

## Imobilização de lantânio por (hidr)óxidos sintéticos de ferro e alumínio<sup>(1)</sup>

**Aloncio Gottardo Pietralonga<sup>(2)</sup>; Bruno Araujo Furtado de Mendonça<sup>(3)</sup>; Jaime Wilson Vargas de Mello<sup>(4)</sup>; Walter Antônio Pereira Abrahão<sup>(5)</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos de FAPEMIG e CNPq

<sup>(2)</sup> Mestre em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa (UFV); Engenheiro Ambiental; Petrobrás; Rio de Janeiro; [aloncioambiental@yahoo.com.br](mailto:aloncioambiental@yahoo.com.br); <sup>(3)</sup> Pós-doutorando; Departamento de Solos, UFV; bolsista FAPEMIG; [brunoafmendonca@gmail.com](mailto:brunoafmendonca@gmail.com); <sup>(4)</sup> Professor Associado; Departamento de Solos, UFV; Bolsista de produtividade em pesquisa 1d, do CNPq e Pesquisador do INCT-Acqua [jwvmello@ufv.br](mailto:jwvmello@ufv.br); <sup>(5)</sup> Professor Associado; Departamento de Solos, UFV; [wabrahao@ufv.br](mailto:wabrahao@ufv.br).

**RESUMO:** O lantânio (La) é um Elemento Terra Rara (ETR) moderadamente tóxico, comumente usado na indústria de alta tecnologia e que pode ser mobilizado em efluentes de mineração. Neste trabalho avaliou-se a remoção de La de solução aquosa por colóides de ferro (Fe) e alumínio (Al). A síntese dos colóides foi feita a partir de sais de sulfato de Fe e Al em águas contaminadas com La, de modo a obter as seguintes relações molares Fe:Al:La: 500:125:0, 500:125:1, 500:125:5, 500:125:25, 500:125:125, 500:250:0, 500:250:1, 500:250:5, 500:250:25 e 500:250:125. Semanalmente foram coletadas alíquotas do sobrenadante para determinação da concentração de La. O material precipitado foi submetido à difratometria de raios X (DRX) e o potencial de remobilização de La nas fases sólidas formadas foi avaliado por comparação dos teores extraíveis por ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup> com os teores totais. Elevadas eficiências na remoção de La da fase aquosa foram obtidas. A DRX indicou a formação de goethita, lepidocrocita e magnetita com evidências de substituição isomórfica de Fe por Al. As extrações com ácido acético revelaram alto potencial de remobilização do La dos precipitados, principalmente naqueles tratamentos com mais La. A precipitação dos (hidr)óxidos de Fe e Al se mostrou adequada para a remoção de La das águas contaminadas, porém ainda são necessários estudos para otimizar a retenção na fase sólida.

**Termos de indexação:** Elementos Terras Raras, efluentes da mineração, tratamento de águas.

### INTRODUÇÃO

O lantânio (La) é um Elemento Terra Rara (ETR) considerado moderadamente tóxico. Sabe-se que o La pode estar relacionado com o desenvolvimento de algumas doenças (He et al., 2008) e ainda causar distúrbios ecológicos (Zhang et al., 2010). Além disso, assim como os demais ETR, o La é um elemento crítico para as indústrias de alta

tecnologia, sendo usado, por exemplo, na fabricação de baterias de níquel-hidreto metálico (Bryce, 2010).

Como resultado do crescimento industrial, principalmente da indústria de mineração, e do aumento da demanda energética, tem-se uma enorme pressão sobre os recursos naturais. Dessa maneira, a indústria de mineração enfrenta problemas críticos e desafiadores, como o tratamento da água utilizada nas operações de mineração, necessário para a sua liberação no ambiente. Os efluentes de minas gerados durante o processamento do metal de base podem apresentar elevada concentração de elementos como o arsênio (As), ETRs e radionuclídeos, como por exemplo o urânio (U). Tais elementos podem ser mobilizados especialmente em áreas sujeitas à ocorrência de drenagem ácida de mina (DAM), processo decorrente da oxidação de minérios sulfetados quando expostos às condições atmosféricas, produzindo águas ácidas com elevado potencial de contaminação ambiental (Mello et al., 2006; Matschullat et al., 2000; Miekeley et al, 1992).

O objetivo do presente trabalho foi investigar a eficiência de (hidr)óxidos de Al-Fe, sintetizados a partir de sais de sulfato, como barreira geoquímica para controlar a mobilização de La em águas residuais de minas.

### MATERIAL E MÉTODOS

Os colóides foram sintetizados a partir da precipitação de Fe e Al, na presença de La, tendo por base o método de Schwertmann & Cornell (2000) para síntese de goethitas com substituição de Fe por Al. Os (hidr)óxidos de Al-Fe foram produzidos a partir de sais de sulfato em águas contendo as concentrações de La de 3,47, 0,69, 0,14 e 0,03 mg L<sup>-1</sup>. Inicialmente, o sulfato de La foi diluído em 0,7 L de água deionizada para as concentrações desejadas, em frascos de polietileno. Em seguida, 200 ml de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 1 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados. Nos tratamentos com Al também foram adicionados 50 ou 100 mL de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.16H<sub>2</sub>O 0,5

mol L<sup>-1</sup>. Completou-se o volume a 2,3 L com água deionizada após ajuste do pH a 11,7 com solução de KOH 5 M.

As seguintes relações molares entre os elementos ferro, alumínio e lantânio (Fe:Al:La) foram estudadas: 500:125:0, 500:125:1, 500:125:5, 500:125:25, 500:125:125, 500:250:0, 500:250:1, 500:250:5, 500:250:25 e 500:250:125. Portanto, o experimento constou de 10 tratamentos, que foram aplicados em três repetições. Os precipitados obtidos permaneceram incubados na solução resultante por um período de 90 dias, com duas agitações diárias das suspensões para estimular a oxidação de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> e a incorporação de Al<sup>3+</sup> na estrutura da goethita.

Foram coletadas alíquotas de 5 mL da solução sobrenadante em todas os tratamentos após 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 63, 70, 77 e 84 dias de incubação. Os valores de Eh e pH também foram determinados periodicamente e foram realizados ajustes de pH para 11,7 durante as primeiras cinco semanas.

No final do período de incubação, os precipitados foram lavados duas vezes com água deionizada e submetidos à diálise. Em seguida, foram secos e peneirados em malhas com abertura de 250 micrômetros. Para identificação das fases cristalinas formadas, utilizou-se a técnica de difratometria de raios-X (DRX). O potencial para a remobilização de lantânio contido na fase sólida foi avaliado por comparação dos teores extraíveis por ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup> com os teores totais obtidos após solubilização ácida com água régia (3 HCl: 1 HNO<sub>3</sub>). A extração com ácido acético foi realizada em duplicata, conforme Rauret et al. (1999). Todas as determinações de lantânio foram realizadas por ICP OES.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todos os tratamentos foi obtida alta eficiência na remoção de La da água contaminada (**Tabela 1**). Durante as primeiras cinco semanas do experimento não foram obtidos valores acima do limite de quantificação praticável (LQP) para o La solúvel, provavelmente devido ao pH elevado que favorece sua precipitação. Após este período foram observados valores acima do LQP apenas para os dois tratamentos com as maiores quantidades de lantânio (relações Fe:Al:La de 500:125:125 e 500:250:125). Este ligeiro aumento de lantânio na solução pode estar associado à dissolução dos compostos precipitados e/ou dessorção a partir da superfície dos colóides de Al-Fe, devido à diminuição do pH, estando diretamente relacionado

com a oxidação do Fe. A maior remobilização de La foi obtida para a relação Fe:Al:La de 500:250:125 (**Tabela 1**), o que pode ser atribuído à competição entre La e espécies de hidrólises do Al por sítios de adsorção de nos (hidr)óxidos de ferro.

Os tratamentos mostraram níveis diferentes de liberação de La da fase sólida, quando submetida à extração por ácido acético (**Figura 1**). A elevada porcentagem de La dissolvido dos (hidr)óxidos de Al-Fe precipitados indica que o La se encontrava fracamente retido na fase sólida. Os maiores percentuais de La foram mobilizados nos tratamentos com relações Fe:Al:La de 500:125:25 e 500:250:25. Esta remobilização de La dos precipitados por ácido acético pode ser considerada uma preocupação ambiental, mas também indica a possibilidade de recuperação do La da fase sólida para fins econômicos.

De acordo com os dados da DRX (**Figuras 2 e 3**), em ambas as relações Fe:Al, os três tratamentos com menores quantidades de lantânio apresentaram picos com desvios em relação aos da goethita sintética (Silva, 2008), indicando a formação de goethita com substituição isomórfica por alumínio, tal como previsto pelo uso do método de síntese (Schwertmann & Cornell, 2000). O mesmo ocorreu para as outras formas cristalinas encontradas, a Al-lepidocrocita e a Al-magnetita. Nos tratamentos 500:250:25 e 500:125:25 foram encontrados apenas pequenas quantidades de goethita (**Figura 2 e 3**) e a ocorrência de lepidocrocita. Já para a relação 500:250:125, não foi possível a identificação das fases cristalinas nas amostras coletadas.

Observando-se as **figuras 1, 2 e 3**, nota-se que diferentes teores de La foram mobilizados quando diferentes fases cristalinas foram reconhecidas. O tratamento correspondente à relação Fe:Al:La de 500:125:1, para o qual verificou-se a formação de magnetita adicionalmente à formação de Al-goethita, manifestou a maior estabilidade do La na fase sólida. Por outro lado, os dois tratamentos onde foi detectada a formação de lepidocrocita (500:125:25 e 500:250:25) foram os menos efetivos na retenção do lantânio. Os tratamentos correspondentes às relações molares de 500:125:5, 500:250:1 e 500:250:5, onde foi detectada a formação de goethitas, apresentaram valores de La extraível por ácido acético equiparáveis entre si e intermediários aos demais.

## CONCLUSÕES

1. A precipitação de (hidr)óxidos de Al-Fe em pH elevado constitui um eficiente método de tratamento de águas contaminadas por lantânio. Não obstante, a estabilidade do elemento nas fases precipitadas deve ser melhor investigada.



2. Diferenças nas relações Fe:Al:La resultaram em diferentes fases cristalinas, as quais apresentaram comportamento distinto quanto a retenção do La.

3. O lantânio co-precipitado na fase sólida pode ser facilmente recuperado por lixiviação com ácido acético 0,11 M quando sua é elevada (menor relação Fe:Al:La).

### AGRADECIMENTOS

Às agências brasileiras de fomento à pesquisa: FAPEMIG, CAPES e CNPq.

### REFERÊNCIAS

BRYCE, R. Power Hungry: The Myths of "Green" Energy and the Real Fuels of the Future. PublicAffair. New York. 2010. 394p.

HE, X. et al. Neurotoxicological Evaluation of Long-Term Lanthanum Chloride Exposure in Rats. Toxicological Sciences, 103(2):354-361, 2008.

MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere -- a review. The Science of The Total Environment., 249(1-3):297-312, 2000.

MELLO, J., ROY, W., TALBOTT, J., STUCKI, J. Mineralogy and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian

Soils and Sediments (11 pp). Journal of Soils and Sediments 6(1): 9-19, 2006.

MIEKELEY, N.H.; JESUS, C.; SILVEIRA, C.P. DEGUELDRE, C. Chemical and physical characterization of suspended particles and colloids in waters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil. Journal of Geochemical Exploration. 45:409-437, 1992.

RAURET, G., LOPEZ-SANCHEZ, J. F., SAHUQUILLO, A., RUBIO, R., DAVIDSON, C., URE, A. ;QUEVAUVILLER, Ph.: 'Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials', J. Environ. Monit. 1:57-61, 1999.

SILVA, J. Effectiveness and stability of aluminium and iron hydroxides nanoparticles for arsenate removal from contaminated water. Viçosa. Doctoral thesis. Federal University of Viçosa, 2008. 80p.

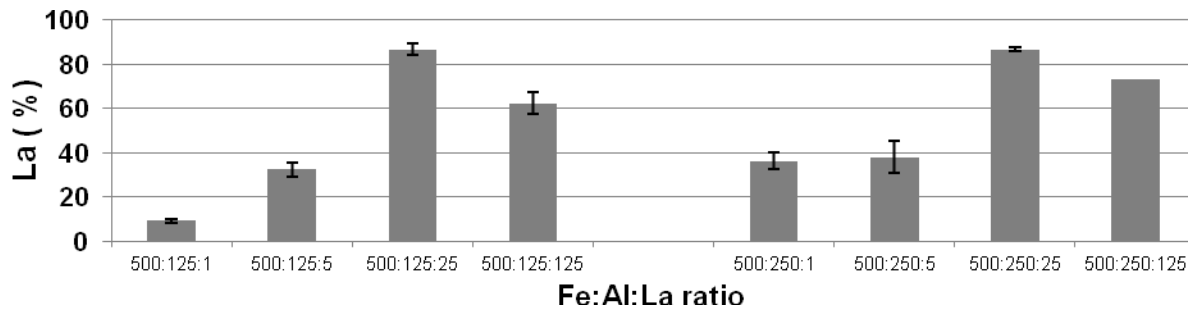
SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. 'Iron oxides in the laboratory : preparation and characterization' Wiley-VCH, Weinheim; Chichester. 2000. 188p.

ZHANG, H.; HE, X.; BAI, W.; et al. Ecotoxicological assessment of lanthanum with Caenorhabditis elegans in liquid medium. Metallomics. 2:806, 2010.

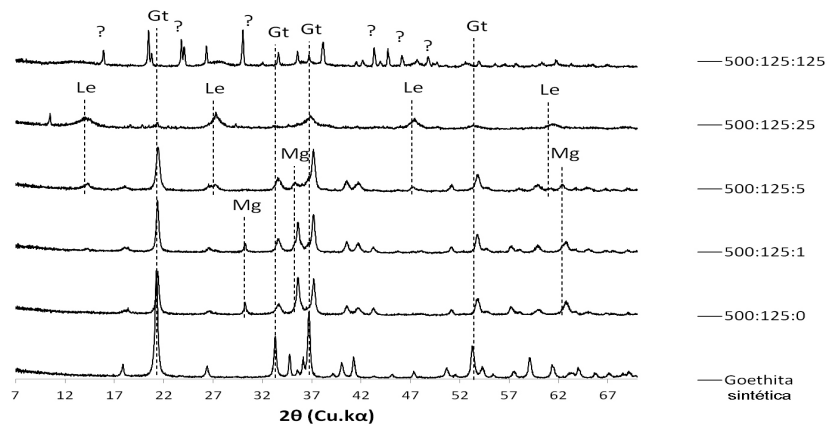
**Tabela 1** - Concentração de lantânio nas alíquotas do sobrenadante coletadas semanalmente

Relação Fe:Al:La	Dias de incubação											
	7º	14º	21º	28º	35º	42º	49º	56º	63º	70º	77º	84º
	mg L <sup>-1</sup>											
500:125:0	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
500:125:1	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
500:125:5	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
500:125:25	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
500:125:125	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	0.05	0.09	0.25	0.32	0.20	0.35
500:250:0	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
500:250:1	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
500:250:5	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
500:250:25	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
500:250:125	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	1.35	1.44	1.93	2.23	2.93	3.13	3.65

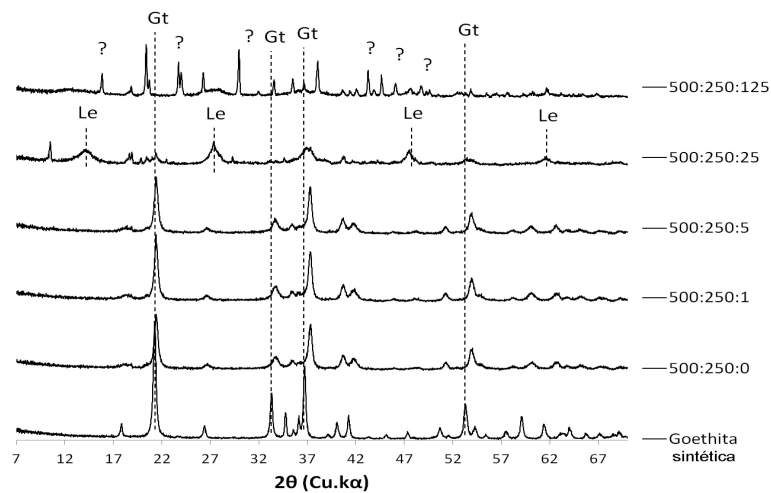
LQP = Limite de Quantificação Praticável = [(10\*σ)/slope]\* fator de diluição] = 45 µg L<sup>-1</sup>



**Figura 1** - Percentual de La extraível por ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup>. As linhas verticais representam o erro padrão da média (n=3; α = 5%).



**Figura 2** – Difratogramas referentes aos tratamentos com a relação Fe:Al de 500:125. Gt: Goethita; Le: Lepidocrocita; Mg: Magnetita; ?: Não identificado.



**Figura 3** – Difratogramas referentes aos tratamentos com a relação Fe:Al de 500:250. Gt: Goethita; Le: Lepidocrocita; Mg: Magnetita; ?: Não identificado.