

GISELY SOUZA BARCELOS

**IMOBILIZAÇÃO DE LANTÂNIO POR PRECIPITAÇÃO COM 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
2014

T

B242i
2014 Barcelos, Gisely Souza, 1989-
Imobilização de latânio por precipitação com ferro e
alumínio / Gisely Souza Barcelos. – Viçosa, MG, 2014.
vi, 55f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Walter Antônio Pereira Abrahão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.40-46.

1. Metais de terras raras. 2. Ferro. 3. Alumínio.

4. Drenagem ácida de mina. 5. Resíduos de mineração.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.

Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas.

II. Título.

CDD 22. ed. 628.16832

GISELY SOUZA BARCELOS

**IMOBILIZAÇÃO DE LANTÂNIO POR PRECIPITAÇÃO COM 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: 25 de julho de 2014.

Jaime Wilson Vargas de Mello
(Coorientador)

Liovando Marciano da Costa

Ana Cláudia Queiroz Ladeira

Walter Antônio Pereira Abrahão
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser meu sustento e meu porto seguro.

Aos meus pais, Catarina e Deuceli, e meus irmãos, Iander e Iatahanderson, por serem meus exemplos e estarem sempre comigo, sendo meus apoiadores e me dando forças para cumprir mais esta etapa.

À Universidade Federal de Viçosa e a todos os professores, pela formação humana e profissional proporcionadas.

Ao Departamento de Solos pela receptividade e por todas as oportunidades de crescimento geradas.

Ao professor Walter Antônio Pereira Abrahão, pela orientação.

Ao professor Jaime Wilson Vargas de Mello, por todos os anos de orientação, apoio e amizade.

Aos professores Antônio Augusto, Raphael Bragança e Vidal Barron pelas ideias apresentadas e pela colaboração.

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV, pela colaboração.

À Stephanie Tavares, à Eloísa da Silva e à Júlia Britto pela presença, incentivo e por todo o auxílio.

À Luisa Poyares pela ajuda, descontração, troca de ideias e pelo companheirismo nessa longa batalha.

Ao Alôncio Pietralonga, ao Meubles Borges Jr. e a todos os colegas da pós-graduação com os quais tive a graça de conviver e de aprender com a experiência de cada um.

Às amigas da república (e "agregados") Lidiane Finoti, Naiane Finoti, Angélica Almeida, Aline Gomes, Alessandra Gomes, Lívia Dias, Tainá de Andrade, Uyrá Gomes, Ana Paula Oliveira e Caique Verli pela companhia, amizade e por serem sinais de Deus na minha vida e caminhada.

À Capes, pela concessão da bolsa.

BIOGRAFIA

GISELY SOUZA BARCELOS, filha de Catarina de Souza Barcelos e Deuceli Barcelos, nasceu no dia 16 de janeiro de 1989. É natural de Timóteo, município mineiro pertencente à região metropolitana do Vale do Aço, conhecida pela produção de aço.

Mudou-se ainda muito nova com a família para a cidade de Aracruz - ES, onde cursou a maior parte do ensino fundamental na Escola Municipal Zilca Nunes Vieira Bermudes, mudando posteriormente para o Centro Educacional de Aracruz, onde concluiu também o ensino médio.

Em maio de 2006, ingressou no curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, onde foi estagiária e bolsista de apoio técnico no Departamento de Microbiologia. Também durante sua graduação foi estagiária e bolsista de iniciação científica no Departamento de Solos, tendo concluído sua graduação no dia 22 de julho de 2011.

Em novembro de 2012, iniciou o curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas também na Universidade Federal de Viçosa.

Sumário

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1. Os Elementos Terras Raras e o Lantânio.....	2
2.2. A Mineração no Estado de Minas Gerais	4
2.3. O Uso de Óxidos de Ferro para Remoção de Elementos Traço	6
3. Material e Métodos.....	8
3.1. Experimento	8
3.2. Remoção do lantânio da fase aquosa.....	11
3.3. Caracterização da fase sólida	12
3.3.1. Preparo das amostras	12
3.3.2. Determinação da cor.....	12
3.3.3. Microanálises	13
3.3.4. Identificação de fases cristalinas	13
3.4. Análise Estatística.....	15
4. Resultados e Discussão	16
4.1. Remoção do La da fase aquosa	16
4.2. Caracterização da Fase Sólida.....	23
4.2.1. Determinação da cor.....	23
4.2.3. Microanálises	26
4.2.4. Difratomia de Raios-X	31
4.2.5. Potencial de Remobilização de La da Fase Sólida	33
4.2.5.1. Extração das Fases Solúveis	33
4.2.5.2 Extração das Fases Redutíveis	35
5. Conclusões	39
6. Referências Bibliográficas.....	40
APÊNDICE	47

RESUMO

BARCELOS, Gisely Souza, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2014. **Imobilização de Lantânio por Precipitação com Ferro e Alumínio.** Orientador: Walter Antônio Pereira Abrahão. Coorientador: Jaime Wilson Vargas de Mello.

Os elementos terras raras (ETR) têm ganhado destaque atualmente pela diversidade de aplicações na indústria de alta tecnologia. O grande desafio é o tratamento dos efluentes gerados pela mineração de jazidas contendo ETR, o que leva à mobilização destes elementos no ambiente. Os objetivos deste trabalho foram avaliar a viabilidade de uso de óxidos de ferro sintéticos para a remoção de La presente em águas de drenagem ácida, bem como estudar a natureza das fases mineralógicas formadas e sua estabilidade. Soluções de sulfato de ferro, de lantânio e de alumínio foram misturadas de modo a se obter nove relações molares Fe:Al:La (500:0:1, 500:0:5, 500:0:10, 500:0:25, 500:0:50, 500:80:1, 500:80:5, 500:160:1 e 500:160:5). A síntese foi realizada a pH 11,7 e os tratamentos de relação 500:0:50 e 500:160:5 foram conduzidos também a pH 7,5. O período de síntese foi de 60 dias e, semanalmente, o pH da suspensão foi aferido e corrigido, se necessário. Para avaliar a remoção do lantânio da fase aquosa, também foi feita sua quantificação periódica por meio de ICP-OES. A fase sólida foi caracterizada por análises de espectroscopia de reflectância difusa (ERD), difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS). O potencial de remobilização do lantânio contido na fase sólida foi avaliado por extrações sequenciais em água e por extração das fases redutíveis por Hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹. Todos os tratamentos apresentaram alta eficiência de remoção do La da fase aquosa, porém do tratamento 10 (500:0:50), a pH 7,5 apresentou eficiência ligeiramente menor. Os resultados ainda sugerem que parte do La precipitado nos tratamentos a pH 11,7 não está associado aos óxidos de Fe. A formação de magnetita foi favorecida em baixas proporções de Al e La, ao passo que em maiores proporções, a formação de goethita foi favorecida. Além disso, houve formação de carbonatos de La (Lantanita e Bastinasita) à medida que a proporção de La nos tratamentos aumenta. As fases sólidas formadas revelaram-se estáveis às extrações com água; porém, a remobilização de La foi elevada frente à extração com hidroxilamina.

ABSTRACT

BARCELOS, Gisely Souza, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2014. **Lanthanum Immobilization by Precipitation with Iron and Aluminum.** Adviser: Walter Antônio Pereira Abrahão. Co-adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello.

The rare earth elements (REE) have gained prominence due to the diversity of applications in the high tech industry. The challenge is the treatment of wastewater generated by the mining of deposits containing REE, which leads to the mobilization of these elements into the environment. The aims of this study were to evaluate the viability of using synthetic iron oxides to remove La from acid mine drainage and to study the nature and stability of the mineralogical phases formed. Ferrous sulfate, lanthanum sulfate and aluminum sulfate solutions were mixed to obtain nine Fe:Al:La molar ratios (500:0:1, 500:0:5, 500:0:10, 500:0:25, 500:0:50, 500:80:1, 500:80:5, 500:160:1 e 500:160:5). The synthesis was carried out at pH 11.7 and the treatments with 500:0:50 and 500:160:5 molar ratio were also conducted at pH 7.5. The synthesis lasted 60 days, and the pH of the suspensions was checked weekly and corrected, when necessary. In order to evaluate the removal of La from the aqueous solution, a periodic measurement was made by ICP-OES. The solid phase was characterized by diffuse reflectance spectroscopy (DRS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM/ EDS) analysis. The potential for remobilization of La contained in the solid phase was evaluated by sequential extractions with water and reducible phase extraction by Hydroxylamine 0.5 mol L^{-1} . All treatments showed high removal efficiency of La from the aqueous solution, but the treatment 10 (500:0:50), at pH 7.5, showed slightly lower efficiency. The results also suggest that part of La precipitated in the treatments at pH 11.7 is not associated with Fe oxides. Magnetite formation was favored by lower proportions of Al and La, whereas in larger ones the formation of goethite was favored. Moreover, the formation of La carbonates (Lanthanite and Bastnasite) was favored as the La proportion increased in the treatments. The solid phase formed proved to be stable to water extractions; however, La remobilization was high in extraction with hydroxylamine.

1. Introdução

A mineração é uma das atividades econômicas mais importantes do estado de Minas Gerais. Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (Ibram), atualmente existem mais de 300 minas em operação no estado, estando algumas entre as maiores do país (PORTELA, 2013). Embora seja uma atividade de grande valor econômico, a mineração é também responsável por notórios impactos ambientais.

Os efluentes gerados durante a exploração de rochas alcalinas podem apresentar altas concentrações de elementos traço, tais como arsênio (As), elementos terras raras (ETR), urânio (U) e tório (Th). Diante disso, uma das preocupações é o tratamento desses efluentes antes de liberá-los para o ambiente, sendo que uma possibilidade seria o uso de compostos capazes de "capturar" os contaminantes presentes. Para tanto, o uso de óxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) surge como alternativa, atuando em processos de coprecipitação e/ou adsorção/occlusão dos contaminantes.

O lantânio (La), bem como os demais ETR, tem ganhado destaque econômico em razão do grande potencial de aplicações, especialmente na indústria de alta tecnologia. Por essa razão, a mineração de jazidas contendo esses elementos tem se intensificado, o que faz com que o estudo e o desenvolvimento de técnicas capazes de minimizar os passivos ambientais criados se tornem mais relevantes.

Diante dessa realidade, os objetivos deste trabalho foram avaliar a viabilidade de uso de óxidos de ferro e alumínio sintéticos para a remoção de La presente em águas de drenagem ácida, bem como estudar a natureza das fases mineralógicas formadas e sua estabilidade.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Os Elementos Terras Raras e o Lantânio

A definição do número de elementos que constituem o grupo dos Elementos Terras Raras (ETR) é controversa. No entanto, a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) definiu os ETR como um grupo de 17 elementos metálicos similares. Tal grupo é composto pelos 15 elementos da série dos lantanídeos (La ao Lu), acrescidos de Sc e Y, os quais são incluídos no grupo por possuírem propriedades físicas e químicas similares às dos lantanídeos. O Y, porém, apresenta mais semelhanças químicas aos demais ETR do que o Sc.

As propriedades físicas e químicas dos ETR são muito similares. Isso porque eles formam íons estáveis 3+ semelhantes. Segundo Abrão (1994), algumas das diferenças existentes no comportamento químico são consequência do pequeno, mas significativo, decréscimo no tamanho iônico com o aumento do número atômico (contração lantanídea - preenchimento do subnível 4f). Um pequeno número dos ETR também existe em outros estados de oxidação além do 3+, mas só o Cério (Ce^{4+}) e o Európio (Eu^{2+}) são importantes para a geologia, formando um íon menor e outro maior em relação ao estado de oxidação 3+ (ABRÃO, 1994).

Os ETR foram descobertos na forma de seus óxidos e, por isso, foram chamados "terras", conforme costume na época. Já a expressão "raras" é igualmente incorreta, visto que os lantanídeos, com exceção do promécio, são mais abundantes do que muitos elementos. Os elementos Túlio ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e Lutécio ($0,8 \text{ mg kg}^{-1}$), por exemplo, são mais abundantes que a Prata ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) e o Bismuto ($0,008 \text{ mg kg}^{-1}$), embora sejam ETR pouco abundantes na crosta terrestre (GREENWOOD & EARNSHAW, 1999). Além disso, o lantânio ocorre na crosta continental na concentração de 30 mg kg^{-1} , sendo mais abundante que elementos considerados comuns, como o cobre (25 mg kg^{-1}) e o chumbo ($14,8 \text{ mg kg}^{-1}$) (HANS & WEDEPOHL, 1995). O único ETR realmente raro é o promécio que ocorre em quantidades muito pequenas em condições naturais devido à baixa estabilidade de seus isótopos.

Os ETR são dispersos como constituintes traços de fases nas quais não são componentes essenciais na maioria dos processos formadores de rochas. Segundo Abrão (1994), a monazita é um dos minerais mais importantes, pois constitui-se essencialmente de um ortofosfato de ETR, além de significativa presença de tório (0,1 a 30%) e quantidades menores de urânio (até 1,5%). A distribuição dos elementos é tal que La, Ce, Pr e Sm contribuem com 90%, e o restante é constituído por Y e os lantanídeos pesados.

No que se refere à abundância, Ce e La se destacam. O lantânio, isolado a partir de um nitrato de cério impuro por Carl Gustav Mosander em 1839, possui número atômico 57 e massa molar de $138.905 \text{ g mol}^{-1}$. Atualmente com grande aplicação industrial, o lantânio tem ganhado maior importância econômica. Sua utilização para fabricação de pedra de isqueiro (mischmetal) é uma das principais, além de seu uso na produção de lentes de câmeras fotográficas e vidros de alto índice de refração (ROCIO et al., 2011).

Além das aplicações do lantânio, os ETR possuem outros diversos usos, sendo que os mais comuns são os de cunho industrial tecnológico (Tabela 1).

Tabela 1: Principais aplicações para os elementos terras raras.

Elemento	Símbolo	Aplicações
Escândio	Sc	Em ligas de alumínio para componentes aeroespaciais, Adicionado ao mercúrio em lâmpadas a vapor.
Ítrio	Y	Em laser de ítrio-alumínio; supercondutores de alta temperatura; em vanadato de ítrio como receptor do európio (pigmento vermelho em tubos de raios catódicos); filtro de micro-ondas de ítrio-ferro.
Lantânio	La	Vidros de alto índice de refração; armazenamento de hidrogênio; eletrodos de bateria; lentes de câmeras; catalisadores de fluidos em refinarias de petróleo.
Cério	Ce	Agente oxidante; pó para polimento; colorante amarelo em vidros e cerâmicas; catalisadores em fornos autolimpantes; catalisadores de fluidos em refinarias de petróleo.
Praseodímio	Pr	Ímãs; lasers; iluminação de arco de carbono; colorantes em vidros e esmaltes; aditivo em lentes de óculos de soldagem.
Neodímio	Nd	Ímãs; lasers; colorante violeta em vidros e cerâmicas; capacitores de cerâmica.
Promécio	Pm	Baterias nucleares.
Samário	Sm	Ímãs; lasers; captura de nêutrons.
Európio	Eu	Pigmento em tubos de raios catódicos; lasers; adicionado ao mercúrio em lâmpadas a vapor; agente

		de relaxação em ressonância magnética nuclear.
Gadolínio	Gd	Ímãs; vidros de alto índice de refração; lasers; tubos de raios X; chips de memória; captura de nêutrons; agente de contraste em imagens de ressonância magnética; agente de relaxação em ressonância magnética nuclear.
Térbio	Tb	Ímãs permanentes; pigmento verde em tubos de raios catódicos; lasers; lâmpadas fluorescentes.
Disprósio	Dy	Ímãs permanentes; lasers.
Hólmio	Ho	Lasers.
Érbio	Er	Lasers; liga de aço-vanádio.
Túlio	Tm	Máquinas portáteis de raios X.
Itérbio	Yb	Lasers de infravermelho; agente químico redutor.
Lutécio	Lu	Detectores para tomografia por emissão de pósitrons; vidros de alto índice de refração.

Fonte: Rocio et al. (2011)

Os ETR também tem sido destinados a aplicações biológicas, especialmente em razão de suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. Nos sistemas biológicos, os íons lantanídeos interagem com materiais biológicos em rotas metabólicas específicas, substituindo íons tais como Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} e fornecendo informações sobre os processos químicos ocorridos com biomoléculas que contém estes elementos (MARTINS E ISOLANI, 2005). Os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são os mais utilizados como sondas espectroscópicas nas quais os quelatos destes elementos, tais como criptatos e β -dicetonatos, são os mais convenientes como sondas luminescentes para sistemas biológicos. Outra aplicação dos ETR é na agricultura, visto que tem sido relatadas melhorias no desenvolvimento radicular e foliar com o uso desses elementos, embora as razões desses efeitos ainda não sejam conhecidas. Na China, o uso desses elementos em fertilizantes já se tornou comum (HU et al., 2004), embora haja restrições de uso devido a ocorrência de casos de sintomas de fitotoxicidade pela absorção de ETR (XU et al., 2012).

2.2. A Mineração no Estado de Minas Gerais

Presente ao longo de toda sua história e até no próprio nome do Estado, a mineração é uma das atividades econômicas mais importantes de Minas Gerais (MG). Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (Ibram), há hoje mais de 300 minas em operação, incluindo 57 das 200 maiores do país. O estado é responsável

por 53% dos metais extraídos no País e 29% da produção de minérios. De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a produção em MG alcançou R\$ 144,8 bilhões em 2011, o equivalente a 4,1% do Produto Interno Bruto (PIB) do ano (PORTELA, 2013).

Dentre as diversas minas de MG, pode-se citar a Osamu Utsumi, localizada a cerca de 15 km ao sul da cidade de Poços de Caldas. Em 1948 descobriu-se a ocorrência de urânio no planalto da região e em 1964 foram iniciados os trabalhos de prospecção e investigação geológica. A mina Osamu Utsumi se tornou, então, a primeira a entrar em lavra para a produção de yellow cake (concentrado de urânio) no Brasil (NÓBREGA, 2007). A estrutura geológica, do período mesozóico, inclui um conjunto de rochas alcalinas vulcânicas, subvulcânicas e plutônicas, geralmente contendo em sua composição concentrações de U, Th e ETR típicos de rochas alcalinas (ULBRICH, 1984). Por essa razão, esta mina ganha destaque no que diz respeito aos estudos relacionados à presença de ETR em efluentes de mineração.

A grande problemática envolvida no aumento da exploração mineral se refere às questões ambientais, visto que o aumento da mobilidade de determinados elementos (como As, Th, U e ETR) no ambiente pode levar à contaminação de organismos vivos, solos, ar e águas. Esse problema ambiental é ainda intensificado quando há presença de sulfetos na área minerada, o que dá origem ao processo conhecido como drenagem ácida de mina (DAM) desencadeado pela oxidação dos sulfetos em contato com a atmosfera (PASTORE & MIOTO, 2000). O produto da oxidação dos materiais sulfetados modifica o pH natural dos corpos de água, em geral compreendido entre 6 e 7, para valores da ordem de 2 a 3, devido a formação de ácido sulfúrico.

A DAM constitui, portanto, sério problema ambiental por ser capaz de comprometer a qualidade dos recursos hídricos, tornando as águas inadequadas para irrigação, uso industrial e para consumo humano e animal (PRIETO, 1998). Essa realidade se evidencia nos arredores de áreas de mineração, onde é possível se verificar a introdução de metais pesados na cadeia trófica, representando risco à população (PRIETO, 1998; JUNG, 2001).

2.3. O Uso de Óxidos de Ferro para Remoção de Elementos Traço

Tendo em vista o risco envolvido na atividade de mineração, tem-se buscado a elaboração de técnicas capazes de promover o tratamento dos efluentes de produção. Dessa forma, uma possibilidade seria o uso de materiais capazes de reter, parcial ou completamente, os contaminantes presentes no efluente, tornando-o apto a ser direcionado a algum corpo d'água receptor.

A retenção de íons em óxidos pode se dar por meio de diferentes processos, o que inclui absorção, adsorção, polimerização em superfície, precipitação em superfície ou precipitação em partículas discretas. O conhecimento de tal mecanismo de sorção se faz importante para que possam ser feitas inferências acerca da resistência de retenção dos contaminantes (FENDORF & FENDORF, 1996). Sabe-se que a adsorção e a co-precipitação com óxidos de Fe são alguns dos principais mecanismos geoquímicos que controlam a solubilidade de metais pesados em diversas áreas onde ocorre DAM (KARLSSON et al., 1988; BLOWES & JAMBOR, 1990; STOLLENWERK, 1994). Baseado nisso, uma alternativa para minimizar a remoção de contaminantes como os ETR presentes nas águas de drenagem ácida seria o uso de óxidos de ferro, já que, além de serem compostos comuns na natureza, podem ser sintetizados no laboratório facilmente (SCHWERTMANN & CORNELL, 2003).

Vários pesquisadores vem estudando a aplicação dos óxidos para esse fim e já foram publicados trabalhos para diversos contaminantes como urânio (DUFF et al., 2002), organoclorados (VARANASI et al., 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), embora para os ETR ainda haja poucos estudos. Pietralonga (2013) estudou o uso de óxidos de Fe e Al sintéticos para imobilização de La presente em solução aquosa, tendo encontrado altas porcentagens de remoção. No entanto, a influência de fatores como o pH de condução da síntese e a presença de Al não foi totalmente esclarecida, abrindo margens para novos estudos.

Os óxidos de ferro são, normalmente, constituídos por estruturas com empacotamento hexagonal ou cúbico. Nessas estruturas, os interstícios estão parcialmente preenchidos com Fe trivalente (ou divalente) em conformação predominantemente octaédrica (em alguns casos tetraédrica). Os vários óxidos diferem na forma em que as unidades estruturais de Fe estão arranjadas no espaço (SCHWERTMANN & CORNELL, 2003), sendo que os principais são goethita, hematita, magnetita, maghemita, ferridrita e lepidocrocita.

A formação dos óxidos de ferro é influenciada por alguns elementos traços como Cr, V, Mn, Mo, Co, Ni e Cu, que são possíveis de precipitar juntamente com o Fe e substituí-lo isomorficamente. Essa é uma das formas pelas quais os óxidos de ferro atuam na imobilização de contaminantes. Além disso, fenômenos de adsorção de íons complementam essa capacidade, sendo que as cargas elétricas na superfície exercem papel fundamental nesses casos.

Um método comum de síntese de óxidos substituídos isomorficamente, principalmente goethita e hematita, é realizar a adição de base à solução mista de sais de Fe e do substituto (M) para precipitar ferridrita com o M associado (via de coprecipitação), devendo-se observar, contudo, a diferença entre os raios iônicos dos íons envolvidos. Uma diferença em torno de 15% entre os íons envolvidos permite que a substituição isomórfica se dê a temperaturas ambientes para uma série de íons, sendo o mais comum o Al, capaz de substituir até 33% dos átomos de Fe em goethitas (SCHWERTMANN & CORNELL, 2003). Sendo o íon Al^{3+} menor que o Fe^{3+} , há uma redução dos parâmetros da cela unitária dos cristais, aumentando a superfície de contato, o que também influencia na capacidade de adsorção do material.

Em se tratando dos ETR, as chances de substituírem isomorficamente o ferro são pequenas dada a diferença entre os raios iônicos desses elementos e do ferro. Por exemplo, de acordo com a tabela de raios iônicos (R_i) efetivos relacionados com os números de coordenação para alguns dos elementos químicos (HURLBUT & KLEIN, 1977), vê-se que, para o número de coordenação (NC) igual a 6 (octaedro), o raio iônico (R_i) do Fe^{3+} é 0,64 Å e o do La^{3+} é 1,14 Å. Esse valor é cerca de 58% maior que o R_i do Fe^{3+} , o que torna a substituição isomórfica do Fe pelo La, muito difícil de ocorrer a temperaturas ambientes. Entretanto, a

possibilidade de adsorção e/ou oclusão desses elementos pelos óxidos seria uma hipótese viável. Essa afinidade entre os ETR e os óxidos já foi, inclusive, relatada em alguns trabalhos (KOEPPENKASTROP et al., 1991; INGRI et al., 2000).

Tem sido demonstrado que a ordem de afinidade para a adsorção de cátions para goethita depende da temperatura do sistema, bem como do tempo percorrido para a adsorção (BRÜMMER et al., 1988). O mesmo pode ser aplicado a outros óxidos de Fe, nos quais, as diferenças de condições experimentais podem contribuir para as diferenças na ordem de afinidade. Tem-se verificado que, até certo ponto, o aumento da temperatura parece promover a adsorção de cátions (MACHESKY, 1985).

Outro aspecto de grande importância para o estudo em questão é a reversibilidade da adsorção de cátions. Aparentemente, ela depende tanto do metal quanto do tipo de complexo formado pela interação metal-superfície (ao formar complexos inertes, a dessorção é dificultada). Por exemplo, o chumbo é completamente dessorvido da goethita (SCHWERTMANN & CORNELL, 2003), enquanto que o Cu, Zn, Cd, Ni e Co são parcialmente (BRÜMMER et al., 1988).

O estudo da possibilidade de dessorção/recuperação dos ETR adsorvidos aos óxidos é extremamente necessário tanto do ponto de vista ambiental quanto do econômico. A ocorrência de dessorção desses elementos pode causar contaminação ambiental, no caso de deposição desse material em locais impróprios. No entanto, levando-se em consideração o lado econômico, a chance de recuperação dos TR presentes nos óxidos poderia dar margem à comercialização desses TR e à sua utilização no âmbito industrial. Sendo assim, o estudo da estabilidade dos agregados formados no processo é de grande valia.

3. Material e Métodos

3.1. Experimento

O Experimento foi baseado na metodologia proposta por Schwertmann e Cornell (2000) para síntese de goethita (FeOOH) com substituição isomórfica por Al. Algumas adaptações foram feitas, dentre as quais se destacam o uso de

sulfatos como reagentes ao invés de cloretos, e a inclusão de La em diferentes proporções. A opção pelo uso de sulfatos se deve ao fato de serem sais sulfatados os mais comuns nas áreas de mineração com drenagem ácida.

Os 5 primeiros tratamentos foram obtidos a partir de soluções de sulfato de lantânio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato ferroso 2 mol L^{-1} , que foram vertidas em recipientes de polietileno nas quantidades necessárias à obtenção de 5 relações molares entre os elementos Fe e La. Todos os reagentes utilizados na síntese foram de alta pureza ($> 99\%$).

Os 4 tratamentos seguintes foram obtidos por meio do acréscimo de solução de sulfato de alumínio às soluções de sulfato de Fe e La. Os volumes adicionados foram controlados de forma a se obter 2 relações molares entre Fe e Al, cada uma delas com 2 proporções de La, produzindo 4 relações Fe:Al:La.

Em cada recipiente o pH foi elevado a 11,7 com hidróxido de potássio (KOH) 5 mol L^{-1} para induzir a precipitação dos óxidos de Fe e Al. Cerca de 24 horas depois, o pH foi novamente corrigido com a solução de KOH. Esse procedimento foi repetido mais quatro vezes, com periodicidade semanal.

Pelo fato de ocorrer precipitação de La em valores de pH superiores a 8,0 (constatado por testes prévios), para alguns tratamentos também foi realizado o processo de síntese em pH 7,5. Com isso, pretendeu-se isolar o efeito dos óxidos de Fe e Al na co-precipitação do La, em relação ao efeito do pH na precipitação do La. A Tabela 2 ilustra os tratamentos considerados, sendo que cada tratamento foi feito em três repetições em delineamento inteiramente casualizado. Os tratamentos T10 e T11 correspondem às mesmas relações molares Fe:Al:La dos tratamentos T5 e T9, porém a pH 7,5.

Tabela 2: Relações molares Fe:Al:La entre os tratamentos utilizados.

Tratamento	pH	Relações Fe: Al: La
T1	11,7	500 : 0 : 1
T2	11,7	500 : 0 : 5
T3	11,7	500 : 0 : 10
T4	11,7	500 : 0 : 25
T5	11,7	500 : 0 : 50
T6	11,7	500 : 80 : 1
T7	11,7	500 : 80 : 5
T8	11,7	500 : 160 : 1
T9	11,7	500 : 160 : 5
T10	7,5	500 : 0 : 50
T11	7,5	500 : 160 : 5

A fim de favorecer a oxigenação e promover a oxidação do Fe, foi instalado sistema de aeração (Figura 1). O fluxo de ar era introduzido nas unidades experimentais por meio de mangueiras plásticas com bombas de aquário nas extremidades imersas até o fundo dos recipientes contendo as diferentes soluções. Esse sistema era utilizado por 1h diária durante toda a fase de síntese. O pH das suspensões era aferido e, se necessário, corrigido após a aeração. Durante 60 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.

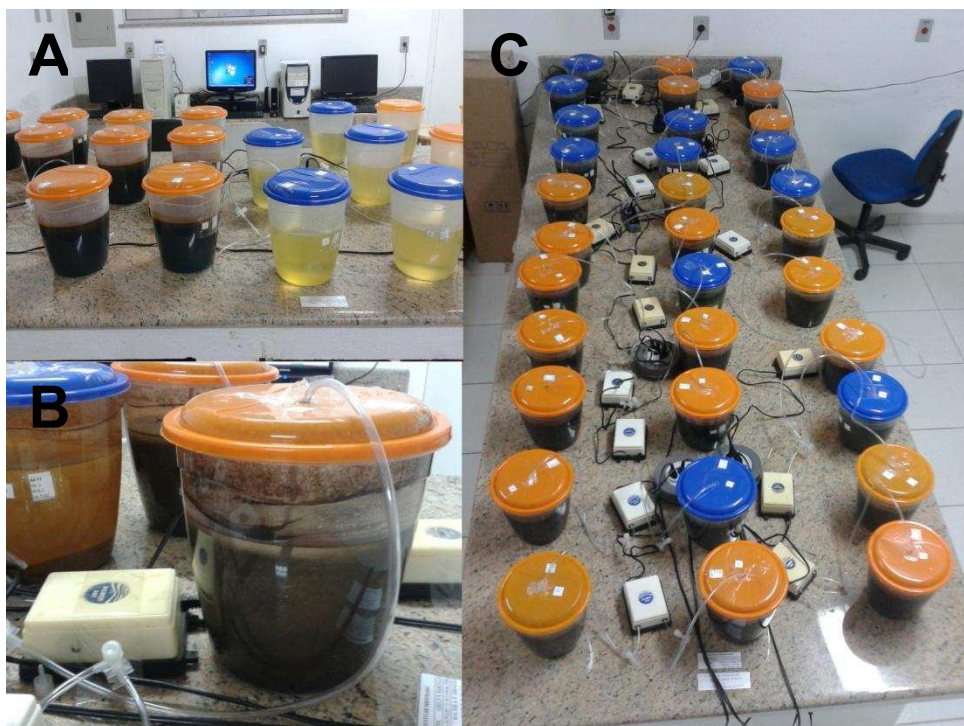


Figura 1: Unidades experimentais antes (direita) e após (esquerda) a elevação do pH e consequente formação do precipitado (A). Sistema de aeração instalado (B). Vista panorâmica do experimento após montagem (C).

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 coletas semanais de alíquotas do sobrenadante e determinadas as concentrações de La, Fe e Al por espectroscopia de emissão óptica em plasma induzido (ICP-OES), Perkin Elmer Optima 7300 dv. A cada semana eram retiradas alíquotas de 10 mL de cada unidade experimental. As alíquotas eram acidificadas com ácido nítrico concentrado até atingirem pH menor que 2 e mantidas sob refrigeração (em torno de 4 °C) até a realização das análises.

Para o cálculo da eficiência de remoção, foi utilizada a 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

Para a determinação da concentração inicial do lantânio foi considerada a massa do elemento adicionada em cada unidade experimental e o volume de 2,0 L uniformizado após a adição de todas as soluções.

3.3. Caracterização da fase sólida

3.3.1. Preparo das amostras

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

Para caracterização das fases cristalinas do precipitado foi removido o excesso de sais solúveis (S e K) das amostras. Para tanto, foram preparadas amostras compostas dos tratamentos utilizando-se 2 g de cada repetição experimental. As amostras compostas (6 g) referentes a cada um dos 11 tratamentos foram ressuspensas em 25 mL de água deionizada e dialisadas em cassetes de 30 mL, 3,5 kD, até que a condutividade da solução externa fosse inferior a 3 μS . Após diálise, as amostras foram novamente liofilizadas e tamisadas em peneira de 100 mesh.

3.3.2. Determinação da cor

A cor do precipitado seco foi determinada por espectroscopia de reflectância difusa, na região do visível (390 a 700nm) em espectrofotômetro de duplo feixe da GBC, modelo CINTRA 20. As amostras dialisadas e liofilizadas foram trituradas em almofariz de ágata até que, visualmente, não fosse mais

percebida modificação da coloração, como indicado para esse tipo de análise (TORRENT & BARRON, 1993).

Após a obtenção dos espectros de reflectância foi realizada a conversão dos valores triestímulos (X, Y e Z) das cores para valores de Hue (H), Value (V) e Chroma (C), pertencentes ao sistema Munsell, com o uso do software Munsell Conversion 2008 (FERREIRA, 2000).

3.3.3. Microanálises

Amostras dialisadas dos precipitados foram examinadas em microscópio eletrônico de varredura, marca Leo, modelo 1430VP, com sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado. Para tanto, as amostras foram previamente cobertas com carbono.

Foram confeccionados mapas microquímicos em áreas selecionadas de modo a obter a distribuição de La, Fe, O, e Al nas amostras. No interior da área mapeada foram escolhidos 5 pontos aleatórios para a realização de análise semiquantitativa de La, Fe, O, C, S, K e Al.

3.3.4. Identificação de fases cristalinas

Com o intuito de identificar as fases cristalinas formadas ao final do período de síntese do material, a técnica de difratometria de raios-X foi empregada nas amostras dialisadas utilizando radiação Co ka ($\lambda = 0.1789 \text{ nm}$), ângulo de varredura variando de 4 a 70 ° (2θ) e velocidade de varredura de $0,02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$. Os difratogramas obtidos foram interpretados a partir dos bancos de dados de JCPDS (1974), Chen (1977) e da sociedade americana de mineralogia (DOWNS & HALL-WALLACE, 2003).

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

Para avaliação do potencial de remobilização do La nos precipitados foram utilizadas as amostras liofilizadas, sem diálise prévia. Os teores totais de lantânio foram determinados por ICP-OES após a solubilização ácida com água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$). Em triplicata, 300 mg das amostras foram transferidos para tubos de bloco digestor e, em seguida, foram adicionados 4 mL de água régia. A mistura permaneceu à temperatura ambiente por 16 horas, os tubos foram transferidos para um bloco digestor pré-aquecido a 130°C , onde permaneceram por 3 horas com aparato de refluxo. Os extratos foram transferidos para tubos tipo falcon e o volume completado a 30,0 mL com água ultrapura Milli-Q ($18\text{ m}\Omega$).

Para extração das fases facilmente solúveis, foram realizadas 3 lavagens sequenciais com água deionizada, conforme modificação do método BCR sugerida por Larios et al. (2012). De cada amostra foram pesados 5 g em tubos tipo falcon, adicionando-se, em seguida, 40,0 mL de água. A suspensão resultante permaneceu sob agitação por 2 h e depois foi centrifugada a 3000 rpm, sendo o sobrenadante submetido a filtração lenta. O mesmo procedimento foi repetido mais duas vezes, sendo os filtrados foram coletados e armazenados em geladeira (em torno de 4°C para posterior quantificação em ICP-OES). O material lavado foi, então, liofilizado e utilizado para a extração das fases redutíveis com cloridrato de hidroxilamina.

A extração com cloridrato de hidroxilamina $0,5\text{ mol L}^{-1}$ foi realizada em triplicata, conforme o indicado por Rauret et al. (1998) para determinação da fração redutível do material. Para tanto, foram adicionados 8,0 mL da solução extratora em tubo tipo falcon de 15,0 mL contendo 200,0 mg do material seco. A suspensão foi agitada a 40 rpm por 16 horas em temperatura ambiente e, na sequência, centrifugada por 40 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante foi coletado e armazenado a 4°C até a determinação do La por ICP-OES.

3.4. Análise Estatística

Os resultados obtidos para a remoção de La da fase aquosa e para a extração com hidroxilamina foram submetidos à análise de variância para os tratamentos em estudo. Os graus de liberdade dos tratamentos foram desdobrados em contrastes ortogonais para testar o efeito da presença e da proporção de Al, bem como o efeito da mudança de pH nos tratamentos. Os coeficientes dos contrastes analisados para o experimento são apresentados na Tabela 3 e as respectivas descrições na Tabela 4.

Além disso, foi realizada análise de regressão envolvendo os tratamentos 1, 2, 3, 4 e 5. Deste modo, pretendeu-se avaliar o efeito da proporção de La na eficiência dos tratamentos e na estabilidade das fases sólidas formadas.

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

Tratamento (Fe:Al:La)	Contrastes Ortogonais					
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
T1 (500:0:1)	-2	0	0	0	0	0
T2 (500:0:5)	0	0	-2	0	0	0
T3 (500:0:10)	0	0	0	0	0	0
T4 (500:0:25)	0	0	0	0	0	0
T5 (500:0:50)	0	0	0	0	-1	0
T6 (500:80:1)	1	-1	0	0	0	0
T7 (500:80:5)	0	0	1	-1	0	0
T8 (500:160:1)	1	1	0	0	0	0
T9 (500:160:5)	0	0	1	1	0	-1
T10 (500:0:50; pH 7,5)	0	0	0	0	1	0
T11 (500:160:5; pH 7,5)	0	0	0	0	0	1

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

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
C ₅	T5 vs T10	Mudança do pH
C ₆	T9 vs T11	Mudança do pH

4. Resultados e Discussão

4.1. Remoção do La da fase aquosa

Para a maioria dos tratamentos, o La foi detectado nos sobrenadantes em algum momento ao longo do período de síntese (Tabela 5), porém em baixas concentrações ($LD=0,75 \mu\text{g L}^{-1}$). Estes resultados sugerem que os tratamentos foram eficientes para remover o La da solução. Embora sejam escassos os trabalhos com ETR, a precipitação de óxidos de Fe tem sido estudada como método de tratamento de águas contaminadas por vários outros elementos traços, como Cu, Pb e Zn (HERBERT JR., 1996; WEY & VIADERO JR., 2007).

Ainda não foram estabelecidos valores máximos permitidos (VMP) para concentrações de ETR em águas residuárias ou para consumo humano, o que dificulta a análise de risco para lançamento de efluentes contendo La. No entanto, considerando os VMP para As e Pb ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$) (CONAMA, 2011), verifica-se que a maioria dos tratamentos atenderia a exigência para lançamento de efluentes. Tendo em vista que a toxicidade de As e Pb é reconhecidamente maior que a do La (DIERKS, 2002; DIERKS, 2003), pode-se assumir que o lançamento de efluentes contendo as concentrações finais de La solúvel obtidas neste trabalho não representaria risco ao ambiente. Apenas o tratamento 10 (500:00:50; pH 7,5) poderia configurar algum risco; não obstante, concentrações tão elevadas de La são incomuns no ambiente. Mesmo em áreas anômalas para ETR, baixas relações Fe:La, na ausência de Al, são pouco comuns. Vale destacar que o tratamento com a mesma relação Fe:Al:La, porém a pH 11,7, foi mais eficiente para remover o La da solução.

Tabela 5: Lantânio solúvel ao longo do período de síntese.

Relação Fe:Al:La	Tempo (dias)				
	1	7	14	28	56
	----- mg L ⁻¹ -----				
500:0:1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
500:0:5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
500:0:10	<LD	<LD	<LD	<LD	0,015 ± 0,01
500:0:25	<LD	0,406 ± 0,12	<LD	0,012 ± 0,01	0,022 ± 0,02
500:0:50	<LD	2,252 ± 0,19	<LD	0,019 ± 0,01	0,017 ± 0,02
500:80:1	<LD	0,367 ± 0,05	<LD	<LD	0,015 ± 0,01
500:80:5	<LD	5,281 ± 0,39	<LD	<LD	0,012 ± 0,00
500:160:1	<LD	0,267 ± 0,02	<LD	<LD	0,008 ± 0,00
500:160:5	<LD	1,678 ± 0,42	<LD	<LD	0,010 ± 0,00
500:0:50; pH 7,5	5,586 ± 0,31	40,277 ± 13,61	45,663 ± 17,75	33,172 ± 0,85	17,025 ± 0,18
500:160:5; pH 7,5	<LD	4,294 ± 1,65	0,670 ± 0,30	0,022 ± 0,01	0,034 ± 0,02

LD=0,75 µg L⁻¹

A importância do pH no tratamento de águas contendo La também é sugerida pelos resultados ilustrados nas Figuras 2 a 4. Verifica-se que o aumento da concentração de La aos 7 dias após o início das sínteses (Figuras 2 e 3) corresponde a uma diminuição do pH do sobrenadante (Figura 4). Vale ressaltar que decréscimos no pH eram esperados durante a síntese, posto que a precipitação de óxidos de Fe e Al consome hidroxilas. Com a diminuição do pH, pode haver favorecimento da dessorção do La associado aos óxidos ou eventual dissolução de formas precipitadas.

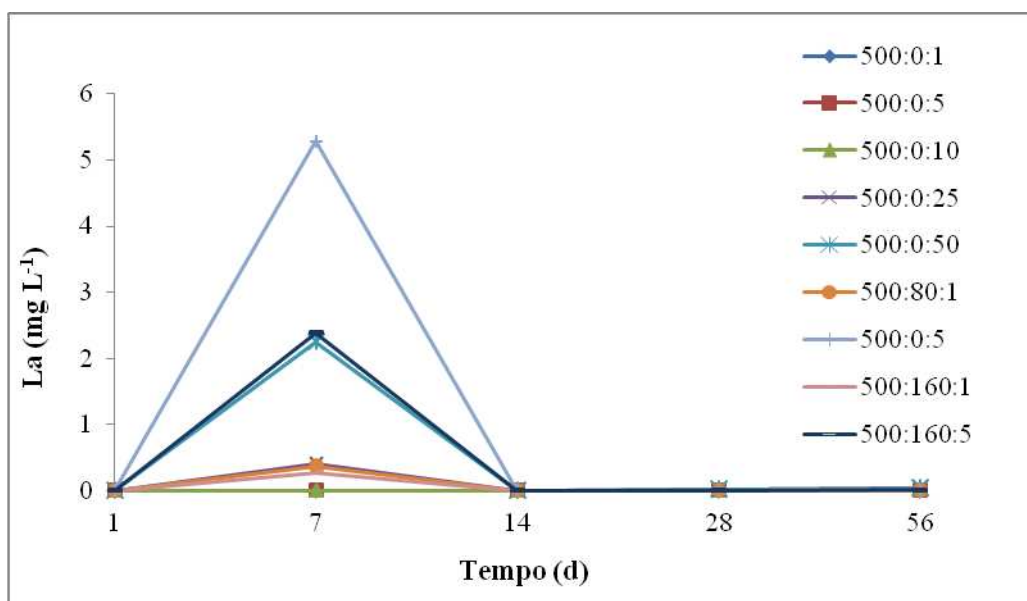


Figura 2: Lantânio solúvel ao longo do período de síntese dos óxidos.

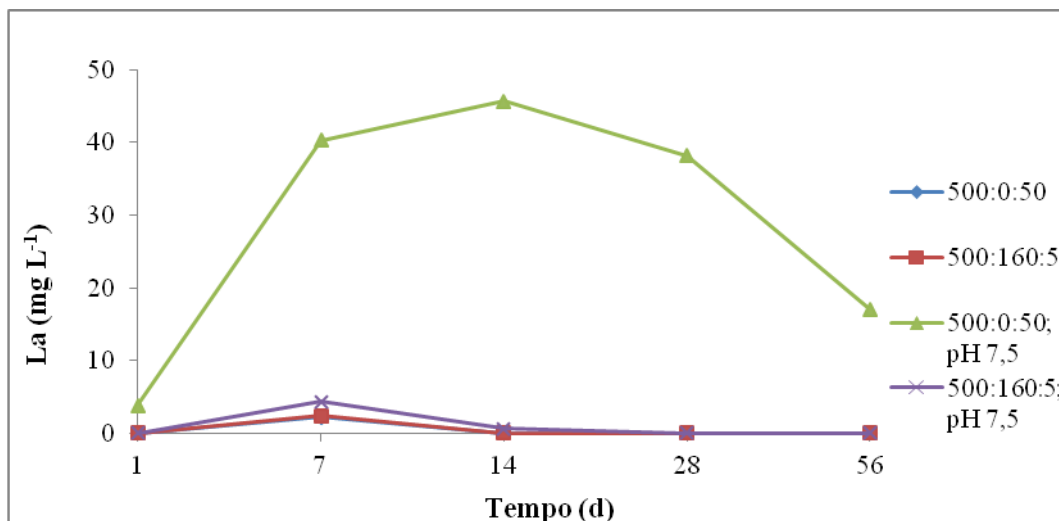


Figura 3: Comparativo entre o lantânio solúvel ao longo do período de síntese e os tratamentos equivalentes conduzidos a pH's diferentes.

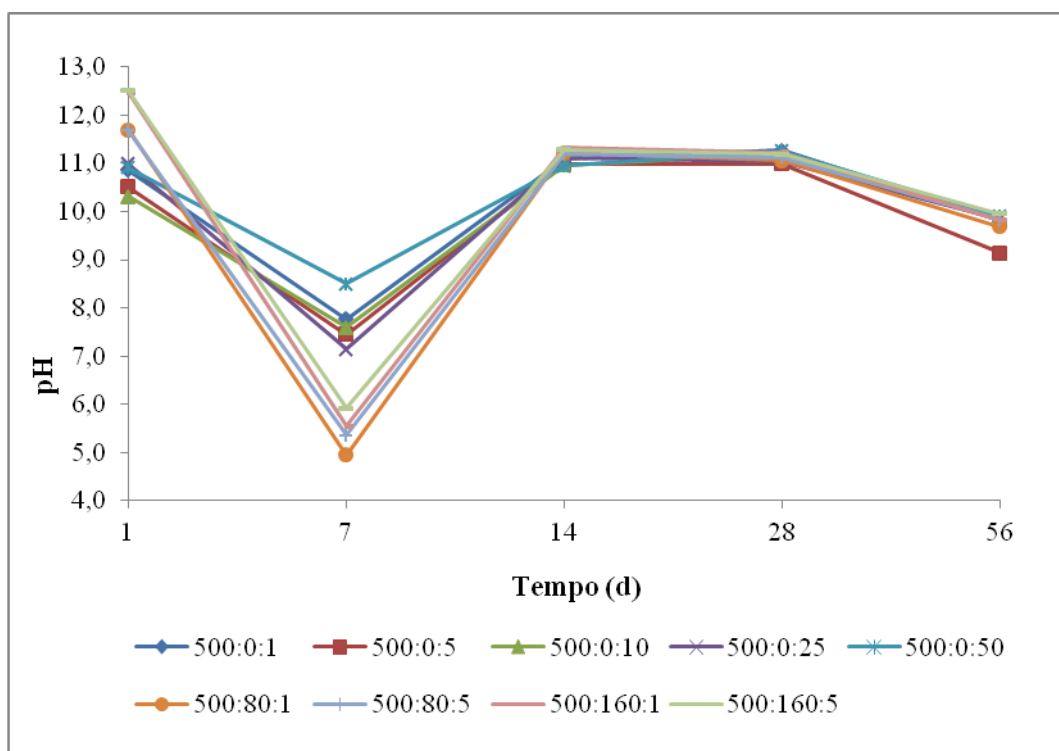


Figura 4: Valores de pH ao longo do período de síntese dos óxidos.

Os tratamentos a pH 7,5 apresentaram teores de La no sobrenadante acima do LD e superiores aos obtidos em tratamentos equivalentes a pH 11,7 em praticamente todo o período de síntese. Isso corrobora com os resultados de Fendorf & Fendorf (1996) os quais perceberam incremento da adsorção de La com o aumento do pH, em razão do maior número de sítios com cargas negativas na superfície dos óxidos de Fe.

Os resultados obtidos para o tratamento 10 (500:0:50; pH 7,5) também sugerem que a remoção do La da fase aquosa não se deve exclusivamente à sua associação com os óxidos de Fe e Al. Na realidade, parte da remoção de La da solução a pH 11,7 pode ser atribuída à precipitação isolada do La pela simples elevação do pH, indicando que possa haver fases segregadas de La no material precipitado. Essa discussão, porém, será abordada mais adiante com o auxílio dos difratogramas de raios-X e MEV que sugerem a precipitação de La na forma de carbonatos, não associados aos óxidos de Fe e Al.

Portanto, a elevação do pH durante a síntese aumenta a eficiência de remoção de La pela associação aos óxidos. Não obstante, uma questão importante a ser levantada é o efeito dessa segregação na estabilidade do precipitado formado na síntese. Vale salientar que o potencial de remobilização do La a partir de precipitados com óxidos de Fe depende tanto do mecanismo de sorção, quanto da composição química, estrutura e morfologia de superfície (HOCELLA, 1990).

A partir das concentrações finais de La, pode-se calcular a eficiência de remoção deste em cada um dos tratamentos estudados. Verifica-se, novamente, que o tratamento 10 (500:0:50; pH 7,5) apresentou menor eficiência de remoção (Tabela 6), o que pode ser atribuído à formação de fases segregadas de La. Não obstante, mesmo para este tratamento, a eficiência de remoção ficou acima de 97%. Tal resultado indica que a associação com os óxidos de Fe e Al é responsável por uma alta taxa de remoção de La da solução mesmo a valores de pH mais baixos.

Tabela 6: Valores da eficiência de remoção para os diferentes tratamentos estudados

Relação Fe:Al:La	C_o	C_f	Eficiência de Remoção (%)
	----- mg L ⁻¹ -----		
500:00:01	13,9	<LD	100,00
500:00:05	69,5	<LD	100,00
500:00:10	139,0	0,015	99,99
500:00:25	347,5	0,034	99,99
500:00:50	695,0	0,038	99,99
500:80:01	13,9	0,008	99,94
500:80:05	69,5	0,012	99,98
500:160:01	13,9	0,008	99,94
500:160:05	69,5	0,011	99,98
500:00:50; pH 7,5	695,0	17,025	97,55
500:00:11; pH 7,5	69,5	0,034	99,95

A análise de regressão envolvendo os tratamentos 1, 2, 3, 4, e 5 permitiu avaliar a eficiência da remoção de La da solução como função da proporção de La utilizada. Assim, obteve-se a equação que descreve o comportamento do La solúvel ao final do período de síntese (Figura 5). De acordo com esta análise, o modelo que melhor se ajusta é o quadrático, embora seja difícil explicar um ponto de máximo dentro do intervalo experimental. Talvez, isso possa ser creditado à segregação do La no tratamento com maior proporção deste elemento.

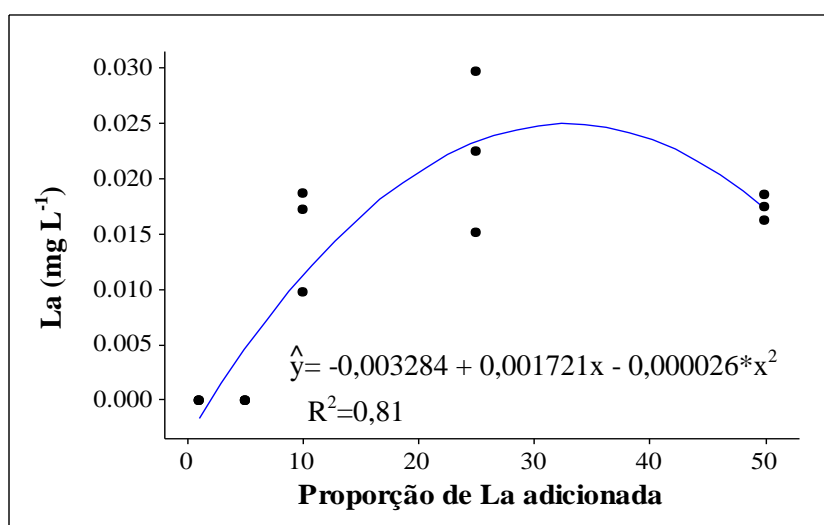


Figura 5: Regressão entre concentração de La solúvel ao final do experimento como função da proporção de La nos tratamentos, na ausência de Al.

O efeito da presença e da quantidade de Al, bem como a influência do pH nas concentrações finais de La nos sobrenadantes foram avaliados por meio de contrastes ortogonais (Tabela 7). Verifica-se que os contrastes C₁ e C₃ não foram significativos, indicando que a presença do Al não interfere na concentração final de La nos sobrenadantes, ao nível de 5% de significância. Da mesma forma, a proporção de Al não tem efeito significativo entre os tratamentos com Al (contrastos C₂ e C₄). Estes resultados vão de encontro aos obtidos por outros autores para outros elementos. Para a remoção de As, por exemplo, há estudos que apresentam efeitos significativos do aumento de Al nas estruturas dos óxidos de Fe. No entanto, os resultados são contraditórios, incluindo relatos de efeitos positivos (SILVA et al., 2010) e negativos (MASUE et al., 2007) do Al na adsorção de As.

Tabela 7: Análise de variância para as concentrações de La na solução aquosa ao final do período de síntese.

F.V.	G.L.	QM
		La
C ₁	1	0.0001
C ₂	1	0.0000
C ₃	1	0.0003
C ₄	1	0.0000
C ₅	1	433.9080*
C ₆	1	0.0008
Resíduo	20	0.0016
CV (%)		2,57

O efeito do pH (11,7 ou 7,5), foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos com maior proporção de La (contraste C₅) (Tabela 7). Neste caso, a síntese a pH 7,5 levou a um aumento de cerca de 17 mg L⁻¹ na concentração de La solúvel ao final do período, em relação ao pH 11,7 (Tabela 8). Por outro lado o contraste C₆, que compara os tratamentos com menor proporção de La na presença de Al (relação Fe:Al:La - 500:160:5), não mostrou efeito significativo do pH (Tabela 7). Considerando que não havia tratamentos com altas proporções de La na presença de Al, e que o efeito do Al não se revelou significativo, pode-se atribuir a ausência de efeito do pH a baixa concentração de La. Da mesma forma, os efeitos do Al não foram avaliados em tratamentos com altas proporções de La, podendo os resultados obtidos também serem decorrência das baixas concentrações de La.

Tabela 8: Contrastes médios e sua significância para as concentrações de La solução aquosa ao final do período de síntese.

F.V.	Contrastes Médios
	La mg kg ⁻¹
C ₁	0,01
C ₂	0,00
C ₃	0,01
C ₄	0,00
C ₅	17,01*
C ₆	0,02
CV (%)	2,57

*Significativo a 1%, pelo Teste F.

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

C₅ (T5 vs T10); C₆ (T9 vs T11)

Além dos valores de La, é interessante analisar os comportamentos de Fe e Al em solução para melhor avaliar a dinâmica entre as espécies envolvidas na síntese. Percebe-se que o comportamento do Fe é semelhante ao do La, porém diferente do que ocorreu com o Al nos sobrenadantes (Figuras 6 e 7). Verifica-se um decréscimo na concentração de Al aos 7 dias após o início das sínteses, sendo que o contrário ocorreu para Fe e La solúveis.

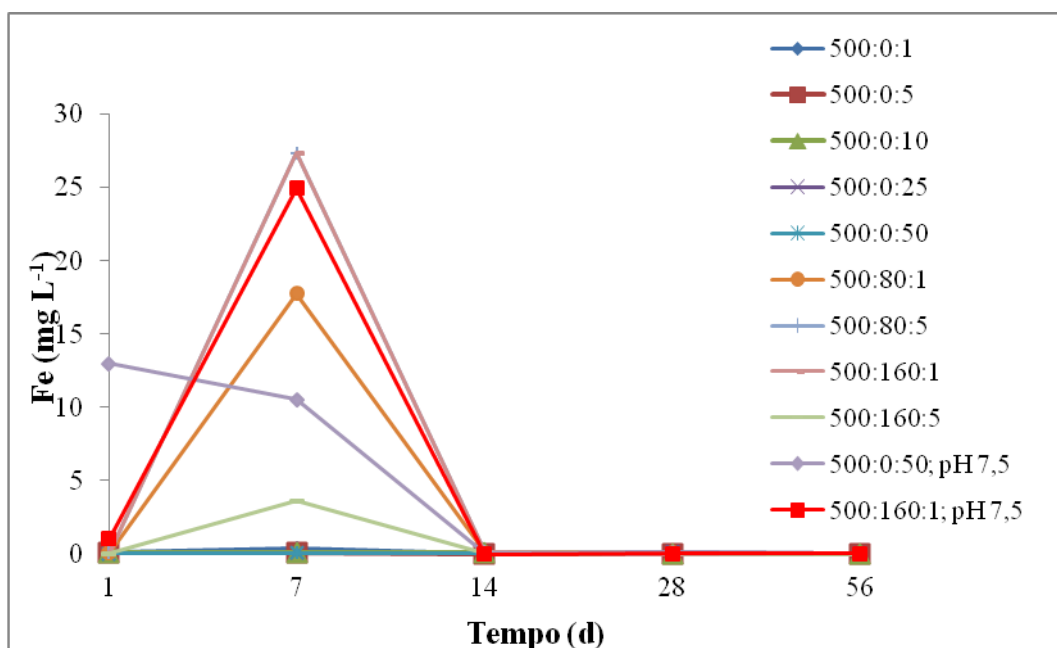


Figura 6: Ferro solúvel ao longo do período de síntese dos óxidos.

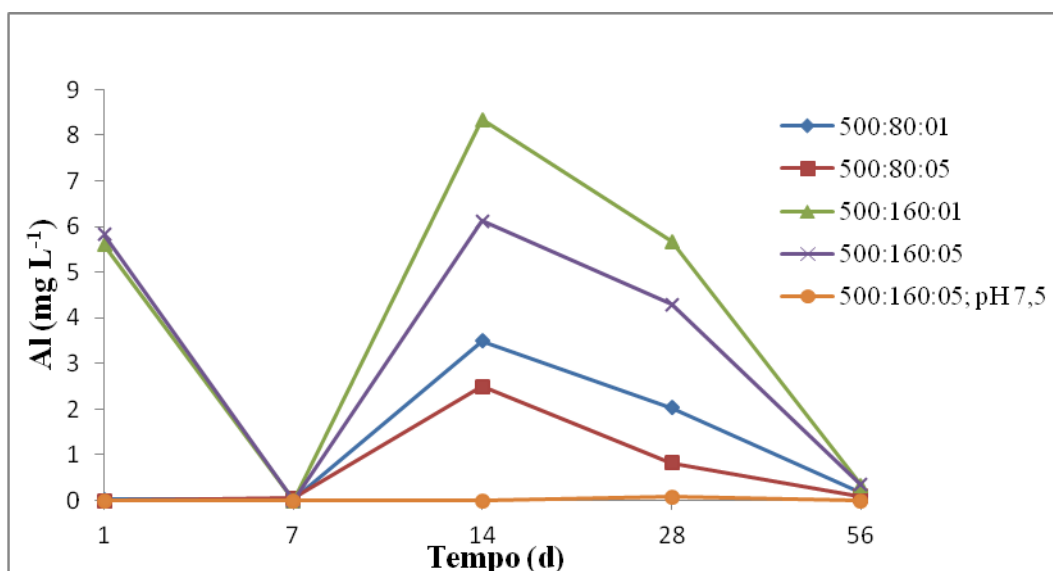


Figura 7: Alumínio solúvel ao longo do período de síntese dos óxidos.

Conforme já discutido anteriormente, os aumentos nas concentrações de La e Fe podem ser atribuídos ao decréscimo no pH dos sobrenadantes. Por outro

lado, os equilíbrios químicos envolvendo as espécies de hidrólise do Al explicam o decréscimo nas concentrações deste elemento concomitante com a diminuição do pH (Figura 4). Verifica-se que na faixa de pH entre 5,5 e 8,0 a atividade total das espécies de hidrólise de Al é mínima (Figura 8). Esta explicação também é válida para entender a razão das baixas concentrações de Al no tratamento 11 (500:160:5), cujo pH foi mantido em torno de 7,5 ao longo de todo período experimental.

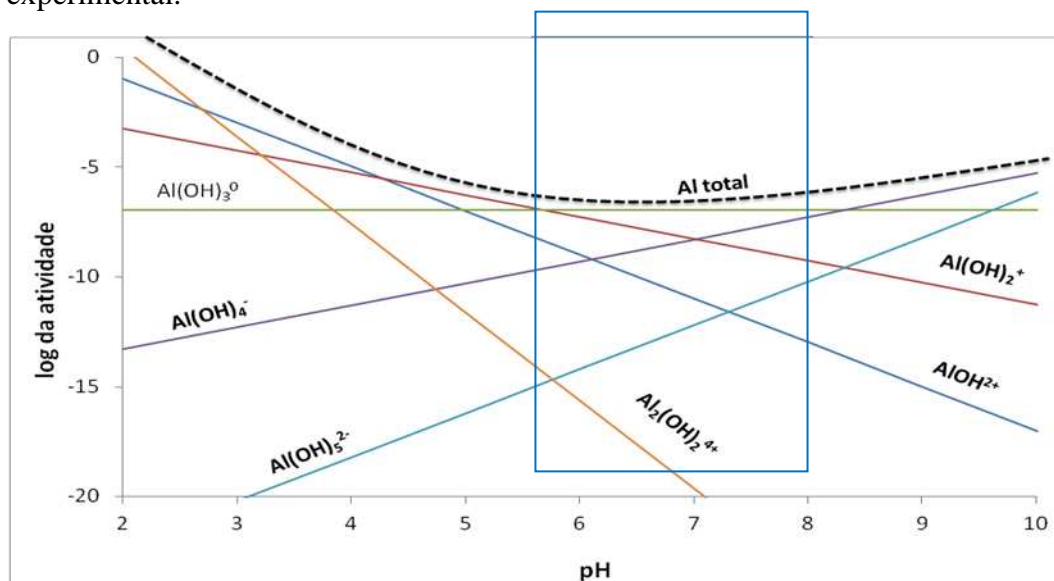


Figura 8: Atividade das espécies de hidrólise de Al em equilíbrio com gibbsita. Fonte: Lindsay (2001).

4.2. Caracterização da Fase Sólida

4.2.1. Determinação da cor

Visualmente, foi possível verificar que o aumento da proporção de La provocou uma alteração de cor das amostras, com aumento das tonalidades avermelhadas. Por outro lado, a presença do Al parece ser responsável pelas tonalidades mais amareladas. Nos tratamentos sem adição de La e Al os precipitados apresentaram colorações escuras (Figura 9). Estes resultados sugerem a presença de minerais como hematita, goethita e magnetita; no entanto, apenas os dois últimos foram confirmados por difratometria de raios-X. De certo modo, tais resultados já eram esperados, posto que a metodologia utilizada visava a síntese de goethitas, mas menores proporções de Al favorecem a formação de magnetita (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000). Por outro lado, o efeito do

La é pouco conhecido, sendo que as cores avermelhadas devem ser creditadas a outras fases mineralógicas que não aos óxidos de Fe.



Figura 9: Amostras de diferentes relações Fe:Al:La sintetizados evidenciando as diferentes colorações após secagem por liofilização, tamisação em peneira de 100 mesh e compactação.

A cor das amostras foi determinada por meio de espectroscopia de reflectância difusa, que é uma técnica de simples execução e baixo custo (FERNANDES, 2000). Após a realização das análises, os espectros obtidos (Figura 10) possibilitaram a determinação dos parâmetros triestímulos (X, Y e Z). A conversão desses valores triestímulos para o sistema Munsell (Tabela 9) foi realizada com uso do software Munsell Conversion 2008. Também foram geradas imagens com o software para confirmar a eficiência da análise e as respectivas conversões (Figura 11).

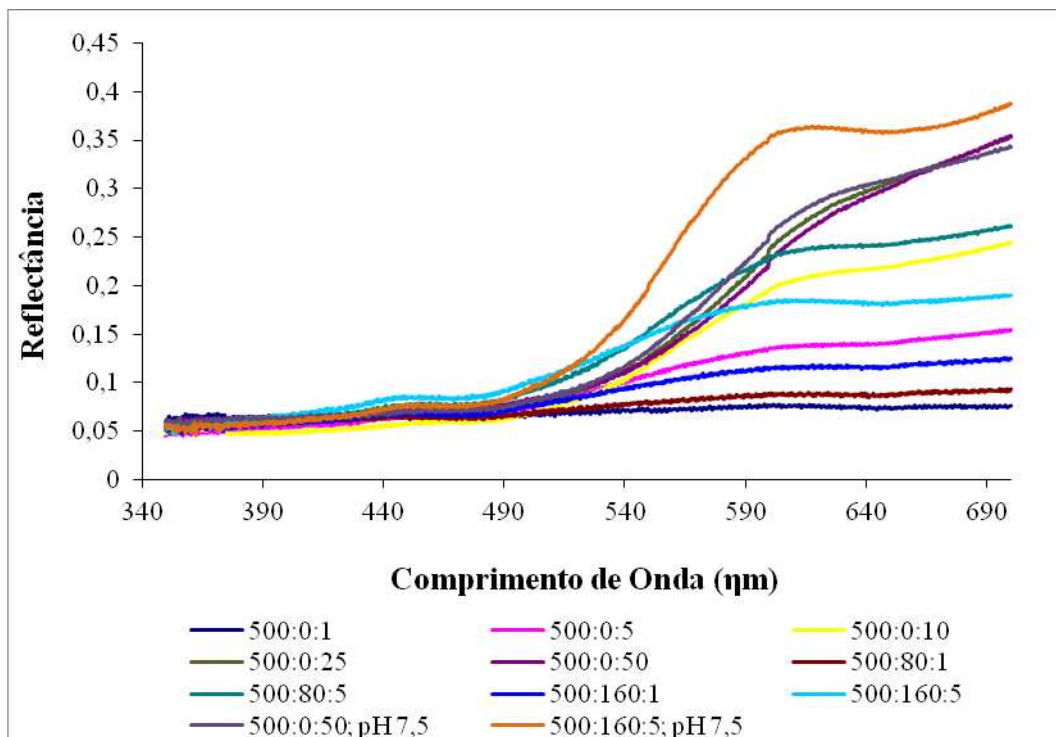


Figura 10: Espectros de reflectância difusa do material sintetizado.

Tabela 9: Determinação das cores das amostras segundo o Sistema Munsell de classificação.

Relação Fe:Al:La	Sistema Munsell		
	H	V	C
500:0:1	0.84Y	3,34	1,15
500:0:5	9.50 YR	3,84	3,1
500:0:10	6.54YR	4,21	5,3
500:0:25	4.01 YR	4,49	6,22
500:0:50	3.62YR	4,42	5,89
500:80:1	0.55Y	3,3	1,59
500:80:5	7.90YR	4,63	5,08
500:160:1	0.58Y	3,66	2,39
500:160:5	0.54Y	4,41	3,6
500:0:50; pH 7,5	4.02YR	4,59	6,33
500:160:5; pH 7,5	6.69YR	5,32	7,3

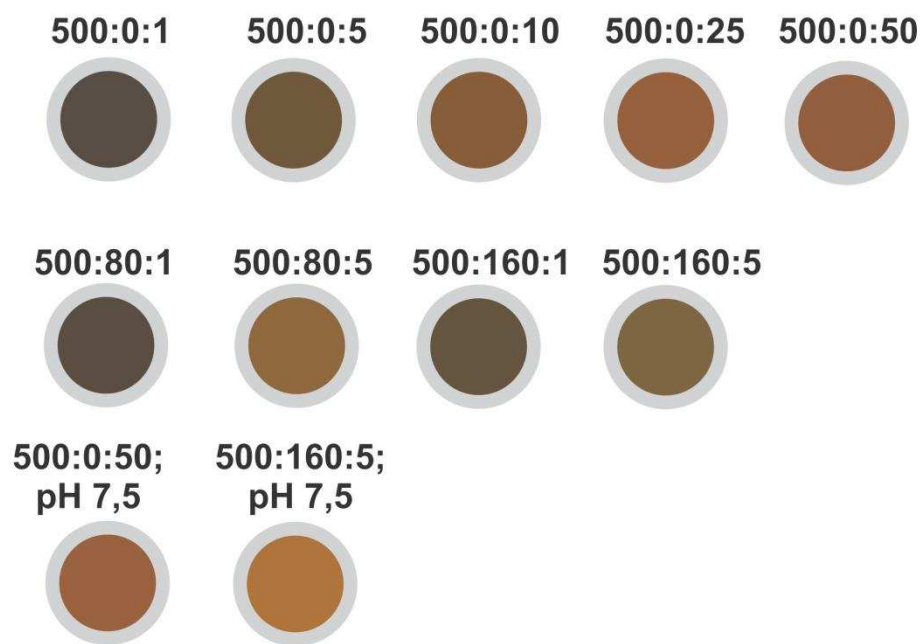


Figura 11: Cores geradas pelo software Munsell Conversion 2008 a partir dos dados de Hue, Value e Chroma pertencentes ao sistema Munsell.

Pequenas diferenças podem ser observadas por comparação entre as cores geradas pelo software e as amostras sintetizadas. No entanto, tais diferenças são bastante sutis, de modo que o método pode ser considerado satisfatório.

4.2.3. Microanálises

As micrografias obtidas, bem como os gráficos contendo as microanálises pontuais (Figuras 12 a 17 e Apêndice A) confirmam a heterogeneidade química da fase sólida. Por outro lado, a obtenção de imagens que possibilitassem a visualização da forma dos cristais foi dificultada pelo pequeno tamanho dos cristais e pela resolução limitada da técnica. De acordo com Schwertmann & Cornell (2000), é de se esperar a formação de cristais de forma acicular/somatoidal para esse método de síntese.

As micrografias auxiliam na compreensão dos mecanismos de sorção do La, o que pode ter reflexos na estabilidade no material. De acordo com Fendorf & Fendorf (1996), tanto a composição e estrutura química, quanto a morfologia de superfície do material tem influencia em sua estabilidade.

De modo geral, a distribuição de Fe, Al e La é uniforme, o que corrobora com os resultados de Pietralonga (2013) para os tratamentos com menor proporção de La. Hayes & Leckie (1986) também verificaram, por microscopia eletrônica de transmissão (MET), que a formação de uma camada de La sobre a superfície de goethita é favorecida em detrimento de sua incorporação aos espaços entre os planos do mineral. Embora o aumento alcançado por MEV seja inferior ao obtido por MET, a distribuição uniforme do La nos agregados pode sugerir comportamento semelhante ao encontrado por estes autores.

Os tratamentos 4, 5 e 10 (Figuras 12 a 17), com maiores proporções de La, apresentaram comportamento diferenciado, que sugerem a ocorrência de fases de La segregadas dos óxidos de Fe. Isso é observado nos mapas microquímicos em que há áreas de ocorrência de La que não coincidem com a distribuição do Fe. Tais observações também são coerentes com os resultados obtidos por Hayes & Leckie (1986). Para concentrações mais elevadas de La, estes autores verificaram a presença de aglomerados de La na superfície dos óxidos. As microanálises correspondentes aos pontos 2 e 3 do tratamento 5 (500:0:50) sugerem esta segregação (Figura 14), pois mostram um grande aumento na proporção de La em relação aos demais pontos (Figura 15). Isto confirma os resultados encontrados por Pietralonga (2013) que indicavam a segregação de La quando a relação molar Fe:Al:La era de 500:250:125. Neste sentido, a contribuição do presente trabalho é de demonstrar que essa segregação tem início em menores proporções de La. Além disso, as evidências de segregação no tratamento 10 (Figuras 16 e 17) sugerem que essa segregação também ocorre em menores valores de pH (7,5). No caso do tratamento 4 (500:0:25), apesar de haver alguns indícios de segregação nas imagens (Figura 12), a análise pontual não revelou aumento da proporção de La (Figura 13).

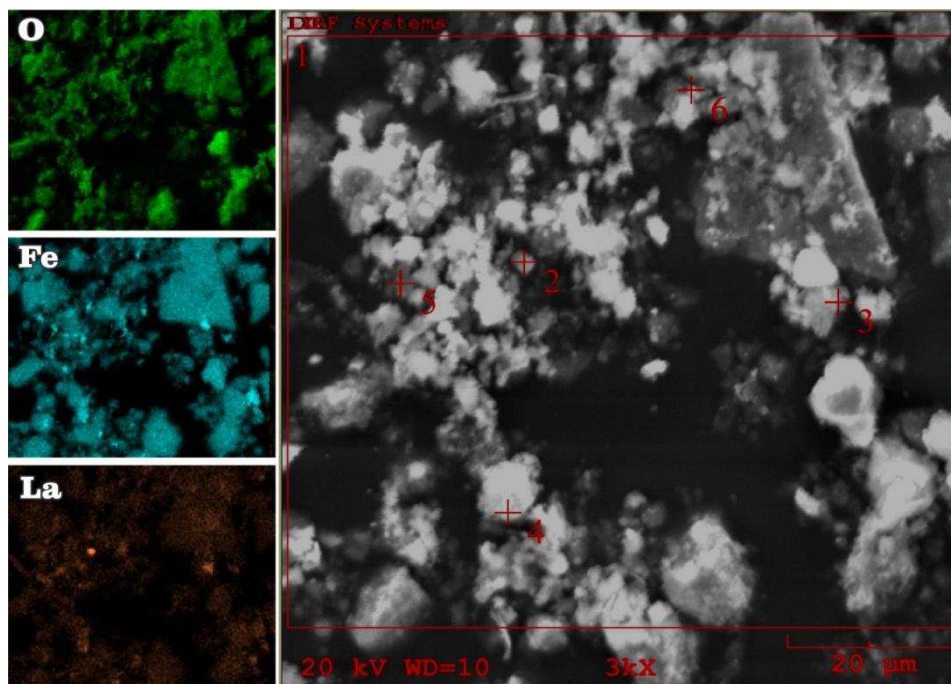


Figura 12: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 4 (Fe:Al:La - 500:0:25) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

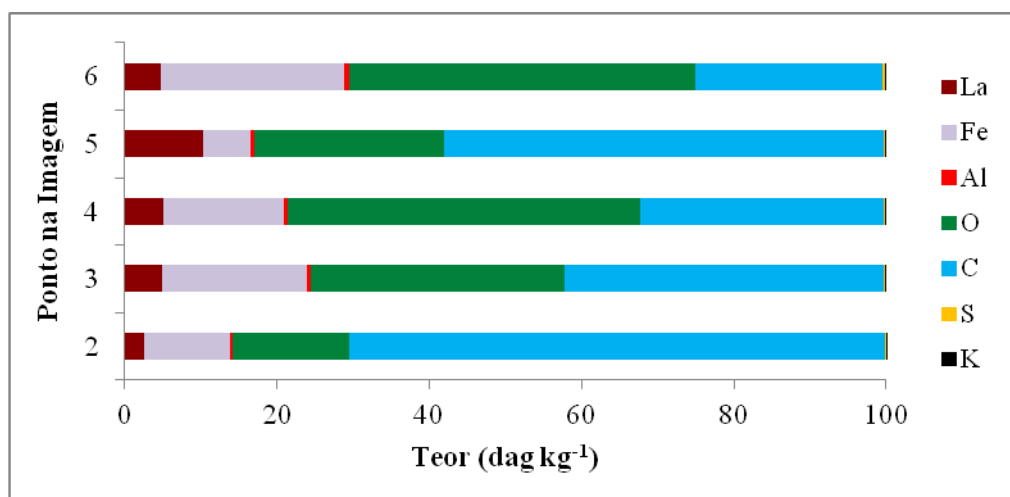


Figura 13: Composição química da amostra do tratamento 4 (Fe:Al:La - 500:0:25) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

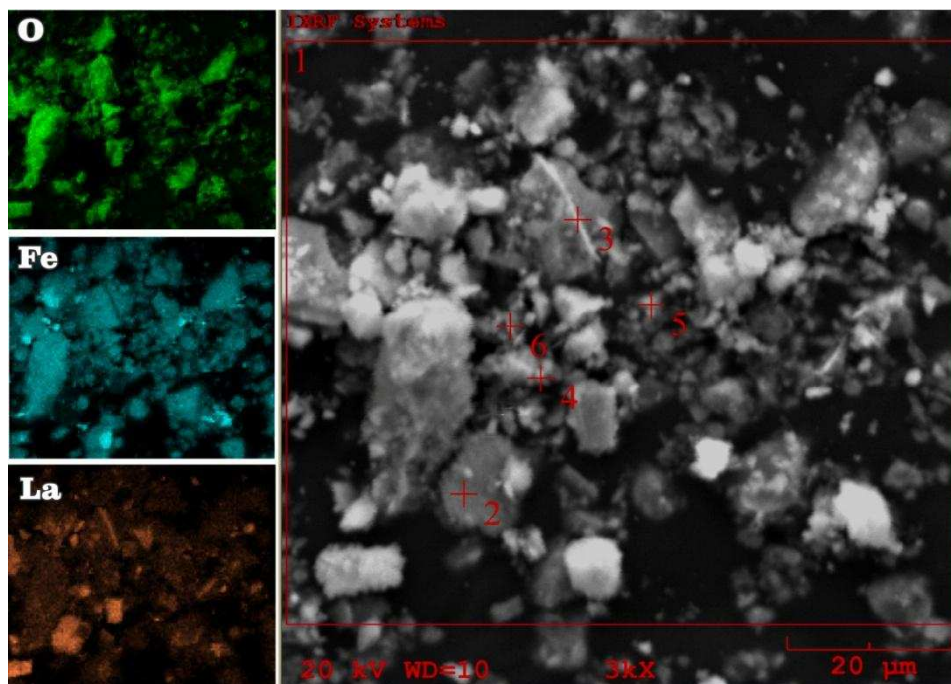


Figura 14: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 5 (Fe:Al:La - 500:0:50) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

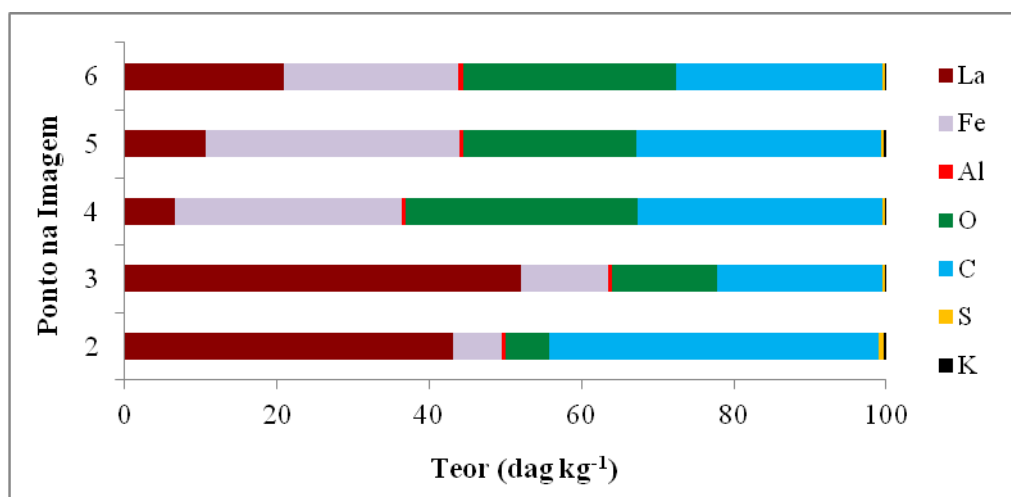


Figura 15: Composição química da amostra do tratamento 5 (Fe:Al:La - 500:0:50) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

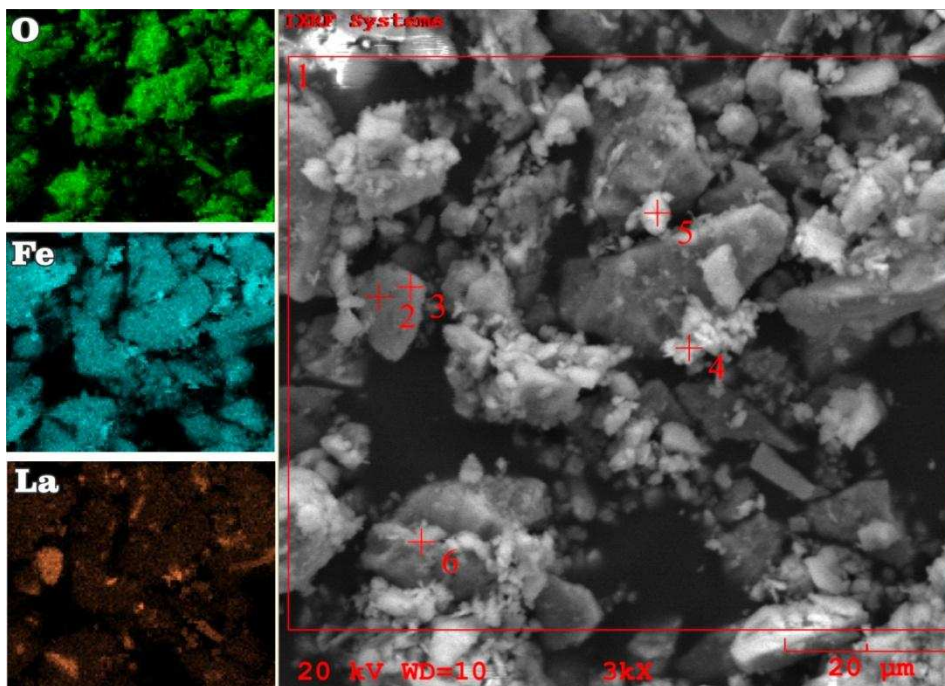


Figura 16: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 10 (Fe:Al:La - 500:0:50; pH 7,5) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

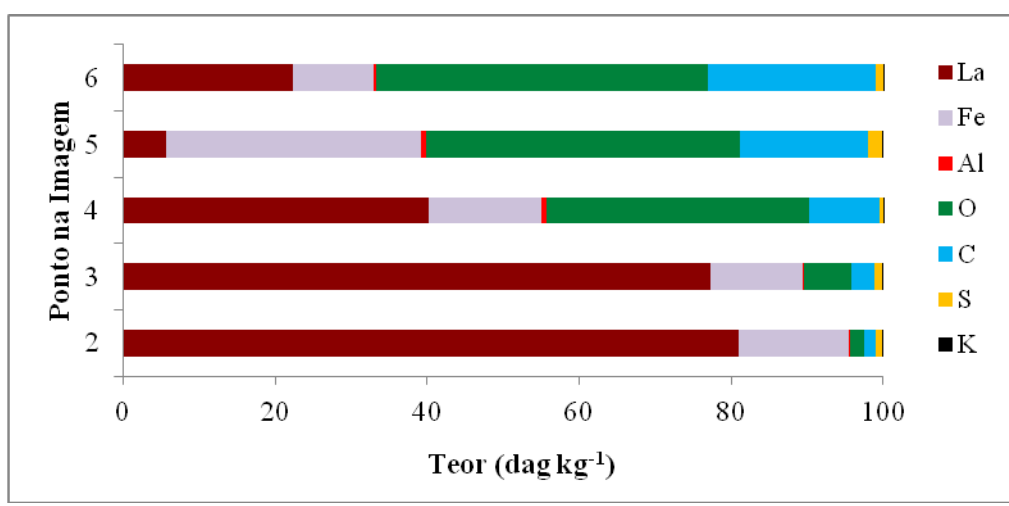


Figura 17: Composição química da amostra do tratamento 10 (Fe:Al:La - 500:0:50; pH 7,5) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

4.2.4. Difractometria de Raios-X

Os difratogramas revelaram a formação de diferentes fases cristalinas durante o período de síntese, o que é devido à variação das proporções e espécies dos elementos presentes nos tratamentos. Além disso, fatores como pH, potencial redox e aeração favorecem a formação de alguns minerais em detrimento de outros (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). Conforme já discutido um menor grau de substituição por Al favorece a formação de magnetita (Fe_3O_4) ao invés de goethita (FeOOH), já que o excesso de Fe^{3+} pode levar ao encapsulamento de alguns íons de Fe^{2+} (SILVA, 2008). Por outro lado, há favorecimento da formação de goethita quando o alumínio é mais abundante, já que ela possui maior capacidade de incorporação de Al em sua estrutura cristalina (SCHWERTMANN & MURAD, 1990).

Verifica-se o predomínio de picos característicos de magnetita (Mg) nos tratamentos com menores proporções de La (Figura 18), o que justifica a coloração escurecida dessas amostras e a atração magnética do material quando exposto a um ímã. Por outro lado, há favorecimento de formação de picos de goethita (Gt) e lepidocrocita (Lp) (FeOOH) em maiores proporções de La. Além disso, nos tratamentos 4, 5 e 10 verifica-se o aparecimento de picos de lantanita (Ln) ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$) e bastinasita (Bt) ($\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$). Esses resultados sugerem que o excesso de La em soluções com pH mais elevado promove a captura do CO_2 atmosférico, precipitando em forma de carbonatos. Estes resultados corroboram com a formação de fases segregadas de La reveladas anteriormente por MEV.

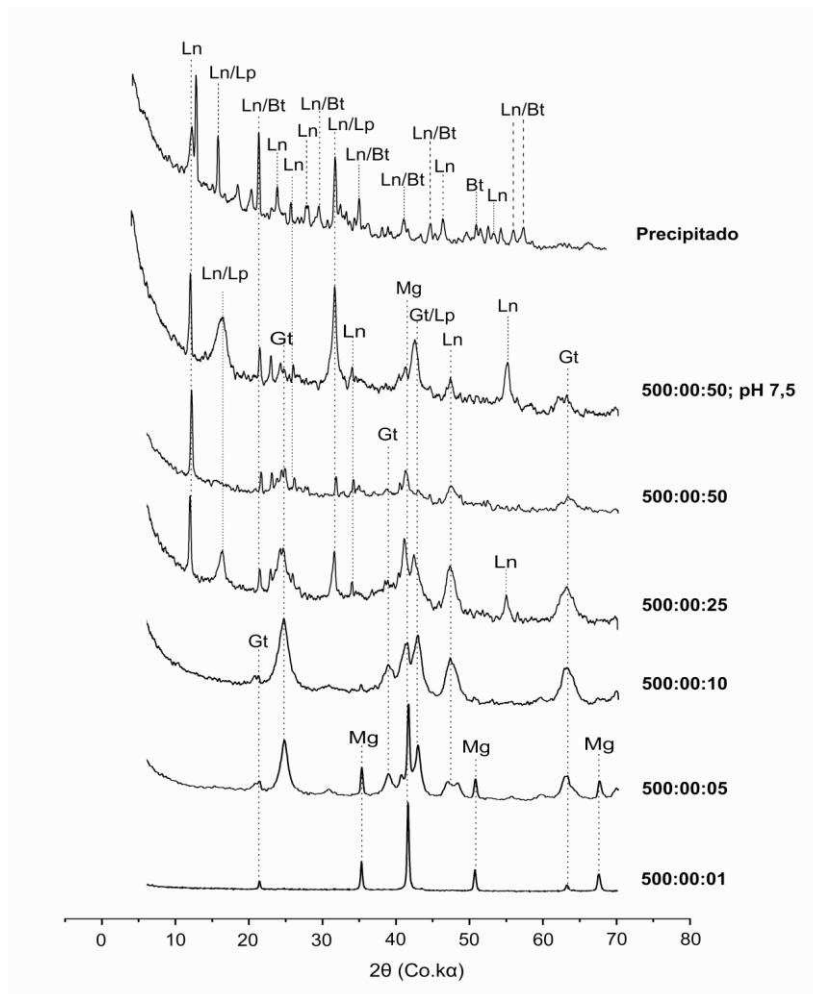


Figura 18: Difratomogramas de raios-X para os tratamentos em ausência de Al. Mg - Magnetita; Gt - Goethita; Lp - Lepidocrocita; Ln - Lantanita; Bt - Bastinasita.

Na Figura 19 estão presentes os difratogramas dos tratamentos com presença de Al. Percebe-se que não há grandes diferenças entre os espectros à medida que a relação Fe:Al diminui, exceto a ausência de picos de magnetita no tratamento 11 e uma maior definição dos picos de goethita. Além disso, pode-se observar a presença de picos característicos de gibbsita (Gb) ($\text{Al}(\text{OH})_3$), e alguns de lepidocrocita, que aparecem especialmente no tratamento a pH 7,5. De acordo com Pietralonga (2013), a presença de lepidocrocita nos precipitados os torna mais instáveis, já que este mineral possui menor grau de cristalinidade em relação aos demais óxidos de Fe formados.

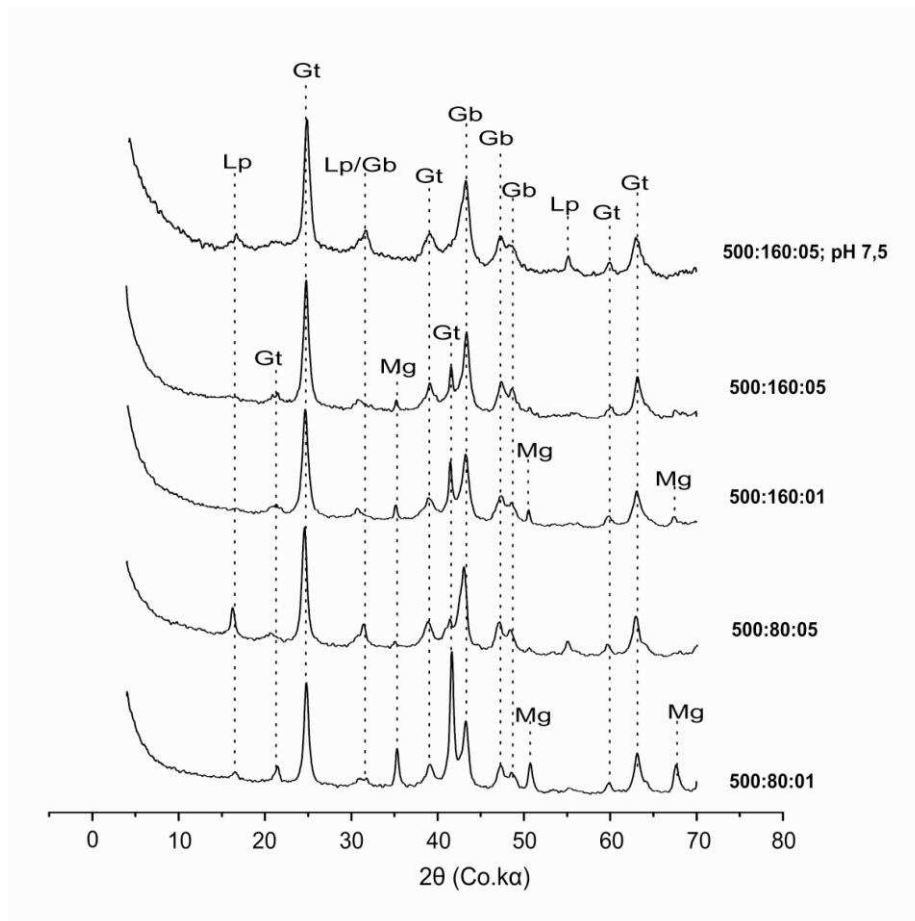


Figura 19: Difratoformas de raios-X para os tratamentos em presença de Al. Mg - Magnetita; Gt - Goethita; Lp - Lepidocrocita; Gb - Gibbsita.

4.2.5. Potencial de Remobilização de La da Fase Sólida

A estabilidade dos precipitados formados durante a síntese foi avaliada por meio de extrações sucessivas com água (fase solúvel) e hidroxilamina (fase redutível). Esta avaliação é importante posto que a força de retenção, bem como o potencial de remobilização do La presente no material estão relacionados com os riscos envolvidos na disposição da lama resultante do tratamento de águas contaminadas por La (FENDORF & FENDORF, 1996).

4.2.5.1. Extração das Fases Solúveis

Por meio das lavagens sucessivas do material com água deionizada foi possível verificar que os óxidos sintetizados são bastante estáveis em relação à

retenção do lantânio (Tabela 10). Para os tratamentos conduzidos a pH 11,7, observa-se que na primeira lavagem não foi verificada remoção de La; porém, alguma mobilização ocorreu apenas na terceira lavagem.

Por outro lado, para os tratamentos a pH 7,5 percebe-se que as fases contendo La são ligeiramente mais solúveis, especialmente à medida que se aumenta o número de lavagens. Isto pode ser atribuído à remoção de sais básicos a cada lavagem, com possível diminuição do pH desfavorecendo a retenção de La (SCHINDLER & STUMM, 1987). No presente trabalho, tendo em vista a formação de lantanita e bastinasita, se pressupõe que a queda do pH pode levar à hidrólise destes carbonatos de La presentes no material. Contudo, mesmo para os maiores teores de La extraível por água, a remobilização não ultrapassa a 2% do total de La presente no material, determinado após digestão por água régia.

Comparando-se novamente as concentrações de La com os VMP para As e Pb, vê-se que apenas os tratamentos a pH 7,5 não atenderiam às exigências. Desse modo vê-se a necessidade da manutenção do pH a níveis mais alcalinos durante a síntese de modo a se realizar uma associação do La com os (hidr)óxidos mais efetiva, bem como levar à formação de carbonatos mais estáveis, como parece ser o caso do tratamento 5 que, apesar de apresentar segregação de La, não revela grande remobilização deste quando sujeito às lavagens com água (Tabela 10).

Tabela 10: Teores de La remobilizados por meio das lavagens sequenciais em água.

Relação Fe:Al:La	1ª Lavagem	2ª Lavagem	3ª Lavagem	Total (%)
	----- mg kg ⁻¹ -----			
500:0:1	<LD	<LD	0,031 ± 0,04	0.003
500:0:5	<LD	0,005 ± 0,01	<LD	0.000
500:0:10	<LD	0,006 ± 0,01	0,063 ± 0,0	0.000
500:0:25	<LD	<LD	0,128 ± 0,02	0.000
500:0:50	<LD	<LD	0,132 ± 0,03	0.000
500:80:1	<LD	<LD	0,062 ± 0,0	0.003
500:80:5	<LD	<LD	0,076 ± 0,02	0.001
500:160:1	<LD	<LD	0,062 ± 0,01	0.003
500:160:5	<LD	<LD	0,076 ± 0,0	0.001
500:0:50; pH 7,5	1,420 ± 0,9	143,635 ± 49,70	1532,145 ± 107,57	1.897
500:160:5; pH 7,5	0,039 ± 0,01	0,665 ± 0,23	12,537 ± 5,77	0.181

LD=0,51 mg L⁻¹

4.2.5.2 Extração das Fases Redutíveis

As quantidades de La removidas das fases sólidas por hidroxilamina foram relativamente elevadas, o que acarretou altas taxas de remobilização do La (Tabela 11). De modo geral, a extração por hidroxilamina é creditada à dissolução redutiva de parte dos óxidos de Fe, com consequente liberação dos elementos a eles associados. Este parece não ser o caso do La, já que as proporções Fe:La extraídas foram muito inferiores àsquelas presentes na fase sólida (Tabela 12). Em outras palavras, a hidroxilamina extraiu proporcionalmente muito mais La do que Fe. Portanto, estes resultados nos levam a crer que a hidroxilamina solubiliza preferencialmente o La ou fases contendo La, diminuindo sua eficiência para realizar a dissolução redutiva dos óxidos de Fe. Tal afinidade já foi reportada para cátions como Na^+ e Li^+ os quais se ligam tanto ao oxigênio (O) quanto ao nitrogênio (N) da estrutura da hidroxilamina (VIZOSO & RODE, 1995; SOMPORNPISTUT et al., 1993). Tais resultados sugerem a formação de complexo La-hidroxilamina e são relevantes em se tratando da busca por formas de recuperação do La em resíduos de estações de tratamento de efluentes. A afinidade entre hidroxilamina e ETR, associados aos óxidos de Fe, possibilitaria a recuperação destes elementos em detrimento de outros como o As que poderiam estar presentes e que se mostraram estáveis na presença desse extrator (MELLO, dados não publicados*).

Tabela 11: Porcentagens de remobilização de La por meio da extração com cloridrato de hidroxilamina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Relação Fe:Al:La	La extraído ----- mg kg ⁻¹ -----	Total de La	Remobilização (%)
500:0:1	169,92	1.125,33	15,10
500:0:5	7.564,32	11.538,40	65,56
500:0:10	18.308,63	25.885,26	70,73
500:0:25	51.379,93	57.159,78	89,89
500:0:50	65.933,80	98.964,37	66,62
500:80:1	934,87	2.110,03	44,31
500:80:5	7.796,11	9.049,09	86,15
500:160:1	1.345,19	1.856,49	72,46
500:160:5	7.760,43	8.175,63	94,92
500:0:50; pH 7,5	84.826,59	87.052,10	97,44
500:160:5; pH 7,5	8.537,94	7.319,71	116,64

Tabela 12: Relação molar entre Fe e La extraídos por hidroxilamina.

Relação Fe:Al:La	Fe extraído	La extraído	Fe/La extraídos
	----- mol -----		
00:0:1	84.556	1.22	69.12
500:0:5	38.554	54.46	0.71
500:0:10	18.573	131.81	0.14
500:0:25	22.537	369.91	0.06
500:0:50	24.507	474.69	0.05
500:80:1	48.789	6.73	7.25
500:80:5	57.288	56.13	1.02
500:160:1	44.468	9.68	4.59
500:160:5	74.899	55.87	1.34
500:0:50; pH=7,5	54.896	610.70	0.09
500:160:5; pH=7,5	152.873	46.75	3.27

Algo importante a ser levado em consideração em relação à remobilização do La em meio redutor é que a presença de Al apresentou efeito significativo na porcentagem de La extraído por hidroxilamina (Tabela 13). Os contrastes ortogonais evidenciaram um aumento da instabilidade tanto em relação à presença de Al, quanto em relação ao aumento das proporções deste elemento (Tabela 14). Comparando-se com outros trabalhos, verifica-se que para As, há estudos que atestam um aumento da estabilidade dos óxidos de Fe com substituição por Al em meio redutor (SCHWERTMANN, 1984; JEANROY et al., 1991; SILVA, 2008). No entanto, essa distinção entre as estabilidades das fases sólidas em relação a cada elemento pode ser de grande interesse no caso da necessidade de extração específica de diferentes contaminantes associados aos óxidos de Fe.

Tabela 13: Análise de variância para os teores de La remobilizados pela hidroxilamina.

F.V.	G.L.	QM
		La
C ₁	1	4635,432708*
C ₂	1	1310,749521*
C ₃	1	1558,996961*
C ₄	1	148,175581
C ₅	1	970,307100*
C ₆	1	457,434554*
Resíduo	20	54,308749
CV (%)		9,94

*MELLO, J. W. V. Informação pessoal

Também foi possível verificar que o pH apresentou efeito significativo pela comparação dos tratamentos 5 e 10 (contraste C5) e 9 e 11 (Contraste 6) (Tabela 13). O tratamento 10 (500:0:50; pH 7,5) apresentou porcentagem de remobilização de 25% a mais do que o tratamento 5, com relação Fe:Al:La equivalente (500:0:50; pH 11,7) (Tabela 14). Além disso, o tratamento 10 foi o que apresentou a maior remobilização de La (Figura 20). Isso sugere a diminuição da estabilidade do La com o abaixamento do pH. Tal resultado, de certa forma, está de acordo com o observado para a extração das fases solúveis.

Tabela 14: Contrastes médios e sua significância para os teores de La remobilizados pela hidroxilamina.

F.V.	Contrastes Médios	
	La (%)	
C ₁	48,14*	
C ₂	29,56*	
C ₃	27,92*	
C ₄	9,94	
C ₅	25,43*	
C ₆	4,46*	
CV (%)	9,94	

*Significativo a 1%, pelo Teste F.

C₁ (T1 vs T6+T8); C₂ (T6 vs T8); C₃ (T2 vs T7+T9); C₄ (T7 vs T9); C₅ (T5 vs T10); C₆ (T9 vs T11)

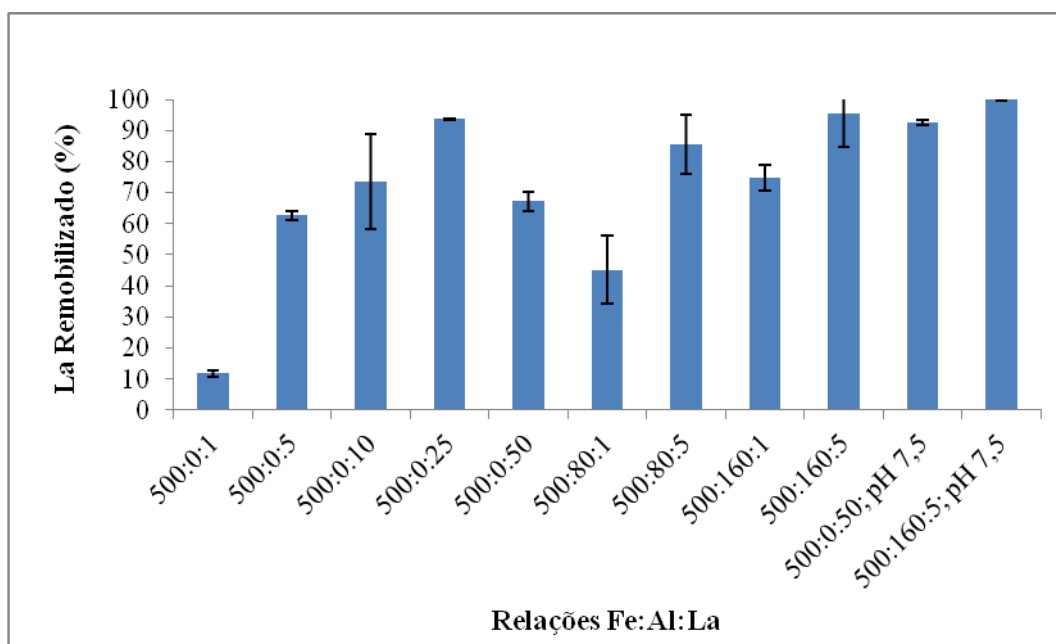


Figura 20: Teores de La extraíveis por cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹. Linhas verticais sobre as barras representam o desvio padrão da média.

A influência do aumento da proporção de La na estabilidade das fases precipitadas mediante extração por hidroxilamina, foi avaliada por análise de regressão para os cinco primeiros tratamentos. Como resultado, foi obtido um modelo quadrático para explicar a porcentagem de La recuperada por hidroxilamina em função da proporção de La no tratamento (Figura 21).

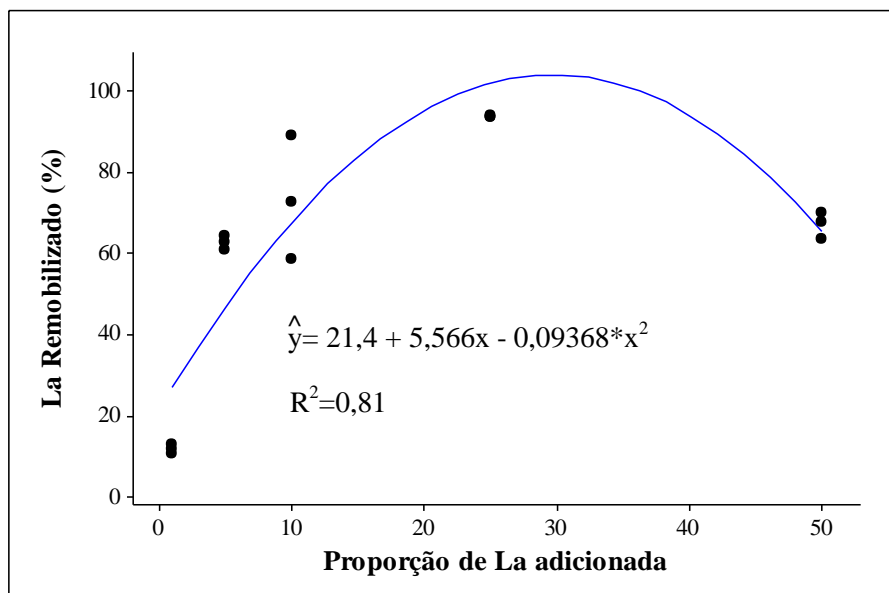


Figura 21: Regressão entre a remobilização de La por hidroxilamina como função da proporção de La nos tratamentos, na ausência de Al.

5. Conclusões

- A precipitação de óxidos de Fe e Al se mostrou eficiente para tratamentos de águas contendo La;
- Parte do La precipitado a pH 11,7 não está diretamente associado aos óxidos de Fe e Al;
- À medida em que a proporção de La aumenta, há indícios da ocorrência de segregação de fases de La, formando Lantanita e Bastinasita;
- O material sintetizado apresentou-se estável frente a extrações com água;
- A presença de Al não apresentou efeito significativo na eficiência remoção do La da fase aquosa. No entanto, provocou diminuição da estabilidade do material precipitado em condições redutoras (extração com hidroxilamina);
- A hidroxilamina parece reagir preferencialmente com o La da fase sólida e não com o Fe dos óxidos. Tal resultado sugere a possibilidade de recuperação específica do La, e talvez outros ETR, em resíduos de ETE's.

6. Referências Bibliográficas

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

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**. v. 171, n. 1–3, p. 965-972, 2009.

BLOWES, D. W. & JAMBOR, J. L. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. **Applied Geochemistry**. v. 5, p. 327-346, 1990.

BRÜMMER, G.W.; GERTH, J.; TILLER, T.G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc, and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. **Journal of Soil Science**. v. 39. p. 37-52, 1988.

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.

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

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

DIERKS, S. Material safety data sheet. **Electronic Space Products International**. Out. 2002. Disponível em: <<http://www.espimetals.com/msds/s/arsenic.htm>>. Acesso em: 07 jul. 2014.

DIERKS, S. Material safety data sheet. **Electronic Space Products International**. Jan. 2003. Disponível em: <<http://www.espimetals.com/msds/s/arsenic.htm>>. Acesso em: 07 jul. 2014.

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

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

FENDORF, S. & FENDORF, M. Sorption Mechanisms of Lanthanum on Oxide Minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 44, n. 2, p. 220-227, 1996.

FERNANDES, R. B. **Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em latossolos do Sudeste brasileiro**. 2000. 265 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

GREENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A.; Chemistry of the Elements, Pergamon Press: Great Britain, 1984. e . Lee, J. D.; **Química Inorgânica não tão Concisa**; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999, cap. 29.

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

HAYES KF, LECKIE JO. Mechanisms of lead ion sorption at the goethite/water interface. In: Davis JA, Hayes KE, editors. **Geochemical processes at mineral surfaces**. ACS Symp. 323. Meet. Am. Chem. Soc. Washington, DC. p. 141-148, 1986.

HERBERT JR, R. B. Metal retention by iron oxide precipitation from acidic ground water in Dalarna, Sweden. **Applied Geochemistry**. v. 11, p. 229-235, 1996.

HOCELLA ME Jr. Atomic structure, microtopography, composition, and reactivity of mineral surfaces. In: Hochella ME White AF, editors. **Mineral-water interface geochemistry**, v. 23, Reviews in mineralogy. Washington, DC: Mineralogical Society of America. p. 87-132, 1990.

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

HURLBUT, C. S. & KLEIN, C. **Manual of Mineralogy**. 19th edition, 532 p. New York, London: Wiley, 1977.

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.

JEANROY, E. et al. Differential Dissolution of Hematite and Goethite in Dithionite and Its Implication on Soil Yellowing. **Geoderma** v. 50, n. 1-2, p. 79-94, 1991.

JUNG, M. C. Heavy metal contamination of soils and wastewaters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. **Applied Geochemistry**. v. 16, p. 1369-1375, 2001.

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**. v. 106, p. 404-428, 2013.

KARLSSON S. et al. Chemical characterization of stream-bed sediments receiving high loadings of acid mine effluents. **Chemical Geology**. v.67, p. 1-15, 1988.

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.

LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. New Jersey, Blackburn, 2001. 449p.

- MACHESKY, M.L. Ph.D. Thesis, Univ. of Wisconsin, USA. 1985
- MAMINDY-PAJANY, Y., HUREL, C., MARMIER, N., ROMÉO, M. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. **Desalination**. v. 281, p. 93-99, 2011.
- MARTINS, T. S. & ISOLANI, P. C. Rare earths: industrial and biological applications. **Química Nova**. v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- MASUE, Y., LOEPPERT, R. H., KRAMER, T. A. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides. **Environmental Science & Technology**. v. 41, n. 3, p. 837-842, 2007.
- MELLO, J. W. V. de & PEREZ, D. V. **Química e Mineralogia do Solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Parte 1. Editado por Melo, V. de F. & Alleoni, L. R. F. Viçosa, MG. v. 1, p. 151-249, 2009
- MENG, X., KORFIATIS, G. P., BANG, S., BANG, K. W. Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. **Toxicology Letters**. v. 133, n. 1, p. 103-111, 2002.
- NÓBREGA, F. A. **Análise de múltiplas variáveis no fechamento de mina – estudo de caso da pilha de estéril BF-4, Mina Osamu Utsumi, Inb Caldas, Minas Gerais**. 2007. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- PASTORE, E.L. & MIOTO, J.A. Impactos Ambientais em Mineração com Ênfase a Drenagem Mineira Ácida e Transporte de Contaminantes. **Revista Solos e Rochas**. São Paulo. v. 23, p. 33-53, 2000.
- 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.
- PORTELA, M. Mineração é ainda destaque na economia de Minas Gerais. O Estado de São Paulo. Disponível em:

<<http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,mineracao-ainda-e-destaque-na-economia-de-minas-gerais,170090e>>. Acesso em: 05 jul 2014.

PRIETO, G. Geochemistry of heavy metals derived from goldbearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia). **Journal of Geochemical Exploration**. v. 64, p. 215-222, 1998.

ROCIO, M. A. R. et al. Terras Raras: Situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**. n. 35, p. 369-420, 2011.

RODE, B. M. & VIZOSO, S. Na⁺ in liquid hydroxylamine: pair potential function from ab initio calculations and Monte Carlo computer simulation of a 0,36 M NaCl solution (2NaCl/200 NH₂OH). **Chemical Physics**. v. 199, p. 129-144, 1995.

SCHINDLER P. W. & STUMM W. The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxyhydroxide minerals. In: Stumm W, editor. **Aquatic surface chemistry**. NY: Wiley and Sons. p. 83-110, 1987.

SCHWERTMANN, U. The Influence of Aluminum on Iron-Oxides .9. Dissolution of Al-Goethites in 6m Hcl. **Clays and Clay Minerals** v. 19, n. 1, p. 9-19, 1984.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: Minerals in Soil Environments, ed. 2 (eds J: B. Dixon and S. B. Weed), p. 379-438. **Soil Science Society of America**. Book Series 1. 1989.

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

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.

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 In Press**. v. 44, p. 5684-5692, 2010.

SOMPORNPISTUT, P., KOKPOL, S., RODE, B. M. Li⁺ in liquid hydroxylamine: intermolecular potential function and Monte Carlo simulation. **Chemical Physics**. v. 172, p. 7-12, 1993.

STOLLENWERK K. Geochemical interactions between constituents in acidic groundwater and alluvium in an aquifer near Globe. Arizona, **Applied Geochemistry**. v. 9, p. 353-369, 1994

TORRENT J. AND 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.

ULBRICH, H.H.G.J., **A petrografia, e estrutura e o quimismo de nefelina sienitos do Maciço Alcalino de Poços de Caldas, MG-SP**. 1984. 735 f. Tese (Livre Docência) - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

XU, Q., FU, Y., MIN, H., CAI, S., SHA, S., CHENG, G. 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**. v. 19, n. 9, p. 3950-3958, 2012.

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

WEY, X.; VIADERO JR., R. C. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering. **Colloids and Surfaces**. v. 294. p. 280 - 286, 2007.

APÊNDICE

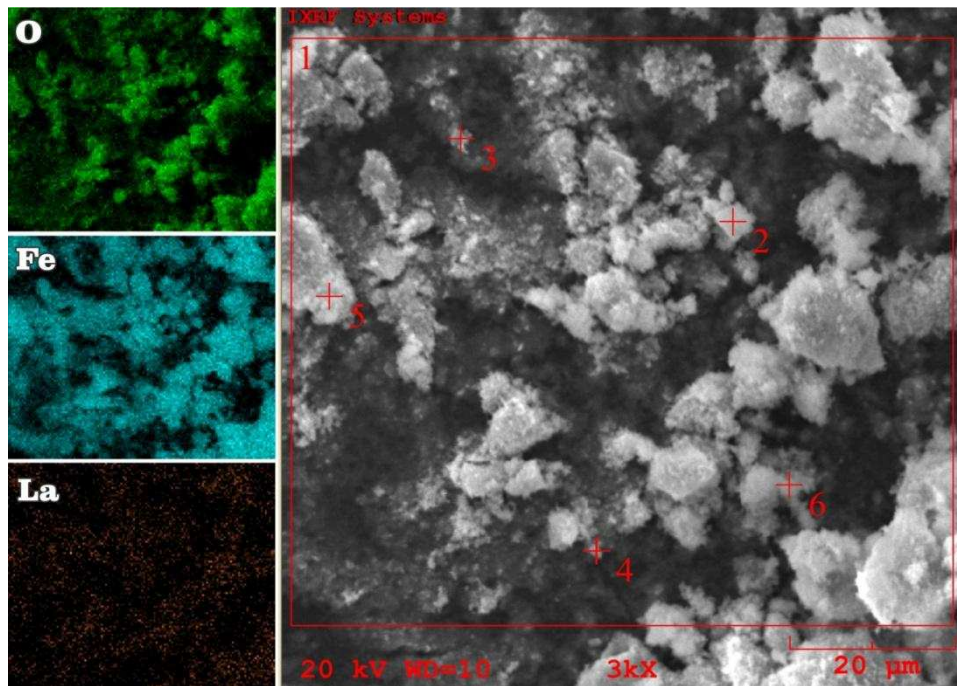


Figura A.1: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 1 (Fe:Al:La - 500:0:1) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

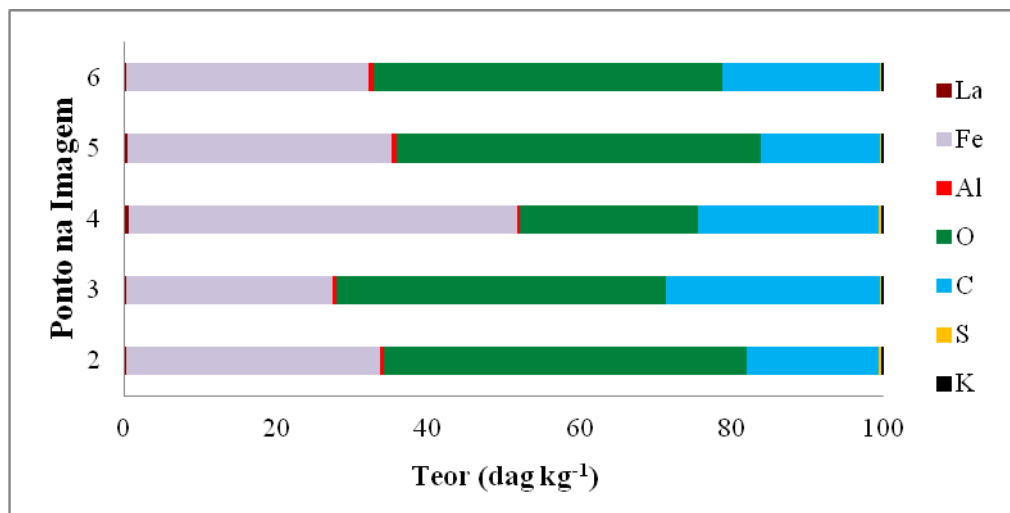


Figura A.2: Composição química da amostra do tratamento 1 (Fe:Al:La - 500:0:1) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

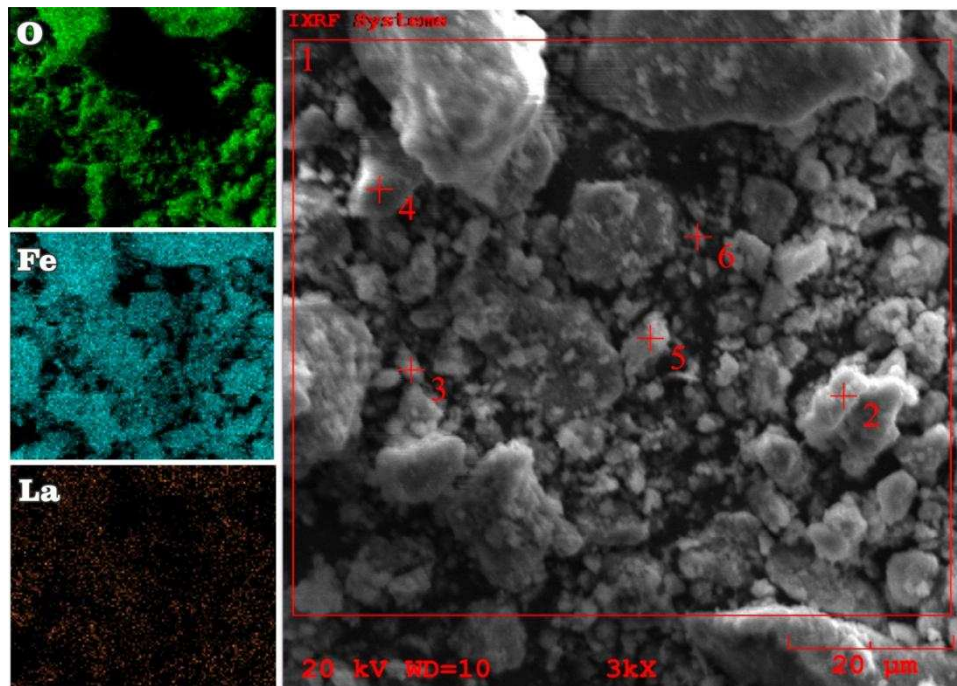


Figura A.3: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 2 (Fe:Al:La - 500:0:5) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

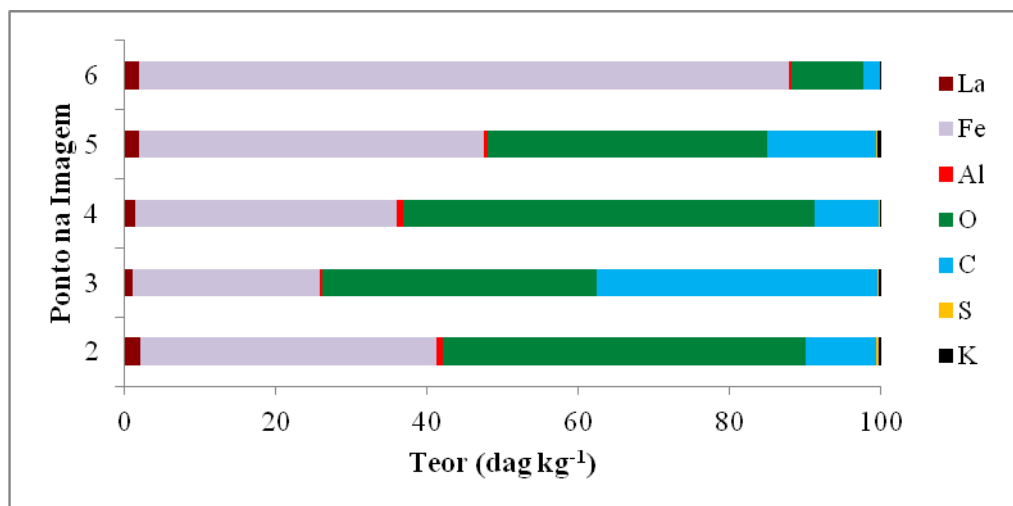


Figura A.4: Composição química da amostra do tratamento 2 (Fe:Al:La - 500:0:5) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

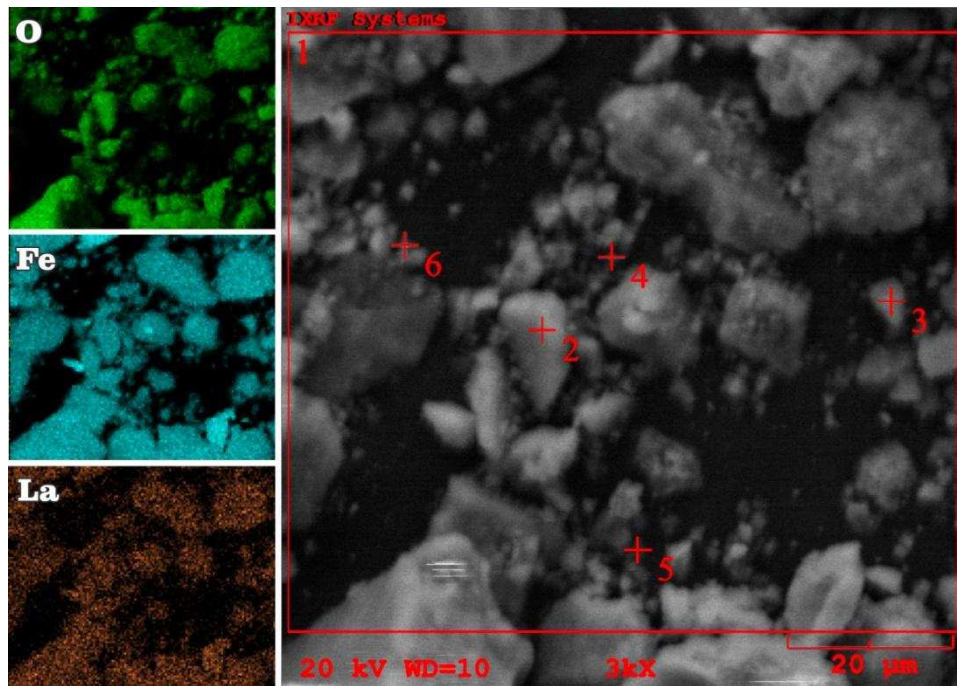


Figura A.5: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 3 (Fe:Al:La - 500:0:10) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

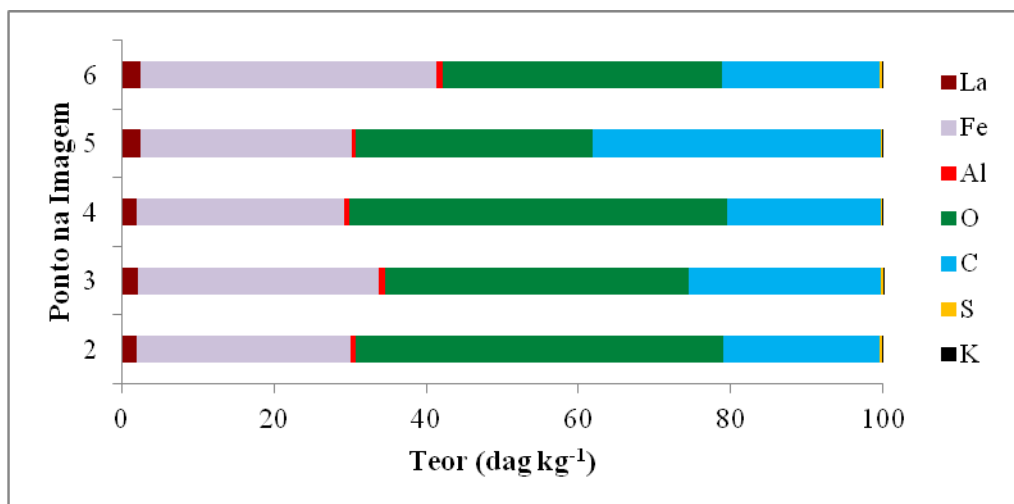


Figura A.6: Composição química da amostra do tratamento 3 (Fe:Al:La - 500:0:10) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

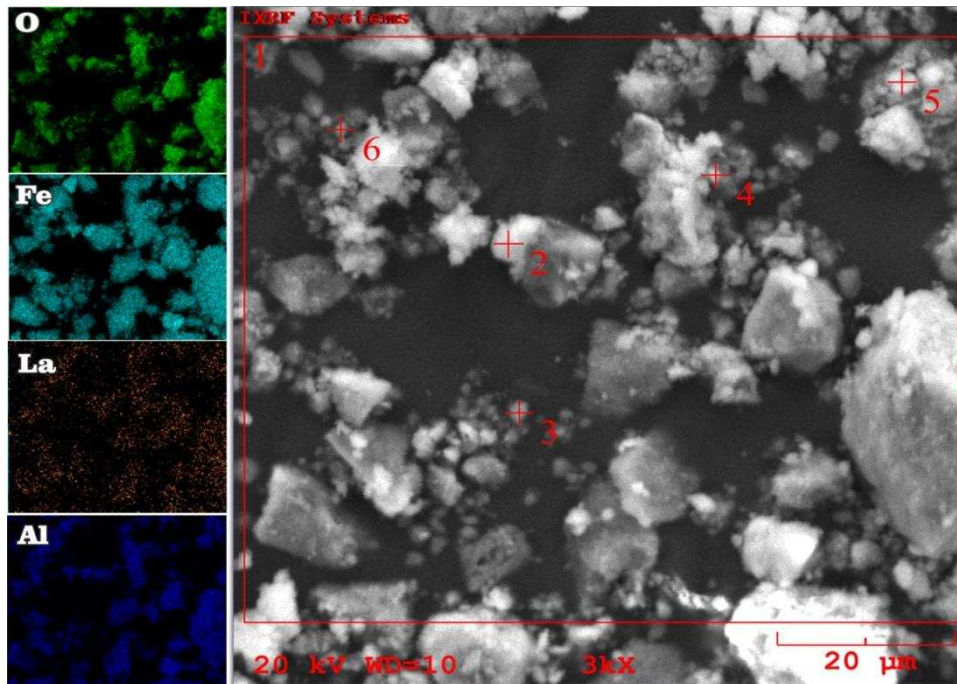


Figura A.7: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 6 (Fe:Al:La - 500:80:1) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

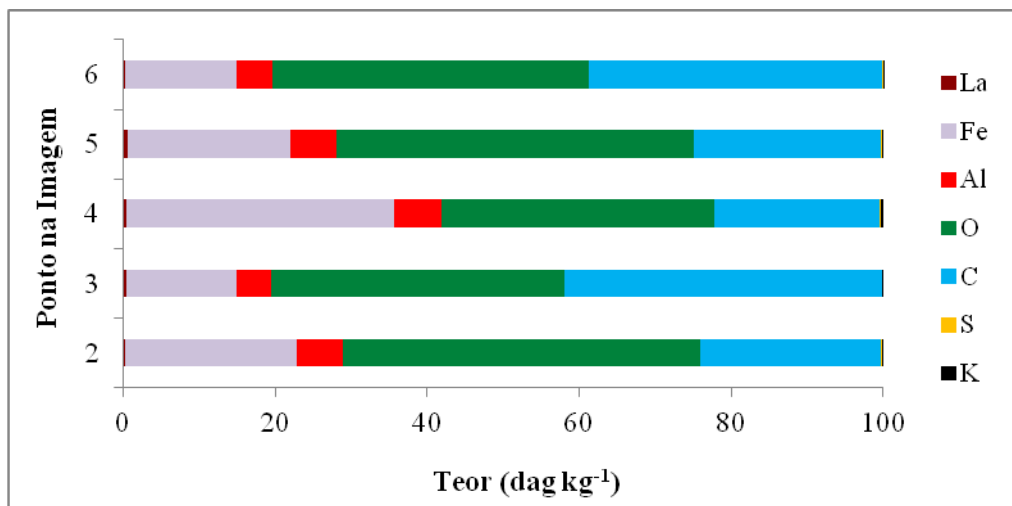


Figura A.8: Composição química da amostra do tratamento 6 (Fe:Al:La - 500:80:1) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

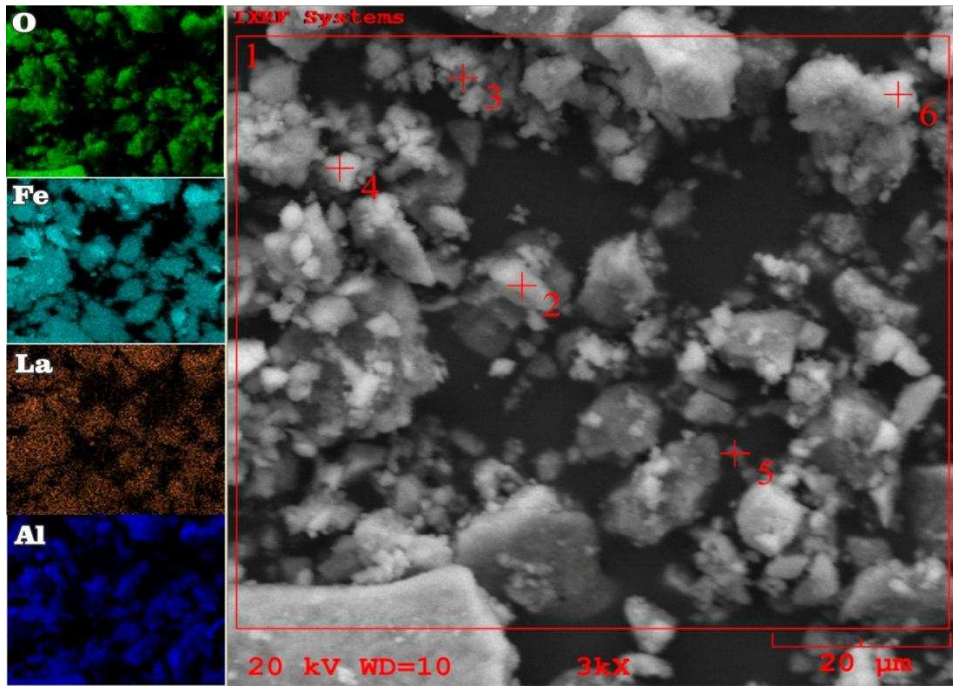


Figura A.9: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 7 (Fe:Al:La - 500:80:5) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

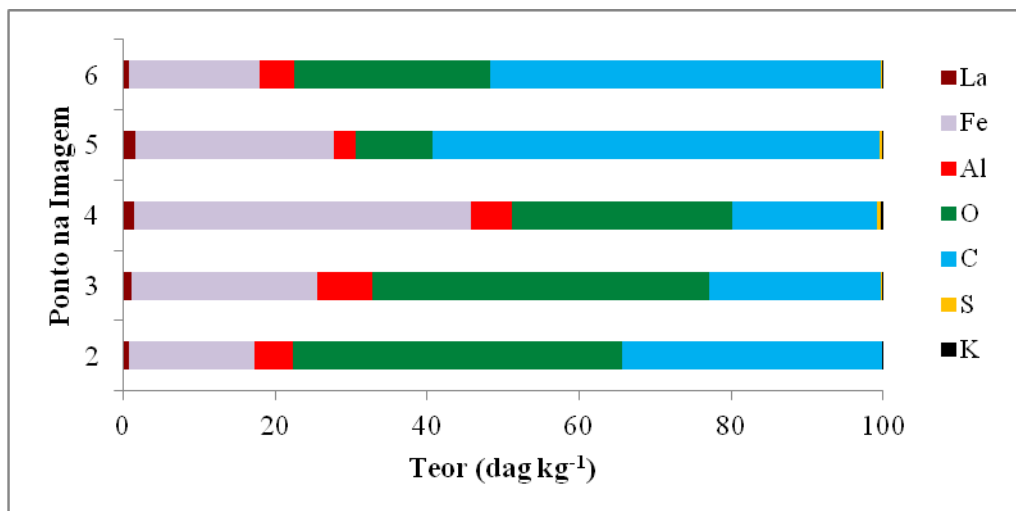


Figura A.10: Composição química da amostra do tratamento 7 (Fe:Al:La - 500:80:5) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

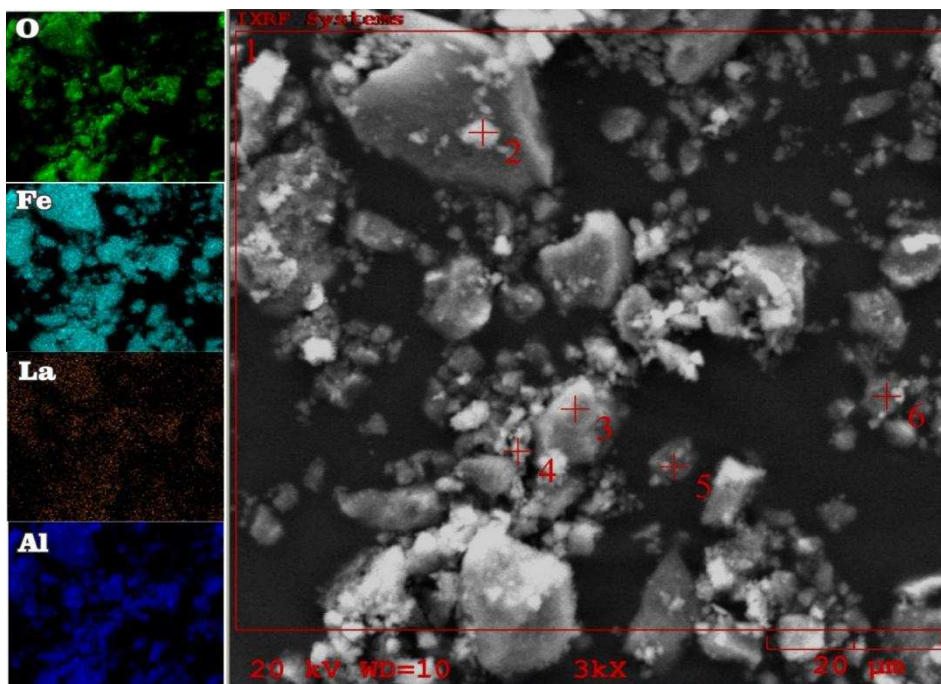


Figura A.11: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 8 (Fe:Al:La - 500:160:1) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

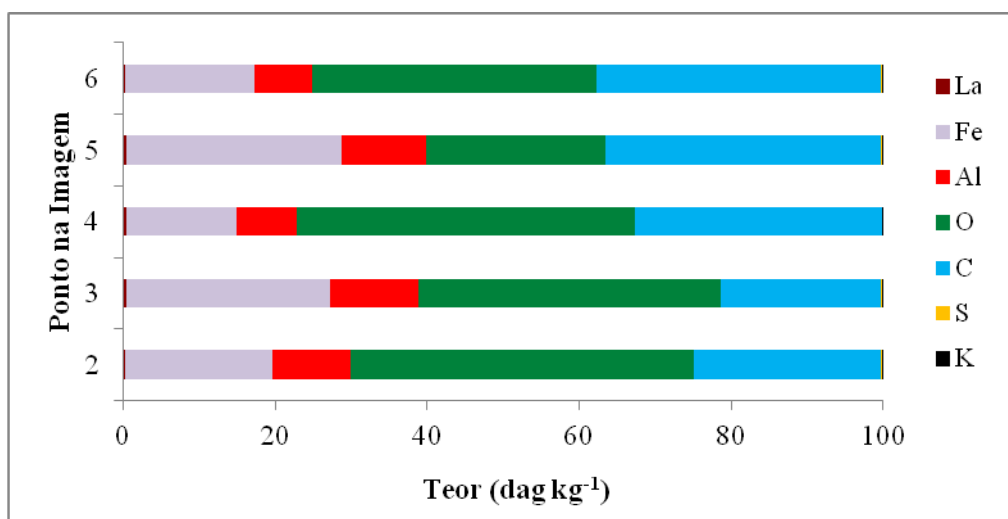


Figura A.12: Composição química da amostra do tratamento 8 (Fe:Al:La - 500:160:1) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

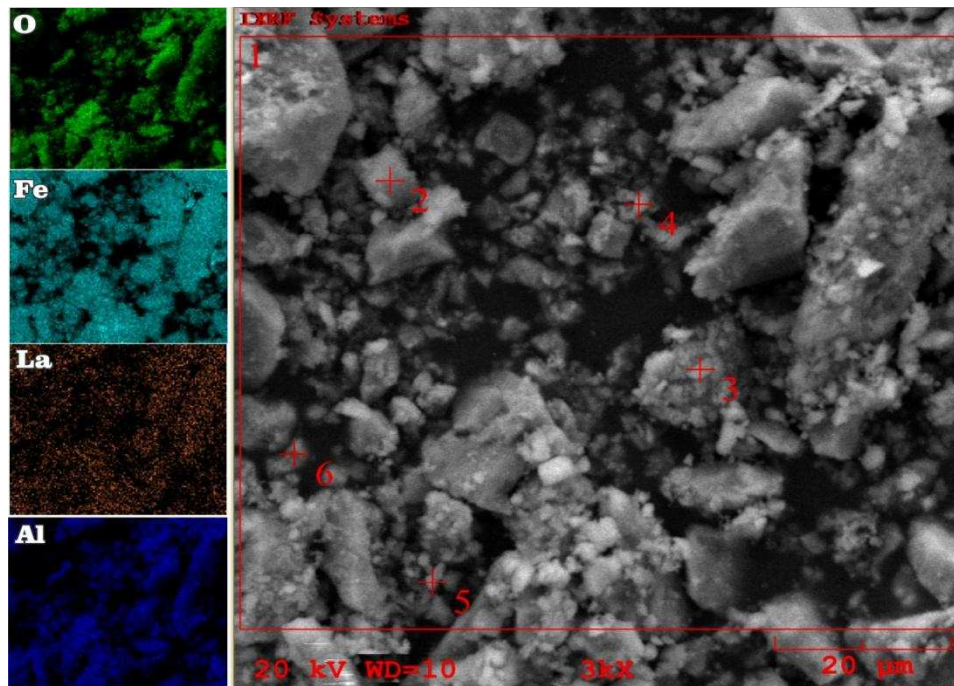


Figura A.13: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 9 (Fe:Al:La - 500:160:5) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

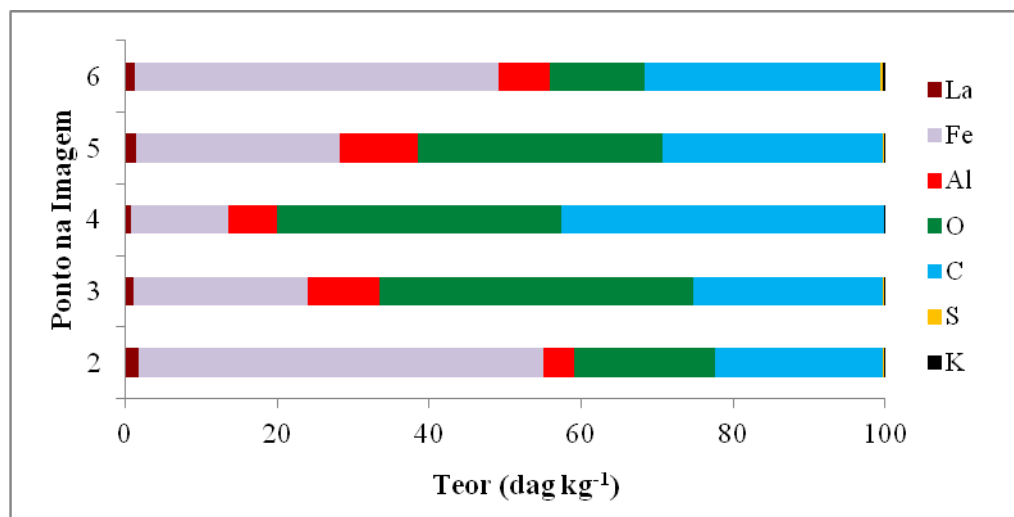


Figura A.14: Composição química da amostra do tratamento 9 (Fe:Al:La - 500:160:5) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.

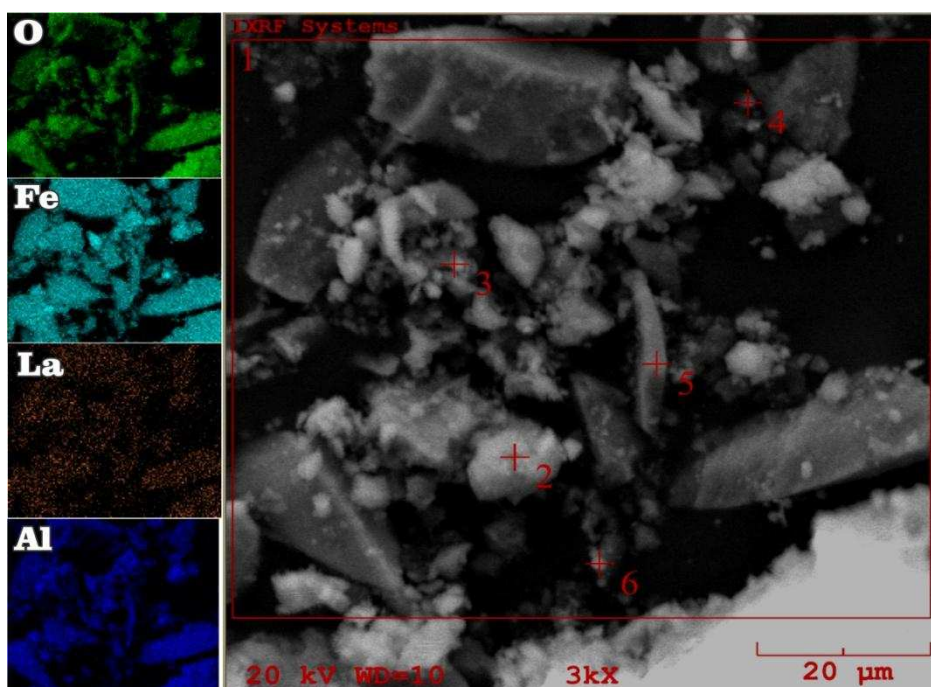


Figura A.15: Micrografia obtida por MEV para amostra do tratamento 11 (Fe:Al:La - 500:160:5; pH 7,5) com aumento de 3000 vezes. A área mapeada é representada pelo retângulo vermelho (1) e os pontos selecionados para análise semiquantitativa estão assinalados (2 a 6).

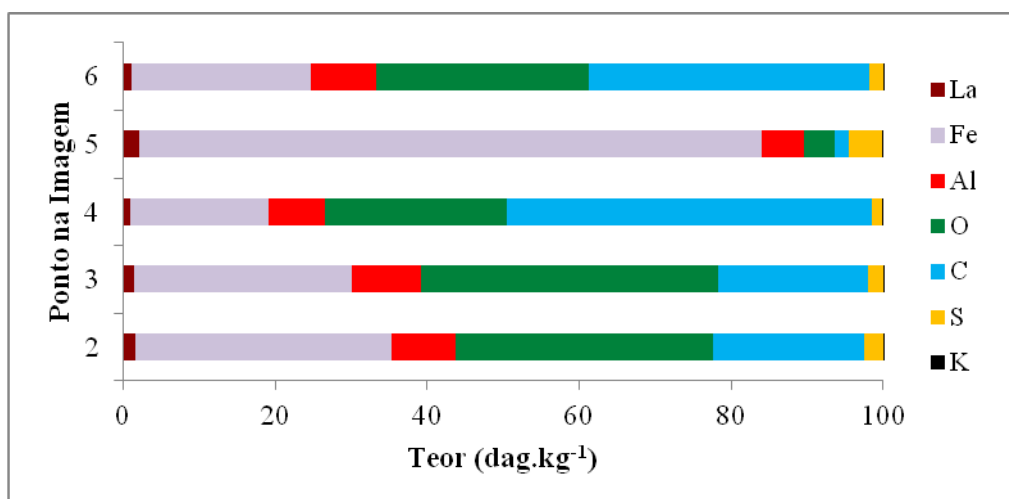


Figura A.16: Composição química da amostra do tratamento 11 (Fe:Al:La - 500:160:5; pH 7,5) obtida por sonda EDS acoplada a MEV.