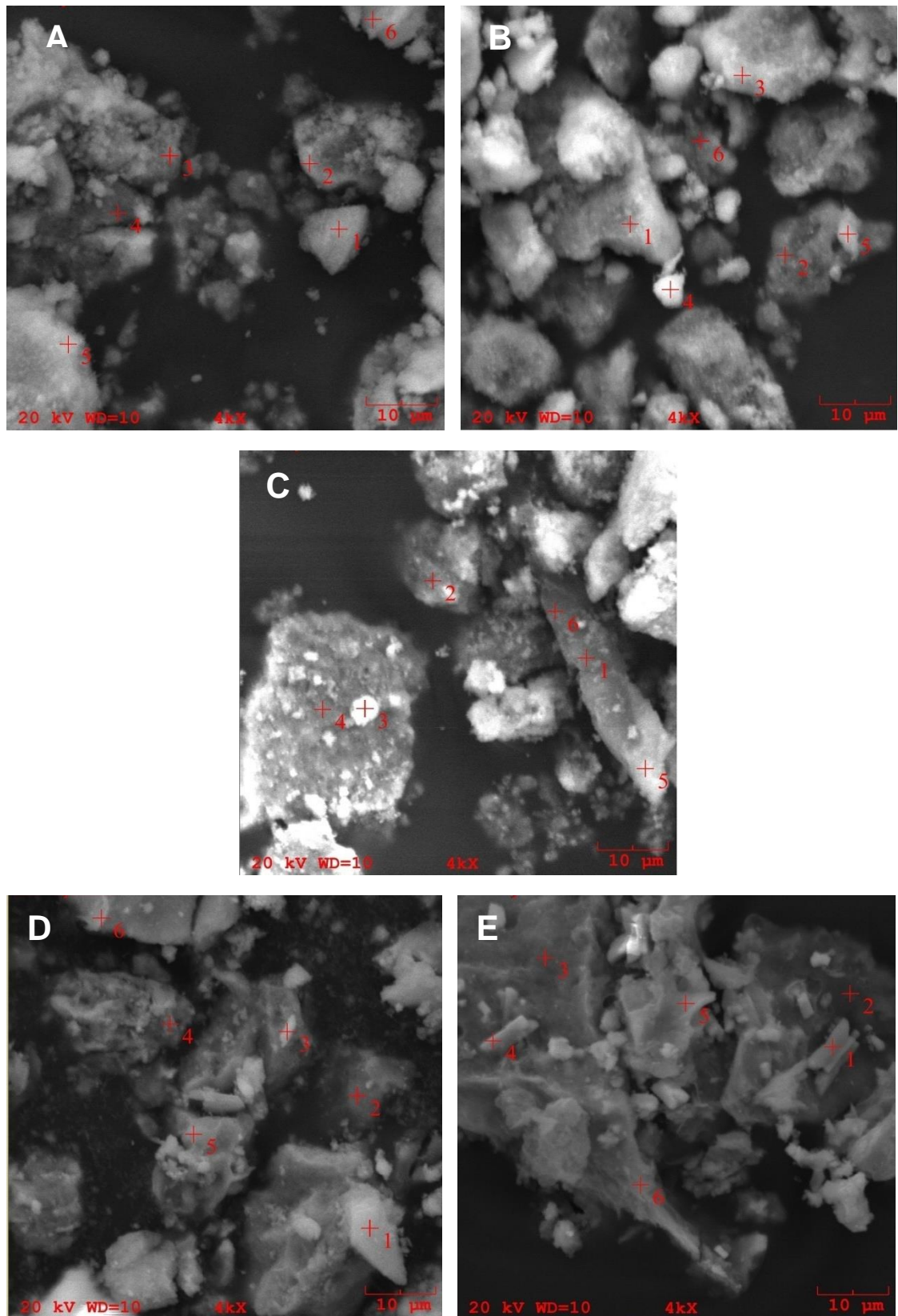


Figura 6 – Micrografias obtidas por MEV para amostras dos tratamentos com relações Fe:Al:La de: A) 500:125:0; B) 500:125:1; C) 500:125:5; D) 500:125:25; E) 500:125:125

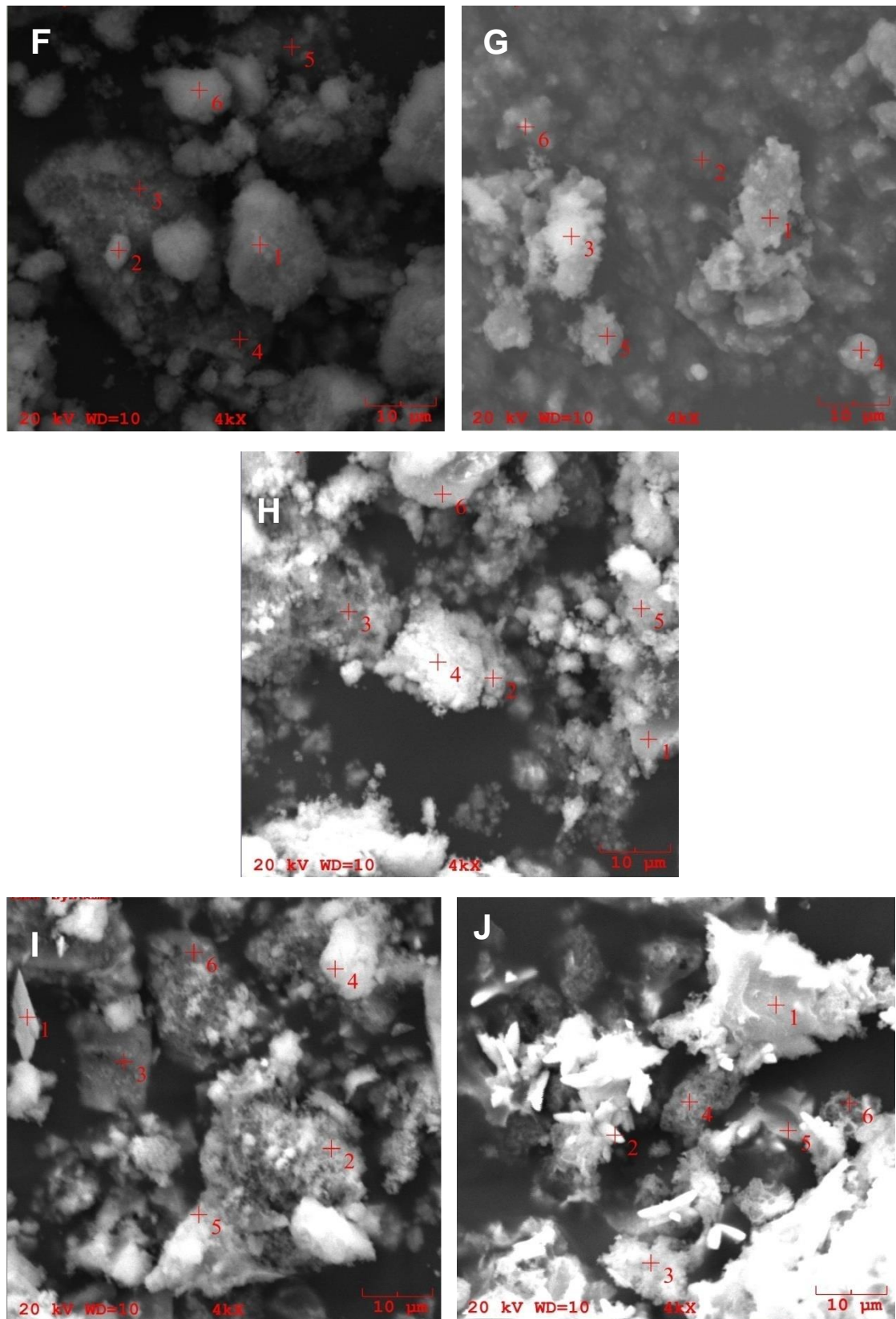


Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV para amostras dos tratamentos com relações Fe:Al:La de: F) 500:250:0; G) 500:250:1; H) 500:250:5; I) 500:250:25; J) 500:250:125.

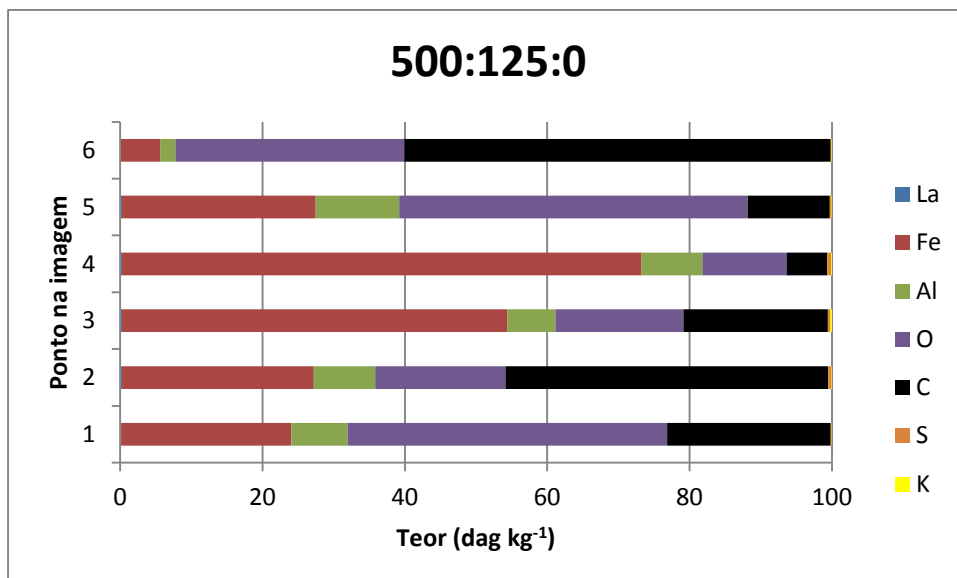


Figura 8 – Composição química de amostra do Tratamento 1 analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

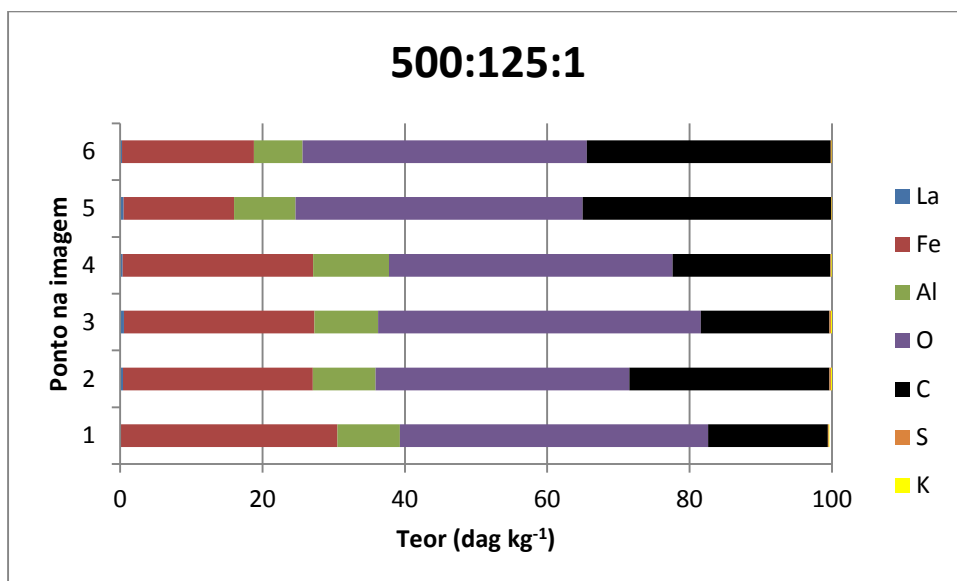


Figura 9 – Composição química de amostra do Tratamento 2 analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

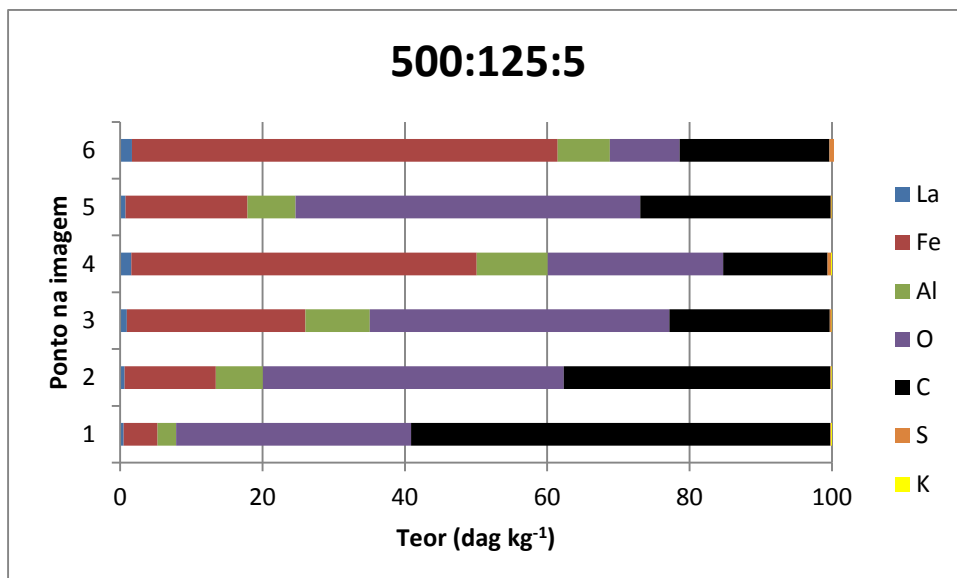


Figura 10 – Composição química de amostra do Tratamento 3 analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

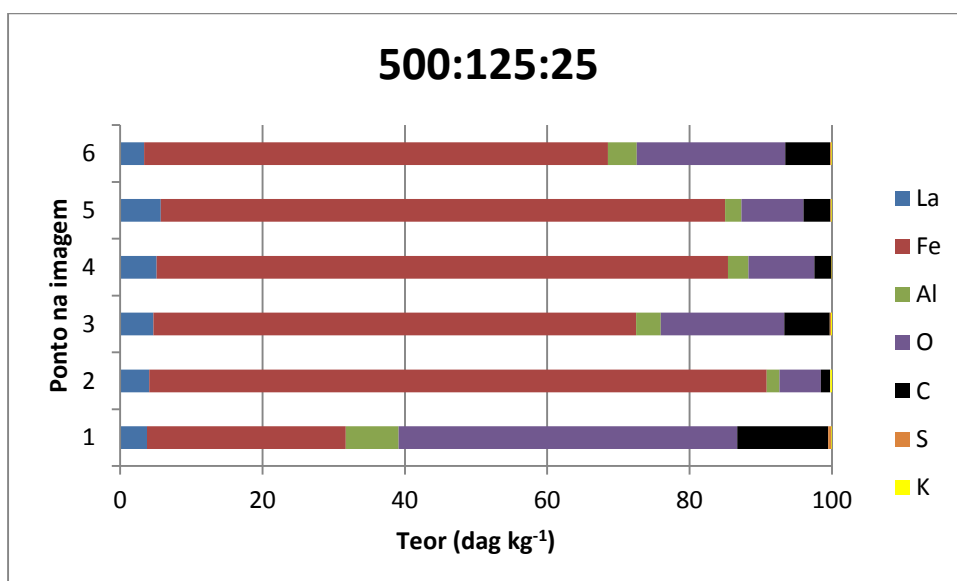


Figura 11 – Composição química de amostra do Tratamento 4 analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

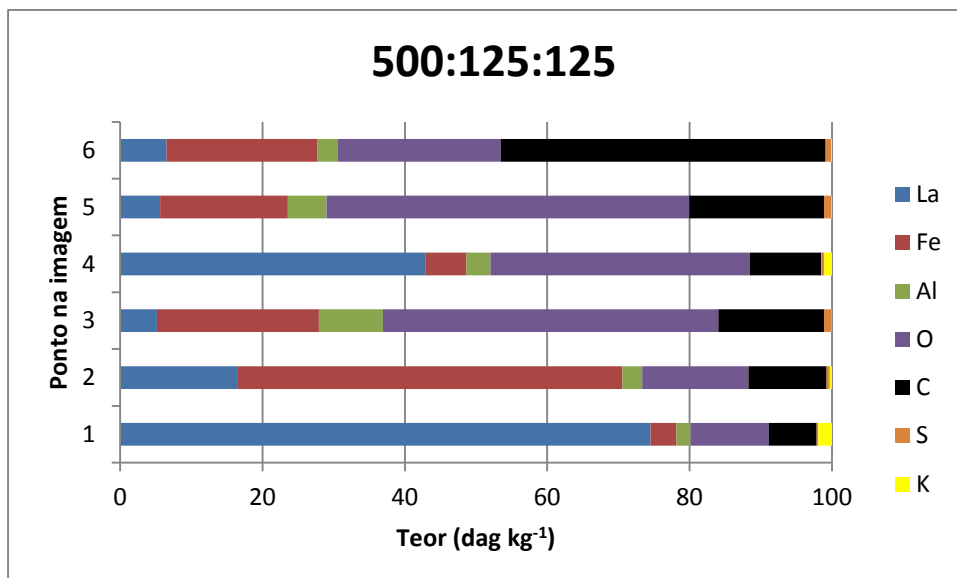


Figura 12 – Composição química de amostra do Tratamento 5 analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

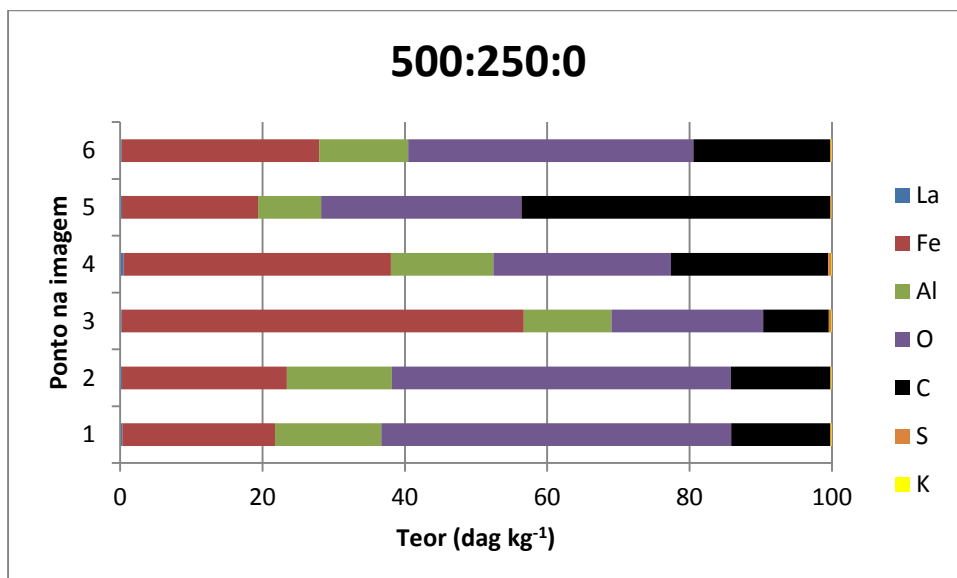


Figura 13 – Composição química de amostra do Tratamento 6 analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

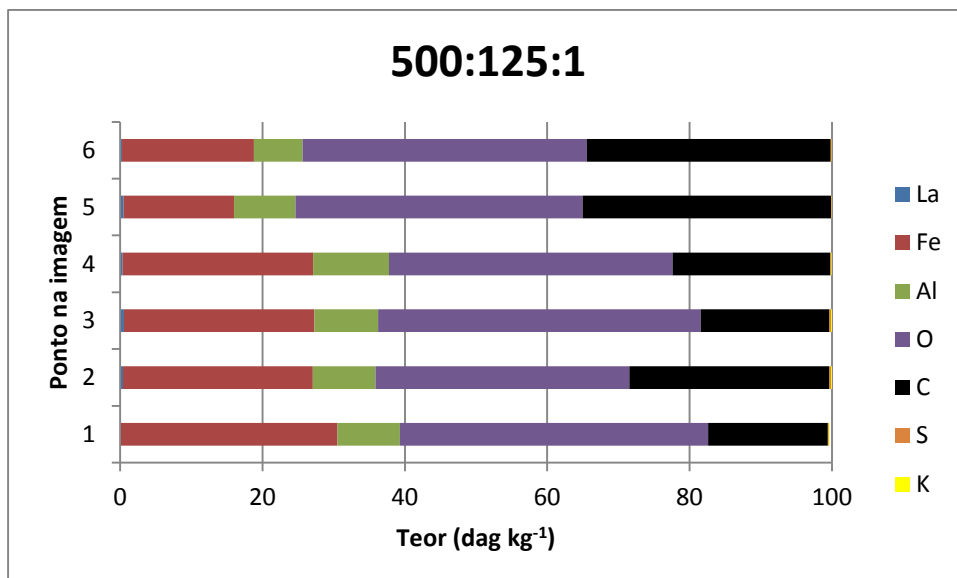


Figura 14 – Composição química de amostra do Tratamento 7 analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

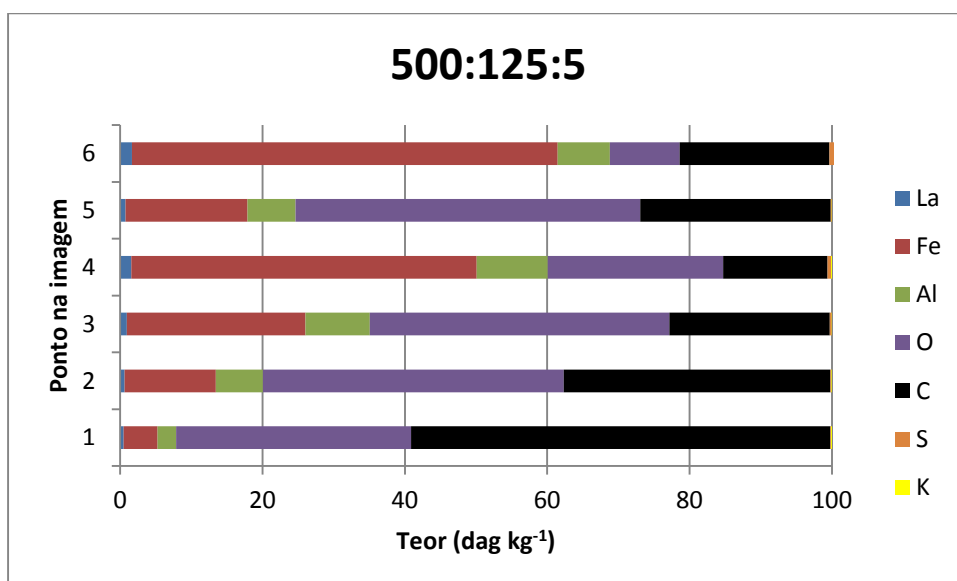


Figura 15 – Composição química de amostra do Tratamento 8 analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

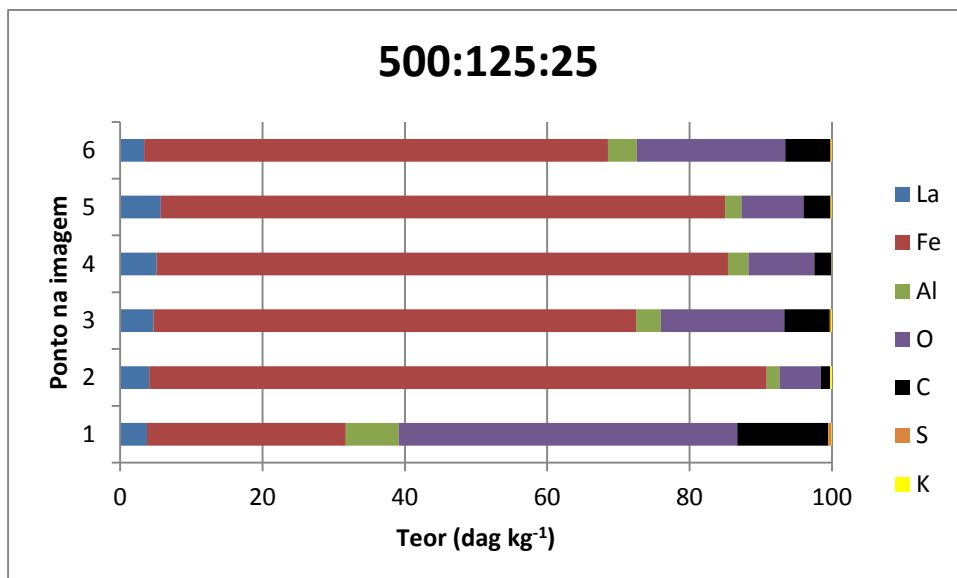


Figura 16 – Composição química de amostra do Tratamento 9 analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

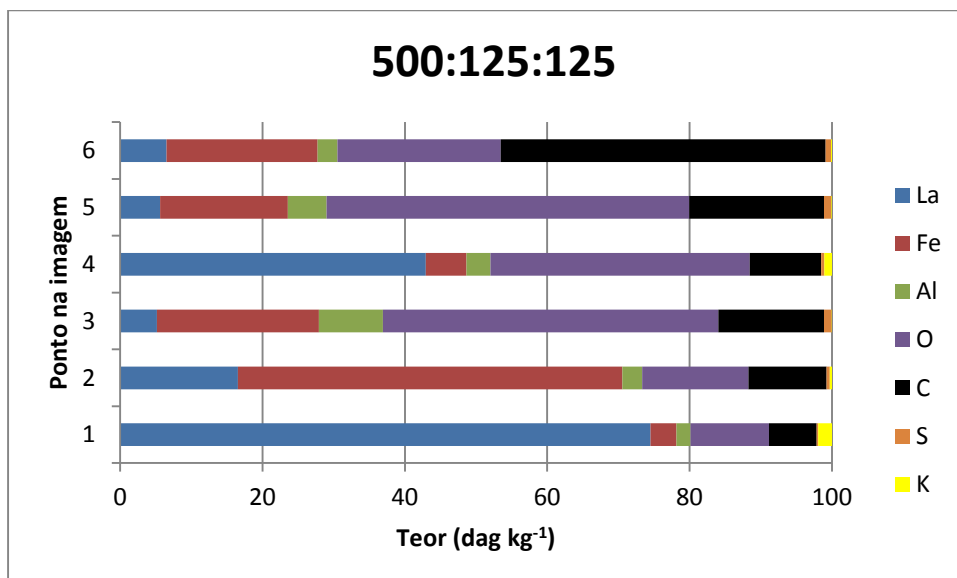


Figura 17 – Composição química de amostra do Tratamento 10 analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Nas imagens do MEV, duas áreas foram selecionadas para a composição de mapas microquímicos com o objetivo de verificar a distribuição espacial do lantânio no material precipitado. A Figura 18 mostra a área selecionada referente ao tratamento com relação Fe:Al:La de 500:250:5 e os mapas microquímicos para La, Fe, Al e O. A feição similar dos mapas indica que esses elementos estão associados e que a coprecipitação ocorreu de fato. Já a Figura 19 mostra os mapas referentes ao tratamento com relação Fe:Al:La de 500:250:125. Nota-se nessa amostra a ocorrência de cristais morfologicamente destoantes do entorno, nos quais a microanálise revelou a predominância de lantânio na composição e teores negligíveis de ferro e alumínio, indicando que o lantânio em excesso havia se segregado dos colóides de ferro e alumínio.

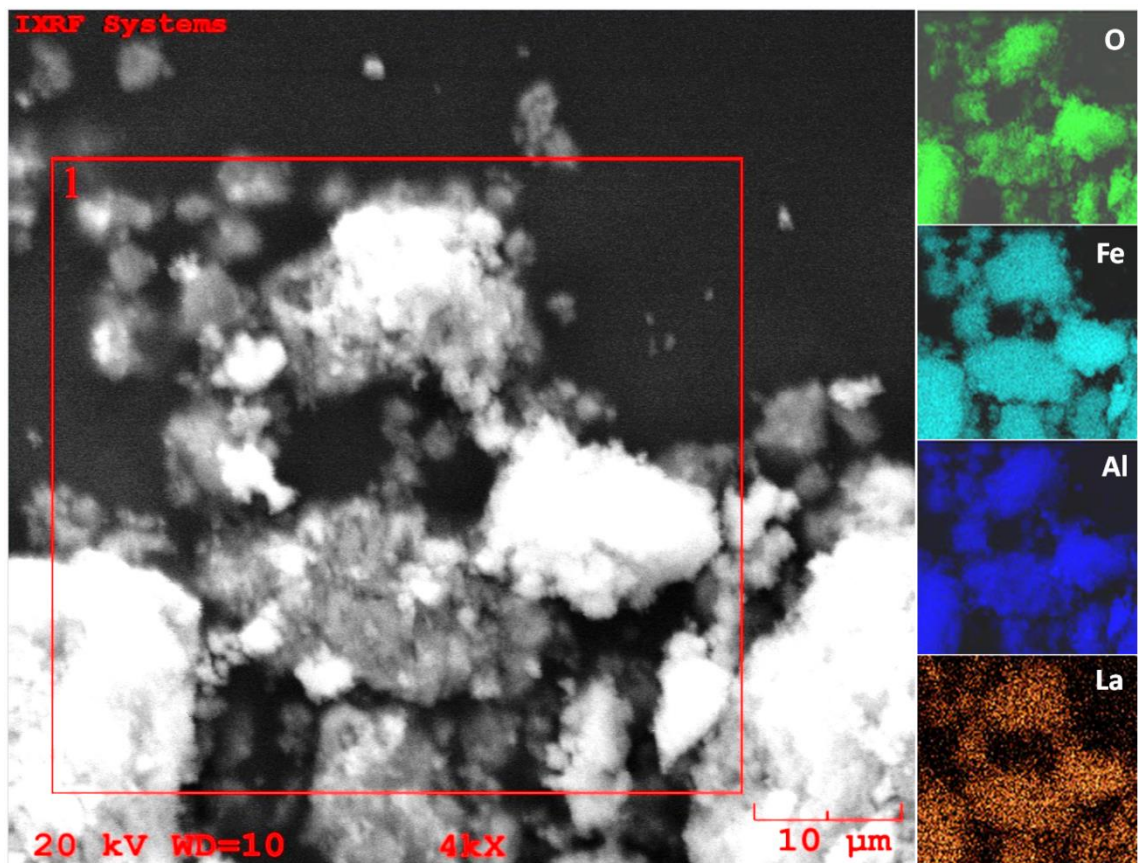


Figura 18 – Área selecionada para microanálise (MEV/EDS) referente ao tratamento com relação Fe:Al:La de 500:250:5 e mapas microquímicos dos elementos O, Fe, Al e La.

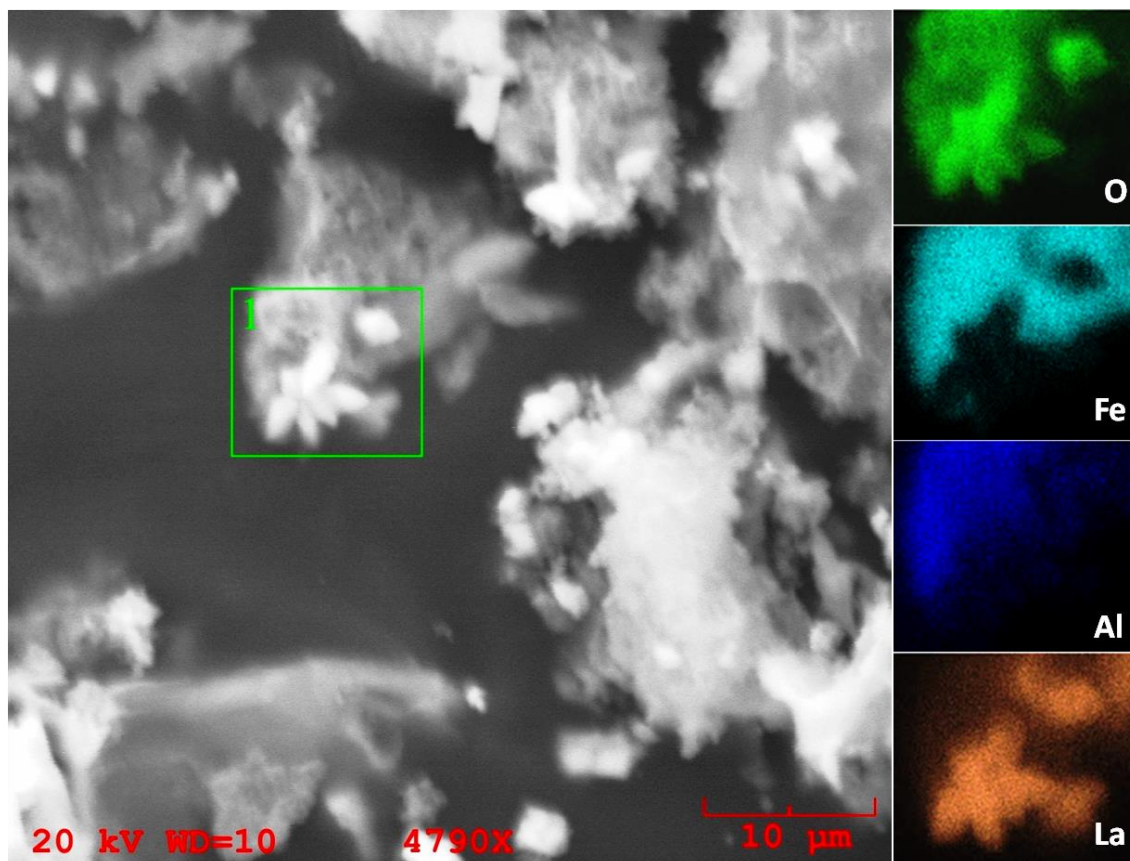


Figura 19 – Área selecionada para microanálise (MEV/EDS) referente ao tratamento com relação Fe:Al:La de 500:250:125 e mapas microquímicos dos elementos O, Fe, Al e La.

4.5. Potencial de remobilização do lantânio contido na fase sólida

Os tratamentos apresentaram diferentes níveis de remobilização do lantânio quando submetidos à extração por ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados, expressos em porcentagem dos teores totais, podem ser verificados na Figura 20.

Quanto maior a porcentagem obtida maiores seriam os teores facilmente solubilizáveis e, portanto, mais fracamente retido o La estaria na fase sólida. A expectativa de encontrar valores crescentes à medida que os teores nas amostras aumentassem foi contrariada, visto que os maiores percentuais de lantânio foram mobilizados nos tratamentos que não detinham a maior abundância do elemento.

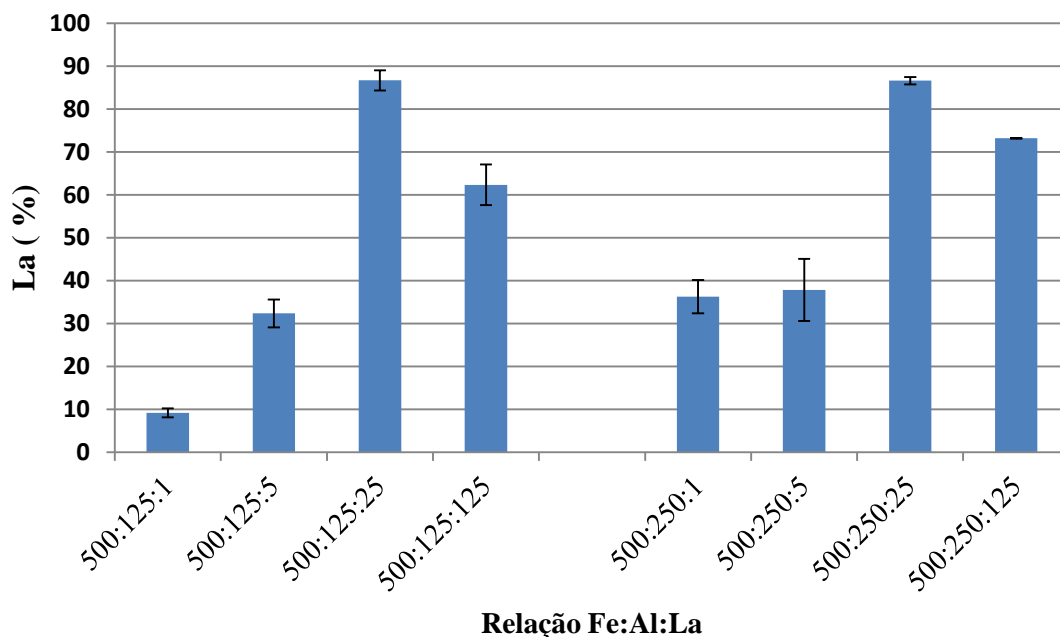


Figura 20 – Percentual da fração do La extraível por ácido acético 0,11 mol L⁻¹. Linhas verticais sobre as barras representam o erro padrão da média (n=3).

Confrontando os resultados da Figura 20 com aqueles obtidos pela difratometria de raios X, percebe-se que diferentes teores de La foram mobilizados quando diferentes fases cristalinas foram reconhecidas. O tratamento identificado pela relação Fe:Al:La de 500:125:1, que apresentou coloração escura e para o qual foi detectada a formação de Al - magnetita adicionalmente à formação de Al-goethita, manifestou a maior retenção do La na fase sólida. Por outro lado, os dois tratamentos onde foi verificada a formação de Al-lepidocrocita (500:125:25 e 500:250:25) demonstraram ser os menos efetivos na retenção. Os tratamentos identificados com as relações molares de 500:125:5, 500:250:1 e 500:250:5, onde foi registrada a formação de Al-goethita, apresentaram valores equiparáveis entre si e intermediários aos demais.

Outra tendência percebida com o auxílio da DRX foi que as duas proporções de Al usadas na síntese parecem ter efeitos diferenciados na imobilização do La apenas quando provocam a formação de fases cristalinas adicionais.

5. Conclusões

1. Diferenças nas relações Fe:Al:La resultaram em diferenças nas características das fases sólidas, sobretudo no que se refere à coloração e às fases cristalinas formadas.
2. O lantânio associa-se aos colóides de ferro e alumínio, mas também pode precipitar de forma segregada quando o lantânio é mais abundante em solução.
3. O tratamento com a relação 500:125:1 favoreceu a maior retenção do lantânio na fase sólida quando submetida à extração com ácido acético, enquanto os tratamentos com as relações de 500:125:25 e 500:250:25 apresentaram os maiores teores mobilizáveis.
4. O procedimento adotado proporciona elevada remoção de lantânio da solução aquosa, porém as condições que favorecem a retenção na fase sólida precisam ser mais bem investigadas para otimizar a imobilização.

6. Bibliografia

ABID, A. D. *et al.* Arsenic Removal from Water Using Flame-Synthesized Iron Oxide Nanoparticles with Variable Oxidation States. **Aerosol Science and Technology**, 2013. v. 47, n. 2, p. 169-176.

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

ASTA, M. P. *et al.* Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. **Journal of Hazardous Materials**, 15 nov. 2009. v. 171, n. 1-3, p. 965-972.

ATTREP JR., M.; KURODA, P. K. Promethium in pitchblende. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, maio. 1968. v. 30, n. 3, p. 699-703.

BARRY, M. J.; MEEHAN, B. J. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. **Chemosphere**, nov. 2000. v. 41, n. 10, p. 1669-1674.

BELLI, P. *et al.* Search for α decay of natural Europium. **Nuclear Physics A**, 1 jun. 2007. v. 789, n. 1-4, p. 15-29.

BOUSSERRHINE; JEANROY; BERTHELIN. Bacterial and chemical reductive dissolution of Mn-, Co-, Cr-, and Al-substituted goethites. **Geomicrobiology journal** 16, 245-258. 1999.

BRADSHER, K. Amid Tension, China Blocks Vital Exports to Japan. **The New York Times**, [S.l.], 22 set. 2010. Disponível em: <<http://www.nytimes.com/2010/09/23/business/global/23rare.html>>. Acesso em: 5 nov. 2012.

BROOKINS, D. G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**. [S.l.]: Springer, 1988.

CHEN, P-Y. **Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks**. Bloomington. Dep. Nat. Res. Geol. Sur. 1977. 67 p.

CONAMA, Resolução. 357, de 13 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil (2005).

CONAMA, Resolução. 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil (2011).

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003.

CUMBAL, L.; SENGUPTA, A. K. Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron(III) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect†. **Environmental Science & Technology**, 1 set. 2005. v. 39, n. 17, p. 6508-6515.

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.

DUFF, M. C.; COUGHLIN, J. U.; HUNTER, D. B. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 15 out. 2002. v. 66, n. 20, p. 3533-3547.

DUTRA, C. V.; FORMOSO, M. L. L. Considerações sobre os Elementos Terras Raras em Apatitas. **Geochimica Brasiliensis**, 1995. v. 9, n. 2, p. 185-199.

ELBAZ-POULICHET, F.; DUPUY, C. Behaviour of rare earth elements at the freshwater–seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). **Applied Geochemistry**, nov. 1999. v. 14, n. 8, p. 1063-1072.

FENG, L.; XIAO, H.; HE, X.; LI, Z.; LI, F.; LIU, N.; CHAI, Z. *et al.* Long-term effects of lanthanum intake on the neurobehavioral development of the rat. **Neurotoxicology and Teratology**, jan. 2006. v. 28, n. 1, p. 119-124.

FENG, L.; XIAO, H.; HE, X.; LI, Z.; LI, F.; LIU, N.; ZHAO, Y. *et al.* Neurotoxicological consequence of long-term exposure to lanthanum. **Toxicology Letters**, 20 ago. 2006. v. 165, n. 2, p. 112-120.

GOLDSCHMIDT, V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, 1 jan. 1937. n. 0, p. 655-673.

GOLDSTEIN, S. J.; JACOBSEN, S. B. Rare earth elements in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, jun. 1988. v. 89, n. 1, p. 35-47.

GOOCH, L.; BRADSHER, K. Builder of Rare Earth Plant in Malaysia Counters Complaints. **The New York Times**, [S.l.], 19 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.nytimes.com/2012/04/20/business/global/builder-of-rare-earth-plant-in-malaysia-counters-complaints.html>>. Acesso em: 31 out. 2012.

HANS WEDEPOHL, K. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, abr. 1995. v. 59, n. 7, p. 1217-1232.

HE, X. *et al.* Neurotoxicological Evaluation of Long-Term Lanthanum Chloride Exposure in Rats. **Toxicological Sciences**, 1 jun. 2008. v. 103, n. 2, p. 354-361.

HU, Z. *et al.* Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review. **Journal of Plant Nutrition**, 2004. v. 27, n. 1, p. 183-220.

HUANG, J. *et al.* Effects of lanthanum on composition, crystal size, and lattice structure of femur bone mineral of Wistar rats. PMID: 16604282: **Calcified tissue international**, abr. 2006. v. 78, n. 4, p. 241-247.

HUMPHRIES, M. **Rare Earth Elements: the global supply chain**. [S.l.]: United States Congressional Research Service, 2012. Disponível em: <<http://www.fas.org/sgp/crs/natsec/R41347.pdf>>. Acesso em: 31 out. 2012.

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**, 2000. v. 166, n. 1-2, p. 23-45.

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

JEANROY, E., RAJOT, J. L., PILLON, P., AND HERBILLON, A. J. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. **Geoderma** 50, p. 79-94.1991.

JI, Y. J.; CUI, M. Z. Toxicological studies on safety of rare earths used in agriculture. PMID: 2855920: **Biomedical and environmental sciences: BES**, out. 1988. v. 1, n. 3, p. 270-276.

JOST, J. Nomenclature of inorganic chemistry: *IUPAC* recommendations 2005. Edited by Neil G. Connelly, Ture Damhus, Richard M. Hartshorn, and Alan T. Hutton. **Royal Society of Chemistry**, 2005.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V. H. & SCHAEFER, C.E.G.R. Tópicos em ciência do solo, Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.107-138.

KANEMATSU, M. *et al.* Arsenic(III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1 abr. 2013. v. 106, p. 404-428.

KITTO, M. E. *et al.* Rare earth distributions in catalysts and airborne particles. **Environmental Science & Technology**, 1 jul. 1992. v. 26, n. 7, p. 1368-1375.

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**, dez. 1991. v. 152, n. 2, p. 337-346.

KULAKSIZ, S.; BAU, M. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. **Environment International**, jul. 2011. v. 37, n. 5, p. 973-979.

LAING, M. A Revised Periodic Table: With the Lanthanides Repositioned. **Foundations of Chemistry**, out. 2005. v. 7, n. 3, p. 203-233.

LANDLER, M. Obama Takes Up Trade Case Against China. **The New York Times**, [S.l.], 13 mar. 2012. Disponível em: <<http://www.nytimes.com/2012/03/14/business/obama-takes-up-trade-case-against-china.html>>. Acesso em: 5 nov. 2012.

MAMINDY-PAJANY, Y. *et al.* Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. **Desalination**, 17 out. 2011. v. 281, p. 93-99.

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

MENG, X. *et al.* Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. **Toxicology Letters**, 7 jul. 2002. v. 133, n. 1, p. 103-111.

MERTEN, D. *et al.* Rare earth element patterns: A tool for understanding processes in remediation of acid mine drainage. **Chemie der Erde - Geochemistry**, 19 set. 2005. v. 65, Supplement 1, p. 97-114.

MIEKELEY, N. *et al.* Rare-earth elements in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, nov. 1992. v. 45, n. 1-3, p. 365-387.

MUNSELL SOIL COLOR COMPANY. Munsell soil color charts, Baltimore. 117p,1975.

OLIVEIRA, S. M. B. DE *et al.* Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. **Applied Geochemistry**, abr. 2007. v. 22, n. 4, p. 837-850.

ORAL, R. *et al.* Cytogenetic and developmental toxicity of cerium and lanthanum to sea urchin embryos. **Chemosphere**, set. 2010. v. 81, n. 2, p. 194-198.

OLMEZ, I; GORDON, G E. Rare earths: atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries. PMID: 17782528: **Science (New York, N.Y.)**, 6 set. 1985. v. 229, n. 4717, p. 966-968.

PERGHER, S. B. C. *et al.* Magnetic zeolites for removal of metals in water. **Química Nova**, out. 2005. v. 28, n. 5, p. 751-755.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, dez. 2004. v. 27, n. 6, p. 1028-1029.

RAURET, G. *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, 1 jan. 1999. v. 1, n. 1, p. 57-61.

SCHULZE, D. G. AND SCHWERTMANN, U. The influence of aluminum on iron-oxides .10. Properties of Al-Substituted goethites. **Clay Minerals** 19, 521-539. 1984

SCHWERTMANN, U. The influence of aluminum on iron-oxides.9. Dissolution of Al-Goethites in 6m HCl. **Clay Minerals**, 19, 9-19.1984.

SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum Influence on Iron Oxides: XVII. Unit-Cell Parameters and Aluminum Substitution of Natural Goethites. **Soil Science Society of America Journal**, 2/01. 1994. v. 58, n. 1, p. 256-261.

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

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

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. *et al.* The role of Al-Goethites on arsenate mobility. **Water Research**, nov. 2010. v. 44, n. 19, p. 5684-5692.

TORRENT, J., SCHWERTMANN, U., AND BARRON, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. **Clay Minerals**, 22, 329-337. 1987.

TURRA, C.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, 3.4, p. 86-92. 2011.

TYLER, G.; OLSSON, T. Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. **Plant and Soil**, 1 mar. 2001. v. 230, n. 2, p. 307-321.

VARANASI, P.; FULLANA, A.; SIDHU, S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles. **Chemosphere**, jan. 2007. v. 66, n. 6, p. 1031-1038.

VOLOKH, A. A. *et al.* Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment. PMID: 2169646: **The Science of the total environment**, jun. 1990. v. 95, p. 141-148.

WANG, C.-B.; ZHANG, W. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. **Environmental Science & Technology**, 1 jul. 1997. v. 31, n. 7, p. 2154-2156.

WATANABE, T. *et al.* Evolutionary control of leaf element composition in plants. PMID: 17447908: **The New phytologist**, 2007. v. 174, n. 3, p. 516-523.

XU, Q. *et al.* Laboratory assessment of uptake and toxicity of lanthanum (La) in the leaves of *Hydrocharis dubia* (Bl.) Backer. PMID: 22645010: **Environmental science and pollution research international**, nov. 2012. v. 19, n. 9, p. 3950-3958.

ZHANG, H. *et al.* Ecotoxicological assessment of lanthanum with *Caenorhabditis elegans* in liquid medium. PMID: 21510015: **Metalomics: integrated biometal science**, dez. 2010. v. 2, n. 12, p. 806-810.