



## Imobilização de Lantânio por Óxidos de Ferro e avaliação de seu potencial de remobilização

**Gisely Souza Barcelos<sup>(1)</sup>; Luísa Poyares Cardoso<sup>(2)</sup>; Stephanie Tavares Venâncio dos Santos<sup>(3)</sup>; Eloísa Stéphanie da Silva<sup>(4)</sup>; Jaime Wilson Vargas de Mello<sup>(5)</sup>; Walter Antônio Pereira Abrahão<sup>(6)</sup>**

<sup>(1)</sup> Estudante; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa; Minas Gerais; giselybarcelos@yahoo.com.br; <sup>(2)</sup> Estudante; Universidade Federal de Viçosa; <sup>(3)</sup> Estudante; Universidade Federal de Viçosa; <sup>(4)</sup> Estudante; Universidade Federal de Viçosa; <sup>(5)</sup> Professor Titular; Universidade Federal de Viçosa; <sup>(6)</sup> Professor Titular; Universidade Federal de Viçosa;

**RESUMO:** Com o avanço tecnológico global, os elementos terras raras (ETR) tem ganhado destaque por sua diversidade de aplicações e, principalmente, pelo seu grande uso na indústria de alta tecnologia. O grande desafio é o tratamento dos efluentes gerados pela mineração de jazidas contendo ETR, que levam 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 o potencial de remobilização do La presente na fase sólida formada. Soluções de sulfato ferroso e de lantânio foram misturadas de modo a se obter quatro relações molares Fe:La (500:1, 500:5, 500:25, 500:50). A síntese foi realizada a pH 11,7 e o tratamento de relação 500:50 foi conduzido também a pH 7,5. Para avaliar a eficiência dos tratamentos, foi feita a quantificação periódica do La em solução por ICP-OES. O potencial de remobilização do lantânio contido na fase sólida foi avaliado por comparação dos teores extraíveis por meio de extração sequencial BCR, baseada na metodologia contida em RAURET et al., 1999. Todos os tratamentos apresentaram alta eficiência de remoção do La. Os resultados ainda sugerem que parte do La precipitado nos tratamentos a pH 11,7 não está associado aos óxidos. As fases sólidas formadas revelaram-se muito estáveis às extrações com água e moderadamente estáveis à extração com peróxido de hidrogênio; porém, a remobilização de La foi elevada frente à extração com ácido acético e hidroxilamina.

**Termos de indexação:** Elementos terras raras; drenagem ácida de mina, tratamento de águas residuárias.

### INTRODUÇÃO

O grupo dos elementos terras raras (ETR) é formado pelos 15 elementos da série dos lantanídeos (La ao Lu), além do Sc e Y que são incluídos no grupo por possuírem propriedades físicas e químicas similares às dos lantanídeos. Na maioria dos processos formadores de rochas, esses

elementos ocorrem como constituintes traços das fases mineralógicas.

O lantânio (La), bem como os demais ETR, possuem grande potencial de aplicações, especialmente na indústria de alta tecnologia. Por esta razão, esses elementos tem ganhado destaque econômico a nível mundial. Desse modo, a mineração de jazidas contendo ETR tem se intensificado, o que faz com que a demanda pelo estudo e desenvolvimento de técnicas capazes de minimizar os passivos ambientais gerados aumente.

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 traços, 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. Uma possibilidade para esse fim seria o uso de compostos capazes de "capturar" os contaminantes presentes. Para tanto, o uso de óxidos de ferro (Fe) surge como alternativa, atuando em processos de coprecipitação e/ou adsorção/occlusão dos contaminantes.

Diante dessa realidade, 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 o potencial de remobilização do La presente na fase sólida formada.

### MATERIAL E MÉTODOS

#### Síntese dos óxidos de Fe

O Experimento foi baseado na metodologia proposta por Schwertmann e Cornell (2000) para síntese de goethita. 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 tratamentos foram obtidos a partir de soluções de sulfato ferroso  $2 \text{ mol L}^{-1}$  e sulfato de lantânio  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ , que foram vertidas em recipientes de polietileno nas quantidades necessárias à obtenção das relações molares Fe:La desejadas (**Tabela 1**). Além da condução da síntese a pH 11,7 como determinado pela metodologia, o tratamento com máxima proporção de La também foi conduzido a pH 7,5 pelo fato de a precipitação de La ocorrer em valores de pH superiores a 8,0 (constatado por testes prévios). Com isso, pretendeu-se isolar o efeito dos óxidos de Fe na co-precipitação do La, em relação ao efeito da elevação do pH na precipitação do mesmo. Para cada tratamento foram realizadas três repetições em delineamento inteiramente casualizado.

Tabela 1: Relações molares Fe:La entre os tratamentos utilizados.

Tratamento	pH	Relações Fe:La
T1	11,7	500:1
T2	11,7	500:5
T3	11,7	500:25
T4	11,7	500:50
T5	7,5	500:50

Em cada recipiente o pH foi elevado por meio da adição de solução de hidróxido de potássio (KOH)  $5 \text{ mol L}^{-1}$  para induzir a precipitação dos óxidos de Fe. 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. A fim de favorecer a oxigenação e promover a oxidação do Fe, foi instalado sistema de aeração de modo a promover a ressuspensão periódica de todo o material precipitado.

Durante 60 dias, as unidades experimentais foram mantidas sob temperatura controlada, em torno de  $23^\circ \text{C}$ , e protegidas da incidência direta da radiação solar. Após esse período, o sobrenadante foi retirado por sifonamento e o material precipitado separado para análises.

### Remoção de La da fase aquosa

Com o objetivo de avaliar a eficiência dos tratamentos, durante o período experimental foram realizadas coletas semanais de alíquotas do sobrenadante e determinadas as concentrações de La e Fe por espectroscopia de emissão óptica em plasma induzido (ICP-OES). 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  $4^\circ \text{C}$ ) 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.

### Potencial de remobilização de La da fase sólida

O potencial de remobilização do lantânio contido na fase sólida foi avaliado por comparação dos teores extraíveis por meio de extração sequencial BCR, baseado na metodologia contida em RAURET et al., 1999. Tal metodologia consiste em três extrações sucessivas com água deionizada, seguidas por extrações com solução de ácido acético  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ , cloridrato de hidroxilamina  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e peróxido de hidrogênio  $8,88 \text{ mol L}^{-1}$ . Dessa forma, quanto maior a fração extraída menor é a estabilidade do lantânio no material.

Os teores totais de lantânio nas amostras foram determinados por espectroscopia de emissão óptica em plasma induzido (ICP-OES) após a solubilização ácida com água régia ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ ).

Para extração das fases facilmente solúveis, foram realizadas 3 lavagens sequenciais com água deionizada conforme a metodologia seguida. 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 coletados e armazenados em geladeira (em torno de  $4^\circ \text{C}$  para posterior quantificação em ICP-OES). O material lavado foi, então, liofilizado e utilizado para as extrações seguintes.

O potencial de remobilização das fases solúveis foi avaliado por extração com solução de ácido acético ( $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ ) e em triplicata. 8,0 mL da solução extratora foram adicionados a tubos 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 20 minutos a 15000 rpm. O sobrenadante foi coletado e armazenado a 4° C até a determinação do La por ICP-OES.

Para extração das fases redutíveis foi utilizada solução de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L<sup>-1</sup> em procedimento semelhante ao anterior, utilizando-se porém, tempo de centrifugação de 40 min a 3000 rpm.

O potencial de remobilização das fases oxidáveis foi realizado utilizando-se solução de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L<sup>-1</sup>, em procedimento semelhante ao realizado na extração das fases redutíveis.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Remoção de La da fase aquosa

As concentrações finais de La solúvel nos tratamentos sugerem que estes foram eficientes para remover o La da solução.

Os resultados obtidos para o tratamento 5 sugerem que a remoção do La da fase aquosa não se deve exclusivamente à sua associação com os óxidos de Fe. 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. Portanto, a elevação do pH durante a síntese aumenta a eficiência de remoção de La pela associação aos óxidos.

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 5 (500:0:50; pH 7,5) apresentou menor eficiência de remoção (**Tabela 2**), 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 2: Valores da eficiência de remoção para os diferentes tratamentos estudados

Relação Fe:La	C <sub>0</sub>	C <sub>f</sub>	Eficiência de Remoção (%)
	----- mg L <sup>-1</sup> -----		
T1 - 500:1	13,9	<LD	100,00
T2 - 500:05	69,5	<LD	100,00
T3 - 500:25	347,5	0,034	99,99
T4 - 500:50	695,0	0,038	99,99
T5 - 500:50; pH 7,5	695,0	17,025	97,55

### Potencial de remobilização de La da fase sólida

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).

Por meio das três lavagens sucessivas do material com água deionizada foi possível verificar que os óxidos sintetizados são bastante estáveis em relação à retenção do lantânio (**Figura 1**). Para o tratamento a pH 7,5 percebe-se que as fases contendo La são ligeiramente mais solúveis. 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). 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.

Os tratamentos apresentaram diferentes porcentagens de remobilização de La quando submetidos à extração por ácido acético, sendo que foi observado um aumento no teor extraído à medida que a proporção de La nos tratamentos foi elevada (**Figura 1**). Confrontando tais resultados com os obtidos por difratometria de raios-X, percebe-se que diferentes teores de La foram mobilizados quando diferentes fases cristalinas foram reconhecidas. Tal fato atesta a influência das fases mineralógicas formadas na estabilidade do La presente no material sólido. Tratamentos com presença predominante de magnetita (T1 e T2) mostraram-se mais estáveis dos que os tratamentos com maior proporção de goethita e outras fases mineralógicas. Tais resultados corroboram com o estudo de Pietralonga (2013) no qual comportamento semelhante foi constatado.

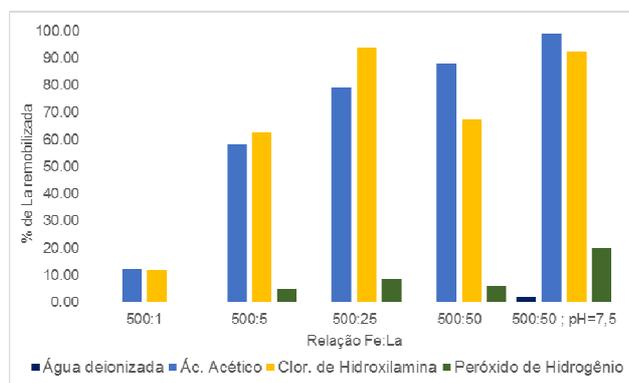
As porcentagens de La removidas por hidroxilamina foram relativamente elevadas, o que acarretou altas taxas de remobilização de La (**Figura 1**). De modo geral, a extração por hidroxilamina é creditada à dissolução redutiva de parte dos óxidos de Fe, com consequente liberação dos elementos a eles associados. Este parece não ser o caso do La, já que as proporções Fe:La extraídas foram muito inferiores àquelas presentes na fase sólida. 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<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup> os quais se ligam tanto ao oxigênio (O) quanto ao nitrogênio (N) da estrutura da hidroxilamina (Sompornpisut 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.

As porcentagens de La remobilizadas pela extração com peróxido de hidrogênio foram bem menores que os observados para as extrações com ácido acético e hidroxilamina (**Figura 1**). Possivelmente, tal resultado é devido à presença predominante de  $Fe^{3+}$  em relação a  $Fe^{2+}$ , ou seja, não há muito material a ser oxidado. Além disso, o Fe reduzido presente se encontra na estrutura da magnetita que é um mineral bastante estável. Sendo assim, o teor remobilizado provavelmente é devido mais ao baixo pH do extrator (em torno de 3) do que ao seu efeito oxidativo em si.



**Figura 1:** Porcentagem de La remobilizada frente a diferentes extratores

De modo geral, os resultados encontrados nas extrações revelam que a fase sólida formada não pode ser considerada estável em ambientes com baixo pH, o que é importante do ponto de vista ambiental. Desse modo, caso o material necessite ser disposto diretamente no ambiente, as características do local devem ser observadas atentamente, de modo a evitar a contaminação do ambiente.

Por outro lado, pensando-se no aspecto de recuperação do La presente na fase sólida, o uso de extratores ácidos é interessante. Sendo assim, o uso de óxidos de Fe para imobilização do La e sua posterior remobilização da fase sólida formada pode ser uma alternativa para concentração do La presente nas águas de drenagem ácida.

## CONCLUSÕES

A precipitação de óxidos de Fe se mostra eficiente para tratamentos de águas de drenagem ácida contendo La;

Parte do La precipitado a pH 11,7 não está diretamente associado aos óxidos de Fe e Al;

O material sintetizado apresenta-se estável frente a extrações com água;

A porcentagem de remobilização do La presente na fase sólida é elevada frente à extração com ácido acético, sendo que a presença de magnetita parece aumentar a estabilidade do material;

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 Estações de Tratamento de Efluentes;

A baixa remobilização com peróxido de hidrogênio é baixa e parece se dever principalmente ao baixo pH do extrator e não ao seu caráter oxidante;

Os resultados encontrados no presente estudo sugerem que o uso de óxidos de Fe para imobilização de La e sua posterior recuperação pode ser uma alternativa para concentração do La presente em águas de drenagem ácida.

## REFERÊNCIAS

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.

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

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.

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*, jan. 1999. v. 1, n. 1, p. 57-61.

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

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.