



Barreiras geoquímicas para imobilização de Neodímio para a recuperação ambiental⁽¹⁾.

Jaime Wilson Vargas de Mello⁽²⁾⁽³⁾; Meubles Borges Júnior⁽⁴⁾; Júlia Girassol Britto da Silveira⁽⁵⁾; Eloísa Stéphanie da Silva⁽⁵⁾; Renato Welmer Veloso⁽⁶⁾; Vanessa de Paula Ferreira⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do CNPq, CAPES e FAPEMIG.

⁽²⁾ Professor Titular do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa; Viçosa-MG; jwvmello@ufv.br; ⁽³⁾ Pesquisador do INCT-Água ⁽⁴⁾ Pesquisador Bolsista da CAPES de Pós-Doutorado no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa; Viçosa-MG; ⁽⁵⁾ Estudante de Iniciação Científica Bolsista do CNPq no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa; Viçosa-MG; ⁽⁶⁾ Pesquisador Bolsista de Desenvolvimento Tecnológico do CNPq no Departamento de Solos da Universidade federal de Viçosa; Viçosa-MG

.RESUMO: A utilização de barreiras geoquímicas (BG) por precipitação de óxidos de Fe e Al em ambientes de drenagem ácida de mina (DAM) pode auxiliar na contenção de contaminantes. Entretanto, sua eficácia depende, dentre outros fatores da estabilidade dos óxidos de Fe e Al, governada pelo pH e potencial redox do meio. Neste trabalho, avaliou-se a remoção de Nd de solução aquosa por meio da síntese de óxidos de ferro e alumínio via coprecipitação. Soluções de sulfato de ferro, alumínio e neodímio foram misturadas em diferentes proporções, em recipientes de polietileno. Adotou-se duas relações molares Fe:Al (1:0,3 e 0,3:0,7). Para cada relação molar de Fe:Al adotou-se seis relações molares de Nd (0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0005; 0,001 e 0,002). Durante o período experimental (90 dias), aferiu-se o pH da suspensão com 24 e 72 horas e a cada sete dias, ajustando-o para 9,0. Foram coletadas alíquotas do sobrenadante para determinação da concentração de neodímio solúvel, por ICP-OES. Todos os tratamentos apresentaram alta eficiência na remoção do neodímio da solução aquosa (> 99,9 %). Os resultados apontam a importância do pH ser mantido acima de 7,0, para uma efetiva mobilização do Nd, além da influência positiva do Al em maior proporção que o Fe no controle do pH. O experimento revelou a possibilidade de imobilização de neodímio por óxidos de ferro e alumínio, independente da relação molar Fe:Al:Nd.

Termos de indexação: Elementos terras raras; óxidos de ferro; drenagem ácida de mina.

INTRODUÇÃO

A estrutura cristalina dos óxidos de ferro é basicamente constituída por octaedros, no qual cada átomo de ferro é circundado por seis átomos de oxigênio ou hidroxilas. O Fe³⁺ na posição octaedral, pode ser parcialmente substituído por outros cátions de tamanho similar, sobretudo o alumínio (Schwertmann & Cornell, 2003). Essa seria uma das formas, que os óxidos de ferro atuam na

imobilização de contaminantes. Os fenômenos de adsorção complementam essa capacidade, porém com eficiência variável em função do controle do pH sobre as cargas elétricas que se manifestam na superfície. Assim, sintetizar compostos com alta estabilidade termodinâmica nas condições em que serão dispostos no ambiente também se torna um desafio a ser alcançado para fins de controle de poluição.

A incorporação de elementos terras raras em goethitas é improvável, sobretudo quando formadas à temperatura ambiente, em função da grande diferença entre os raios iônicos desses elementos com o ferro. No entanto a imobilização por efeito de adsorção e oclusão seria factível. Índícios da alta afinidade de elementos terras raras por de óxidos de ferro já foram relatados (Koeppenkastrop et al., 1991; Ingri et al., 2000). Portanto, compreender o mecanismo de tais reações pode fornecer informações adicionais sobre o processo de DAM e tratamento de efluentes, permitindo assim estratégias de recuperação sob diferentes condições geoquímicas e climáticas. Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade de uso de óxidos de ferro sintéticos para a remoção de Nd presente em águas contaminadas.

MATERIAL E MÉTODOS

Como forma de simular uma BG de hidróxidos de Fe-Al, foi montado um experimento baseado no método proposto por Schwertmann & Cornell (2000) para sintetizar goethita com substituição de ferro por alumínio. As principais adaptações referem-se: ao uso de sulfatos como reagentes, em substituição aos cloretos como propostos por Schwertmann e Cornell (2000), para simular uma condição mais próxima às encontradas em DAM; à elevação do pH para 9,0 ao invés de 11,7, para manter o pH dentro da faixa permitida pela Resolução nº 357/2005 do CONAMA; e ainda pela inclusão prévia de neodímio (Nd) em diferentes proporções na síntese dos hidróxidos de Fe-Al, a fim de proporcionar a coprecipitação e avaliar a eficiência dos hidróxidos



de Fe-Al como BG para este elemento.

Foram preparados precipitados a partir de soluções de sulfato ferroso, sulfato de alumínio e sulfato de neodímio, em duas diferentes relações Fe:Al para seis concentrações de Nd (**Tabela 1**). Inicialmente, foi adicionada a solução padrão de Nd nos recipientes de plástico, seguida das soluções de sulfato de ferro e de alumínio (1 mol L⁻¹). Em cada recipiente, para induzir a precipitação, o pH foi elevado a 9,0 através da adição de solução de hidróxido de potássio 5 M e o volume completado para 3 L com água deionizada. O pH ainda foi reajustado para 9,0 com 24 e 72 horas e no 7^o, 14^o, 21^o, 28^o, 35^o, 42^o, 49^o, 56^o, 63^o, 70^o, 77^o e 84^o dias, após o início do experimento. Conforme o método proposto por Schwertmann e Cornell (2000) o experimento teve duração de 90 dias. A concentração inicial de Nd nas soluções para cada tratamento foi determinada antes da precipitação dos óxidos de Fe e Al (**Tabela 2**).

Tabela 1 – Relações molares entre Fe, Al e Nd para os tratamentos utilizados no experimento

T ¹	Relações Molares			T	Relações Molares		
	Fe	Al	Nd		Fe	Al	Nd
1C ²	1	0,3	0	2C	0,3	0,7	0
1T1	1	0,3	0,00005	2T1	0,3	0,7	0,00005
1T2	1	0,3	0,0001	2T2	0,3	0,7	0,0001
1T3	1	0,3	0,0002	2T3	0,3	0,7	0,0002
1T4	1	0,3	0,0005	2T4	0,3	0,7	0,0005
1T5	1	0,3	0,001	2T5	0,3	0,7	0,001
1T6	1	0,3	0,002	2T6	0,3	0,7	0,002

¹Tratamentos 1T e 1C representam a razão Fe:Al igual a 1:0,3 e tratamentos 2T e 2C representam a razão Fe:Al igual a 0,3:0,7; ²Controle (1C e 2C).

Tabela 2 – Concentração de Nd inicial em cada tratamento

T ¹	Nd mg L ⁻¹	T	Nd mg L ⁻¹
1C ²	0,00	2C	0,00
1T1	7,147	2T1	7,095
1T2	14,226	2T2	14,115
1T3	27,117	2T3	27,217
1T4	69,091	2T4	68,979
1T5	139,913	2T5	138,958
1T6	274,056	2T6	271,172

¹Tratamentos 1T e 1C representam a razão Fe:Al igual a 1:0,3 e tratamentos 2T e 2C representam a razão Fe:Al igual a 0,3:0,7; ²Controle (1C e 2C).

Durante o período experimental, com o intuito de avaliar a remoção de Nd da fase aquosa foram coletados alíquotas de 5 mL do sobrenadante em todos os tratamentos. As amostradas foram coletadas às 2, 24 e 72 horas após a precipitação e a cada sete dias até completar 90 dias. As alíquotas foram acidificadas com HNO₃ concentrado para obter pH na faixa de 1-2, mantidas sob refrigeração até a determinação das concentrações de Fe, Al e Nd solúveis, por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado por indução (ICP-OES Perkin Elmer Optima 3300 DV). Também foram realizadas

medidas do potencial redox (Eh), a fim de avaliar condições mais redutoras e/ou oxidantes de cada tratamento e de estabilização das reações, ao longo do período experimental.

A eficiência de remoção foi calculada por meio da seguinte expressão (Von Sperling, 1996):

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

Onde: *E* = Eficiência de remoção; *C*₀ = concentração inicial do Nd; *C*_f = Concentração do Nd no final do período experimental.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Houve um decréscimo acentuado nas concentrações de Nd, duas, vinte e quatro e setenta e duas horas após a formação dos precipitados, para todos os tratamentos (**Figura 1a,b**). Para os tratamentos com relação molar 1:0,3 (Fe:Al) ocorreu um aumento significativo na concentração de Nd no sétimo dia com posterior decréscimo a partir do 21^o dia (**Figura 1a**). Esse comportamento coincide com um decréscimo no pH, com valores abaixo de 6,0 (**Figura 2a**). Nos tratamentos com relação molar 0,3:0,7 (Fe:Al) não foi observado nenhum aumento significativo na concentração do Nd, após a indução da precipitação (**Figura 1b**). Observou-se ainda, que o pH se manteve acima 7,0 (**Figura 2b**), nestes tratamentos. Isso indica a importância do pH no processo de remoção do Nd de águas residuárias.

De modo geral, a concentração do Nd a partir do 21^o dia se manteve com valores abaixo do limite de detecção (LD = 4 µg L⁻¹), para todos os tratamentos. Aos 90 dias do experimento, as concentrações encontravam-se todas abaixo do LD, o que indica uma alta eficiência na remoção do Nd pelos óxidos de Fe-Al, independente das relações molares Fe:Al:Nd.

Todos os tratamentos obtiveram eficiência maior que 99,9 % na imobilização de Nd (**Tabela 3**). Considerando que as concentrações finais de Nd foram todas abaixo do LD, optou-se por calcular a eficiência de remoção assumindo um valor igual a LD/2 para sua concentração final.

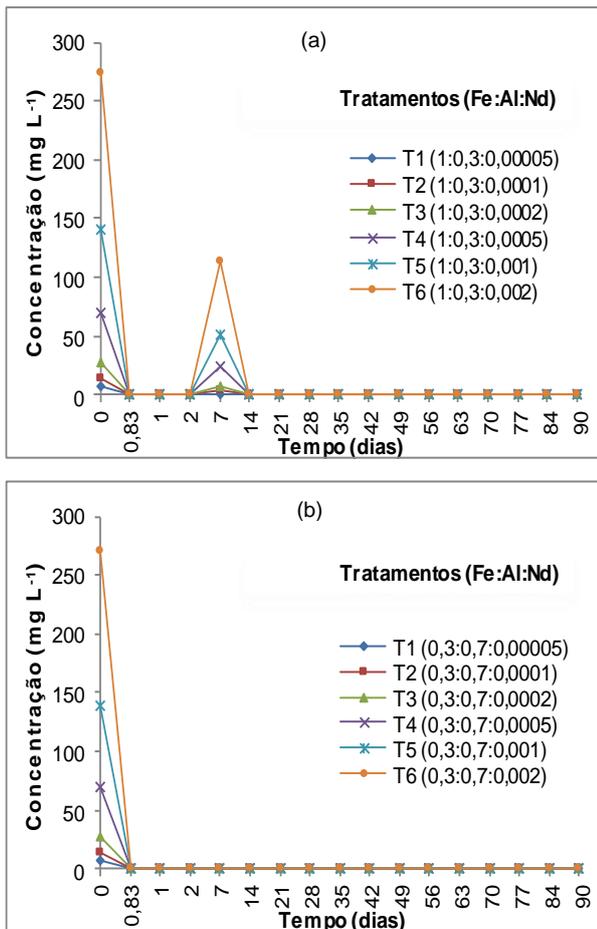


Figura 1 – Concentração de Nd nas alíquotas do sobrenadante coletadas na solução inicial (zero dia), duas horas após a precipitação (0,83 dias), um dia, dois dias e cada 7 dias após a precipitação. (a) Tratamentos com razão molar 1:0,3 (Fe:Al); (b) Tratamentos com razão molar 0,3:0,7 (Fe:Al).

Tabela 3 – Concentração inicial, concentração final e eficiência na remoção de Neodímio para os respectivos tratamentos

T ¹	C ₀ ²	C _f ³	E ⁴	T ¹	C ₀ ²	C _f ³	E ⁴
	mg L ⁻¹		%		mg L ⁻¹		%
1T1	7,147	0,002	99,972	2T1	7,095	0,002	99,972
1T2	14,226	0,002	99,986	2T2	14,115	0,002	99,986
1T3	27,117	0,002	99,993	2T3	27,217	0,002	99,993
1T4	69,091	0,002	99,997	2T4	68,979	0,002	99,997
1T5	139,913	0,002	99,999	2T5	138,958	0,002	99,999
1T6	274,056	0,002	99,999	2T6	271,172	0,002	99,999

¹T = tratamentos; ²C₀ = concentração inicial; ³C_f = concentração final; ⁴E = eficiência de remoção.

De modo geral, após a indução da precipitação, o pH da solução sobrenadante ficou acima do pH de precipitação do Neodímio (6,95) durante todo o experimento (Figura 2a,b). Entretanto, no sétimo dia, após o início do experimento, o pH da solução

sobrenadante para os tratamentos com relação molar 1:0,3 (Fe:Al) ficaram abaixo de 6,0 (Figura 2a). Isso explicaria o aumento na concentração de Nd em solução nesse mesmo período.

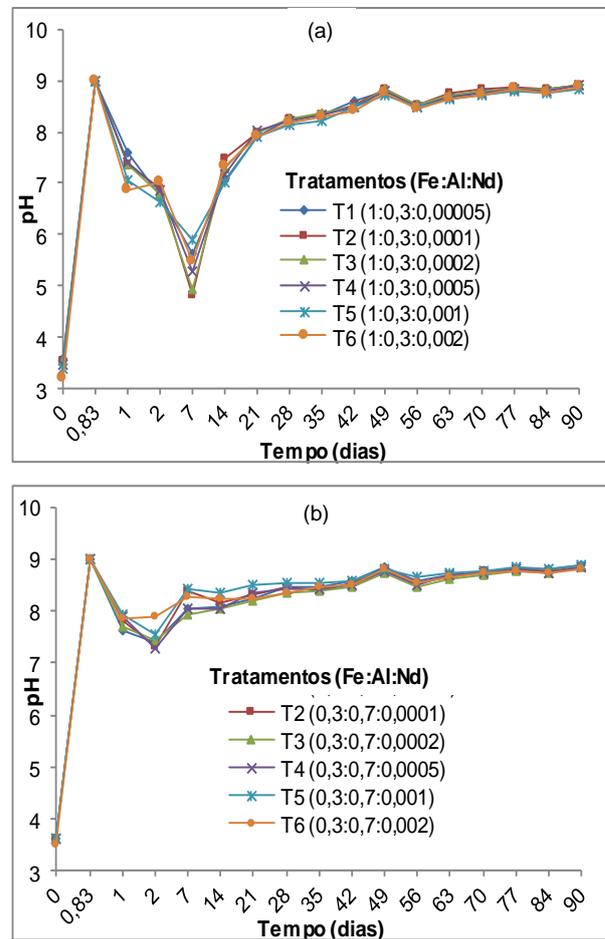


Figura 2 – Valores de pH na solução antes da precipitação (zero dia), duas horas após a precipitação (0,83 dias), um dia, dois dias e cada 7 dias após a precipitação. (a) Tratamentos com razão molar 1:0,3 (Fe:Al); (b) Tratamentos com razão molar 0,3:0,7 (Fe:Al).

É necessário, ainda, caracterizar os precipitados obtidos para avaliar se está ocorrendo adsorção e, ou, oclusão do Nd, ou segregação deste. Além disso, necessita-se avaliar os precipitados quanto à estabilidade em relação à remobilização do Nd.

CONCLUSÕES

A indução de barreiras geoquímicas com a utilização de óxidos de Fe e Al sintéticos se mostrou eficiente para tratamentos de águas contendo Nd, independente da relação Fe:Al:Nd



AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade (INCT-Água) e à CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pela concessão das bolsas de pesquisa.

REFERÊNCIAS

CONAMA. Resolução N° 357 de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 15 jan. 2015.

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*, 166(1-2):23-45, 2000.

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*, 152(2):337-346, 1991.

SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R. M. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2 ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. 694 p.

SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R. M. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2000. 210p.

von SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 2. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1996. v.1, 243p.