



**GESLIN MARS**

**SORÇÃO DE CÉRIO EM SOLO OXÍDICO**

**LAVRAS – MG**

**2017**

**GESLIN MARS**

**SORÇÃO DE CÉRIO EM SOLO OXÍDICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, Ph.D.

Orientador

**LAVRAS – MG**

**2017**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA,  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Mars, Geslin.

Sorção de Cério em solo oxídico / Geslin Mars. - 2017.

46 p. : il.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Elementos terras raras. 2. Solo tropicais. 3. Adsorção de cério no solo. 4. Dessorção de cério. I. Guilherme, Luiz Roberto Guimarães. II. Título.

**GESLIN MARS**

**SORÇÃO DE CÉRIO EM SOLO OXÍDICO**

***SORPTION OF CERIUM IN OXIDIC SOIL***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 07 de março de 2017.

Prof. Dr. Guilherme Lopes

UFLA

Profa. Dra. Maria Aparecida Pereira Pierangeli

UNEMAT

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, Ph.D.

Orientador

**LAVRAS – MG**

**2017**

A Jesus Cristo, meu Senhor e Salvador, a essência da minha fé.

Ao meu pai Léonce Mars (*in memoriam*), pelos ensinamentos.

À minha mãe Marie Dianna Milfort, minha motivadora.

Aos meus irmãos Marie Laina, Charlemise, Clebert e Edline.

Aos meus sobrinhos Charlanda, Belgarde, Leila, Judeson e Esther.

**Dedico**

## AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus por ter me dado sabedoria, coragem e fé todos os dias na minha caminhada e pela sua fidelidade incomparável.

Aos meus pais, por sempre terem me incentivado a estudar para ser um homem de valor na sociedade, pela educação que recebi, dandome a capacidade de perseverar com meus sonhos, mesmo vivendo longe deles e por todo carinho que me deram durante toda a minha vida.

Aos meus familiares, especialmente aos meus irmãos e meus cunhados, pelos conselhos, palavras de motivação e por sempre acreditarem em mim.

As famílias Joel e Idair Teixeira por terem me acolhido em suas casas no Brasil, Cilas e Leila Ferraz, por todo apoio durante meus estudos em Sete Lagoas-MG e Elio e Eni Carvalho por todo carinho e apoio.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Ciência do Solo (DCS), pela oportunidade de estudo, pelas formações e experiências por mim adquiridas nesses dois anos.

À FAPEMIG, ao CNPq e ao Instituto Tecnológico Vale, pelos recursos destinados à execução da pesquisa e manutenções dos equipamentos dos laboratórios. À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador, professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme pelos ensinamentos, competência, dedicação, amizade, incentivo ao progresso e por ser para mim uma grande referência profissional.

Aos pesquisadores, Guilherme Lopes, Maria Aparecida Pereira Pierangeli e Sílvio Junio Ramos, por terem se disponibilizado a participar da banca de defesa, contribuindo no aprimoramento do meu trabalho final.

Aos professores do DCS, pelo comprometimento e dedicação, em repassar seus conhecimentos e conceitos éticos para a minha formação profissional. Ao professor Alfredo Scheid Lopes (professor emérito da UFLA), pelos conselhos, amizade, incentivo e por ser um grande exemplo de dedicação.

Aos Técnicos de Laboratório Geila, João, Carlos e Roberto, por terem me auxiliado na execução das minhas pesquisas, à incansável Lívia, pelo seu empenho na realização das análises dos meus experimentos. E aos funcionários do DCS: Dirce, Betânia, Pezão e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os colegas do DCS, especialmente, Emanuely, Patriciani, Juliana (*in memoriam*), Matias, Rodrigo, Leandro, Giovana, Lili, Damy, Vanuze, Josimar e Anderson por todo auxílio, companheirismo e colaboração nas disciplinas e pesquisa e aos amigos Olivia, Paula, Jessica, Ediu, Cristiano, Fabio Bispo, Gabriel, Ana Paula, Marcele e Guilherme Dinali, pela convivência, conselhos e experiências repassadas.

À Cynthia de Oliveira, pela revisão da dissertação e pela ajuda na redação do Português, ao Teotonio Soares de Carvalho, pela sua ajuda na realização e interpretação do PCA e ao Raul Magalhães Ferraz pela sua forte contribuição na coleta de solo para o experimento.

Aos estagiários, Janaina, Júlio, Delúbio, Luiz Alfredo, Paulo Tadashi e a todos os estagiários do DCS que participaram deste trabalho.

Ao Instituto Metodista Izabela Hendrix, Ministère Vision Global d'Haïti pela oportunidade dada para estudar no Brasil e à Universidade Federal de São del Rei (UFSJ/Campus Sete Lagoas), pela sua contribuição na realização do meu sonho de criança, de ser Engenheiro Agrônomo.

Aos pesquisadores de Embrapa Milho e Sorgo, Álvaro Vilela de Resende, Roberto dos Santos Trindade e Manoel Ricardo de Albuquerque Filho e ao professor Silvino Moreira da UFSJ pelo apoio e incentivo.

Aos amigos haitianos Islande, Erline, Donald, Wesly, Kerby, Lilise, Kassandra, Barnet, Reginal, Frantz-Alin, Dieu Fort e Mikerlange pelo apoio e amizade. Aos primos Frantz Alix e Roosevelt Dubreuze pelo incentivo.

Aos irmãos e amigos da Primeira Igreja Batista de Lavras - MG, da Igreja Metodista de Sete Lagoas - MG e da Igreja Batista Eben-Ezer de Jacmel - Haiti, pela amizade, por todo apoio espiritual e pessoal.

Por fim, agradeço a todos, que de uma maneira ou outra me ajudaram a concretizar este estudo.

Merci beaucoup !

Que Dieu vous bénisse tous !

*« Les rêves n'ont pas besoin d'être grands pour que leur impact soit important. L'important n'est pas de commencer grand, mais de commencer. Avancer un pas après l'autre, un rêve après l'autre. Ce qui compte ce n'est pas tant la taille du rêve, que la taille de celui qui vous aide à le réaliser... Le Seigneur Jesus Christ ! »*

*Éric Célérier*

## RESUMO GERAL

Atualmente, o uso dos elementos terras raras tornou-se uma necessidade pela sua essencialidade em inúmeras tecnologias, particularmente na indústria. Nos últimos anos, o seu efeito vem sendo destacado também na agricultura, em razão do fato de esses elementos estarem presentes em muitos minerais no solo, em fertilizantes e corretivos usados nas práticas agrícolas, especialmente nos fertilizantes fosfatados e no fosfogesso. Nos solos tropicais, o uso de fertilizantes fosfatados é fundamental e os agricultores, ao aplicarem tal insumo, indiretamente também estão aplicando os elementos terras raras ao solo. O mesmo ocorre para o fosfogesso, insumo este também muito utilizado na agricultura brasileira e que pode conter alta concentração de cério (Ce). Com o foco de se conhecer melhor a contribuição desse elemento no sistema solo-planta, muitas pesquisas têm sido direcionadas para esse fim. A preocupação maior é entender como os elementos terras raras se comportam quando são adicionados ao solo. Dentre os elementos terras raras, o Ce é o elemento mais abundante e presente em maior quantidade nos fertilizantes fosfatados, sendo, conseqüentemente, o que é indiretamente mais aplicado na agricultura tropical. É nesta conjuntura que, no presente trabalho, avaliou-se a sorção e a dessorção de Ce em Latossolo Vermelho distrófico típico (LVd) que vem sendo manejado com o uso de diferentes doses de fosfogesso, usando solos de três áreas com manejos distintos quanto ao uso de fosfogesso (área nativa, área com 2 t ha<sup>-1</sup> de fosfogesso e área com 56 t ha<sup>-1</sup> de fosfogesso), numa mesma propriedade. Foram usadas várias concentrações do elemento, reagindo com o solo, durante 72 horas, alternando 12 h de agitação e 12 h de repouso. As leituras para a quantificação de Ce foram realizadas utilizando-se o ICP-OES e os valores obtidos foram utilizados para construir as isotermas de adsorção, determinar a capacidade máxima do solo em adsorver o elemento e determinar as quantidades dessorvidas de Ce. Os resultados indicaram que o Latossolo estudado apresenta alta capacidade de adsorção de Ce e baixa capacidade de dessorção, com valor da capacidade máxima de adsorção de Ce igual a 3555, 2419 e 3391 mg kg<sup>-1</sup> de Ce, para os três manejos, respectivamente. Conclui-se, portanto, que essa capacidade de adsorção está relacionada a fatores do solo como pH, capacidade de troca de cátions e teor de matéria orgânica do solo.

**Palavras-chave:** Elementos terras raras. Solo tropicais. Adsorção de cério no solo. Dessorção de cério.

## GENERAL ABSTRACT

Currently the use of rare earth elements has become a necessity for its essentiality in several technologies, particularly in industry. In recent years, their effects have also been studied in agriculture, because these elements are present in many minerals in the soil, as well as in fertilizers and other soil amendments used in agricultural practices, especially phosphate fertilizers and phosphogypsum. In tropical soils, the use of phosphate fertilizers is critical and farmers, when applying such input, are also indirectly applying rare earth elements to the soil. The same occurs for phosphogypsum, an input that is also widely used in Brazilian agriculture and may contain high concentrations of cerium (Ce). With the focus of knowing better the contribution of this element in the soil-plant system, many researches have been directed towards this end. The biggest concern is to know how rare earth elements behave when they are applied to the soil. Within the rare earth elements, Ce is the most abundant and most abundant element in phosphate fertilizers as well, and is consequently the most indirectly applied in tropical agriculture. This present work evaluated the sorption and desorption behavior of Ce in a Red Latosol dystrophic typic (LVd) that has been managed with the use of different doses of phosphogypsum, using soils from three areas with different management of phosphogypsum (native area, area with 2 t ha<sup>-1</sup> of phosphogypsum and area with 56 t ha<sup>-1</sup> of phosphogypsum), in the same property. Soil samples were exposed to increasing concentrations of Ce during 72 hours, alternating 12 hours of shaking and 12 hours of rest. The Ce analyses were performed using ICP-OES and the values obtained were used to fit adsorption isotherms, assess the maximum adsorption capacity of the element and determine the quantities of Ce desorbed. The results showed that the Latosol studied presents high Ce adsorption capacity and low desorption capacity, with a maximum Ce adsorption capacity of 3555, 2419 and 3391 mg kg<sup>-1</sup> Ce, for the three managements respectively. It is concluded that this adsorption capacity is related to soil factors such as pH, cation exchange capacity and soil organic matter content.

**Keywords:** Rare Earth Elements. Tropical soils. Adsorption of cerium in soil. Desorption of cerium.

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	11
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	13
<b>2.1</b>	<b>Elementos terras raras</b> .....	13
<b>2.1.1</b>	<b>Uso de elementos terras raras na indústria</b> .....	14
<b>2.1.2</b>	<b>Ocorrência de elementos terras raras</b> .....	15
<b>2.1.3</b>	<b>Uso de elementos terras raras na agricultura</b> .....	16
<b>2.2</b>	<b>Cério</b> .....	17
<b>2.2.1</b>	<b>Cério na agricultura</b> .....	18
<b>2.2.2</b>	<b>Adsorção de Cério</b> .....	19
<b>3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	21
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	22
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGO</b> .....	26
	<b>ARTIGO 1 - SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÉRIO EM LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO SOB DOSES DE FOSFOGESSO</b> .....	26
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	29
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	32
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	36
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	43
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	44

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

Os estudos com elementos terras raras (ETRs) têm aumentado gradualmente nos últimos anos em muitos países do mundo, em razão da importância desses elementos, principalmente para a economia, o que está diretamente relacionado à utilização destes no setor industrial. Os ETRs são representados por 17 elementos da tabela periódica, sendo eles os lantanídeos e os elementos Escândio (Sc) e o Ítrio (Y) (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC, 2005). No que se refere à denominação de raros dada a este grupo de elementos, a mesma não está correta, pois estes são elementos encontrados de forma relativamente abundante e variável na crosta terrestre (TYLER, 2004), dependendo do material de origem. Segundo Zinner (1980), o Brasil é rico em minerais contendo quantidades apreciáveis de ETRs. Alguns concentrados, especialmente aqueles contendo óxido de Ce, são vendidos para fins de polimento de lentes. Também é produzido o concentrado como óxido de didímio, contendo praseodímio e neodímio, usado na fabricação de óculos de proteção em soldagem e outros trabalhos de fusão, pois absorvem a luz amarela do sódio.

A importância desses elementos na agricultura refere-se à presença dos mesmos nos solos e em vários minerais e fertilizantes. Ao se avaliar os teores de ETRs em solo agrícola, com histórico de adubação anual de 300 kg ha<sup>-1</sup> de superfosfato, no período de 1960 a 1990, foi verificado um aumento significativo no teor de ETRs no solo em 19%, por ocasião da utilização regular desses fertilizantes (TODOROVSKY; MINKOVA; BAKALOVA, 1997).

Os solos agrícolas brasileiros têm recebido, indiretamente, adubações de ETRs continuamente, pois, esses elementos estão presentes nas fontes de fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura no Brasil (DINALI, 2014), bem como no fosfogesso utilizado para a correção da deficiência de Ca e/ou toxidez de Al em profundidade. Os teores de ETRs em fertilizantes comercializados no Brasil são muito variáveis, sendo influenciados por diversos fatores, como o material de origem, o teor de fósforo no fertilizante e o tipo de beneficiamento que este pode sofrer em seu processo de produção (RAMOS et al., 2016a). Dentre os ETRs estudados por Moreira (2014), em fosfogesso, o Ce apresentou o maior teor, representando 45% do somatório total.

Considerando o grande aporte do Ce na agricultura via fertilizantes ou resíduos, o foco sobre a dinâmica desse elemento no solo torna-se essencial. Nesse contexto, no presente trabalho objetivou-se avaliar a sorção de cério em solo oxidado, com estudo de caso em um

solo agrícola brasileiro (Latosolo Vermelho distrófico) que vem recebendo doses de fosfogesso, no intuito de determinar a capacidade máxima de adsorção de Ce nesse solo, bem como outros parâmetros que refletem a afinidade do solo por esse elemento, usando as isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Elementos terras raras

São chamados de elementos terras raras, 17 elementos químicos com propriedades físico-químicas e características semelhantes, os quais, geralmente, se encontram de forma conjunta na crosta terrestre. Os elementos com números atômicos (Z), que vão de 57 (lantânio), a 71 (lutécio), que são os lantanídeos, juntamente com mais dois elementos do grupo 3B da tabela periódica, escândio e ítrio, com números atômicos 21 e 39, respectivamente, formam o grupo dos elementos terras raras. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2005), os ETRs são: lantânio (La: 57), cério (Ce: 58), praseodímio (Pr: 59), neodímio (Nd: 60), promécio (Pm: 61), samário (Sm: 62), európio (Eu: 63), gadolínio (Gd: 64), térbio (Tb: 65), disprósio (Dy: 66), hólmio (Ho: 67), érbio (Er: 68), túlio (Tm: 69), itérbio (Yb: 70), lutécio (Lu: 71), escândio (Sc: 21) e o ítrio (Y:39).

Em relação ao histórico dos ETRs, existem contradições quanto às primeiras descobertas. Segundo alguns relatos, em 1751 o mineralogista sueco Axel Frederik Cronstedt foi o primeiro a descobrir um ETR, quando obteve um mineral pesado, a cerita. Mais tarde, em 1803, Martin Heinrich Klaproth, Jöns Jacob Berzelius e Wilhelm von Hisinger isolaram esse mineral, dando a ele o nome de cério, sendo que estes últimos são conhecidos como os descobridores desse elemento (HEDRICK, 1993). Porém, existe uma segunda versão do ano de 1787, a qual é atribuída ao início da história dos ETRs, quando Carl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a gadolinita, em uma vila chamada Ytterby, nome que foi dado ao material descoberto. Posteriormente, esse material foi estudado por Anders Gustav Ekeberg que o batizou com o nome de ítrio. Com o passar do tempo, as pesquisas revelaram a existência de um grupo de elementos, nesses minerais encontrados, que dão origem aos dezessete elementos citados (MARTINS; ISOLANI, 2005; SERRA, 2011).

Por apresentarem propriedades físicas e químicas semelhantes, à obtenção de espécies de ETR altamente purificadas é difícil, em razão do trabalhoso processo de separação destes. Os minerais portadores de ETRs podem ser beneficiados usando técnicas de gravidade, magnéticas, eletrostáticas e de separação por flotação (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013). Os processos de separação dos ETRs podem depender de variáveis, tais como a acidez da alimentação, a concentração de ETRs, a razão da fase, o tempo de contato e a concentração do extrator (ABREU; MORAIS, 2014). Baseando-se nas características físico-químicas e no raio iônico dos elementos, os ETRs podem ser divididos em ETRs leves, representados por La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm e Eu e ETRs pesados, os quais são constituídos por Gd, Tb, Dy, Hm,

Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y (ŠMUC et al., 2012). Os ETRs leves são encontrados em maior quantidade no ambiente, apresentando massas atômicas menores, além de maior solubilidade e alcalinidade. Segundo Kanazawa e Kamitani (2006), a diferença no teor dos ETRs em cada mineral se deve, basicamente, a sua valência e seu raio iônico, sendo que os ETRs leves ocupam os sítios com maiores números de coordenação, enquanto os ETRs pesados os de menor. No entanto, na comunidade científica não existe uma definição absoluta para classificar cada elemento dentro do grupo de ETRs leves ou ETRs pesados (RAMOS et al., 2016b).

### **2.1.1 Uso de elementos terras raras na indústria**

Por suas propriedades químicas e físicas, os ETRs são utilizados numa ampla variedade de aplicações tecnológicas. No início, foram utilizados na fabricação de camisas de lampiões e, com o passar do tempo, o avanço da tecnologia fez com que as aplicações dos ETRs se tornassem mais abrangentes, sendo possível que viessem a ser utilizados na produção de baterias recarregáveis e em aplicações metalúrgicas (MARTINS; ISOLANI, 2005). Os ETRs são encontrados desde a fabricação de catalisadores até a produção de materiais luminescentes e de magnetos (HAXEL; HEDRICK; ORRIS, 2002). Os ETRs também são utilizados na fabricação de telas de cristal líquido para telas de televisão e de computador, lâmpadas de rua de alta intensidade, vidro fluorescente, lentes de câmera, luzes LED, cabos de fibra óptica e ímãs de alta resistência usados em HD de computadores, microfones, turbinas de vento, e carros híbridos, dentre outros (DUTTA et al., 2016).

A versatilidade e especificidade dos ETRs deram-lhe um nível tecnológico, ambiental e econômico de alto impacto, o que fez com que os mesmos se tornem cada vez mais importantes para a indústria. Por exemplo, suas aplicações podem estar presentes no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo, bem como na fabricação de lasers e como materiais luminescentes, fósforos na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, etc (MARTINS; ISOLANI, 2005). Nos catalisadores de automóveis, o Ce é oxidante de CO e hidrocarbonetos e, ainda, redutor de NO, diminuindo, com isso, a emissão de gases na atmosfera (MAESTRO; HUGUENIN, 1995).

Nos anos 90, a China exportava concentrados de ETRs de baixo valor comercial, mas nos anos 2000, tornou-se o maior produtor e exportador mundial. Isso ocorreu, em razão do fato de que o governo chinês exige que as empresas de ETRs agreguem valor, ao invés de exportar a matéria-prima, priorizando a produção de produtos tecnologicamente avançados

(MANCHERI, 2015). Com o desenvolvimento da tecnologia, a demanda dos ETRs tende a aumentar cada vez mais, trazendo, conseqüentemente, vantagens econômicas para os países exportadores como China, Malásia, Japão, Estados Unidos, Rússia, França, dentre outros. De acordo com Dutta et al. (2016), a demanda global de ETRs deverá crescer a uma taxa anual de 5% até 2020.

### 2.1.2 Ocorrência de elementos terras raras

Os ETRs, em geral, são encontrados no estado de oxidação +3 e com uma eletronegatividade bem próxima a de elementos como Ca ou Na; contudo, inferior a dos metais de transição da tabela periódica (LAVEUF; CORNU, 2009). Possuem ainda como característica, a preferência em formar ligações fortes, o que, dentre outras características, explica a associação entre ETRs e com outros minerais, bem como o comportamento similar existente entre eles no meio ambiente (TYLER, 2004).

O nome “terras raras” é um termo impróprio para designar esses elementos. O nome dos mesmos tende a indicar que são elementos que não são encontrados com frequência em todos os lugares, porém, os ETRs estão presentes em toda crosta terrestre. A denominação “terras” foi dada em função da aparência do material oxídico, frequentemente no caso de óxidos de metal (HEDRICK, 1993). Portanto, a expressão “raras”, não está de acordo com a presença desses elementos, pois os lantanídeos são mais abundantes que muitos outros elementos comuns.

Hedrick (1993) compilou vários trabalhos sobre abundâncias dos ETRs no mundo, verificando teores de até 38 mg kg<sup>-1</sup> de Sc; 20 mg kg<sup>-1</sup> de Y; 35 mg kg<sup>-1</sup> de La, 40 mg kg<sup>-1</sup> de Nd, 9,5 mg kg<sup>-1</sup> de Pr, 7,5 mg kg<sup>-1</sup> de Sm, 1,2 mg kg<sup>-1</sup> de Tb, 0,9 mg kg<sup>-1</sup> de Lu e 68 mg kg<sup>-1</sup> de Ce, sendo este último valor equivalente ao teor de cobre (Cu) encontrado. Os teores de platina (Pt) e ouro (Au) encontrados no trabalho de Hedrick (1993) foram menores do que muitas terras raras, ou seja até 2,7 e 1,6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Tyler (2004), no seu trabalho, relatou que os ETRs podem ser encontrados na crosta terrestre com teores variando de 66 mg kg<sup>-1</sup> para Ce, 40 mg kg<sup>-1</sup> para Nd, 35 mg kg<sup>-1</sup> para La e 0,5 mg kg<sup>-1</sup> para Tm, desconsiderando o Pm que é o ETR mais raro. Nesse sentido, é simples entender porque vários deles não são, portanto, raros. Os ETRs menos abundantes na crosta terrestre, tais como Tm e Lu, são ainda mais abundantes que a prata (Ag = 0,07 mg kg<sup>-1</sup>) e o bismuto (Bi = 0,008 mg kg<sup>-1</sup>) (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os ETRs estão distribuídos em uma grande variedade de minerais, tais como haletos, carbonatos, óxidos, fosfatos e silicatos, ocorrendo especialmente em pegmatitos, granitos e

rochas ígneas metamórficas relacionadas (KANAZAWA; KAMITANI, 2006; MIGASZEWSKI; GALUSZKA, 2014; PANG; LI; PENG, 2002). As principais áreas onde os ETRs são encontrados no mundo são em países como a China, os Estados Unidos, a Austrália, a Índia, o Brasil e a Malásia. A região Bayan Obo na China contém as maiores reservas de ETRs do mundo, seguidas pelas reservas de carbonatita e rochas alcalinas que constituem a maioria dos recursos de ETRs mundiais (KANAZAWA; KAMITANI, 2006). Segundo Jordens, Cheng e Waters (2013), bastnasita, monazita, e xenotima são os minerais de ETRs que mais foram extraídos em escala comercial. Os maiores depósitos de bastnasita se encontram na China e nos Estados Unidos, enquanto, o segundo maior depósito de ETRs do mundo é de monazitas, sendo encontrados na Austrália, Brasil, China, Índia, Malásia, África do Sul, Sri Lanka, Tailândia e Estados Unidos (MIGASZEWSKI; GALUSZKA, 2014).

### **2.1.3 Uso de elementos terras raras na agricultura**

Assim como no solo, os ETRs estão presentes nas plantas, visto que os vegetais são capazes de absorver todos os elementos disponíveis na solução do solo. Estudos têm sido realizados visando a demonstrar a possibilidade da transferência dos ETRs de fertilizantes para a solução do solo e seus efeitos em longo prazo, em razão da aplicação de fertilizantes fosfatados, contendo ETRs no solo, o que demonstrou que há um aumento significativo no teor de ETRs no solo, durante o tempo de estudo (TODOROVSKY; MINKOVA; BAKALOVA, 1997). Os ETRs presentes no solo podem ser absorvidos e acumulados nas plantas. Esse acúmulo depende da capacidade de cada espécie de planta em absorver os elementos e do teor desses elementos no solo, o que provoca diferenças na abundância relativa de ETRs nas plantas (FU et al., 2001; ICHIHASHI; MORITA; TATSUKAWA, 1992).

Na agricultura, é dada ênfase sobre a contribuição dos elementos terras raras nas culturas e, por isso, a pesquisa sobre esses elementos tem aumentado, especialmente, nos últimos anos. Certas concentrações de ETRs na agricultura possuem efeitos benéficos ou não no desenvolvimento vegetal, visto que estes podem se acumular nas plantas, influenciando o seu crescimento e desenvolvimento, por meio de seus efeitos diretos nas células e organelas celulares (LIU; WANG; CHEN, 2012). Quando esses elementos são aplicados em doses baixas, podem resultar em efeitos benéficos em vários aspectos agrícolas, como em ação positiva sobre a microbiota do solo, sobre a absorção de nutrientes, promoção da germinação, estímulo do crescimento, aumento da produtividade, aumento do teor de clorofila, bem como no aumento da resistência das culturas a estresses abióticos (HU et al., 2002; OLIVEIRA et

al., 2014, 2015). Os ETRs podem penetrar nas células e promover proteção à membrana celular, aumentando, assim, a capacidade de resistência das plantas contra o estresse produzido por outros fatores ambientais (LIU; WANG; CHEN, 2012).

Quando a dose aplicada é alta, pode ocorrer maior acúmulo de ETRs nas células, o que resulta em anomalias nas plantas (XU et al., 2003). Em um experimento sobre a bioacumulação e os efeitos do La sobre o crescimento em plantas de soja, Oliveira et al. (2015) observaram que baixas concentrações de La ( $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em solução nutritiva promoveram um ligeiro aumento no crescimento das raízes, entretanto, em níveis mais elevados, houve redução do crescimento, em decorrência das modificações ultraestruturais apresentadas em paredes celulares e tilacoides, as quais provocaram a perda do formato original dos cloroplastos, conseqüentemente, afetando de forma negativa a fotossíntese.

Dentre os insumos utilizados na agricultura, o fosfogesso é muito utilizado em pesquisas, bem como pelos agricultores como condicionador de subsuperfície de solos tropicais, os quais apresentam acidez elevada. O fosfogesso é um subproduto industrial formado durante a produção de fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura (SOUSA; LOBATO; REIN, 2005). É o resultado da lixiviação ácida de rocha de fosfato com ácido sulfúrico concentrado e água. O produto dessa reação forma o ácido fosfórico e o resíduo, sulfato de cálcio di-hidratado (gesso) (FERNANDES; LUZ; CASTILHOS, 2010). Em várias fontes de fertilizantes fosfatados, encontra-se uma quantidade considerável de ETRs (HU et al., 2006; RAMOS et al., 2016b; TODOROVSKY; MINKOVA; BAKALOVA, 1997), que pode ser disponibilizada na solução do solo, e assim ser absorvida pelas plantas. Em vários estudos sobre fosfogesso, é indicado que os ETRs fazem parte dos componentes contidos nesse material, dependendo da rocha de origem, que faz com que a concentração de ETRs possa ser muito variada (OLIVEIRA; SPERLING, 2011; RAMOS et al., 2016b). Nesses trabalhos, foi encontrado que a concentração de Ce é maior que a dos demais elementos terras raras, indicando que a adição involuntária desse elemento na agricultura brasileira pode ser relevante. Conforme Oliveira e Sperling (2011), foram determinados  $1730 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ce,  $973 \text{ mg kg}^{-1}$  de La,  $791 \text{ mg kg}^{-1}$  de Nd até  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  de Yb, no segundo trabalho foram encontrados  $3015 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ce,  $1484 \text{ mg kg}^{-1}$  de La,  $970 \text{ mg kg}^{-1}$  de Nd, e  $6 \text{ mg kg}^{-1}$  de Sc.

## 2.2 Cério

O Ce é um elemento químico metálico macio, de coloração cinzenta com o símbolo Ce e número atômico 58, massa atômica  $140,116 \text{ g mol}^{-1}$ , pertencente à série química de

transição interna. É o segundo elemento da série dos lantanídeos, com característica do estado de oxidação de +3, também sendo encontrado no estado de oxidação +4. O Ce ocorre em diversos minerais, mas, as fontes mais importantes são bastnasita e monazita, onde estão presentes os minerais que compõem aproximadamente a metade dos lantanídeos. Bastnasita, um mineral de fluorcarbonato de ETRs, é um mineral relativamente estável, resistente à dissolução, exceto em ácido forte ou em meios alcalinos. Monazita, um mineral anidro de ETRs e fosfato de tório, é conhecido como um dos minerais mais estáveis física e quimicamente (HEDRICK, 1995).

Dentre os ETRs, o Ce é o elemento mais abundante. Naturalmente, o Ce é constituído por quatro isótopos:  $^{136}\text{Ce}$  (0,19%),  $^{138}\text{Ce}$  (0,25%),  $^{140}\text{Ce}$  (88,4%) e  $^{142}\text{Ce}$  (11,1%), no entanto, existem também alguns outros isótopos sintéticos como  $^{134}\text{Ce}$ ,  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{143}\text{Ce}$  e  $^{144}\text{Ce}$ . Há relatos sobre o uso do isótopo  $^{141}\text{Ce}$ , utilizado em baixa concentração, para marcar o elemento na sua adsorção no solo (LI et al., 2001). O Ce é encontrado em duas formas, tais como: óxido de cério (III) ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cério (IV) ( $\text{CeO}_2$ ), o qual é a fase mais estável em condições normais de temperatura e pressão.

### 2.2.1 Cério na agricultura

Nos últimos anos, o interesse por estudos sobre a influência do Ce em plantas vem aumentando entre os pesquisadores, pelo fato de que as plantas demonstram acúmulo desse elemento (KABATA-PENDIAS, 2011). Na China, o Ce é um dos principais ingredientes nos fertilizantes contendo ETRs, embora não tenha sido caracterizado como nutriente para as plantas (XUE et al., 2012). Os efeitos de diferentes concentrações de Ce sobre o crescimento de plantas de feijão caupi (*Vigna unguiculata* L.), cultivadas em vasos com substrato areia, foram avaliados por Shyam e Aery (2012). Esses autores chegaram à conclusão de que baixas concentrações de Ce podem ser benéficas para as plantas, pois, observaram que o Ce apresentou efeito positivo sobre o crescimento da raiz e do rendimento relativo (matéria seca), afetando os constituintes bioquímicos e a atividade enzimática do feijão.

Outros estudos na tentativa de descobrir o efeito da toxicidade de Ce nas plantas, que pode ser causado por altas doses aplicadas, foram realizados. Xue et al. (2012) evidenciaram em suas avaliações sobre a toxicidade, absorção e translocação de Ce em mudas de *Arabidopsis thaliana*, que as plantas mostraram grande capacidade em absorver o Ce da solução. Porém, as concentrações de Ce nas raízes foram maiores do que na parte aérea, aumentando com concentrações crescentes de Ce no meio. Observaram também que as taxas de absorção de Ce pelas raízes foram muito mais elevadas do que as taxas de translocação de

raízes para a parte aérea. Conseqüentemente, houve a destruição da ultraestrutura das células, inibição do alongamento das raízes primárias e também diminuição no teor de clorofila.

Em estudos mais atuais, tem havido respostas significativas relativas ao efeito benéfico do Ce nas plantas. Uma concentração ótima de nitrato de cério (0,2a 1,0 mmolL<sup>-1</sup>) poderia melhorar o rendimento relativo do crescimento da altura e das hastes das mudas de *Cyclocarya paliurus*, bem como os teores de proteína solúvel, açúcar solúvel e, até mesmo, nos teores dos nutrientes como K, P, Mg, Mn, Fe e Cu (XIE et al., 2015). A absorção de qualquer elemento da solução do solo depende das condições que esse solo apresenta. Segundo Zhang et al. (2017), as propriedades físico-químicas dos solos afetam a biodisponibilidade e a distribuição de Ce em diferentes tecidos vegetais de rabanete (*Raphanus sativus* L).

### 2.2.2 Adsorção de Cério

A adsorção é o processo químico mais importante no solo, definindo a disponibilidade dos elementos químicos na solução do solo. Na adsorção há acúmulo de substâncias ou materiais numa interface entre a superfície sólida e a solução, envolvida por forças físicas e químicas (SPARKS, 2003; TAN, 1998). Com base nessas propriedades geoquímicas, os minerais de ETRs que formam minério não são facilmente lixiviáveis ou móveis na superfície da terra e ocorrem somente como vestígios na água (HEDRICK, 1995).

A disponibilidade de ETRs é influenciada por muitos fatores do solo. Os ETRs têm forte capacidade de adsorver no solo, o que pode ser influenciado pelos fatores tais como pH, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, óxidos de Fe, Mn e Al e ácidos orgânicos, os quais são fatores que influenciam a retenção dos ETRs no solo (LI et al., 2001; LIANG et al., 2005; SHAN; LIAN; WEN, 2002; SULTAN; SHAZILI, 2009; TYLER, 2004; XIAOWEI et al., 2016; ZHENGHUA et al., 2001). Em solução, os ETRs podem ser complexados com ligantes inorgânicos, como carbonato e sulfato, e ligantes orgânicos, como ácidos húmicos e fúlvicos (PANG; LI; PENG, 2002) e, portanto, apenas uma pequena parcela dos elementos, em geral, é encontrada na solução como cátions hidratados (SHAN et al., 2003). Segundo Pang, Li e Peng (2002) as concentrações de óxidos de ferro e de manganês influenciam a capacidade de adsorção de ETRs em solos.

Sobre a adsorção de Ce nos solos tropicais, não se encontram relatos na literatura. No entanto, existem outros estudos com adsorção de Ce em solos de outras regiões e também experimentos onde o Ce é adsorvido em outras superfícies. O Ce apresenta a capacidade de

ser adsorvido no solo, o que pode ser influenciado por vários fatores como concentração, o pH da solução e o tempo de equilíbrio (LAUFER; YARIV; STEINBERG, 1984; LI et al., 2001). Outros fatores como capacidade de troca de cátions e matéria orgânica também podem influenciar na adsorção de Ce.

### 3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diretamente ou de uma maneira indireta, a aplicação de ETRs no solo é uma prática usada há bastante tempo, seja como fertilizante ou como produtos acompanhantes dos fertilizantes fosfatados e o fosfogesso. Mais recentemente, com o avanço do uso de diversos produtos contendo ETRs na indústria de alta tecnologia, deve-se considerar que essa adição irá aumentar em decorrência do solo a ser utilizado, em muitas circunstâncias, como destino final dos resíduos dessa indústria.

Os solos tropicais, os quais apresentam uma composição oxídica, possuem alta capacidade de fixação de P e, por isso, a aplicação de fertilizantes fosfatados nesses solos é tida como obrigatória pelos agricultores. Conseqüentemente, a aplicação indireta de ETRs será contínua. Também nesses solos, o fosfogesso tem grande importância para assegurar um melhor desenvolvimento do sistema radicular das plantas. Esse material aporta muitos ETRs para a agricultura, especialmente no bioma cerrado, no Brasil. Essa prática contínua de uso de ETRs na agricultura tem destaque não só por seu efeito benéfico ou não para as plantas, como por seu comportamento no solo.

O Ce, que é o elemento mais abundante na crosta terrestres dentre os 17 ETRs, é também aquele que se apresenta em maior concentração no fosfogesso. A sua presença na solução do solo pode resultar em vantagens ou desvantagens para as plantas, dependendo da concentração disponível. Para atender a essa demanda de informação, é necessário conhecer como e quanto desse elemento pode estar disponível na solução do solo. Por isso, o estudo sobre o comportamento sortivo desse elemento no solo é essencial. É necessária a elucidação sobre a adsorção do Ce em solos tropicais, bem como, o entendimento sobre os fatores os quais podem influenciar na sua retenção. Estas e outras questões são importantes para o contexto dos elementos terras raras na agricultura, as quais exigem respostas.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, R. D.; MORAIS, C. A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 61, p. 82-87, June 2014.
- DINALI, G. S. **Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil**. 2014. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- DUTTA, T. et al. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. **Environmental Research**, New York, v. 150, p. 182-190, 2016.
- FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B. da; CASTILHOS, Z. C. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 297 p.
- FU, F. et al. The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. **Plant and Soil**, The Hague, v. 235, p. 53-64, 2001.
- HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J. **Rare earth elements: critical resources for high technology**. Reston: United States Geological Survey, 2002. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>>. Acesso em: 10 mar. 2016.
- HEDRICK, B. J. B. Rare earth elements: what and where they are. In: \_\_\_\_\_. **Mineralogy and petrology**. Berlin: Springer-Verlag, 1993. p. 189-212, 1993.
- HEDRICK, J. B. The global rare-earth cycle. **Journal of Alloys and Compounds**, Beijing, v. 225, n. 1/2, p. 609-618, 1995.
- HU, X. et al. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, p. 621-629, 2002.
- HU, Z. et al. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 37, n. 9/10, p. 1381-1420, 2006.
- ICHIHASHI, H.; MORITA, H.; TATSUKAWA, R. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 76, p. 157-162, 1992.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations**. Cambridge, 2005. 366 p.
- JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 41, p. 97-114, Feb. 2013.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4<sup>th</sup> ed. New York: CRC, 2011. 520 p.
- KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal**

of **Alloys and Compounds**, Beijing, v. 408/412, p. 1339-1343, 2006.

LAUFER, F.; YARIV, S.; STEINBERG, M. The adsorption of quadrivalent. **Clay Minerals**, Amsterdam, v. 19, p. 137-149, 1984.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 154, n. 1/2, p. 1-12, 2009.

LI, D. et al. Study on the kinetics of cerium(III) adsorption-desorption on different soils of China. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, n. 4, p. 663-669, 2001.

LIANG, T. et al. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil-plant systems. **Environmental Geochemistry and Health**, London, v. 27, n. 4, p. 301-311, 2005.

LIU, D.; WANG, X.; CHEN, Z. Effects of rare earth elements and ree-binding proteins on physiological responses in plants. **Protein and Peptide Letters**, Hilversum, v. 19, n. 2, p. 198-202, 2012.

MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century. **Journal of Alloys and Compounds**, Beijing, v. 225, n. 1/2, p. 520-528, 1995.

MANCHERI, N. A. World trade in rare earths, Chinese export restrictions, and implications. **Resources Policy**, Guildford, v. 46, p. 262-271, Dec. 2015.

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

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The characteristics, occurrence and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 45, n. 5, p. 429-471, May 2014.

MOREIRA, C. G. **Elementos terras raras em solos agrícolas com aplicações de fertilizante fosfatado e fosfogesso**. 2014. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

OLIVEIRA, C. de et al. Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 122, p. 136-144, Dec. 2015.

OLIVEIRA, J. S. B. et al. Uso de elementos terras raras na agricultura. **Scientia Agraria Paranaensis**, Cascavel, v. 13, n. 3, p. 171-185, 2014.

OLIVEIRA, K. A. P. de; SPERLING, E. von. Use of nuclear techniques in the study of the behaviour of rare earth elements on the use of phosphogypsum in Cerrado agriculture. **International Journal Nuclear Governance, Economy and Ecology**, London, v. 3, n. 3, p. 274-279, 2011.

PANG, X.; LI, D.; PENG, A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environmental Science and Pollution Research International**, Exeter, v. 9, n. 2, p. 143-148, 2002.

RAMOS, S. J. et al. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: content, signature, and crystalline phases. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 168, p. 177-186, 2016a.

RAMOS, S. J. et al. Rare earth elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, New York, v. 2, n. 1, p. 28-50, 2016b.

SERRA, O. A. Rare earths: Brazil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 811-812, 2011.

SHAN, X. Q. et al. Labile rhizosphere soil solution fraction for prediction of bioavailability of heavy metals and rare earth elements to plants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 375, n. 3, p. 400-407, 2003.

SHAN, X. Q.; LIAN, J.; WEN, B. Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. **Chemosphere**, Oxford, v. 47, n. 7, p. 701-710, 2002.

SHYAM, R.; AERY, N. C. Effect of cerium on growth, dry matter production, biochemical constituents and enzymatic activities of cowpea plants *Vigna unguiculata* (L.) Walp. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 12, n. 1, p. 1-14, 2012.

ŠMUC, N. R. et al. Geochemical characteristics of rare earth elements. **Geoderma**, Amsterdam, v. 183/184, p. 1-11, Aug. 2012.

SOUSA, D. M. G. de; LOBATO, E.; REIN, T. A. **Uso de gesso agrícola nos solos do Cerrado**. Planaltina, DF: EMBRAPA, 2005. 19 p. (Circular Técnica, 32).

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. London: Academic, 2003. 351 p.

SULTAN, K.; SHAZILI, N. A. Rare earth elements in tropical surface water, soil and sediments of the Terengganu River Basin, Malaysia. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 27, n. 6, p. 1072-1078, 2009.

TAN, K. H. **Principles of soils chemistry**. 3<sup>rd</sup> ed. New York: CRC, 1998. 560 p.

TODOROVSKY, D. S.; MINKOVA, N. L.; BAKALOVA, D. P. Effect of the application of superphosphate on rare earths' content in the soil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 203, n. 1, p. 13-16, Aug. 1997.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems: a review. **Plant and Soil**, The Hague, v. 267, p. 191-206, 2004.

XIAOWEI, H. et al. Reduction leaching of rare earth from ion-adsorption type rare earths ore with ferrous sulfate. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 34, n. 9, p. 917-923, 2016.

XIE, Y. et al. Effects of cerium nitrate on the growth and physiological characteristics in *Cyclocarya paliurus* seedlings. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 33, n. 8, p. 898-904, 2015.

XU, X. et al. Accumulation of rare earth elements in maize plants (*Zea mays* L.) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum. **Plant and Soil**, The Hague, v. 252, p. 267-277, May 2003.

XUE, W. et al. Cerium toxicity, uptake and translocation in *Arabidopsis thaliana* seedlings. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 30, n. 6, p. 579-585, 2012.

ZHANG, W. et al. Bioavailability of cerium oxide nanoparticles to *Raphanus sativus* L. in two soils. **Plant Physiology et Biochemistry**, Paris, v. 110, p. 185-193, Jan. 2017.

ZHENGHUA, W. et al. Adsorption isotherms of lanthanum to soil constituents and effects of pH, EDTA and fulvic acid on adsorption of lanthanum onto goethite and humic acid. **Chemical Speciation and Bioavailability**, Surrey, v. 13, n. 3, p. 75-81, 2001.

ZINNER, L. B. **Produção e aplicação de terras raras: um campo pouco explorado no Brasil**. São Paulo: EDUSP, 1980. 36 p.

**SEGUNDA PARTE – ARTIGO**

**ARTIGO 1 - SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÉRIO EM LATOSSOLO VERMELHO  
DISTRÓFICO SOB DOSES DE FOSFOGESSO**

**Geslin Mars<sup>1</sup>**

Artigo formatado de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2003)

---

<sup>1</sup> Engenheiro Agrônomo e Mestre em Ciência do Solo: Departamento de Ciência do Solo (DCS) – Universidade Federal de Lavras (UFLA)

## RESUMO

O Cério é o elemento mais abundante dentre os elementos terras raras e está presente no fosfogesso utilizado na agricultura para condicionar a subsuperfície de solos ácidos. Como esse elemento está sendo aplicado indiretamente nos solos, é importante elucidar o seu comportamento sortivo, ao entrar em contato com as partículas do solo. Nesse contexto, no presente trabalho, objetivou-se avaliar a adsorção de Ce e determinar a capacidade máxima de adsorção do mesmo em Latossolo Vermelho distrófico típico do Cerrado brasileiro que vem sendo manejado com o uso de diferentes doses de fosfogesso. Foi realizado um experimento de adsorção utilizando 0,3g de solo em 30 mL de solução, contendo sete concentrações de Ce (0,70; 1,40; 3,50; 7,01; 14,01; 35,03; 70,06 mg L<sup>-1</sup> de Ce), na forma Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, em eletrólito Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, usando solos de três áreas com manejos distintos quanto ao uso de fosfogesso, numa mesma propriedade. Após reagir por 72 horas, sendo intercaladas 12 horas de agitação e 12 horas de repouso, a leitura da concentração de Ce no sobrenadante foi realizada em ICP-OES. Os modelos de equação de Freundlich e Langmuir foram capazes de ajustar aos dados experimentais. O Latossolo estudado apresenta alta capacidade de adsorver Ce e a adsorção é quase total quando o Ce está presente em baixa concentração, diminuindo com o aumento das doses, de 100% na concentração mais baixa até 35% na maior concentração. A dessorção de Ce no solo é menor que 20%. Por fim, observou-se que a adsorção de Ce no Latossolo Vermelho distrófico típico depende do pH, da capacidade de troca de cátions e do teor de MO.

**Palavras-chave:** Adsorção no solo. Isotermas. Capacidade máxima de adsorção de cério. Dessorção. Elementos terras raras. Solos tropicais.

## ABSTRACT

Cerium is the most abundant element among the rare earth elements and is present in the phosphogypsum used in agriculture to condition the subsurface of acid soils. As this element – Ce – is being applied indirectly in the soils, it is important to elucidate its sorptive behavior when coming into contact with the soil particles. In this context, the present work aimed to evaluate the adsorption of Ce and to determine its maximum adsorption capacity in a typical dystrophic Red Latosol (Oxisol) from the Brazilian Cerrado, which has been managed with the use of different doses of phosphogypsum. An adsorption experiment was performed using 0.3 g of soil in 30 mL of solution containing seven concentrations of Ce (0.70, 1.40, 3.50, 7.01, 14.01, 35.03, 70.06 mg L<sup>-1</sup> of Ce), in the form Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, in Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> electrolyte, using soils of three areas with different management of phosphogypsum in the same property. After reacting for 72 hours, intercalating 12 hours of shaking and 12 hours of rest, the analyses of Ce concentration in the supernatant were performed using ICP-OES. The Freundlich and Langmuir isotherms were able to fit the experimental data. The studied Latosol presents high capacity to adsorb Ce and the adsorption is almost total when Ce is present in low concentration, decreasing with increasing doses, from 100% in the lowest concentration to 35% in the highest concentration. The desorption of Ce in soil is less than 20%. Finally, it was observed that the adsorption of Ce in the studied Oxisol depends on the pH, the cation exchange capacity and the OM content.

**Keywords:** Soil adsorption. Isotherms. Maximum adsorption capacity of cerium. Desorption. rare earth elements. Tropical soil.

## 1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETRs) são reconhecidos como 17 elementos químicos da tabela periódica com propriedades físico-químicas e características semelhantes. Dentre eles, 15 elementos fazem parte da série dos lantanídeos, com número atômico entre  $Z=57$  e  $Z=71$ . São eles: lantânio (La:57), cério (Ce: 58), praseodímio (Pr: 59), neodímio (Nd: 60), promécio (Pm: 61), samário (Sm: 62), európio (Eu: 63), gadolínio (Gd: 64), térbio (Tb: 65), disprósio (Dy: 66), hólmio (Ho: 67), érbio (Er: 68), túlio (Tm: 69), itérbio (Yb: 70), lutécio (Lu: 71). Junto a eles encontram-se Escândio (Sc) com número atômico  $Z=21$  e o Ítrio (Y) com  $Z=39$ , presentes no grupo 3B da tabela periódica (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC, 2005). Em decorrência de suas características físico-químicas e raios iônicos, os ETR encontram-se em dois grupos: os leves, representados por La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm e Eu e os pesados, onde se encontram Y, Gd, Tb, Dy, Hm, Er, Tm, Yb, Lu e Sc (ŠMUC et al., 2012).

A denominação desses elementos como raros não indica realmente a sua peculiaridade, pois os ETRs são encontrados de forma relativamente abundante em toda a crosta terrestre. O cério (Ce), que apresenta maior abundância entre eles (HU et al., 2006; MIHAJLOVIC et al., 2014; TYLER, 2004), encontra-se no meio ambiente numa concentração próxima à do cobre (Cu) e do zinco (Zn). Os ETRs com menores concentrações na crosta terrestre são mais abundantes que cádmio (Cd) e selênio (Se) (TYLER, 2004). Os ETRs presentes no solo são provenientes da distribuição desses elementos em várias classes de minerais, tais como haletos, carbonatos, óxidos, fosfatos e silicatos (KANAZAWA; KAMITANI, 2006; LAVEUF; CORNU, 2009).

Na relação solo-planta, os ETRs presentes no solo podem ser absorvidos pelas plantas, porém, entre as espécies de plantas, há diferenças nas abundâncias relativas desses elementos (FU et al., 2001). Em alguns países, a aplicação de ETRs na agricultura vem ganhando espaço na pesquisa por contribuir na produção agrícola. Segundo Xu et al. (2003), o acúmulo de ETRs depende da dose aplicada. Quando a dose é elevada, pode causar anomalias nas plantas. Certas concentrações de ETRs na agricultura possuem efeitos benéficos no desenvolvimento vegetal, pois esses elementos, quando se acumulam nas plantas, influenciam o crescimento, por meio de suas entradas nas células e organelas celulares (LIU; WANG; CHEN, 2012). Dentre seus efeitos, certos resultados benéficos foram relatados, como promoção da germinação de sementes, estímulo do crescimento de raízes, aumento do teor de clorofila, e aumento da resistência das culturas a estresses abióticos (HU et al., 2002). Além disso, os

ETRs podem penetrar nas células e promover função protetora da membrana celular, aumentando, assim, a capacidade de resistência das plantas contra o estresse produzido por outros fatores ambientais (LIU; WANG; CHEN, 2012).

O uso de ETRs na agricultura, inicialmente, foi realizado de forma indireta, aplicando-se às culturas fertilizantes contendo ETRs, sendo a adição deste, entretanto, desconhecida ou feita de maneira involuntária. Por serem componentes das rochas fosfatadas, os fertilizantes delas derivados, podem conter concentrações elevadas de ETRs. Em várias fontes de fósforos (P) utilizadas na agricultura, há ocorrência de diferentes concentrações de ETRs (RAMOS et al., 2016a, 2016b; TURRA et al., 2011). Esses autores indicaram que o Ce é o elemento mais abundante dentre os ETRs, conseqüentemente, aplicando-se um fertilizante com elevada concentração desse elemento, o mesmo pode ser disponibilizado para as plantas cultivadas.

O fosfogesso (sulfato de cálcio, subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados) é outro insumo muito utilizado em solos tropicais, onde o mesmo é aplicado como condicionador do solo em subsuperfície (LOPES, 1996). Em análises feitas em amostras de fosfogesso em uma indústria de fertilizantes situada no Sudeste do Brasil, no Estado de Minas Gerais, (OLIVEIRA et al., 2013) concluíram que a concentração total de ETRs foi de 4000 mg kg<sup>-1</sup>, onde observaram que o maior teor foi o de Ce (1.730 mg kg<sup>-1</sup>), seguido pelo lantânio (973 mg kg<sup>-1</sup>) e neodímio (791 mg kg<sup>-1</sup>), seguido, por sua vez, por elementos com menores teores, tais como o gadolínio (94 mg kg<sup>-1</sup>), samário (85 mg kg<sup>-1</sup>), európio (29 mg kg<sup>-1</sup>), térbio (8 mg kg<sup>-1</sup>) e itérbio (5 mg kg<sup>-1</sup>). Em seu trabalho, Moreira (2014) encontrou 3.584 mg kg<sup>-1</sup> de concentração total de ETRs em fosfogesso, onde o Ce representou 45% desse somatório. Esses resultados obtidos pelas pesquisas vêm ressaltar a importância de se estudar o comportamento sortivo desses elementos no solo. No trabalho realizado por Ramos et al. (2016b), em que foram determinadas as concentrações de ETRs nos fertilizantes fosfatados, foram encontrados 3015 mg kg<sup>-1</sup> de Ce, 1484 mg kg<sup>-1</sup> de La, 970 mg kg<sup>-1</sup> de Nd, e 6 mg kg<sup>-1</sup> de Sc.

Considerando a prática contínua da aplicação de fertilizantes - incluindo os fosfatados - e de fosfogesso na agricultura brasileira, é relevante a realização de pesquisas que avaliem o processo de adsorção e dessorção de ETRs em solos tropicais. É nesse contexto, que o presente trabalho tem como objetivo avaliar a adsorção e dessorção de Ce em Latossolo do bioma Cerrado brasileiro, o qual vem sendo manejado com a aplicação de altas doses de fosfogesso. Pretende-se, com isso, não apenas determinar a capacidade de adsorção de Ce

nesses solos, mas também avaliar quais são os fatores que contribuem para esse processo em ecossistemas tropicais.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras do solo proveniente de área experimental instalada no município de São Roque de Minas, Estado de Minas Gerais, Brasil, localizada nas coordenadas 20°15'45''S e 46°18'17''W, a 900 m de altitude, em um solo classificado como Latossolo Vermelho distrófico típico (LVd). O clima é do tipo Cwa, segundo Köppen, com precipitação média anual de 1.344 mm. Nessa área, o experimento instalado, em 2008, foi utilizado para o estudo da resposta do cafeeiro ao condicionamento do solo com altas doses de fosfógeno, onde foram utilizados 7 tratamentos, com três repetições, distribuídas em blocos ao acaso, sendo os tratamentos: G-0: fosfógeno no preparo (2 t ha<sup>-1</sup>) e sem aplicação na linha (0 t ha<sup>-1</sup>); G-3,5: fosfógeno no preparo e 3,5 t ha<sup>-1</sup> na linha; G-7: fosfógeno no preparo e 7 t ha<sup>-1</sup> na linha; G-14: fosfógeno no preparo e 14 t ha<sup>-1</sup> na linha; G-28: fosfógeno no preparo e 28 t ha<sup>-1</sup> na linha; G-56: fosfógeno no preparo e 56 t ha<sup>-1</sup> na linha. Para o plantio das plântulas, foi feito amontoa nos pés dos cafeeiros.

Para este estudo, foram escolhidas três amostras, sendo uma amostra de solo nativo, como área de referência, na profundidade de 0 a 20 cm e duas amostras compostas dos tratamentos G-0 e G-56, na linha do plantio, na profundidade de 15 a 25 cm, para se evitar a coleta de amontoa.

A textura e os atributos químicos do solo foram determinados em laboratórios do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brasil, para onde foram levadas as amostras de solos coletadas. Na Tabela 1, estão apresentados a granulometria e os atributos químicos e mineralógicos do solo das áreas de estudo.

Tabela 1 - Atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos estudados.

Atributos	Identificações		
	Nativo	G-0	G-56
Argila (%)	68	63	56
Silte (%)	27	33	39
Areia (%)	5	4	5
pH (H <sub>2</sub> O)	4,4	6,3	6,1
pH (KCl)	3,6	5,3	5,6
M.O (%)	7,2	2,8	3,0
K (mg dm <sup>3</sup> )	81	192	85
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,2	2,0	6,0
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,1	0,8	0,1
Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	3,1	0,1	0,1
H+Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	4,5	6,3	6,5
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,5	3,2	6,3
T (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	5,0	9,5	12,8
t (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	3,6	3,3	6,4
V (%)	10,3	33,9	49,4
m (%)	85,6	3,0	1,6
P (mg dm <sup>3</sup> )	5,6	0,9	1,1
P-Rem (mg L <sup>-1</sup> )	11,4	5,5	4,2
S (mg dm <sup>-3</sup> )	8,7	13,2	197,9
Zn (mg dm <sup>-3</sup> )	0,9	3,2	2,6
Fe (mg dm <sup>-3</sup> )	91,5	29,0	26,8
Mn (mg dm <sup>-3</sup> )	7,8	13,4	11,2
Cu (mg dm <sup>-3</sup> )	1,4	2,2	2,0
B (mg dm <sup>-3</sup> )	0,2	0,2	0,4
SiO <sub>2</sub> (%)	10,3	10,8	9,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	32,1	36,2	36,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14,7	16,3	16,4
TiO <sub>2</sub> (%)	4,9	5,9	6,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,6	0,5	0,6
Ki	0,6	0,5	0,5
Kr	0,4	0,4	0,4

O estudo de adsorção de Cério (Ce) foi desenvolvido em batelada de laboratório (*batch*), numa relação solo: solução de 1:100. Para isso, foram pesados 0,3 g de solo, empregando-se TFSA, que foram colocados em tubos de centrífuga (tipo Falcon) de 50mL.

Nesses tubos, adicionaram-se 30 mL da solução eletrolítica-suporte, contendo as concentrações de 0,70; 1,40; 3,50; 7,01; 14,01; 35,03; 70,06 mg L<sup>-1</sup> de Ce, na forma de nitrato cério III hexahidratado (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O). A concentração menor (0,7 mg L<sup>-1</sup>) equivale a 70 mg kg<sup>-1</sup> no solo, que é um valor próximo ao teor de Ce no solo (KABATA-PENDIAS, 2011).

As soluções eletrolíticas-suporte foram preparadas com nitrato de cálcio tetra-hidratado (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O), com a força iônica de 5,0 mmol L<sup>-1</sup>. As soluções foram ajustadas para o pH 5,5 com adição de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl), ambos a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após a adição das soluções, esses materiais reagiram por 72 h, sendo alternadas 12h de repouso e 12h de agitação a 120 rpm em agitador horizontal, a temperatura ambiente. Logo, o material foi centrifugado a 3000 rpm por 20 min e, em seguida, filtrou-se o sobrenadante para a leitura do Ce.

Em seguida, para o estudo de dessorção, foi utilizado o material remanescente da adsorção, no qual, adicionaram-se 30 mL de solução eletrolítica-suporte de nitrato de cálcio tetra-hidratado (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O), com a mesma força iônica do solo, após recolher a solução da adsorção. Em seguida, os tubos foram agitados com o novo material, seguindo-se a mesma metodologia e tempo descritos na etapa da adsorção.

As leituras do Ce foram realizadas por meio de ICP-OES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente) – Spectro Blue (Alemanha), no Laboratório de Fertilidade do Solo do Departamento de Ciência do Solo, da Universidade Federal de Lavras.

Parte dos dados experimentais da leitura de Ce foi utilizada nas seguintes equações:  $Q_{ads} = ((C_i - C_{e_{ads}}) \times V_{ads}) / M_s$  para a adsorção,  $Q_{des} = ((C_{e_{des}} - C_{i_{des}}) \times V_{total\ des}) / M_s$  para dessorção, sendo  $Q_{ads}$  a quantidade de Ce adsorvida no solo (mg kg<sup>-1</sup>);  $C_i$ , a concentração inicial de Ce adicionada (mg L<sup>-1</sup>);  $C_{e_{ads}}$ , a concentração de equilíbrio da adsorção (mg L<sup>-1</sup>);  $V_{ads}$ , o volume da adsorção (mL);  $Q_{des}$ , a quantidade de Ce dessorvida no solo (mg kg<sup>-1</sup>);  $C_{i_{des}}$  a concentração inicial da dessorção (mg L<sup>-1</sup>);  $C_{e_{des}}$ , a concentração de equilíbrio da solução de dessorção (mg L<sup>-1</sup>);  $V_{total\ des}$ , volume da dessorção considerando o volume remanescente da adsorção (mL); e  $M_s$ , a massa de solo (g).

Os dados de adsorção foram ajustados às equações de Langmuir,  $q = (K_L \times C_e \times b_{m\acute{a}x}) / (1 + (K_L \times C_e))$  para as isotermas e  $C_e/q = (1 / (K_L \times b_{m\acute{a}x})) + (C_e / b_{m\acute{a}x})$  para a linearização do modelo e, de Freundlich,  $q = K_f \times C_e^{1/n}$  e  $\log q = \log K_f + (1/n) \times \log C_e$ , para a linearização em que:  $q$  é a quantidade de Ce adsorvida (mg kg<sup>-1</sup>);  $C_e$ , a concentração de Ce na solução de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $b_{m\acute{a}x}$ , a capacidade máxima de adsorção (mg kg<sup>-1</sup>);  $K_L$ , a

constante de afinidade de Langmuir ( $L \text{ mg}^{-1}$ );  $K_f$ , a constante relacionada com a capacidade de adsorção ( $L \text{ mg}^{-1}$ ); e  $n$ , uma constante adimensional que expressa o índice de intensidade da adsorção.

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente, usando o programa SISVAR (FERREIRA, 2011). O ajuste das equações foi realizado por meio de métodos numéricos, usando-se o programa SigmaPlot (Jandel Scientific, P.O. Box 7005, San Rafael, CA, USA). A obtenção da análise de componentes principais “ACP” dos índices de quantidade de Ce adsorvidos e dos atributos do solo foi efetuada com auxílio do software estatístico R versão 3.2.3 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2014).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos a partir das equações linearizadas indicam que os modelos de Langmuir e Freundlich são capazes de estimar a adsorção de Ce para os solos estudados. Na representação do ajuste das equações linearizadas (Figura 1), observa-se que os valores de  $R^2$  são elevados e significativos para os dois modelos.

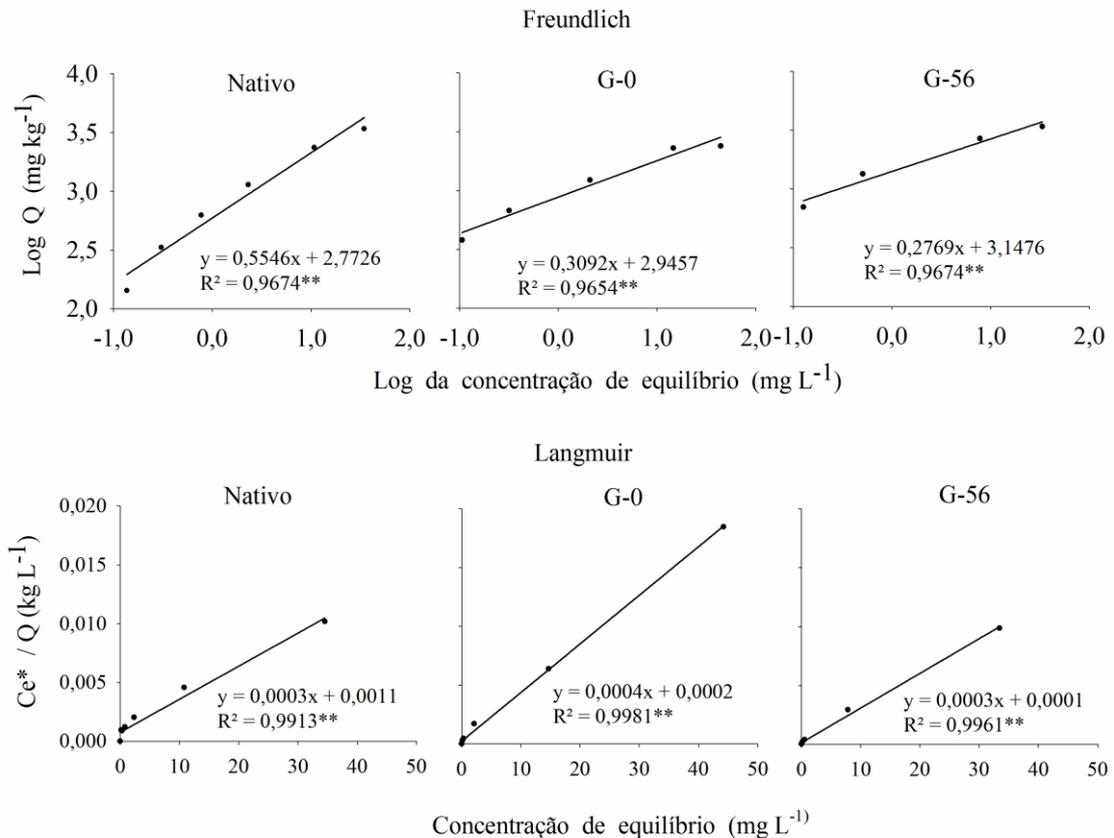
Os modelos das equações de Freundlich e Langmuir já foram aplicados na adsorção de outros elementos em solos tropicais e apresentaram ótimos ajustes. Ambos os modelos, a princípio, foram empregados para estudar a adsorção de um gás sobre uma superfície sólida, mas eles têm sido adaptados para estudos de adsorção de espécies químicas em solos (SPARKS, 2003; TAN, 1998). Em solos do bioma Cerrado, estudos em adsorção do selênio (Se) indicaram que o modelo de Freundlich resultou em um melhor ajuste do que o modelo de Langmuir, quando o Se está na forma aniônica (selenato) (ABREU et al., 2011; LESSA et al., 2016). Segundo Bolan et al. (1992) e Alves e Lavorenti (2004), a equação de Freundlich apresenta melhor ajuste nos estudos de adsorção aniônica. Em estudos realizados sobre adsorção de cátions, tais como cádmio (Cd), cobre (Cu) e chumbo (Pb) em solos do bioma cerrado, foram encontrados bons ajustes aplicando o modelo de Langmuir (PIERANGELI et al., 2007). Mesmo que essas pesquisas já tivessem obtido e indicado bons resultados de ajuste com os dois modelos estudados, a comparação entre trabalhos deve ser feita com precaução, pois cada elemento tem a sua particularidade para cada condição.

O uso do modelo de Freundlich e Langmuir na adsorção de Ce ainda não havia sido estudado em solo agrícola da região tropical. A comparação direta dos dois modelos feita no presente trabalho demonstra que o modelo de equação Langmuir se ajusta melhor aos dados de adsorção de Ce no Latossolo estudado do bioma Cerrado brasileiro. Na Figura 1, verifica-se que o modelo de Langmuir apresentou  $R^2=0,99$ , nos três manejos estudados (Nativo, G-0 e G-56), enquanto no modelo Freundlich, os valores de  $R^2$  ficaram próximo de 0,96. Considerando os  $R^2$  obtidos, os dois modelos de equações podem ser sugeridos para análise dos dados de adsorção de Ce no LVd.

Os modelos das equações de Freundlich e de Langmuir já foram aplicados para adsorção de Ce em outras situações específicas. Na China, foram testadas a adsorção e a dessorção de Ce em resina D151 (YAO, 2010), sendo encontrados  $R^2=0,99$  no ajuste da equação de Langmuir e  $R^2=0,98$  pelo modelo Freundlich. Em estudo feito no Japão (AWUAL; YAITA; SHIWAKU, 2013), foram obtidos  $R^2=0,99$  no ajuste do modelo Langmuir, em um experimento com um adsorvente mesoporo ótico altamente seletivo para

sorção e extração de cério (Ce (III)), a partir de efluentes. Em outro estudo feito na Rússia, envolvendo a sorção de La (III) e Ce (III) por nanotubos de carbono oxidado, o ajuste pelo modelo de Langmuir obteve  $R^2=0,99$ , contra um  $R^2=0,77$  para o modelo de Freundlich.

Figura 1 - Linearizações das equações de Freundlich e Langmuir plotadas de acordo com os resultados de adsorção de cério para os solos estudados.

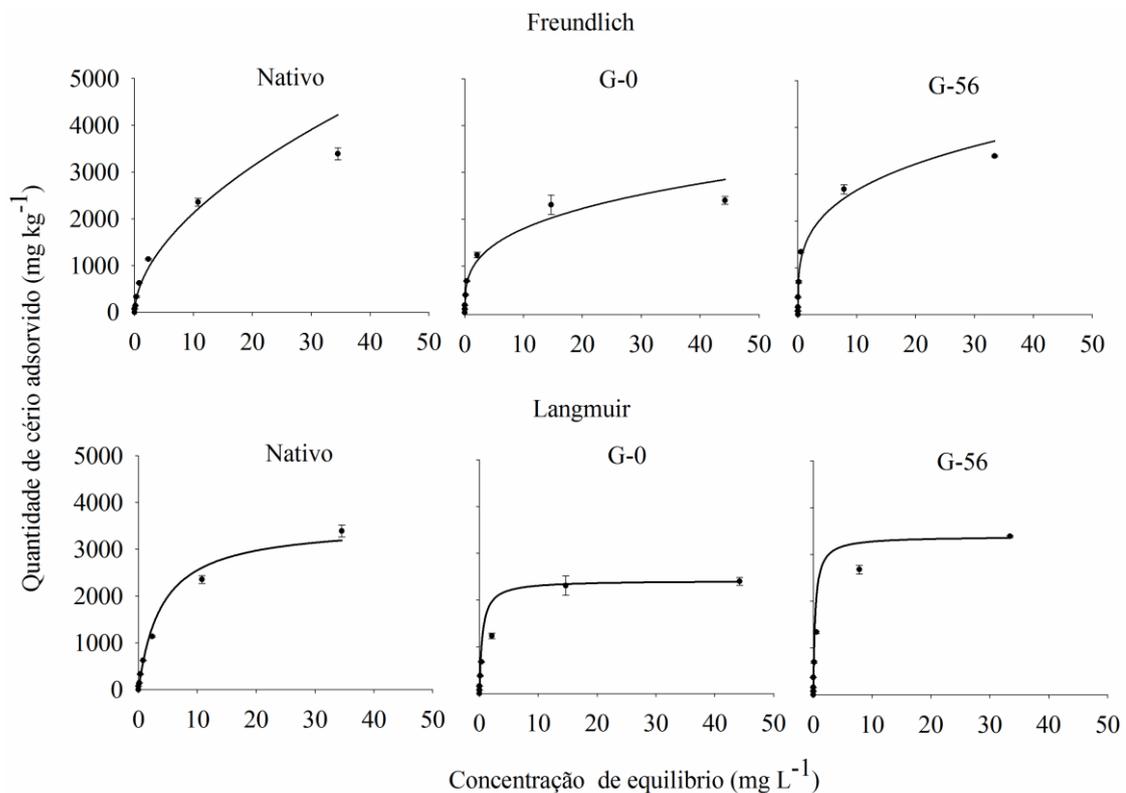


Ce\* = Concentração de equilíbrio; Q: quantidade de Cério adsorvida. \*\*Significativo a 1 % de probabilidade pelo ajuste do modelo de regressão linear.

O ajuste dos modelos facilita a compreensão sobre o tipo de adsorção que ocorre com o elemento estudado e qual a afinidade existente entre o adsorvido pelo adsorvente. As isotermas de adsorção auxiliam no entendimento do comportamento do Ce no sistema de troca entre os íons com os colóides do solo. Os resultados obtidos sobre a quantidade de Ce adsorvida apontam que o LVd tem alta capacidade de adsorver Ce. Os ajustes dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich apresentados na figura 2 indicam que a quantidade de Ce adsorvida teve um aumento acentuado nas menores concentrações, antes de tender a se estabilizar nas maiores concentrações.

A adsorção de Ce no LVD segue o formato do tipo L (Figura 2). Isso indica que o Ce tem alta afinidade com a superfície das partículas do solo. Esse modelo propõe que o sólido possui uma alta afinidade para o soluto, proporcionando que o soluto diluído em solução tenda a ser adsorvido completamente (TAN, 1998). A sua caracterização pelo modelo de Langmuir é uma inclinação decrescente à medida que a concentração do soluto aumenta (SPARKS, 2003). Isso explica que o Ce preenche rapidamente os sítios de adsorção do solo, e que, com aumento da concentração na solução, há uma diminuição nos sítios disponíveis para a adsorção, em razão do recobrimento da superfície do adsorvente.

Figura 2 - Relação entre as quantidades de cério adsorvidas ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para os solos estudados em função de diferentes concentrações de equilíbrio do elemento ( $\text{mg L}^{-1}$ ).



Os pontos indicam dados obtidos experimentalmente, e as linhas foram fornecidas pelos modelos das equações de Freundlich e Langmuir.

A capacidade máxima de adsorção de Ce ( $b_{\text{máx}}$ ) calculada a partir da equação linearizada de Langmuir (tabela 2) resultou em valores para o solo nativo e o solo G-56, 1,5 e 1,4 vezes maior que  $b_{\text{máx}}$  do solo G-0, respectivamente. Os teores de MOS, capacidade de troca de cátions, teor de S e pH foram os fatores primordiais que influenciaram na capacidade do LVD em adsorver Ce. Na Figura 3, apresenta-se o resultado da análise de componentes

principais (PCA), onde podem ser observados os fatores que proporcionam melhor adsorção de Ce em cada área estudada. Cada fator desses é atribuído a um tipo de manejo estudado. Pela PCA, observa-se que  $b_{máx}$  se correlaciona positivamente com a maior concentração de Ce e também com as áreas nativas e G-56.

Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir para a adsorção de cério nos solos.

Identificação	Freundlich		Langmuir	
	$K_f$ (L kg <sup>-1</sup> )	n	$b_{máx}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L kg <sup>-1</sup> )
Nativo	592,4	1,8	3555,0	0,3
G-0	882,5	3,2	2419,0	2,0
G-56	1404,8	3,6	3391,0	3,0

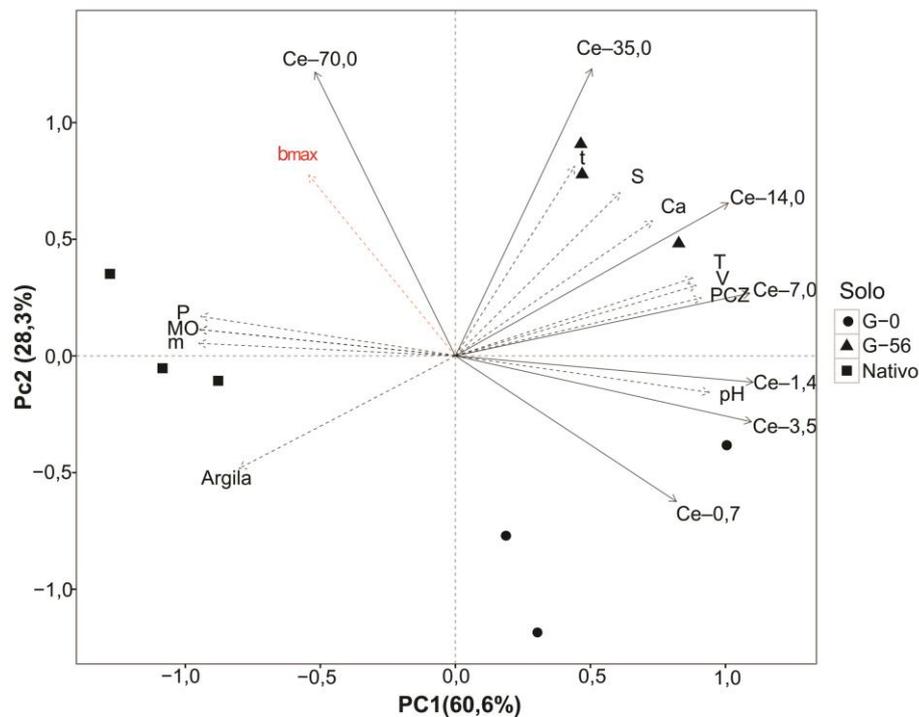
Na área nativa, houve correlação positiva entre a quantidade de Ce adsorvida e o teor de MOS e P no solo. A tabela 1 auxilia no entendimento de que os teores de MOS e P na área nativa foram maiores do que no solo G-0 e G-56, mas o teor de P não é representativo e, portanto, não foi capaz de provocar a adsorção de Ce diante do alto teor de MOS presente nesse solo. Nessa área, o fator determinante da adsorção de Ce é o teor de MOS, especialmente na concentração maior de Ce (70 mg L<sup>-1</sup>). A justificativa da ocorrência desse fato é a de que os ETRs como íons positivos têm capacidade de se ligar na MOS que, por si só, é carregada negativamente (TYLER, 2004). Segundo Kanazawa e Kamitani (2006), os grandes raios iônicos e o estado de oxidação trivalente dos íons ETRs, faz com que eles tenham grande afinidade em se ligar com ânions (O, F, OH).

Na área G-0, o pH se apresentou como responsável pela saturação do Ce nos sítios de sorção do solo. Pela PCA há uma correlação positiva entre o pH e a quantidade de Ce adsorvida nas concentrações 0,7; 1,4 e 3,5mg L<sup>-1</sup> (Figura 3). A área G-0foi onde o pH foi maior (tabela 1). A troca iônica entre Ce<sup>3+</sup> e Ca<sup>2+</sup> também favorece a adsorção de Ce, nessa área, visto que os sítios de sorção do solo têm mais afinidade com os cátions trivalentes do que com os cátions divalentes. De acordo com Shan, Lian e Wen (2002), o pH é um fator importante que afeta a adsorção e dessorção de ETRs nos solos, pois pode alterar a afinidade entre sítios de sorção e os ETRs.

A capacidade de troca de cátions do solo é a responsável pela adsorção de Ce, na área G-56, pelo fato de existirem mais sítios disponíveis para a adsorção. As quantidades de Ce

adsorvidas especialmente nas concentrações 7,0, 14,0, 35,0 e 70,0 mg L<sup>-1</sup> apresentam correlações positivas com a CTC do solo dessa área (Figura 3). A CTC do solo é um fator importante na sorção de ETRs no solo, e que, geralmente, apresenta resultado significativamente correlacionado com as capacidades de adsorção dos ETRs (SHAN; LIAN; WEN, 2002). A CTC elevada dessa área, representada na Tabela 1, pode ser proveniente do fenômeno de troca de ligantes que pode ocorrer no solo, em decorrência do fato deste apresentar alto teor de S. A alta dose de fosfogesso, no solo, provoca acúmulo de sulfato no mesmo e, conseqüentemente, esse sulfato pode trocar a carga com hidróxidos do solo. Segundo Raji (2010), o sulfato se comporta como co-íon em solos com óxidos de ferro e alumínio na constituição mineralógica e, assim, mesmo em profundidade no perfil do solo, pode ser adsorvido por troca de ligantes, o que conseqüentemente aumenta a carga negativa do solo.

Figura 3 - Análise de componentes principais da quantidade de cério adsorvida com as concentrações de 0,70; 1,40; 3,50; 7,01; 14,01; 35,03; 70,06 mg L<sup>-1</sup> de Ce; a projeção dos atributos físicos, químicos e os parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir.

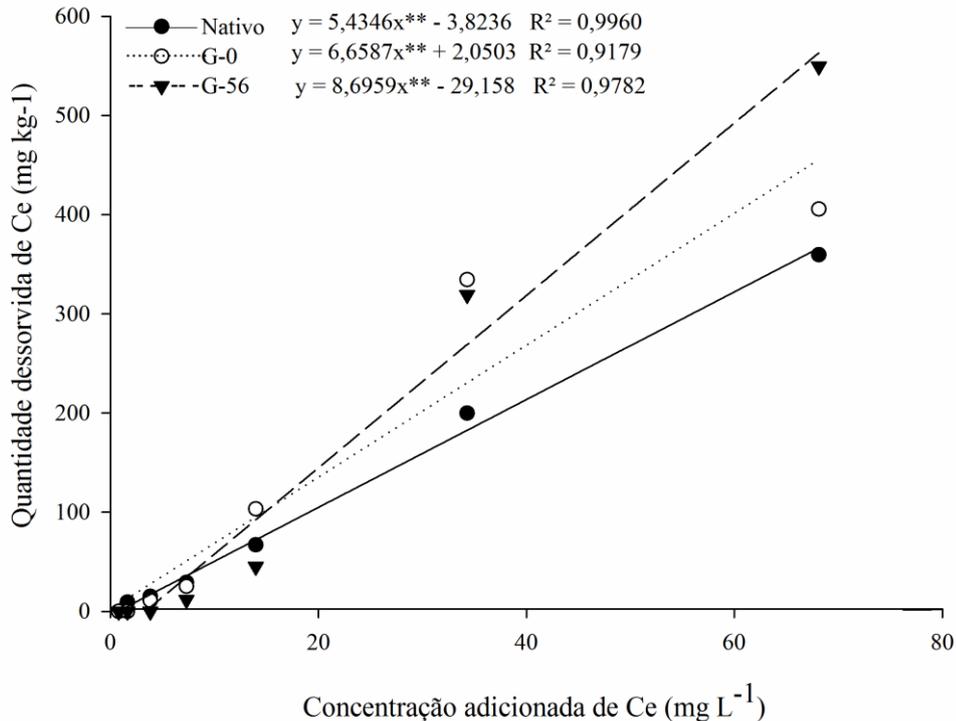


Os três manejos estudados mostraram que o LVd tem alta capacidade de adsorver Ce. Nas concentrações 0,7, 1,4, 3,5, e 7,0 mg L<sup>-1</sup>, a quantidade adsorvida de Ce não foi

significativa entre os três solos, portanto, a porcentagem de Ce adsorvida foi significativa (Tabela 3). As concentrações de Ce contidas na solução inicial, no presente estudo, equivaleram a uma adição total ao solo de 70, 140, 350, 700, 1400, 3500 e 7000 mg de Ce  $\text{kg}^{-1}$  no solo. Em razão da capacidade que o LVd tem para adsorver Ce quando este é proveniente de fertilizantes, chegando ao solo, essa quantidade de Ce pode ser rapidamente retida nas partículas do mesmo. Esse resultado obtido, no presente trabalho, está de acordo com (LI et al., 2001), onde foi avaliada a cinética da adsorção de Ce (III) em quatro tipos de solos na China, aplicando-se o equivalente a 400, 800 e 1600 mg  $\text{kg}^{-1}$  de Ce no solo. Os resultados obtidos por esses autores mostram que a reação de adsorção de Ce foi concluída em um tempo extremamente curto. Semelhantemente, no LVd haviam muitos locais de adsorção nas superfícies de coloides dos solos.

Contrária à adsorção, o Latossolo estudado apresenta baixa capacidade de dessorção de Ce. Na figura 4, observa-se que a dessorção de Ce no solo mantém a forma linear com  $R^2 > 90$ . A dessorção nas concentrações baixas (0,7, 1,4, 3,5 e 7,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ) foram similares estatisticamente (Tabela 3). O solo nativo apresenta menor capacidade de dissolver Ce a partir das concentrações de 14 mg  $\text{L}^{-1}$  de Ce, o que pode acontecer pela forte ligação à MOS.

Figura 4 - Quantidade de Ce dessorvida em relação às concentrações do elemento adicionadas para a adsorção.



\*\*Significativo a 1 % de probabilidade pelo ajuste do modelo de regressão linear.

Na Tabela 3, observa-se que a porcentagem de adsorção foi elevada nos três solos. Entretanto, a porcentagem de dessorção não atinge 20%. O fosfogesso aplicado nesse experimento, em 2014, teve uma concentração de 1.495,08 mg kg<sup>-1</sup> de Ce, que apresentava 45% do total de ETRs encontrados (MOREIRA, 2014). Comparando essa quantidade de Ce adicionada no solo, durante a montagem do experimento com o resultado deste trabalho, 100 % desse Ce presente é adsorvido, pois em cada 1kg ha<sup>-1</sup> de fosfogesso aplicado, 84 kg ha<sup>-1</sup> de Ce é aplicado no solo. A forma de aplicação do fosfogesso, a lanço na superfície do solo, pode fazer com que o Ce seja adsorvido completamente e retido fortemente nas partículas do solo.

Tabela 3 - Quantidades adsorvidas e dessorvidas, porcentagens adsorvidas e dessorvidas de Ce no Latossolo Vermelho distrófico.

Manejos	Concentrações (mg L <sup>-1</sup> )						
	0,7	1,4	3,5	7,0	14,0	35,0	70,1
Quantidade adsorvida (mg kg <sup>-1</sup> )							
Nativo	76,3 aG	143,3 aG	333,4 aF	626,3 aD	1136,6 bC	2307,7 bB	3391,7 aA
G-0	78,7 aG	160,9 aG	380,0 aF	677,9 aD	1231,8 bC	2356,1 bB	2397,5 bA
G-56	77,7 aG	159,0 aG	371,5 aF	700,8 aD	1340,6 aC	2679,8 aB	3388,6 aA
Porcentagem adsorvida (%)							
Nativo	100,0 aA	91,6 bB	92,0 cB	89,4 cC	83,5 cD	68,6 bE	49,4 bF
G-0	100,0 aA	100,0 aA	97,2 bB	95,7 bC	84,9 bD	57,2 cE	35,1 cF
G-56	100,0 aA	100,0 aA	100,0 aA	98,3 aB	96,3 aC	77,1 aD	50,9 aE
Quantidade dessorvida (mg kg <sup>-1</sup> )							
Nativo	0,0 aD	9,2 aD	15,0 aD	29,1 aD	66,9 bC	199,6 bB	359,5 cA
G-0	0,0 aD	0,0 aD	11,0 aD	25,2 aD	103,3 aC	334,5 aB	405,6 bA
G-56	0,0 aD	0,0 aD	0,0 aD	11,8 aD	45,0 bC	319,3 aB	549,6 aA
Porcentagem dessorvida (%)							
Nativo	0,0 aF	6,4 aC	4,5 aE	4,7 aE	5,9 bD	8,5 cB	10,6 bA
G-0	0,0 aF	0,0 bF	2,9 bE	3,7 bD	8,3 aC	14,5 aB	16,9 aA
G-56	0,0 aE	0,0 bE	0,0 cE	1,6 cD	3,4 cC	11,9 bB	16,2 aA

Médias seguidas da mesma letra minúscula, nas colunas, e maiúscula, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 %.

#### **4 CONCLUSÃO**

O Latossolo Vermelho distrófico típico tem alta capacidade de adsorver Ce, a qual é influenciada por fatores como pH, CTC e MOS.

A alta dosagem de fosfogesso provoca a troca de ligantes na área G-56, o que aumenta a CTC desse solo que, por consequência, aumenta os sítios de sorção de Ce no LVd.

A dessorção de Ce é baixa no LVd nos três manejos estudados, pelo fato de que o Ce se liga fortemente aos sítios sortivos do solo.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, L. B. de et al. Sorção de selênio em solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 35, n. 1, p. 1995-2003, 2011.
- ALVES, M. E.; LAVORENTI, A. Sulfate adsorption and its relationships with properties of representative soils of the São Paulo State, Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, n. 1/2, p. 89-99, 2004.
- AWUAL, M. R.; YAITA, T.; SHIWAKU, H. Design a novel optical adsorbent for simultaneous ultra-trace cerium(III) detection, sorption and recovery. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 228, p. 327-335, July 2013.
- BOLAN, N. S. et al. Effect of changes in pH on sulphate and phosphate retention in soils. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 35, n. 1, p. 93-100, 1992.
- FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência & Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, nov./dez. 2011.
- FU, F. et al. The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. **Plant and Soil**, The Hague, v. 235, p. 53-64, 2001.
- HU, X. et al. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, p. 621-629, 2002.
- HU, Z. et al. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 37, n. 9/10, p.1381-1420, 2006.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations**. Cambridge, 2005. 366 p.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4<sup>th</sup> ed. New York: CRC, 2011. 520 p.
- KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, Beijing, v. 408/412, p. 1339-1343, 2006.
- LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 154, n. 1/2, p. 1-12, 2009.
- LESSA, J. H. L. et al. Adsorption-desorption reactions of selenium (VI) in tropical cultivated and uncultivated soils under Cerrado biome. **Chemosphere**, Oxford, v. 164, p. 271-277, Dec. 2016.
- LI, D. et al. Study on the kinetics of cerium(III) adsorption-desorption on different soils of China. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, n. 4, p. 663-669, 2001.

LIU, D.; WANG, X.; CHEN, Z. Effects of rare earth elements and ree-binding proteins on physiological responses in plants. **Protein and Peptide Letters**, Hilversum, v. 19, n. 2, p. 198-202, 2012.

LOPES, A. S. Soils under Cerrado: a success story in soil management. **Better Crops International**, Atlanta, v. 10, n. 2, p. 9-15, 1996.

MIHAJLOVIC, J. et al. Concentrations and geochemical fractions of rare earth elements in two different marsh soil profiles at the North Sea, Germany. **Journal of Soils and Sediments**, New York, v. 14, n. 8, p. 1417-1433, 2014.

MOREIRA, C. G. **Elementos terras raras em solos agrícolas com aplicações de fertilizante fosfatado e fosfogesso**. 2014. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

OLIVEIRA, K. A. P. de et al. Use of nuclear technique in samples for agricultural purposes. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 33, n. 1, p. 46-54, 2013.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 31, p. 819-826, 2007.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R: a language and environment statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2014.

RAIJ, B. van. Fertilidade do solo no Brasil: contribuições do Instituto Agronômico de Campinas. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 19, p. 1-13, 2010.

RAMOS, S. J. et al. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: content, signature, and crystalline phases. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 168, p. 177-186, 2016a.

RAMOS, S. J. et al. Rare earth elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, New York, v. 2, n. 1, p. 28-50, 2016b.

SHAN, X. Q.; LIAN, J.; WEN, B. Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. **Chemosphere**, Oxford, v. 47, n. 7, p. 701-710, 2002.

ŠMUC, N. R. et al. Geochemical characteristics of rare earth elements. **Geoderma**, Amsterdam, v. 183/184, p. 1-11, Aug. 2012.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. London: Academic, 2003. 351 p.

TAN, K. H. **Principles of soils chemistry**. 3<sup>rd</sup> ed. New York: CRC, 1998. 560 p.

TURRA, C. et al. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, London, v. 3, p. 86-92, Apr. 2011.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems: a review. **Plant and Soil**, The Hague, v. 267, p. 191-206, 2004.

XU, X. et al. Accumulation of rare earth elements in maize plants (*Zea mays* L.) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum. **Plant and Soil**, The Hague, v. 252, p. 267-277, May 2003.

YAO, C. Adsorption and desorption properties of D151 resin for Ce(III). **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 28, p. 183-188, 2010. Supplement 1.