



**PAULA TRISTÃO SANTINI**

**ELEMENTOS TERRAS RARAS NO DESENVOLVIMENTO,  
PRODUTIVIDADE E QUALIDADE DE CAFÉ**

**LAVRAS –MG  
2019**

**PAULA TRISTÃO SANTINI**

**ELEMENTOS TERRAS RARAS NO DESENVOLVIMENTO, PRODUTIVIDADE E  
QUALIDADE DE CAFÉ**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Fisiologia Vegetal, para a obtenção do título de Doutora.

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme  
Orientador  
Dr. Raul Henrique Sartori  
Co-orientador

**LAVRAS – MG**

**2019**

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

Santini, Paula Tristão.

Elementos terras raras no desenvolvimento, produtividade e  
qualidade de café / Paula Tristão Santini. - 2019.

73 p. : il.

Orientador(a): Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Coorientador(a): Raul Henrique Sartori.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Cafeeiro. 2. Produtividade. 3. Qualidade. I. Guilherme, Luiz  
Roberto Guimarães. II. Sartori, Raul Henrique. III. Título.

**PAULA TRISTÃO SANTINI**

**ELEMENTOS TERRAS RARAS NO DESENVOLVIMENTO, PRODUTIVIDADE E  
QUALIDADE DE CAFÉ**

**RARE LAND ELEMENTS IN THE DEVELOPMENT, PRODUCTIVITY AND  
QUALITY OF COFFEE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Fisiologia Vegetal, para a obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 24 de maio de 2019

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme UFLA

Dr. José Marcos Angélico de Mendonça IFSULDEMINAS- Campus Muzambinho

Dr. Anna Lygia de Rezende Maciel IFSULDEMINAS- Campus Muzambinho

Dr. Raul Henrique Sartori IFSULDEMINAS- Campus Muzambinho

Dr. Rubens José Guimarães UFLA

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme  
Orientador

**LAVRAS – MG**

**2019**

*A minha mãe pelo apoio e amor incondicional.*

*Aos meus irmãos, pelo amor e amizade.*

*À minha avó Maria, que com sua simplicidade e garra me ensinou que precisamos de pouco para nossa trajetória terrena, e sempre a acreditar em tudo com fé.*

OFEREÇO

*A minha mãe pelo incentivo nas horas de desânimo, consolo nos momentos de tristeza e presença nas alegrias das minhas conquistas e à minha família...*

DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela proteção, luz e por guiar meu caminho.

À minha família, pelo incentivo e apoio essenciais para a realização deste sonho.

Aos meus irmãos, por encherem minha vida de alegria e por serem as pessoas mais importantes na minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos, à UFLA, pela oportunidade de estudo e ao Setor de Fisiologia Vegetal, pelo crescimento profissional e pessoal.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Fisiologia Vegetal e a todos outros, por me guiarem na busca pelo aprendizado profissional e de conhecimento intelectual.

Ao orientador, Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pelos ensinamentos, confiança e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Raul Henrique Sartori, pela disposição e apoio ao longo de nosso trabalho, como co-orientador.

Ao Prof Dr. José Marcos Angélico Mendonça, por me aceitar em seu laboratório, ser um exemplo de pesquisador e Professor, sempre incentivando, ensinando e motivando.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e contribuição intelectual.

Ao grupo GECAF pela amizade sempre, companheirismo, disponibilidade e ajuda para a realização e escrita deste trabalho e pela ajuda na condução dos experimentos.

Ao Yan Foresti pela força nos momentos difíceis e distração em momentos de alegria.

Aos demais colegas do Programa de Pós Graduação em Agronomia/Fisiologia Vegetal.

Aos funcionários do Setor de Fisiologia vegetal pela disponibilidade em ajudar sempre que necessário.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a conclusão desta etapa, minha gratidão.

**Muito obrigada!**

## **EPÍGRAFE**

“Qualquer trabalho que não exija superação, que não desafie os seus limites, que não cause vontade de desistir em alguns momentos e que seja agradável todo o tempo não proporcionará crescimento.”

Livro Geração de Valor

## RESUMO

Os elementos terras raras - ETRs - são um grupo formado por 17 elementos químicos encontrados em toda crosta terrestre. O uso de ETRs em fertilizantes tem chamado a atenção nos últimos anos devido ao aumento de sua aplicação em diversos cultivos. De fato, mais de 50 espécies de culturas já foram estudadas quanto às respostas decorrentes da adição de ETRs e aumentos de produção de 10 a 20% têm sido relatados. Estudos neste sentido no Brasil, em cafeeiro, seriam relevantes, pois sabe-se que os fertilizantes são insumos agropecuários importantes para assegurar a produção de alimentos com qualidade e em quantidade suficiente para atender as necessidades da população brasileira e mundial. Tendo em vista que pesquisas com ETRs são ainda muito incipientes no Brasil, o objetivo desse trabalho foi investigar respostas fisiológicas do cafeeiro (*Coffea arabica* L.) com a aplicação de ETRs com ação bioestimulante. O ensaio foi implantado em janeiro de 2017, na área experimental do Setor de Cafeicultura do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais-Campus Muzambinho, com cafeeiro da cultivar Catuaí vermelho 144, sendo adotado um espaçamento de 3,8 m (entre linhas) x 1 m (entre plantas), correspondente a um estande de 2632 plantas ha<sup>-1</sup>, com 19 anos de plantio. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com sete tratamentos e quatro repetições, totalizando 28 parcelas experimentais. Cada parcela foi constituída por 10 plantas, sendo utilizadas 6 plantas centrais nas avaliações. Os tratamentos consistiram da aplicação de um *mix* de elementos terras raras contendo 23,95% de nitrato de lantânio, 41,38% de nitrato de cério, 4,32% de nitrato de praseodímio e 13,58% de nitrato de neodímio. Em todos tratamentos foi aplicado 0,1% do adjuvante BREAK TRHU<sup>®</sup>, um espalhante adesivo não iônico siliconado para melhor absorção e penetração do *mix* via foliar. As doses (kg ha<sup>-1</sup>) aplicadas foram: 0 (controle), 0,1, 0,3, 0,6, 1,2, 2,4 e 4,8. A pulverização foi feita com um atomizador costal motorizado, nos meses de janeiro e março de 2017 e 2018. Foram analisados o teor de clorofila, fotossíntese, umidade, teor foliar de nutrientes, classificação física e granulométrica de grãos, produção e rendimento, qualidade sensorial e análise físico-química da bebida. De acordo com os resultados obtidos, os ETRs tiveram ação bioestimulante em cafeeiro, porém é dose dependente, onde as menores doses estimulam um melhor desenvolvimento e as maiores resultaram em efeito tóxico. A melhor dose apresentada para maioria dos parâmetros foi a de 0,6 kg ha<sup>-1</sup>, que proporcionou maior produção e rendimento de café, sendo a mais indicada para o uso na cafeicultura. Esses estudos pioneiros com ETRs revelam a necessidade de mais pesquisas para um melhor entendimento dos efeitos do *mix* de lantânio, neodímio, praseodímio e cério, aplicados via foliar, na cultura do café no Brasil.

**Palavras-chave:** Cafeeiro. Produtividade. Qualidade. Bienalidade.

## ABSTRACT

The rare earth elements - RREs - are a group of 17 chemical elements found in the Earth's crust. The use of REEs in fertilizers has attracted attention in recent years due to their increasing application in various crops. In fact, more than 50 crop species have already been investigated regarding their responses to the addition of REEs and yield increases of 10 to 20% have been reported. Studies with REE-carrying products in Brazil, with the coffee plant would be relevant, since it is known that fertilizers are important agricultural inputs to ensure the production of food of sufficient quality and quantity to meet the needs of the Brazilian as well as the worldwide population. Considering that research with REEs is still very incipient in Brazil, the objective of this work was to investigate the physiological responses of coffee (*Coffea arabica* L.) through the application of REEs as biostimulants. The experiment was carried out in January 2017, in the Experimental Area of the Coffee Sector of the Federal Institute of Education, Science and Technology of the South of Minas Gerais - Campus Muzambinho, with > 10-years old coffee plants of the cultivar Red Catuaí 144, planted in a 3.8 m (between rows) x 1 m (between plants) plant spacing, which corresponds to a stand of 2632 plants ha<sup>-1</sup>. The experimental design was in a randomized block with seven treatments and four replicates, equaling 28 experimental plots. Ten plants, with the six central plants being used in all evaluations, comprised each plot. The treatments consisted on the application of a mix of rare earth elements containing 23.95% of lanthanum nitrate, 41.38% of cerium nitrate, 4.32% of praseodymium nitrate, and 13.58% of neodymium nitrate. A solution of 0.1% of BREAK TRHU®, a siliconized nonionic adjuvant, was applied in all treatments for better absorption and penetration of the mix components via the leaf. The dosages (kg ha<sup>-1</sup>) applied were: 0 (control), 0.1, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4, and 4.8. The spraying was done with a motorized costal spray, in the months of January and March of 2017 and 2018. The evaluated parameters included: chlorophyll content, photosynthesis, moisture, foliar nutrient contents, physical and grain size classification, grain production and yield, sensory quality, and physical-chemical analysis of the beverage. According to the results obtained, the REEs had a biostimulating action in coffee, yet this effect is dose dependent, with the smaller dosages promoting a better development, whereas the larger ones resulted in a toxic effect. The best dosage for improving most parameters was 0.6 kg ha<sup>-1</sup>, which provided higher production and yield of coffee, being the most suitable for use in coffee cultivation. These pioneering studies with REEs reveal the need for further research to better understand the effects of the foliar application of the mix of lanthanum, neodymium, praseodymium and cerium in the coffee crop in Brazil.

**Keywords:** Coffee. Productivity. Quality. Biennial.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1.	Cultura do café arábica.....	3
2.2.	Elementos terras-raras (ETRs).....	4
2.3.	Elementos terras-raras no solo.....	7
2.4.	Geoquímica dos elementos terra rara.....	12
2.5.	Elementos terras-raras em fertilizantes e subprodutos.....	12
2.6.	Interação entre os ETRs e vegetais.....	17
3.	OBJETIVO.....	25
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	25
4.1.	Clorofila.....	27
4.2.	Fotossíntese.....	28
4.3.	Massa seca.....	28
4.4.	Teor de nutrientes foliar.....	28
4.5.	Comparação de produtividade e bienalidade.....	28
4.6.	Classificação Física dos Grãos.....	29
4.7.	Rendimento dos grãos.....	29
4.8.	Avaliação Sensorial.....	29
4.9.	Análise Físico-química.....	30
4.10.	Análises Estatísticas.....	31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
6.	CONCLUSÃO.....	46
7.	AGRADECIMENTOS.....	47
8.	REREFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O cafeeiro é uma das culturas mais tradicionais e de grande expressão econômica da agricultura brasileira, tendo seu cultivo iniciado há mais de 200 anos (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB, 2018). O estudo da fisiologia do cafeeiro é de grande relevância para o conhecimento da cultura e dos tratamentos culturais a serem realizados para a obtenção de uma plantação uniforme e sadia, e conseqüentemente, bebida de qualidade (FAGAN et al., 2011).

Tendo em vista que os estudos com ETRs são ainda muito incipientes no Brasil, particularmente em sistemas agrícolas, e em função da experiência adquirida pelos pesquisadores componentes da Rede AgroMetais com estudos envolvendo elementos-traço em agroecossistemas, apresentamos esta proposta de pesquisa científica e tecnológica, colocando, como tema central, o estudo de elementos terras raras (ETRs) em agroecossistemas, com ênfase na qualificação e quantificação desses elementos em recursos minerais, insumos agrícolas, solos, e materiais vegetais/produtos agrícolas, bem como sua utilização em fertilizantes e seus efeitos sobre o sistema solo-planta. Busca-se, com isso, assegurar a sustentabilidade dos sistemas de produção agropecuários, reforçando as ações que contemplam linhas de pesquisa relacionadas a proteção e qualidade do solo e da biosfera e qualidade e segurança de produtos agrícolas.

São chamados de terras raras ou elementos terras raras, o conjunto de 17 elementos químicos, dentre esses elementos, 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos com número atômico entre  $Z=57$  e  $Z=71$  na tabela periódica. Pertencem a esse grupo, os seguintes elementos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). A eles, se juntam o escândio (Sc,  $Z=21$ ) e o ítrio (Y,  $Z=39$ ) (IUPAC, 2005).

A preocupação em se estudar os ETRs em cafeeiro é justificada, em função do uso cada vez maior desses elementos em numerosos materiais de uso cotidiano, em razão das suas peculiares propriedades químicas e físicas, o que pode resultar em impactos do ponto de vista ecológico ou de saúde pública e, conseqüentemente, para a sustentabilidade ambiental, decorrentes da geração de resíduos e subprodutos a serem descartados no ambiente.

Ressalta-se também que diversos estudos realizados no exterior evidenciam a presença dos ETRs nas matérias-primas utilizadas na fabricação de fertilizantes e, conseqüentemente, nos produtos finais e subprodutos da fabricação destes, havendo, porém poucas informações sobre a ocorrência destes elementos e suas concentrações em fertilizantes no Brasil.

Alguns trabalhos de pesquisas têm avaliado os efeitos dos ETRs nos atributos do solo e no crescimento vegetal. A aplicação desses elementos foi relacionada a aumentos na biodisponibilidade de cálcio e manganês no solo (CHANG, 1991). Foram destacados inúmeros benefícios nas plantas como estímulos na síntese de clorofila (GUO, 1993) e crescimento de raiz e parte aérea em trigo, pepino, soja e milho (WU et al., 1985). Porém, os efeitos relatados na literatura nem sempre são positivos, existindo opiniões conflitantes sobre os benefícios e malefícios desses elementos no solo e plantas (TURRA et al., 2011).

Os estudos que qualificam e quantificam os teores de ETRs, tanto em fertilizantes quanto em subprodutos gerados em sua cadeia produtora ainda são escassos no Brasil. Por outro lado, o conhecimento sobre o tema no exterior é amplo e consistente, a ponto de, na China, já ser praticada a adição de ETRs em fertilizantes para aumentar a produção das culturas. De fato, mais de 50 espécies de culturas já foram estudadas quanto às respostas de adição de ETRs e os aumentos de produção, chegando a aumentos na ordem de 10 a 20%. Estudos neste sentido no Brasil em cafeeiro seriam relevantes, pois sabe-se que os fertilizantes são insumos agropecuários importantes para assegurar a produção de alimentos com qualidade e em quantidade suficiente para atender as necessidades da população brasileira e mundial.

Neste sentido, sabe-se que as rochas fosfatadas concentram ETRs por ocorrer, durante a formação dos minerais fosfatados, a substituição do cálcio por estes elementos em minerais. Uma vez que os fertilizantes fosfatados são provenientes dessas matrizes, é comum o aporte antrópico de terras raras em solos junto a estes insumos. Além disso, a cadeia de fertilizantes fosfatados gera outros subprodutos como, por exemplo, o gesso agrícola, que também pode carrear ETRs para o ambiente quando utilizado na agricultura.

Desde a década de 70, os chineses utilizam fertilizantes contendo ETRs em suas formulações, visando melhorar a produção de diversas culturas. Diversos são os trabalhos demonstrando que a aplicação desses fertilizantes melhora o desempenho na produção e o crescimento de plantas sob estresse (FANG et al., 2007; PANG; LI; PENG, 2002b; XU et al., 2002). Como é sabido, os fertilizantes fosfatados são produzidos a partir de fosfatos naturais, como apatita e fosforita, que costumam conter altas concentrações de ETRs, devido à alta afinidade que grupamentos de fósforo possuem por estes elementos (TYLER, 2004). Sendo assim, estes fertilizantes também carregam ETRs para o solo.

Lijun et al. (2004) relataram que fertilizantes fosfatados aplicados a longo prazo são grandes fornecedores de ETRs ao solo. Uma aplicação contínua de fertilizantes fosfatados pode dobrar as concentrações de ETRs nos solos em cerca de 160 anos. Turra; Fernandes; Bacchi

(2011), ao estudarem diversos fertilizantes comercializados no Brasil, concluíram que os teores de ETRs em fertilizantes são muito variáveis e que dentre estes, os fertilizantes fosfatados são aqueles que contém os maiores teores de ETRs.

Diante disto, a entrada de ETRs no solo fica restrita basicamente onde há um predomínio de minerais que contenham ETRs, onde há deposição de resíduos contaminados com estes elementos ou principalmente em áreas agrícolas onde há adubações contínuas com fertilizantes fosfatados.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1. Cultura do café arábica**

O café é uma espécie originária do continente africano, pertencente ao gênero *Coffea* e à família Rubiaceae, que apresenta em torno de 100 espécies, sendo *Coffea arabica* e *Coffea canefora* as com maior valor econômico (DAMATTA et al, 2007). É uma árvore perene, com folhas hipostomáticas, que evoluíram nas florestas africanas (ARAUJO, 2008). O cafeeiro é uma planta que tolera e pode até se beneficiar de baixos níveis de sombra, não mostrando efeitos prejudiciais sobre os rendimentos, desde que tais níveis não sejam superiores a 50% de interceptação da luz. Entretanto, o cafeeiro é cultivado a pleno sol devido à sua capacidade de aclimação a diferentes regimes de irradiância.

A cafeicultura brasileira está distribuída principalmente nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Paraná, Rondônia e Goiás, cada um com suas características próprias de ambiente e nível tecnológico. A área plantada com a cultura (espécies arábica e robusta) em 2018 totaliza 1,78 milhão de hectares, o que corresponde a 81% da área existente com lavouras de café, onde Minas Gerais se concentra a maior área com a espécie, 1,23 milhão de hectares, correspondendo a 68,8% da área ocupada com café arábica, em âmbito nacional (CONAB, 2018).

O Brasil, atualmente, se encontra como o maior produtor e exportador de café do mundo, e o segundo maior consumidor desse produto (MAPA, 2017), com uma produção total de 2,23 milhões de hectares (CONAB, 2018). Essa cultura é uma das mais tradicionais e de grande expressão econômica da agricultura brasileira, tendo seu cultivo iniciado há mais de 200 anos. Depois do petróleo, o café é a *commodity* mais comercializada no mundo, com vendas globais estimadas em 90 bilhões de dólares (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB, 2016).

O Estado de Minas Gerais se apresenta como o maior produtor de café arábica do país, responsável por cerca de 70% da produção brasileira, predominando nas áreas de Sul e Centro-Oeste mineiro, com 52% da produção de todo estado (CONAB, 2018). Esse estado se favorece por possuir temperaturas médias mínimas e máximas que variam entre 18 a 20 °C e 27 a 29 °C, respectivamente, com altitudes entre 800 m e 1.250 m e precipitação média de 1600 mm anuais. Essa região possui estações climáticas distintas e bem definidas, onde o verão é quente e chuvoso, e o inverno seco e frio, favorecendo a produção de frutos com boa qualidade (CONAB, 2018).

## 2.2. Elementos terras-raras (ETRs)

Os ETRs são um grupo formado por 17 elementos químicos, sendo metais de transição, encontrados em toda crosta terrestre, segundo a tabela IUPAC (2005). Receberam a denominação de elementos “raros” por serem de difícil separação em virtude do baixo grau de tecnologia existente na época de identificação e por possuírem grande similaridade entre eles. Em muitos casos os ETR's estavam presentes em baixas concentrações nos minerais, tornando a sua extração complexa para a época de descoberta (ROSENTAL, 2005).

Nesse grupo de elementos raros se encontram lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), pertencentes à série dos lantanídeos e, ainda, ao escândio (Sc) e ítrio (Y), os quais pertencem à família IIIB da tabela periódica. Possuem número atômico entre  $Z=57$  e  $Z=71$ , porém o escândio (Sc,  $Z=21$ ), ítrio (Y,  $Z=39$ ) devido a algumas características químicas, áreas de ocorrência e utilização pela indústria também são considerados ETR's. O tório (Th,  $Z=90$ ) pertence a série dos actinídeos (An), e estes geralmente são encontrados em minerais associados aos ETR's (GOOCH; BRADSHER, 2012). Dentre eles, os elementos Ce (na colocação de 25°) (RAMOS et al., 2016) e Y são mais abundantes que o Pb, Mo e As, enquanto La e Nd ocorrem em quantidades semelhantes ao Cu, Pb, Sn e Co (HU et al., 2006; KABATA-PENDIAS, 2011; REDLING, 2006; TYLER, 2004). O túlio é o terra-rara menos abundante em todo mundo, todavia, é mais comum de se encontrar do que arsênio, cádmio, mercúrio e selênio (ROSENTAL, 2005).

A monazita (como fonte importante de tório, lantânio, cério e samário), a bastnasita (cério, lantânio e ítrio), o xenotímio (na maior parte é fonte de ítrio, podendo apresentar alguns vestígios de disprósio, érbio, térbio, tório, itérbio) e a loparita (com maior parte constituída por

cério) são alguns dos principais minerais utilizados pela indústria para extração de ETRs (ROSENTAL, 2005). As principais fontes econômicas que possuem os ETRs são as argilas lateríticas e os minerais bastnasita, monazita e loparita. Estes, por sua vez encontrados em abundância relativamente elevada, são mais difíceis de serem minerados e extraídos, quando comparados a fontes equivalentes de metais de transição, devido, em parte, às suas semelhanças químicas. As propriedades químicas e físicas dos ETRs permitem a sua utilização em grande variedade de aplicações tecnológicas que vão desde a constituição de catalisadores à produção de materiais luminescentes e de magnetos.

Atualmente são divididos em três grupos distintos de acordo com o raio iônico, massa atômica e características químicas (PANG; LI; PENG, 2002), sendo eles os chamados de leves (ETRL) do La ao Nd, médios (ETRM) do Sm ao Gd e pesados (ETRP) do Tb ao Lu mais Sc e o Y (ROSENTAL, 2005). Os ETRs leves são compostos por elementos mais básicos, solúveis e móveis, apresentando massa atômica menor que 153 u, raio iônico efetivo maior que 95 pm. A classe com mais variações dessas três são os ETRM (MOREIRA, 2014; TANURE, 2016). Os ETRs pesados são aqueles elementos com massa atômica maior que 153 u, raio iônico efetivo menor que 95 pm e compreende os elementos do Tb ao Lu. O Y, apesar de apresentar massa atômica menor que 153 u, é frequentemente incluído no grupo de ETRs pesados em razão da similaridade de seu raio iônico ao Lu e devido a seu estado de oxidação e similaridade com os demais elementos desse grupo (KABATA-PENDIAS, 2011; TYLER, 2004). O elemento Pr não foi considerado na classificação por ser artificial, não ocorrendo natureza devido rápida desintegração dos seus isótopos.

Essa denominação de “elementos terras raras” ainda é um pouco imprópria para se denominar esses elementos. Receberam o nome de “terras” por possuírem uma aparência terrosa rochosa de seus óxidos. Todavia, a denominação “raras” não condiz, pois destes apenas o Pm não ocorre naturalmente. Os demais ETRs são relativamente abundantes na crosta terrestre e, portanto, não são considerados raros. Podem ser encontrados na crosta terrestre variando de 66 a 0,5 mg g<sup>-1</sup>. Devido a isso, vários deles não são, portanto, “raros” devido sua ocorrência ampla e em uma variedade de formas, especialmente como minerais acessórios em granitos e gnaiesses. Os elementos túlio (0,5 mg kg<sup>-1</sup>) e lutécio (0,8 mg kg<sup>-1</sup>), por exemplo, que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 mg kg<sup>-1</sup>) e o bismuto (0,008 mg kg<sup>-1</sup>) (MARTINS e ISOLANI, 2005).

As reservas conhecidas de ETRs (aproximadamente 130 milhões de toneladas) são amplamente distribuídas em todo o mundo. Eles ocorrem em 6 países europeus, 14 países

asiáticos e 10 países africanos, bem como os EUA, Canadá, Austrália e Brasil (RAMOS et al. 2016). Entre os principais países produtores de ETRs destaca-se a China que possui as maiores reservas mundiais (aproximadamente 55 milhões de toneladas). O Brasil é o oitavo produtor de ETRs, possuindo aproximadamente 22 milhões de toneladas com depósitos com capacidade de produção de minerais que existem a presença de terras- raras (LAPIDO-LOUREIRO, 1994). Porém o mercado mundial de ETRs é dominado pela China que produz 90% das ligas metálicas, 95% das matérias primas contendo ETRs, assim como cerca de 97% dos óxidos de ETRs (ROSENTAL, 2005; LIMA, 2011).

Os ETRs vêm ganhando espaço no mercado, se tornando cada vez mais importantes em virtude do crescimento da indústria tecnológica (LIMA, 2011). Estão sendo usados na fabricação de produtos altamente tecnológicos, como: catalisadores no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo, monitores, ímãs permanentes, baterias, motores elétricos, turbinas eólicas, telefones, computadores, *tablets*, lâmpadas e em equipamentos militares como: aviões, sistemas de controle de mísseis, defesa antimísseis e sistemas de comunicação (ROSENTAL, 2005), na fabricação de *lasers* e como materiais luminescentes, fósforos na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão (MARTINS e ISOLANI, 2005), compõem os supercondutores, magnetos miniaturizados, catalisadores utilizados em refinação de produtos diversos e componentes para carros híbridos.

O uso desses elementos em solo e no crescimento vegetal tem despertado interesse na pesquisa, sendo relacionada a aumentos na biodisponibilidade de cálcio e manganês no solo (CHANG, 1991). Dentre seus efeitos nas plantas, foram constatados estímulos na síntese de clorofila (GUO, 1993) e crescimento de raiz e parte aérea em trigo, pepino, soja e milho (WU et al., 1985).

No entanto, os efeitos relatados na literatura nem sempre são positivos, existindo opiniões conflitantes sobre os benefícios desses elementos no solo e plantas (TURRA et al., 2011). Com ao aumento da fabricação de produtos com ETR's em grandes proporções, já se tem um risco iminente de contaminação de recursos naturais, como água e solo, devido ao descarte de resíduos industriais ou urbanos de maneira incorreta no meio ambiente. A avaliação dos níveis de contaminação destes recursos por ETR's, além dos efeitos destes elementos sobre o ecossistema se torna cada vez mais importante.

### **2.3. Elementos terras-raras no solo**

Os ETRs são encontrados em diversas classes de solos por estarem presentes em uma grande variedade de minerais. Suas concentrações em solo variam de acordo com propriedades da rocha de origem, clima, grau de intemperismo do solo, teores de matéria orgânica e minerais de argila, sendo influenciado pelo material de origem, textura, pH, conteúdo de matéria orgânica, CTC, quantidade de óxidos de Fe amorfos, de fosfatos e de sulfetos no solo (GU et al., 2001; HU et al., 2006; LIANG et al., 2005; TYLER, 2004). Esses fatores influenciam as diferentes frações de ETRs no solo, estando divididas em solúvel em água, trocável, ligada a carbonatos, sulfetos, óxidos de Fe e Mn, ligados à matéria orgânica ou em formas residuais estáveis no solo (HU et al., 2006; WANG; SHAN; ZHANG, 2001). Dentre estas, as duas primeiras encontram-se prontamente disponíveis para absorção pelas plantas (ZHANG; SHAN, 2001), sendo as demais frações menos disponíveis (REDLING, 2006).

O teor desses elementos no solo reduz na seguinte ordem: granito > materiais do Quaternário > basalto > arenito roxo > arenito vermelho (HU et al., 2006). Todavia, podem ocorrer adições via fertilização fosfatada ou por deposição atmosférica (MOREIRA, 2014; VOLOKH et al., 1990). Embora, a presença de ETRs nos solos possa ser devido aos processos litogênicos, as fontes antrópicas contribuem de forma significativa para a elevação de metais no solo (HOLMGREN et al., 1993). A monazita (como fonte importante de tório, lantânio, cério e samário), a bastnasita (cério, lantânio e ítrio), o xenotímio (na maior parte é fonte de ítrio, podendo apresentar alguns vestígios de disprósio, érbio, térbio, tório, itérbio) e a loparita (com maior parte constituída por cério) são alguns dos principais minerais utilizados pela indústria para extração de ETRs (ROSENTAL, 2005).

As principais fontes econômicas que possuem os ETRs são as argilas lateríticas e os minerais bastnasita, monazita e loparita. Estes, por sua vez encontrados em abundância relativamente elevada, são mais difíceis de serem minerados e extraídos, quando comparados a fontes equivalentes de metais de transição, devido, em parte, às suas semelhanças químicas. As propriedades químicas e físicas dos ETRs permitem a sua utilização em grande variedade de aplicações tecnológicas que vão desde a constituição de catalisadores à produção de materiais luminescentes e de magnetos.

Os ETRs ocorrem na forma de óxidos, silicatos, carbonatos, fosfatos e compostos halogênicos em minerais (TYLER, 2004). Os minerais carbonatados e fosfatados possuem geralmente maior concentração de ETRL, enquanto os ETRP tendem a se concentrar em óxidos e, em alguns casos, fosfatos (KANAZAWA; KAMITANI, 2006). Há uma diferença entre ETRs

leves e pesados no enriquecimento dos minerais fosfatados, com uma predominância de anomalia negativa por Ce (CONDIE; DENGATE; CULLERS, 1995; CUYER; FEIST; ALBARBDE, 1993).

Em condições naturais, a distribuição de ETR's na crosta terrestre ocorre de acordo com regra de Oddo-Harkins, onde os ETR's com número atômico par (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) são mais abundantes que os ETR's com número atômico ímpar (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu) (KABATA-PENDIAS, 2011; TANURE, 2016). Mais de 200 minerais conhecidos contêm ETRs, porém as principais fontes desses elementos são a monazita (La, Ce-PO<sub>4</sub>), bastnasita (CeF-CO<sub>3</sub>), cheralita (La, Ce, Y-PO<sub>4</sub>), euxenita (Y, Nd-TiO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O) e xenotímio (YPO<sub>4</sub>\*). A monazita é frequentemente associada a rochas fosfáticas, o que explica as altas concentrações de ETRs nos fertilizantes fosfatados, também representa importante fonte mineral por ser prontamente disponível e conter cerca de 50% do seu peso em ETRs; sua estrutura incorpora preferencialmente os ETRs leves, maiores, contrastando com o xenotímio em cuja estrutura se alojam preferencialmente os ETR mais pesados e menores (YUNXIANG NI; MARIANO, 1995). A bastnasita constitui a principal fonte para a produção industrial de ETRs e, portanto, é de grande importância comercial. Esses dois minerais representam cerca de 95% das fontes minerais de ETRs atualmente utilizadas (KABATA-PENDIAS, 2011; REDLING, 2006; TYLER, 2004).

Nenhum mineral apresenta apenas um, mas sim vários ETRs associados, devido à similaridade do raio iônico e do estado de oxidação, uma vez que a quantidade individual de cada ETR pode variar entre as fontes minerais (REDLING, 2006; TYLER, 2004). A apatita (possui ETRs em sua constituição), ocorre devido a frequente substituição isomórfica do Ca<sup>2+</sup> pelos ETRs, os quais possuem raio iônico bastante semelhante a este nutriente (HU et al., 2006).

Os teores médios de ETR's nos solos mundiais (mg kg<sup>-1</sup>) são, de: La = 27; Ce = 56,7; Pr = 7,0; Nd = 26; Sm = 4,6; Eu = 1,4; Gd = 3,9; Tb = 0,63; Dy = 3,6; Ho = 0,72; Er = 2,2; Tm = 0,37; Yb = 2,6; Lu = 0,37; Sc = 11,7; e Y=12 (KABATA-PENDIAS, 2011). O somatório médio de ETR's é de 165 mg kg<sup>-1</sup> em solos preservados, apresentando teores mínimos e máximos de 16 e 700 mg kg<sup>-1</sup> (TYLER, 2004; LIANG et al., 2005; HU, Z. et al., 2006). Os teores de ETR's nas camadas superficiais do solo pode ser menor que os teores encontrados no material de origem, devido a lixiviação destes elementos durante o processo pedogênese (TYLER, 2004).

Áreas preservadas no oeste de Minas Gerais foram amostradas, observando-se teores médios de 137,45 mg kg<sup>-1</sup> para o somatório de ETR's, havendo um aumento destes teores em até 1.078,42 mg kg<sup>-1</sup> em solos cultivados com café arábica (TANURE, 2016). Já na região do cerrado do estado de Minas Gerais, Brasil, os teores de ETRs foram analisados por ativação de nêutrons, em solos de textura arenosa e argilosa, amostrados em uma profundidade de 20 cm (OLIVEIRA et al., 2012). Foi visto que o solo arenoso apresentou maior teor de Ce (21 mg kg<sup>-1</sup>), seguido por Sc (6,6 mg kg<sup>-1</sup>) e La (3,0 mg kg<sup>-1</sup>), enquanto Sm (0,39 mg kg<sup>-1</sup>), Yb (1,5 mg kg<sup>-1</sup>) e Tb (0,20 mg kg<sup>-1</sup>) apareceram em proporções menores. Já no solo argiloso, os teores de ETRs foram maiores em Ce (148 mg kg<sup>-1</sup>), La (62 mg kg<sup>-1</sup>), Nd (41 mg kg<sup>-1</sup>) e Sc (30 mg kg<sup>-1</sup>). Os elementos Sm (6,7 mg kg<sup>-1</sup>), Yb (4,3 mg kg<sup>-1</sup>), Eu (2,0 mg kg<sup>-1</sup>) e Tb (1,2 mg kg<sup>-1</sup>) apresentaram proporções menores (OLIVEIRA et al., 2012). Em solos da China (Tabela 1) os valores médios de ETRs totais nos solo foram de 176,8 mg kg<sup>-1</sup>, variando de 85,0 a 522,7 mg kg<sup>-1</sup>, sendo uma média de 89% de ETRLs (LIANG et al., 2005).

**Tabela 1.** Concentração média de ETRs em solos de diferentes origens.

Elemento	Crosta terrestre	Solos do Japão*	Solos da China**	Solos da Suécia
	mg kg <sup>-1</sup>			
La	35	15	34,7	5,5 – 33,2
Ce	66	33	74,8	11,0–68,0
Pr	9,1	38	-	1,3 – 7,5
Nd	40	15	33	9,3 – 5,3
Sm	7	3,4	5,63	0,9 – 4,6
Eu	2,1	0,8	1,11	0,2 – 0,9
Gd	6,1	3,4	-	1,0 – 4,8
Tb	1,2	0,5	0,77	0,2 – 0,6
Dy	4,5	3	-	0,9 – 3,7
Ho	1,3	0,6	-	0,2 – 0,7
Er	3,5	1,8	-	0,6 – 2,2
Tm	0,5	0,3	-	0,1 – 0,3
Yb	3,1	1,8	2,64	0,6 – 2,3
Lu	0,8	0,3	0,45	0,1 – 0,3

Fonte: (Tyler, 2004); \*(UCHIDA et al., 2007); \*\*(Liang et al., 2005)

A disponibilidade de ETRs é influenciada por muitos fatores no solo. Os solos arenosos apresentam menores concentrações que os solos argilosos (KABATA-PENDIAS, 2011). Em solos brasileiros, onde a concentração de ETRs foi maior em Argissolo e Latossolo em detrimento do Neossolo, com somatório de ETRs variando de 51 a 182 mg kg<sup>-1</sup> e predominância de ETRs leves (DONAGEMMA et al., 2016). A abundância de ETRs tende a decrescer na ordem Ce>La>Nd>Y>Pr>Sm>Gd>Dy>Er>Yb>Eu>Tb>Ho>Tm>Lu, independentemente do tipo de solo (HU et al., 2006).

A grande diversidade de componentes orgânicos do solo produzidos por microrganismos e plantas interfere no comportamento dos ETRs no solo. Por apresentar alta densidade de cargas negativas, a matéria orgânica possui alta capacidade de adsorção ou ação de cátions divalentes e trivalentes (TYLER, 2004; WU et al., 2001), interferindo na disponibilidade de ETRs no solo (TYLER; OLSSON, 2005). Os grupos carboxílicos da matéria orgânica são os principais responsáveis pela adsorção de ETRs, tais como La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> e Sm<sup>3+</sup> (GU et al., 2001). Os ETRs podem ser complexados com ligantes inorgânicos, como carbonato e sulfato, e ligantes orgânicos, como ácidos húmicos e fúlvicos, em solução (PANG; LI; PENG, 2002). Nesse sentido, há uma grande variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos e, portanto, apenas uma pequena parcela dos elementos, em geral, é dissolvida como cátions hidratados (SHAN et al., 2003). A capacidade de adsorção de ETRs em solos é dependente do tipo de argila e das concentrações de óxidos de ferro e de manganês, sendo que este possui elevada capacidade de adsorção (PANG et al., 2002).

O pH da solução está estreitamente relacionado com a solubilidade de ETRs no solo (TYLER, 2004). Em virtude de sua precipitação com carbonatos, o aumento do pH reduz a disponibilidade de ETRs na solução do solo (HU et al., 2006). Ao se coletar solos na Austrália, as concentrações totais de ETRs em soluções de 19 solos diferentes que não sofreram adubações variaram de < 0,007 µmol L<sup>-1</sup>, sendo que esse é o limite de detecção do método utilizado, até no máximo de 0,13 µmol L<sup>-1</sup> (DIATLOFF et al., 1996). As maiores concentrações foram 0,13 µmol L<sup>-1</sup> (18 mg L<sup>-1</sup>) e 0,51 µmol L<sup>-1</sup> (71 mg L<sup>-1</sup>) de La e Ce, respectivamente, dentre os elementos avaliados (DIATLOFF et al., 1996).

Foram avaliados ETRs totais na solução do solo em 10 dos 19 solos, tratados com CaCO<sub>3</sub> (calcário) e CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (gesso agrícola), onde se observou que o calcário aumentou o pH, mas diminuiu as concentrações de ETRs na solução do solo. Porém, ao aplicar gesso agrícola, o pH diminuiu e as concentrações de ETRs aumentaram. A diminuição do pH da

solução do solo teria aumentado a solubilidade de alguns compostos contendo ETRs, como fosfato de Ce, carbonato e hidróxido. Todavia, o aumento da concentração de Ca na solução do solo pode ter deslocado os ETRs a partir do complexo de troca para a solução. O consequente aumento do pH resulta na precipitação e adsorção de terras raras para os minerais de argila (CASPARI et al., 2006).

Para elementos como Pr, Gd, Dy, Er e Tm a redução da disponibilidade pode ser mais limitada a faixas específicas de pH, enquanto para Ce, Sm, Eu, Yb e Lu, essa redução é mais gradual e contínua (CAO et al., 2001; TYLER; OLSSON, 2001, 2005). Porém, a redução do pH do solo aumenta a solubilidade desses elementos e pode aumentar as perdas de ETRs no perfil por lixiviação e processos de intemperismo (CAO et al., 2001; KABATA- PENDIAS, 2011; PANG; LI; PENG, 2002; TYLER, 2004), especialmente em solos altamente intemperizados e com baixa CTC, como ocorre no Brasil. Por outro lado, os solos brasileiros são ricos em óxidos de Fe amorfos, característica esta que pode contribuir para a adsorção de ETRs, contribuindo para sua permanência no solo.

O processo de adsorção ainda pode afetar a disponibilidade de ETRs no solo sendo fortemente influenciado pelo pH, força iônica da solução e mineralogia do solo, assim como observado para outros elementos-traço. Minerais como rutilo, hematita, gibbsita e sílica, predominantes nos solos brasileiros, apresentam alta afinidade e, portanto, alta capacidade de adsorção desses elementos (PIASECKI; SVERJENSKY, 2008). Por outro lado, a dessorção de ETRs no solo tem sido relatada como baixa, uma vez que a capacidade máxima de adsorção é bastante superior ao processo de dessorção (REDLING, 2006). Enquanto a adsorção de  $Ce^{3+}$  ocorre em 30 segundos, sua dessorção chega a levar 30 minutos para se completar, evidenciando que sua biodisponibilidade decresce rapidamente com o tempo (LI et al., 2001).

O uso desenfreado da aplicação de terras raras tem levado a dispersão e bioacumulação desses elementos no ambiente em sua maior parte na produção agrícola, levando a transferência através da cadeia alimentar para o corpo humano (XU et al., 2002). Estudos com comunidade da macrofauna em áreas de solo onde ocorreu poluição com ETRs concluíram que pode sofrer redução em sua diversidade, principalmente os representantes dos grupos dos *Carabidae* e *Dermaptera* (LI et al., 2010). Ao passo que essa contaminação ambiental resultante da utilização de ETRs deve crescer rapidamente em um curto espaço de tempo, muitos esforços têm sido feitos para a compreensão da distribuição e acumulação deles no ambiente (MIAO et al., 2007). A toxicidade de La em trigo é mais baixa que a de Cu, mas um pouco mais elevada que a do Fe (WHEELER; POWER, 1995). Os ETRs adicionados a partir de fontes

antropogênicas, normalmente entram no ambiente em formas biologicamente disponíveis e assim podem deslocar o equilíbrio no ciclo biogeoquímico das espécies (SHAN; LIAN; WEN, 2002).

#### **2.4. Geoquímica dos elementos terra rara**

Os teores de ETRs podem ocorrer em maior quantidade em alguns minerais, gerando assim uma assinatura por ETRs, tanto do material de origem quanto do solo que será formado (LAVEUF; CORNU, 2009). Todavia, podem ainda parcial ou totalmente ser incorporados em minerais de origem secundários, ainda que liberados com o intemperismo de minerais primários (GNANDI; TOBSCHALL, 2003).

São distribuídos e redistribuídos durante o intemperismo devido a estabilidade e natureza mineralógica do mineral em que estão presentes, além das diferentes propriedades destes na solução do solo. O que difere os ETRs em cada mineral, com relação ao teor, é 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 (KANAZAWA; KAMITANI, 2006). Ainda existem alguns elementos como Na, Ca (substituição mais comum), Th e U que possuem raio iônico muito semelhante aos dos ETRs, então por muitas vezes são substituídos nos minerais por esses últimos.

Os ETRs presentes em minerais não são facilmente mobilizados durante a pedogênese (LAVEUF; CORNU, 2009). Durante as diferentes fases de desenvolvimento de minerais contêm significativas concentrações de ETRs, principalmente aqueles ETRs ditos pesados (KANAZAWA; KAMITANI, 2006).

#### **2.5. Elementos terras-raras em fertilizantes e subprodutos**

A produção de alimentos e a manutenção da qualidade das águas subterrâneas se dá através do solo que é um recurso fundamental. Logo, a utilização de fertilizantes agrícolas pode afetar diretamente a qualidade ambiental, representando um risco iminente de intoxicação ao homem, através do aumento dos teores de elementos contaminantes no solo. Mas de fato, uma agricultura produtiva é a peça principal que leva ao crescimento econômico da maioria dos países em desenvolvimento (ISHERWOOD, 2000). É fundamental a utilização de fertilizantes que atuem como condicionadores do solo que elevam o potencial produtivo das áreas, através

do fornecimento adequado dos elementos essenciais às plantas. Apesar disso, a utilização de fertilizantes pode aumentar os teores de elementos contaminantes no solo (OTERO et al., 2005).

Os fertilizantes e condicionadores do solo são carreadores de diversos elementos-traço, além da função de fornecimento de nutrientes às plantas (KABATA-PENDIAS, 2011; OTERO et al., 2005), podem se acumular a longo prazo no solo e interferir no desenvolvimento dos vegetais. Os ETRs têm sido frequentemente encontrados em fertilizantes fosfatados e condicionadores de solo, além de metais pesados, (TURRA; FERNANDES; BACCHI, 2011), todavia, seus efeitos no sistema solo-planta são ainda pouco conhecidos. Possuem a capacidade de substituir o  $\text{Ca}^{2+}$  na estrutura cristalina dos minerais que compõem as apatitas e fluoritas (HU et al., 2006), as quais constituem as principais matérias primas para a fabricação de fertilizantes fosfatados.

O uso de insumos agrícolas já vem sendo debatido há vários anos, uma vez que se pode observar o aumento da presença de contaminantes no solo. Nos anos de 90, já se fazia estimativa acerca de adições globais de metais pesados ao solo por fertilizantes na ordem de 30 – 250 t ano<sup>-1</sup> de Cd, 50 – 580 t ano<sup>-1</sup> de Cu, 30 – 380 t ano<sup>-1</sup> de Cr, 200 – 550 t ano<sup>-1</sup> de Ni, 420 – 2.300 t ano<sup>-1</sup> de Pb e 260 – 1.100 t ano<sup>-1</sup> de Zn (KABATA-PENDIAS, 2011). Os teores de ETRs no solo têm aumentado, em função da introdução de resíduos urbanos e industriais nos sistemas produtivos, além do crescente uso de corretivos, fertilizantes e defensivos agrícolas.

Os adubos fosfatados merecem destaque quanto a presença de ETRs como contaminantes entre os insumos agrícolas. Esses elementos possuem origem na apatita, a qual através de substituições isomórficas faz com que o arranjo estrutural permita ampla variação entre o cálcio e ETRs (RUTHERFORD; DUDAS; SAMEK, 1994). A origem da rocha fosfatada determina a composição química do mineral (BECKER, 1989). Os componentes com maiores concentrações são CaO (29-54%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (24-40%), SiO<sub>2</sub> (0,1 – 14%), F (1,3 – 4,1%), CO<sub>2</sub> (0,2 -7,3%), SO<sub>3</sub> (3,3%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,2 – 1,8%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1 – 2,6), MgO (2,2%) e Na<sub>2</sub>O (0,2 – 1,5%). O cádmio (Cd), urânio (U), prata (Ag), ítrio (Y), selênio (Se), itérbio (Yb), molibdênio (Mo), lantânio (La), estrôncio (Sr), chumbo (Pb) e zinco (Zn) são os componentes que possuem menores concentrações. (REIJNDERS, 2007).

No mundo existem basicamente dois tipos de rochas fosfatadas: as que são sedimentares, ocorrendo principalmente no norte da África, Tunísia, Arábia Saudita, Estados Unidos e, as que possuem origem ígnea, que ocorrem na Rússia, África do Sul e Brasil (SABIHA et al., 2008). No Brasil, os fosfatos ígneos como a apatita, são o principal mineral componente de todos depósitos, apresentando naturalmente maiores concentrações de ETRs em relação aos

sedimentares (BRAGANÇA et al., 2003).

Os insumos fosfatados feitos através de apatita apresentam teores entre 0,1 a 0,8 % de ETRs (LI et al., 2006). Estes, por sua vez, podem ser adicionados aos solos, junto com outros elementos traço, através dos insumos fosfatados e subprodutos. Plantas de café cultivadas em solos com aplicação de diferentes doses de fosfogesso tiveram um aumento significativo nos teores de ETRs U e Th (TANURE, 2016), sendo verificado esse aumento também em solos cultivados com batata (*Solanum tuberosum* L.) e algodão (*Gossypiumhirsutum* L.) em áreas que possuem histórico de aplicação de altas doses desses fertilizantes fosfatados (MOREIRA, 2014).

Altas concentrações de ETRs são encontradas em produtos e subprodutos dos fertilizantes, pois, no Brasil, o processo evolutivo não inclui recuperação dos mesmos (RAMOS et al., 2016b). Ainda no Brasil, as rochas fosfatadas são utilizadas como fontes de fertilizantes, sendo essas com ocorrência em sete ambientes geológicos distintos entre si, sendo eles, magmáticos, ortomagmáticos, metassedimentares, sedimentogênicos, lateríticos, lentes e veios de apatita em pegmatitos cortando calcários cristalinos e micaxistos pré-cambrianos e orgânicos (ARAÚJO, 2003; SOUZA, 2001). A apatita é o mineral mais abundante desses depósitos.

Os fertilizantes fosfatados com menor processamento possuem as maiores concentrações de ETRs, tais como os termofosfatos e fosfatos naturais, apresentando somatório de até 3.190 e 7.806 mg kg<sup>-1</sup> (RAMOS et al., 2016b; TURRA; FERNANDES; BACCHI, 2011). Todavia, concentrações consideráveis desses elementos, variando de 1.125,9 no MAP a 3.289,40 mg kg<sup>-1</sup> no superfosfato triplo, são encontradas em fertilizantes com maior nível de processamento (RAMOS et al., 2016b).

Os fertilizantes que possuem ETRs em sua formulação, no Brasil, são compostos por nitratos, cloretos e mistura NPK (XIONG, 1995). Logo, o fósforo é encontrado na natureza em diversos minerais existentes em rochas ígneas, sedimentares e, ou, metamórficas. Ao passo que a quantidade de fósforo nos fertilizantes tem apresentado alta correlação com a presença de ETRs, sendo reforçada pela ausência desses elementos em formulados NPK sem adição de fertilizantes fosfatados (RAMOS et al., 2016b; MOREIRA, 2014; OTERO et al., 2005). Podemos considerar que o ETR mais abundante nos fertilizantes seja o Ce, com concentrações variando de 256,1 a 3.547,9 mg kg<sup>-1</sup>, seguido do La, Nd, e Y. De um modo geral, os ETRs leves são predominantes, representando até 92% do somatório total desses elementos nos fertilizantes (RAMOS et al., 2016b; MOREIRA, 2014; OLIVEIRA et al., 2012).

A adição de baixas concentrações dos ETRs nos fertilizantes tem sido utilizada com sucesso há mais de 20 na China. Nesse território, alguns fertilizantes apresentam em sua

constituição química 25-28% de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), 49-51% de dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) e 15-17% de óxido de neodímio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) (XIONG, 1995). A fabricação de fertilizantes contendo ETR's se dá através de muitos subprodutos industriais, que servem de base para a produção. Foi comprovado um aumento na qualidade e no rendimento de várias espécies de plantas, incluindo cereais, frutas e legumes, na década de 80, através da aplicação desses elementos juntamente com fertilizantes em uma área aproximada de 0,5 milhões de ha (GUO, 1987). Já em 1989, nota-se um aumento da área para 1,4 milhões de ha (ASHER et al., 1990); onde em 1993 esse valor já tinha duplicado para 3,73 milhões de ha (BREMNER, 1994). Esses aumentos nas áreas de lavouras agrícolas tratadas com fertilizantes contendo ETRs na China são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Aumento de área cultivada com fertilizantes contendo ETRs na China.

Ano	Área tratada com ETRs (ha)	Referência
1980	1330 mil	Guo (1985)
1981	3300 mil	Guo (1985)
1982	20677 mil	Guo (1985)
1983	113000 mil	Guo (1985)
1984	367000 mil	Guo (1985)
1986	0,5 milhões	Guo (1985)
1989	1,4 milhões	Asher et al. (1990)
1993	3,73 milhões	Bremner (1994)
1995	16 milhões	Diatloff et al. (1996)

No Brasil, as pesquisas sobre ETRs têm compreendido suas concentrações em rochas, solos e plantas, com a intenção de descrever sem relacionar sua aplicação no uso da fertilização para fins de produção e, também, não relacionam seus possíveis efeitos estimulantes ou maléficis nas plantas. Há presença de ETRs em apatitas, considerados como elementos acessórios e, sua recuperação como subproduto da produção de ácido fosfórico segue as rotas clorídricas ou nítricas (PEREIRA et al., 2009). Segundo Dutra e Formoso (1995), dentre todas as apatitas estudadas, aquelas que se originam de carbonatitos demonstraram teores de ETRs superiores a  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ , conferindo às apatitas não somente a capacidade de fornecimento de fósforo, mas também um grande potencial em fornecer ETRs. Em um estudo foram analisadas 22 amostras de apatitas e rochas fosfáticas no Brasil, onde foi possível verificar maior valor nas rochas dos complexos carbonatíticos de Angico dos Dias - BA ( $7843 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Araxá - MG ( $6347 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Catalão - GO ( $5585 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (DUTRA e FORMOSO, 1995).

A análise de ETRs em fertilizantes agrícolas através da técnica de análise de ativação de nêutrons mostrou que La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc são encontrados em uma ampla

faixa de concentração em fertilizantes que contém fosfato (TURRA et al., 2011). De fato, seria de grande interesse econômico para a agroindústria no Brasil obter informações mais previsíveis e conclusivas a respeito da presença e inclusão dos ETRs nos fertilizantes, mediante os possíveis efeitos estimulantes desses elementos nos fertilizantes. Entretanto, em função das doses recomendadas e do uso em longo prazo, os fertilizantes NPK, superfosfato simples e termofosfatos podem elevar a concentração dos ETRs no solo e causar efeitos danosos ao ambiente e aos humanos. As maiores concentrações de ETRs foram encontradas no termofosfato e o superfosfato, dentre os fertilizantes analisados.

Atualmente no Brasil, a produção de fertilizantes fosfatados mais solúveis se dá exclusivamente via rota sulfúrica (LOUREIRO; MELAMED, 2008). O concentrado de rocha é atacado com ácido sulfúrico e, dependendo das condições e estequiometria da reação, levando à produção de ácido fosfórico ou superfosfato simples (SAUEIA, 2006).

Ou também, a rocha concentrada pode ser usada com o ácido fosfórico produzido acima e gerar o superfosfato triplo, gerando fertilizante solúvel com alta concentração de fósforo. O monoamônio fosfato, que é produzido através da reação entre o ácido fosfórico e a amônia, leva a produção de outro fertilizante de alta solubilidade.

Já o termofosfato magnésiano pode ser formado através do aquecimento do concentrado de rocha a  $\pm 1500^{\circ}\text{C}$  em forno elétrico, seguido posteriormente por choque térmico com jatos d'água, fazendo com que toda a rede cristalina existente dos minerais se rompa, deixando portanto os elementos mais prontamente disponíveis. Todavia, essa solubilidade em água do termofosfato é muito baixa.

Atualmente no Brasil, a produção de fertilizantes fosfatados mais solúveis se dá exclusivamente via rota sulfúrica, não sendo utilizadas as rotas nítricas e clorídricas, pois, a rota sulfúrica é considerada a mais barata. Em contrapartida, leva a grande produção de sulfato de cálcio (fosfogesso) residual, consumindo enorme quantidade de água. Como base da produção, a cada tonelada de ácido fosfórico produzido são produzidas 5 toneladas de fosfogesso (PAPASTEFANOU *et al.*, 2006). Por não se ter pesquisas conclusivas sobre a quantificação dos efeitos desse material no ambiente, permanece em estoque em áreas denominadas de rejeito (BOURLEGAT, 2010).

Existem outras duas rotas que possibilitam a fabricação de fertilizantes fosfatados, além da rota sulfúrica. As vias nítricas e clorídricas possuem a desvantagem dos ácidos utilizados serem mais onerosos (LOUREIRO & MELAMED, 2008). Todavia, diminuem drasticamente o volume de rejeitos residuais formados (fosfogesso) e ainda permitem a recuperação de

subprodutos que possuem valor comercial mais elevado, como por exemplo, os ETRs, atendendo melhor ao conceito de sustentabilidade.

## **2.6. Interação entre os ETRs e vegetais**

De maneira geral, o estudo da presença de ETRs em plantas ainda é pouco conhecido. Os ETRs ainda não foram classificados como nutrientes, nem como elementos tóxicos ao meio ambiente (TYLER, 2004), enquanto o tório é reconhecidamente um elemento altamente tóxico devido à radioatividade dos seus isótopos. As plantas podem absorver ETRs, ainda que na presença de baixas concentrações no solo, onde as taxas de absorção tendem a diminuir, conforme a redução do raio iônico que acontece do La e Lu (BROWN et al., 1990).

Algumas pesquisas relatam que, tal como ocorre com a maioria dos elementos-traço, há uma tendência na diminuição do teor de ETRs, decrescendo da raiz para folhas, caule, flor, grãos e frutas (XU et al., 2002). A absorção de ETRs ocorre pelas raízes, contudo, pode acontecer também nas folhas por meio dos estômatos e da cutícula (EL-RAMADY, 2011). Após a absorção, os ETRs podem ser translocados na planta tanto das raízes para as folhas, quando aplicados no solo, quanto das folhas para as raízes, quando aplicados via foliar.

Esses elementos são normalmente aplicados anualmente na forma de solução de sementes ou como spray na folhagem das culturas. Os ETRs são aplicados em formas solúveis, principalmente como nitrato, cloreto ou complexado a uma mistura de aminoácidos. Em 1995, fertilizante contendo ETR na produção agrícola foi previsto para cobrir mais de 16 a 20 mil.ha de terra na China (PANG et al., 2002).

A absorção de ETRs via solo é, geralmente, muito maior que a taxa de translocação das raízes para a parte aérea (HU et al., 2002). Nesse contexto, a sua acumulação na raiz do trigo foi maior que na parte aérea (ZHIMANG et al., 2001). Quando aplicado via solo, a translocação para a parte aérea decresce de Nd, Ce, Y e La (HU et al., 2004) As plantas tendem a limitar translocação de ETRs para a parte aérea, a fim de minimizar seus efeitos tóxicos ocasionados pelas altas concentrações (FOY, 1978).

Espécies agrícolas acumulam ETRs de forma variadas entre si. Apenas Ce, La, Nd, Pr e Y foram acumulados em milho e arroz, onde os demais elementos não foram detectados por estarem abaixo do nível. Além disso, o arroz apresentou maiores concentrações de ETRs que o milho, demonstrando sua maior capacidade em acumular esses elementos (Li et al., 1998).

Alguns elementos são considerados essenciais aos organismos vivos, ao passo que outros

não têm função biológica. Contudo, mesmo aqueles considerados essenciais, quando em altas concentrações, podem causar impactos negativos, constituindo-se como contaminantes. Os elementos tóxicos, uma vez introduzidos no solo, podem permanecer em solução, ser ingeridos por organismos vivos ou adsorvidos em partículas coloidais, dependendo de suas propriedades e das características dos solos e ambiente (SAITO, 2002).

A concentração de ETRs nos vegetais decresce à medida em que se aumenta o número atômico, assim como no solo, seguindo a regra de Oddo-Harkins, (KABATA-PENDIAS, 2011; REDLING, 2006). Todavia, podem se acumular, tanto intracelular, quanto extracelularmente (BROWN et al., 1990), embora La e Nd são frequentemente encontrados na superfície externa de células por apresentem dificuldade de ultrapassar a membrana plasmática (HU et al., 2004).

O uso de ETRs na agricultura é amplamente praticado a cerca de experimentos em campo e em casa de vegetação com uma enorme gama de variedade de espécies de plantas. Até o momento foram descritos avaliações com aproximadamente 50 espécies de plantas, incluindo cereais, frutas e legumes e, 20 espécies florestais e pastagens. Alguns desses estudos estão listados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Efeitos da aplicação de ETRs na produção e qualidade dos vegetais.

Cultura Agrícola	Aumento na Produção (%)	Efeito na qualidade do produto	Referência
Milho	6 – 12	-	Guo (1993)
Trigo	6 – 15	> teor de lisina	Xiong (1995)
Arroz	5 – 15	-	Xiong (1995)
Aveia	6 – 26	-	Xia e He (1997)
Cevada	18	-	Xia e He (1997)
Cana-de-açúcar	8 – 20	> 0,5% em açúcar	Xiong (1995)
Beterraba açucareira	8 – 15	> 0,4% em açúcar	Xiong (1995)
Colza	14 – 24	> 2% no teor de óleo	Xiong (1995)
Laranja	8 – 38	> 0,6% em açúcar	Wan et al (1998)
Batata	10 – 14	> 1% em amido	Guo (1993)

Já se tem muitas informações disponíveis sobre os efeitos fisiológicos dos ETRs nos vegetais, particularmente na estabilidade de membranas, estresse oxidativo, balanço hormonal, produção e atividade enzimática, produção de aminoácidos, aumento no conteúdo de clorofila

e na taxa fotossintética, assimilação de nutrientes, aumento da tolerância ao estresses bióticos e abióticos, além dos efeitos sinérgicos e antagônicos na absorção de nutrientes como N, K e P, ainda que na presença de baixas concentrações (SHYAM; AERY, 2012). Os ETRs interferem sobre os diversos órgãos das plantas interferindo na função, estrutura de membranas celulares, além de afetar a absorção de nutrientes pelas plantas.

Os ETRs podem inibir a formação de espécies reativas de oxigênio e diminuir a oxidação de proteínas das membranas (WANG et al., 2012a). Nesse contexto, foi verificado menor produção de radicais de oxigênio ativos e, conseqüentemente, menor peroxidação lipídica em plantas de arroz tratadas com cloreto de lantânio (ZHENG et al., 2000). Foi relatado também aumento na atividade da superóxido dismutase e da catalase, levando a uma diminuição de  $O_2^-$  em sementes de arroz tratadas com nitrato de lantânio (HONG et al., 2000).

Processos metabólicos, tais como respiração e fotossíntese, levam à produção de espécies reativas de oxigênio (EROS) em mitocôndrias, cloroplastos e peroxissomos. Esses compostos causam danos oxidativos em proteínas, DNA, lipídeos e prejudicam a integridade das membranas celulares (APEL; HIRT, 2004). Os ETRs podem atuar no estresse oxidativo da planta, amenizando seus danos. O  $La^{3+}$  pode impedir a transferência de elétrons do NADH para o oxigênio e, com isso, reduzir a produção de EROS ( $OH^-$  e  $H_2O_2$ ) causada por estresse osmótico em trigo (ZENG et al., 1999).

Outros mecanismos foram observados em plantas de soja sob estresse oxidativo relacionado com à radiação UV-B, onde o  $Ce^{3+}$  aprimorou a atividade das enzimas ligadas ao sistema de defesa antioxidante (catalase e superóxido dismutase). Além de que o Ce, na forma trivalente ou tetravalente, pode atuar como superóxido dismutase, através da doação de elétrons ao  $O_2^-$  ( $Ce^{3+} + \cdot O_2^- \rightarrow Ce^{4+} + O_2$ ;  $Ce^{4+} + \cdot O_2^- \rightarrow Ce^{3+} + H_2O_2$ ) e, assim, proteger os cloroplastos contra os danos oxidativos (LIANG; ZHANG; ZHOU, 2011; WANG; GUO; CHENG, 1997). Os benefícios dos ETRs na amenização do estresse oxidativo, podem proteger organelas de grande importância para o metabolismo vegetal, como as mitocôndrias e os cloroplastos, e evitar a peroxidação lipídica, levando a proteção das membranas celulares.

Existe também um aumento da atividade de enzimas ligadas ao sistema antioxidante em plantas perante aplicação de ETRs. Em amendoim e milho houve aumento de produção de  $H_2O_2$  e, conseqüentemente, a atividade das enzimas superóxido dismutase, peroxidase, catalase e ascorbato peroxidase, com a adição de ETRs, individual ou *mix* (EMMANUEL et al., 2010a; ZHAO et al., 2012). Acredita-se que, em concentrações mais elevadas, os ETRs podem atuar na via não-enzimática da peroxidação lipídica das membranas. Esse processo pode ser

evidenciado em outros metais de transição, como  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , os quais catalisam a formação de radicais livres como alcoxila, peroxila e hidroxila a partir de hidroperóxidos, que são produzidos na peroxidação dos ácidos graxos poli-insaturados da membrana plasmática (LIMA; ABDALLA, 2001).

Já se tem conhecimento de enzimas do metabolismo vegetal que podem ser influenciadas pelos ETRs. Um aumento na atividade de enzimas que são responsáveis pela assimilação de nitrogênio na planta, sendo elas a nitrato redutase, glutamina sintetase, glutamato sintase e glutamato desidrogenase, foram estimuladas em soja e feijão-caupi, submetidos ao tratamento de sementes com La ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) e crescimento em solução nutritiva com Ce ( $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) (HUANG; WANG; ZHOU, 2013; SHYAM; AERY, 2012). Os ETRs podem atuar, indiretamente, no aumento da assimilação de N, melhorando a nutrição mineral das plantas, pela melhoria na atividade enzimática.

De uma forma muito semelhante ao  $\text{Ca}^{2+}$ , tem-se visto melhorias na estabilidade e funcionalidade de membranas que têm sido com relação à aplicação de ETRs em plantas. O La tem se destacado dentre os ETRs em restringir o fluxo de eletrólitos nas membranas, alterando suas características, principalmente a fluidez (EL-RAMADY, 2011; REDLING, 2006). Uma redução na penetrabilidade das membranas celulares pode ocorrer pela formação de complexos estáveis entre os ETRs, como o  $\text{La}^{3+}$ , com macromoléculas, presentes na membrana plasmática, como ácidos fosfoglicéricos, fosfolipídios e proteínas (EL-RAMADY, 2011).

Todavia, na presença de altas concentrações, os ETRs podem ser nocivos e comprometer as funções fisiológicas do  $\text{Ca}^{2+}$  intracelular, como visto no experimento com plantas de arroz e ervilha, onde a absorção de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$  comprometeu a permeabilidade da membrana plasmática em grande parte das células radiculares (ISHIKAWA; WAGATSUMA; IKARASHI, 1996). Devido a isso, os ETRs podem causar efluxo de nutrientes e outros metabólitos importantes ao funcionamento adequado intracelular. A presença de  $\text{La}^{3+}$  no metabolismo vegetal pode ainda inibir proteínas como as quinases dependentes de  $\text{Ca}^{2+}$  (calmodulina, por exemplo) (BROWN et al., 1990).

Os aumentos de produção ocasionados pela aplicação de ETRs são relacionados ao aumento da taxa fotossintética das plantas. Benefícios da aplicação de ETRs, tais como promoção do desenvolvimento dos cloroplastos, fotossistemas I e II, aumento do conteúdo de clorofila e estímulo à atividade enzimática (HONG et al., 2002; HONG; WEI; ZHAO, 2002; HU et al., 2004; LIANG; ZHANG; ZHOU, 2011) são citados como responsáveis pelo aumento da taxa fotossintética. Algumas pesquisas destacam que, em concentrações adequadas, o  $\text{Ce}^{3+}$

pode levar a síntese de clorofila a partir de seu precursor, a protoclorofila (HONG et al., 2002) ou atuar em substituição do  $Mg^{2+}$  presente no centro da molécula de clorofila, levando a origem da molécula Ce-clorofila. Ainda, já se tem descrito a substituição do Mg na molécula da clorofila por outros ETRs, como La, Nd e Y, trazendo benefícios, principalmente, sob deficiência de  $Mg^{2+}$  (GONG et al., 2011a; HONG; WEI; ZHAO, 2002; SHEN; KANG; JIN, 1999; WEI et al., 2005).

O aumento no conteúdo de pigmentos fotossintéticos é relatado em muitas espécies vegetais, em até 53% em clorofila *a* e 22% em clorofila *b* foram observados em milho com aplicação de *mix* de ETRs (EMMANUEL et al., 2010b). Constatou-se um aumento de 17% no conteúdo de clorofila total e 9% no conteúdo de carotenoides totais em plantas de amendoim (EMMANUEL et al., 2010a). Em concentrações tóxicas, a aplicação de ETRs pode estimular a produção da clorofilase, enzima responsável pela degradação da clorofila, levando a danos ao aparato fotossintético e, conseqüentemente, a prejuízos na atividade fotossintética (SHYAM e AERY, 2012).

O aumento na absorção de P foi verificado em plantas de arroz tratadas com nitrato contendo ETRs (JIE e YU, 1985). Além disso, melhorias no crescimento das plantas podem ser atribuídas a uma elevação na absorção de fosfato proporcionado pelos ETRs (WU et al., 1985). A aplicação individual de Ce em uma concentração de  $0,088 \text{ mg L}^{-1}$  promoveu a alongação radicular do milho, a qual duplicou, todavia esse aumento não refletiu no incremento de matéria seca de raízes (DIATLOFF; SMITH; ASHER, 1995a, 1995b, 1995c).

A aplicação de ETRs via solo também apresentou resultados positivos, onde a aplicação de  $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$  de Ce promoveu um aumento de 78% do crescimento de parte aérea e de 107% do crescimento radicular das plantas de amendoim (SHYAM; AERY, 2012). Em campo, a aplicação de  $10 \text{ kg ha}^{-1}$  de *mix* de ETRs promoveu aumento de 5% na produção de grãos, aumento esse correspondente a  $8 \text{ sc ha}^{-1}$  (XU; WANG, 2007).

Tem se verificado um aumento positivo, nas repostas dos vegetais da ordem de 5 a 15%, em crescimento e produção, de uma maneira geral, com a aplicação de ETRs (XIONG, 1995). Há relatos de melhorias na qualidade das plantas com aumentos no teor de açúcar em cana de açúcar, no teor de vitamina C em uvas e maçãs e no conteúdo de proteína em soja (WAN et al., 1998). Foi demonstrado melhorias significativas em 84% no rendimento e na qualidade de beterraba sacarina após a aplicação de ETRs, nos últimos 20 anos, nos 124 experimentos (GUO et al., 1988). Aumentos de 5 a 12% foram verificados no rendimento de plumas de algodão após a aplicação de ETRs (YANG e JIANG, 1988). Em trigo, foram verificados aumentos nos teores

de aminoácidos totais, lisina e histidina (GUO et al., 1988). Os ETRs apresentam efeito positivo por promover um maior crescimento da raiz e parte aérea em experimentos realizados com trigo (*Triticum aestivum* L.), pepino (*Cucumis sativus* L.) e soja (*Glycine max* L.) (SHYAM; AERY, 2012). A aplicação de ETRs aumentou a absorção de macronutrientes, em tomate, sendo observados incrementos na absorção de 16%, 12% e 8% na rizicultura e 8%, 10% e 15%, respectivamente para NPK (PANG et al., 2002).

Ao se tratar sementes com 10 mg L<sup>-1</sup> de *mix* de ETRs (La, Ce, Sm, Gd e Nd) verificou-se um aumento de 26% na matéria seca de parte aérea e 60% no crescimento de raízes de amendoim (EMMANUEL et al., 2010a). O tratamento de sementes de milho com Ce (20 mg L<sup>-1</sup>) promoveu aumento de 25% da produção de grãos em campo, o equivalente a um aumento de 31 sc ha<sup>-1</sup> (ESPINDOLA; MENEZES; BARBIERI, 2013). Alguns estudos têm mostrado os efeitos benéficos da utilização de ETR's no tratamentos de sementes. Sementes de alface, soja, milho e feijão tratadas com solução de Ce e La, são capazes de absorver e acumular esses elementos na parte aérea e raízes (ESPINDOLA, 2009). Esse efeito positivo no potencial germinativo das sementes, no crescimento inicial das plântulas, afetando o rendimento final de diversas culturas a utilização de produtos à base de ETRs no tratamento de sementes, já é uma realidade na China (HU, Z. et al., 2004; TYLER, 2004; DIATLOFF, EUGENE; SMITH; ASHER, 2008). O tratamento de sementes com ETRs aumenta entre 4,4 e 9,6% a taxa de germinação, sendo um método vantajoso (XIONG et al., 2000).

Pode-se notar frequentemente nos estudos com enfoque na avaliação dos efeitos da aplicação de ETRs nas plantas, o efeito hormesis “estímulo na presença de baixas concentrações e inibição em altas” (CALABRESE; BALDWIN, 2002), no crescimento e demais parâmetros fisiológicos e bioquímicos como um comportamento geral (WANG et al., 2012b; ZENG et al., 2006). Normalmente é representada por curvas em “U invertido”, onde o estímulo se dá em doses baixas e inibição em doses altas, ou em forma de “J”, com inibição em doses baixas e estímulo em doses altas (CALABRESE; BALDWIN, 2003). Com isso, é possível inferir que, em baixas concentrações, a aplicação de ETRs em plantas pode estimular o metabolismo vegetal positivamente e, por consequência, a produção das culturas. Porém, as doses e formas de aplicação ideais para beneficiar a produção vegetal ainda não estão definidas e carece de estudos, especialmente no Brasil.

As plantas apresentam comportamento distinto, conforme a dose e o elemento utilizado, sugerindo alterações nas taxas de absorção de macro e micronutrientes na presença de ETRs (LIU et al., 2013).

Alterações nos padrões de absorção sugerem que os ETRs podem interferir na absorção de íons por inibição de natureza competitiva, por agir no mesmo sítio de absorção de nutrientes (LEONARD; NAGAHASHI; THOMSON, 1975), onde o aumento na absorção está diretamente relacionado à pequenas doses desses elementos. Existem efeitos na absorção de nutrientes semelhantes aos exercidos pelo  $\text{Ca}^{2+}$ , que ocorre por possuir similaridades entre os raios iônicos desses elementos. O raio iônico dos ETRs varia de 9,6 a 11,5 pm, sendo bastante similar ao Ca, com raio de 9,9 pm. Logo, bem como ocorre entre o  $\text{Rb}^+$  e o  $\text{K}^+$ , os íons de ETRs, principalmente o  $\text{La}^{3+}$ , acabam por se ligarem aos sítios de absorção do  $\text{Ca}^{2+}$ , alterando assim a absorção e translocação desse nutriente na planta (BROWN et al., 1990; HU et al., 2004; TYLER, 2004). O  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{La}^{3+}$  podem se ligar aos fosfolipídios, deslocando esse nutriente dos seus sítios de ligação na membrana plasmática, de forma menos reversível. A mesma situação pode ser vista com o  $\text{Tb}^{3+}$ , podendo competir com o  $\text{Ca}^{2+}$  nos sítios de ligação localizados nas proteínas da membrana plasmática. Essa competição na absorção do  $\text{Ca}^{2+}$  pode ocorrer com todos os ETRs, todavia, tal processo tem sido mais evidenciado para o  $\text{La}^{3+}$ , que recebeu a denominação de supercálcio (BROWN et al., 1990). A respeito dessa forte interação, o  $\text{La}^{3+}$  muitas vezes pode interferir em várias funções fisiológicas do  $\text{Ca}^{2+}$ , inclusive em seus efeitos tóxicos (PANG; LI; PENG, 2002), alterando a translocação de  $\text{Ca}^{2+}$  na planta vindo a comprometer a estabilidade e funcionalidade das membranas celulares (HU et al., 2004; TYLER, 2004; WANG et al., 2012a, 2012b).

Há uma redução da absorção de Mg, K e Zn, devido a interferência causada pela absorção de nutrientes pelo  $\text{Ca}^{2+}$  (HU et al., 2004). A aplicação individual de Ce e La ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ), reduziu o teor foliar de Ca, Mg, K e Cu em trigo, via solução nutritiva (HU et al., 2002). Em solução nutritiva, reduziu 44% do teor foliar de Ca, 33% de Mg, 29% de Fe e 7% de Mn, mediante aplicação de dose inferior de La ( $8 \text{ mg L}^{-1}$ ) em *Vicia faba*. Apesar disso, mostrou sinergismo com o P, aumentando em 6% seu teor nas folhas (WANG et al., 2012b). Em feijão-mungo, o fornecimento de  $0,027 \text{ mg L}^{-1}$  de Ce na solução nutritiva, afetou o crescimento das plantas e reduziu a absorção de Mn, levando a aparição de sintomas de deficiência nas folhas (DIATLOFF; SMITH; ASHER, 1995c). Os efeitos de ETRs, na absorção de nutrientes, também, são semelhantes, nas aplicações via solo. A aplicação de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de La no solo reduziu 34, 47 e 32% do teor de K, Ca e Mg, respectivamente, em *Astragalus sinicus*. Esse antagonismo foi mais pronunciado nos teores foliares de micronutrientes, onde houve reduções de 65, 67 e 48% de Cu, Zn e Fe (CHEN; ZHAO, 2009).

O aumento da concentração de La e Ce leva a uma diminuição na absorção de Ca, Na,

Zn e Mn em milho e em feijão. Foi relatado uma redução da alongação radicular também observada em arroz e ervilha após a aplicação individual de 2,78 de La e 3,46 mg L<sup>-1</sup> de Yb, em solução nutritiva (ISHIKAWA; WAGATSUMA; IKARASHI, 1996). Foi observado uma redução no crescimento de raízes de *P. stratiotes* cultivadas com La (DUARTE et al. 2014; LIU et al., 2013), que relataram a inibição do crescimento das raízes após 13 dias de exposição com 1,0 e 1,5 mmol L<sup>-1</sup> de La. Concentrações crescentes de La e Gd inibiram o crescimento da raiz primária em *Arabidopsis thaliana* (RUÍZ-HERRERA et al., 2012), corroborando com estudos de Diatloff, E.; Smith; Asher (1995a, 1995b, 1995c) que observaram que o comprimento da raiz do milho e feijão diminuem com o aumento da concentração de La e Ce.

Tais resultados demonstram a variabilidade dos efeitos desses elementos sobre diferentes espécies. Todavia, aplicações de ETRs em doses e métodos dentro do considerado adequados podem aumentar significativamente a absorção de nutrientes (DIATLOFF, EUGENE et al., 2008). Essa variedade de resultados evidenciam como os efeitos dos ETRs são complexos na nutrição mineral de plantas, mostrando que esses elementos podem afetar diretamente os processos fisiológicos, estes ligados às funções dos nutrientes no metabolismo e, assim, levando a uma interferência no crescimento.

Apesar de muitos estudos, as modificações fisiológicas e morfológicas causadas nos vegetais por ETRs ainda não são suficientemente compreendidas, possuindo uma gama de resultados demonstrando efeito benéfico e maléfico entre as espécies vegetais quanto à sensibilidade perante esses elementos, sendo variável até mesmo dentro da própria espécie. Além disso, grande parte dos estudos acerca dos efeitos dos ETRs sobre as plantas são realizados em solução nutritiva, não sendo avaliado o efeito em campo sobre estes resultados. Deste modo, é de extrema importância avaliar o acúmulo de ETRs pelas plantas em condições de campo para se conhecer os efeitos destes elementos no ecossistema, afim de que possa auxiliar nas políticas públicas de controle e normatização do uso dos insumos agrícolas contendo estes elementos.

### **3. OBJETIVO**

O objetivo desse trabalho foi investigar respostas de desenvolvimento, produção e qualidade da bebida do cafeeiro (*Coffea arabica* L.) através da aplicação foliar de diferentes doses de ETRs.

### **4. MATERIAL E MÉTODOS**

O experimento foi conduzido na área experimental do Setor de Cafeicultura do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais- Campus Muzambinho, Minas Gerais. O município se encontra a 1033 metros de altitude, 21°20'47" de latitude Sul e 46°32'04" de longitude Oeste, com uma temperatura média de 23°C (INMET, 2015). O ensaio foi implantado em janeiro de 2017 e terminou em dezembro de 2018, sendo avaliado dois anos de produção, no talhão denominado E3, com cafeeiro da cultivar Catuaí vermelho IAC 144, sendo adotado um espaçamento de 3,8 m (entre linhas) x 1 m (entre plantas), correspondente a um estande de 2632 plantas ha<sup>-1</sup>, tendo a lavoura sido implantada em 1998.

Inicialmente, foi realizada uma amostragem de solo do campo experimental de modo a caracterizar a sua fertilidade, as adubações do cafeeiro do ano-safra 2016/17 foram feitas em função da análise do solo em profundidade de 0 a 20 cm (Tabela 4). As análises foram realizadas no Laboratório de Solos e Folhas do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais- Campus Muzambinho.

**Tabela 4.** Atributos químicos do solo, na profundidade de 0-20 cm, da área experimental. Muzambinho/MG, Agosto de 2017.

pH	P	K	Fe	Mn	Cu	Al	Ca	Mg	H+Al	SB	T	P-rem	V	M	M.O.
H <sub>2</sub> O	mg.dm <sup>-3</sup>					-----cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> -----					mg.L <sup>-1</sup>	-----%---	dag.kg		
6,09	17	120	56	31	2	0	3,8	1,4	2,08	6	7,6	21,9	73	0	2,23

Métodos de extração: pH: água; M.O.: S. Sulfurosa; P, K, Cu, Fe, Mn, Zn: Mehlich-I; P-rem: CaCl<sub>2</sub>; Ca, Mg, Al: KCl; H+Al: Tampão SMP; B: Água Quente.

O delineamento experimental utilizado foi em blocos casualizados (DBC) com quatro repetições, sendo 7 tratamentos (Tabela 5), totalizando 28 parcelas experimentais. Cada parcela foi constituída por 10 plantas, sendo utilizadas 6 plantas dentro da parcela. Foi aplicado um *mix* de elementos terras raras contendo 23,95% de nitrato de lantânio hexahidratado com 99,99% de pureza, 41,38% de nitrato de cério hexahidratado com 99% de pureza, 4,32% de nitrato de praseodímio a 99,9% de pureza e 13,58% de nitrato de neodímio hexahidratado com 99,9% de pureza (WEN et al., 2001). Em todos outros tratamentos, foi aplicado 0,1% do adjuvante BREAK TRHU<sup>®</sup>, um espalhante adesivo não iônico siliconado para melhor absorção e penetração do *mix* pelas folhas. Os tratamentos foram compostos pelas seguintes concentrações do *mix*:

**Tabela 5:** Tratamentos e relativas doses utilizadas para pulverização via foliar

Tratamentos	Dose do Mix (kg ha <sup>-1</sup> )
T0	-
T1	0,1
T2	0,3
T3	0,6
T4	1,2
T5	2,4
T6	4,8

O cafeeiro foi pulverizado, com o uso do atomizador costal STIHL SR 420 com grade cônica. A aplicação do *mix* foi feita nos meses de janeiro e março de 2017 (Tabela 6), sendo repetidas em janeiro e março de 2018. Durante a aplicação do *mix*, foi medido a velocidade do ar, umidade relativa e temperatura ambiente através do anemômetro digital. Foi aplicado um volume de calda de 1,6 L por parcela.

**Tabela 6.** Condições Climáticas durante a pulverização, da área experimental. Muzambinho/MG, Janeiro e Março de 2017; Janeiro e Março de 2018.

	Temperatura (°C)	Umidade Relativa do Ar (%)	Vento (km h <sup>-1</sup> )
Janeiro 2017	28,6	63	6,2
Março 2017	23,7	67,5	4,7
Janeiro 2018	28,8	63,1	7
Março 2018	23,6	67,5	4,8

A colheita foi realizada por derriça mecânica no pano, e os frutos colhidos foram acondicionados em sacos de rafia. No dia da colheita foram obtidos o volume (L) colhidos em cada parcela. O café colhido foi destinado foi lavado e posteriormente selecionados dez litros de frutos maduros de cada parcela experimental. A secagem dos cafés foi realizada em quadros confeccionados de madeira, com sombrite no fundo reforçado com arame, com área de 1 metro quadrado. Os terreiros foram colocados em suspensão (Figura 1), e a pleno sol, os cafés foram revolvidos a cada 45 minutos (de 7 a 8 vezes no dia), até atingirem 11% de umidade.

**Figura 1:** Secagem dos cafés em terreiro suspenso.



#### **4.1. Clorofila**

O teor relativo de clorofila foi obtido utilizando-se o medidor portátil de clorofila SPAD 502 Plus (Konica Minolta, Japão). Para esta avaliação foram utilizadas folhas no terço médio das seis plantas por parcela, folhas totalmente expandidas, localizadas no terceiro par a partir do ápice do ramo. As medições foram feitas 15 dias após a aplicação do *mix* no mês de março de 2017 e 2018.

#### **4.2. Fotossíntese**

As avaliações foram realizadas utilizando-se o analisador de gás por infravermelho (LI-6400XT Portable Photosynthesis System, LI-COR, Lincoln, USA) no terceiro par de folhas completamente expandidas.

#### **4.3. Massa seca**

As coletas foram realizadas em todos tratamentos, sendo escolhidas aleatoriamente 5 plantas (tratamento), somando um total de 20 folhas para cada unidade amostral. Imediatamente após a coleta, as folhas foram pesadas em balança de precisão e colocados em estufa de

ventilação forçada a 70°C até obtenção de peso constante. A umidade foi calculada pela diferença do peso fresco e peso seco dos frutos.

#### **4.4. Teor de nutrientes foliar**

Para determinação dos teores de macro e micronutrientes, dos tecidos foliares das plantas, foram coletados o terceiro par de folhas de ramos plagiotrópicos, situados no terço médio das plantas de café. As amostras foram secas a 65°C até atingirem massa constante e, posteriormente, moídas em moinho tipo Willey, equipado com peneira fina (40 mesh), e homogeneizadas, e armazenadas à temperatura ambiente, para determinação de nutrientes. Após a digestão nitroperclórica do material vegetal, o fósforo (P) do extrato foi determinado por colorimetria, no comprimento de onda de 725 nm, pelo método da vitamina C (BRAGA & DE FELIPO, 1974). O enxofre por turbidimetria de sulfato (BLANCHER et al., 1965). Nesse mesmo extrato, o K foi determinado por fotometria de chama; as análises de Ca, Mg, Fe, Zn, Mn e Cu foram determinadas em espectrofotômetro de absorção atômica. Após digestão sulfúrica, foi determinado o teor de N-orgânico, utilizando-se do reagente de Nessler, descrito por Cataldo et al. (1975).

#### **4.5. Comparação de produtividade e bienalidade**

Para a característica de produtividade foram realizadas comparações estabelecendo uma razão entre a produtividade do ano de 2017 e 2018. Foi vista a quantidade de sacos de 60 kg de café beneficiado produzidos em uma área por hectare.

#### **4.6. Classificação Física dos Grãos**

Para avaliar a granulometria ou peneira dos grãos, 500 g de amostra livre de defeitos foram classificados segundo as dimensões dos crivos das peneiras, numeradas de 12 a 19 para café chato e de 9 a 13 para café moca (BRASIL, 2003).

#### **4.7. Rendimento dos grãos**

O rendimento de grãos, que corresponde à proporção entre café cereja e café beneficiado, foi determinado pela divisão entre a massa de café úmido e a massa de café

beneficiado. A porcentagem de casca presente nos grãos de cada ponto foi determinada pela porcentagem de massa de casca em relação à massa de grãos beneficiados.

#### 4.8. Avaliação Sensorial

Após a secagem os grãos de cafés foram armazenados na sala de amostras por 30 dias para descansarem, seguindo depois para o beneficiamento no descascador de amostras modelo DRC-2 da Pinhalense. Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em potes de polietileno de alta densidade e armazenadas no Laboratório de Classificação de Café, em ambiente refrigerado a 18°C.

Foi separado 100 g de café sem defeitos e com peneira 16 e acima, que foram torrados no torrador de amostras da marca LABORATTO<sup>®</sup>, no Laboratório de Classificação de Café.

**Tabela 7:** Curva de torra das amostras de café beneficiadas no ano de 2018.

<b>amostra</b>	<b>°C de entrada</b>	<b>2'</b>	<b>4'</b>	<b>6'</b>	<b>crack (hora)</b>	<b>final</b>
B1T0	186	112	136	152	09:05	11:02
B2T0	183	114	138	156	09:02	10:47
B3T0	189	120	143	167	09:08	10:35
B4T0	190	110	135	150	10:18	12:30
B1T1	191	120	149	152	09:00	10:30
B2T1	187	116	143	157	08:56	10:27
B3T1	189	114	139	159	08:59	11:02
B4T1	185	116	141	160	09:25	10:51
B1T2	189	119	148	160	09:02	10:34
B2T2	189	118	138	161	09:15	10:54
B3T2	190	125	148	159	09:04	11:12
B4T2	190	121	138	162	08:46	11:00
B1T3	189	114	139	159	08:59	11:02
B2T3	188	114	144	160	09:00	11:44
B3T3	189	117	145	162	09:38	11:35
B4T3	190	123	147	166	08:40	10:48
B1T4	189	118	146	151	10:00	12:24
B2T4	192	120	138	157	09:11	11:52
B3T4	185	102	130	150	08:56	10:50
B4T4	190	123	143	161	09:28	10:27
B1T5	188	114	144	160	09:48	12:30
B2T5	191	117	144	156	10:15	12:40
B3T5	190	122	143	163	08:48	13:06
B4T5	184	115	138	152	09:57	12:42
B1T6	189	115	146	163	08:22	10:41

B2T6	181	104	125	140	10:34	13:50
B3T6	190	115	139	158	09:00	12:13
B4T6	189	123	146	163	09:06	10:40

A avaliação sensorial (prova de xícara) foi realizada nos Laboratórios de Classificação e Industrialização de Café do IFSULDEMINAS Campus Muzambinho, por três juízes calibrados (i.e., previamente testados quanto à padronização da sensibilidade sensorial), de acordo com o protocolo da Associação Americana de Cafés Especiais (SCAA). As amostras (peneira 16 e acima, ausentes de defeitos) foram torradas segundo a SCAA, cuja coloração indicada é de 55# a 65# na escala Agtron. Após o período de descanso, as amostras foram moídas e colocadas em cinco xícaras de vidro para cada amostra, respeitando a concentração de 8,25 gramas de café moído para 150 mL de água aquecida a aproximadamente 93°C. Foram avaliados dez atributos (aroma/fragrância, uniformidade, defeitos, doçura, acidez, sabor, corpo, finalização, balanceamento e conceito final) em escala de zero a dez para cada parâmetro. Para cada xícara ausente de defeitos foram atribuídos 2 pontos, e da mesma forma para xícara com doçura e uniformes entre si. A nota final foi calculada considerando o somatório dos dez atributos sensoriais citados.

#### 4.9. Análise Físico-química

Na bebida preparada, conforme o protocolo da SCAA, foram avaliados, acidez titulável total (ATT), Brix e potencial hidrogeniônico (pH). Todas as avaliações foram realizadas em triplicata. Os SST foram avaliados por leitura direta no refratômetro digital, e os resultados expressos em graus Brix, de acordo com normas da AOAC (1990). A leitura do pH foi determinada na bebida através do pHmetro marca Digimed, 2M-21.

#### 4.10. Análises Estatísticas

Foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk para a determinação da normalidade dos dados. Posteriormente, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), *one way*, para comparar a variação das doses, e quando detectadas diferenças significativas, foi o aplicado o post hoc de Bonferroni ao nível de 5% de probabilidade.

Para correlacionar duas variáveis utilizou-se da correlação de Pearson. Para tanto, utilizou-se os softwares SISVAR 5.6 (FERREIRA, 2014) e Oringin Pro 8.5 (Systat Software Inc, 2010)

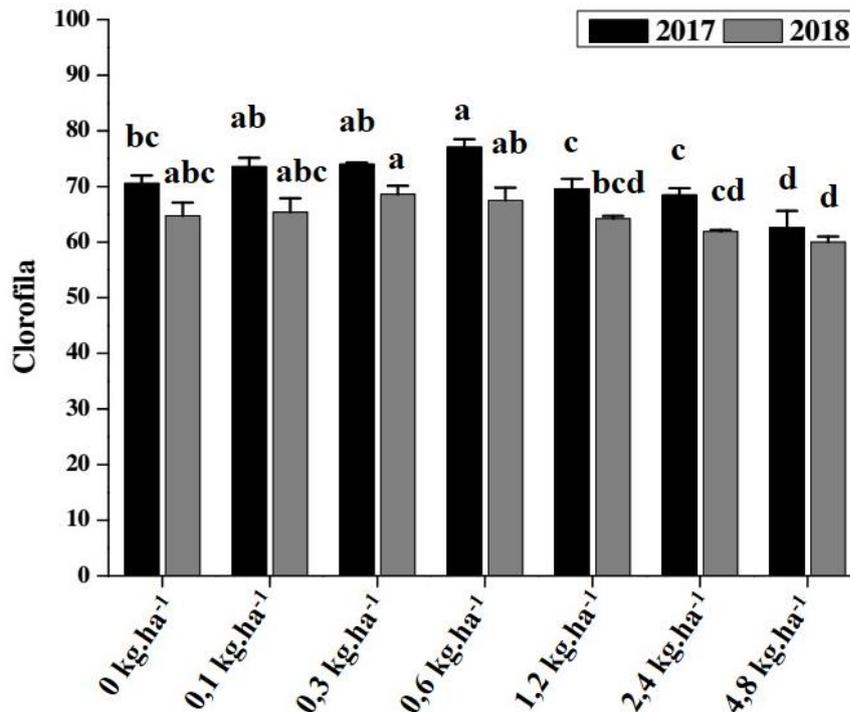
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à alta gama de variedades de ETRs, seus efeitos sobre o crescimento vegetal se mostra muito variável, tanto entre espécie a espécie e seus diferentes órgãos (OLIVEIRA et al., 2014). Além disso, as respostas estão aliadas à estreita faixa que separa as doses ideais das fitotóxicas (D'AQUINO et al., 2009). Na maioria dos casos de seus uso, os efeitos reportados são benéficos, todavia, há também efeitos inibitórios. Os efeitos tóxicos chegaram a diminuir o crescimento na ordem de 32 e 95%, para milho e feijão respectivamente, em grandes doses (DIATLOFF et al., 2008).

Atualmente, vem sendo empregados métodos alternativos não destrutivos, com medidores portáteis de clorofilas, permitindo leituras instantâneas do teor relativo de clorofilas na folha, baseados na absorbância e/ou refletância da luz pelas folhas, permitindo uma avaliação do tecido foliar diretamente no campo (ARGENTA et al., 2001). O medidor portátil SPAD apresenta leitura (Soil Plant Analytical Division Value) em unidades arbitrárias na faixa de 0 a 99,9 (AMARANTE et al., 2008). Existe uma alta correlação entre pigmentos fotossintéticos (Clorofila a, b e carotenoides) e valores de leitura de SPAD, o que nos leva a crer que esta ferramenta é útil para diagnosticar a integridade do aparelho fotossintético de folhas de café (TORRES NETTO et al., 2005).

Em relação ao teor de clorofila 2017 (gráfico 1), nota-se um aumento de clorofila da dose 0,1 kg ha<sup>-1</sup>, 0,3 kg ha<sup>-1</sup> a 0,6 kg ha<sup>-1</sup>, atingindo 6.525 a mais que o controle. Pode-se notar também uma queda nos valores do controle, 1,2 kg ha<sup>-1</sup>, 2,4 kg ha<sup>-1</sup> e 4,8 kg ha<sup>-1</sup>, onde essa atinge valores de queda de 14,49 em relação à dose maior 0,6 kg ha<sup>-1</sup>, equivalendo a uma queda de 18,8% de um tratamento a outro, no ano de 2017.

**Gráfico 1:** Teor de clorofila dos cafés pulverizado com diferentes doses de elementos terra raras. Muzambinho, 2017 e 2018.



\*Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente entre si, com 5% de probabilidade, pelo teste de Bonferroni.

Em 2018, é notável uma tendência positiva de teor de clorofila do controle à dose 0,6 kg ha<sup>-1</sup>, onde a dose 0,3 kg ha<sup>-1</sup> 8.27 a mais que a pior dose para esse parâmetro que foi a de 4,8 kg ha<sup>-1</sup>. Esses resultados corroboram com Wang et al. (2012), onde o cério proporcionou um aumento de clorofila em plantas de *A. thaliana*, em baixas concentrações.

No geral, de um ano a outro houve queda no teor de clorofila para todos tratamentos. A maior queda (cerca de 12,5% a menos) foi evidenciada pelo tratamento 0,6 kg ha<sup>-1</sup>, seguida pelo tratamento de 0,1 kg ha<sup>-1</sup> com uma queda de 11,13% no teor de clorofila. Isso se deve em função da alta carga pendente e depauperamento, de produção, de um ano para o outro.

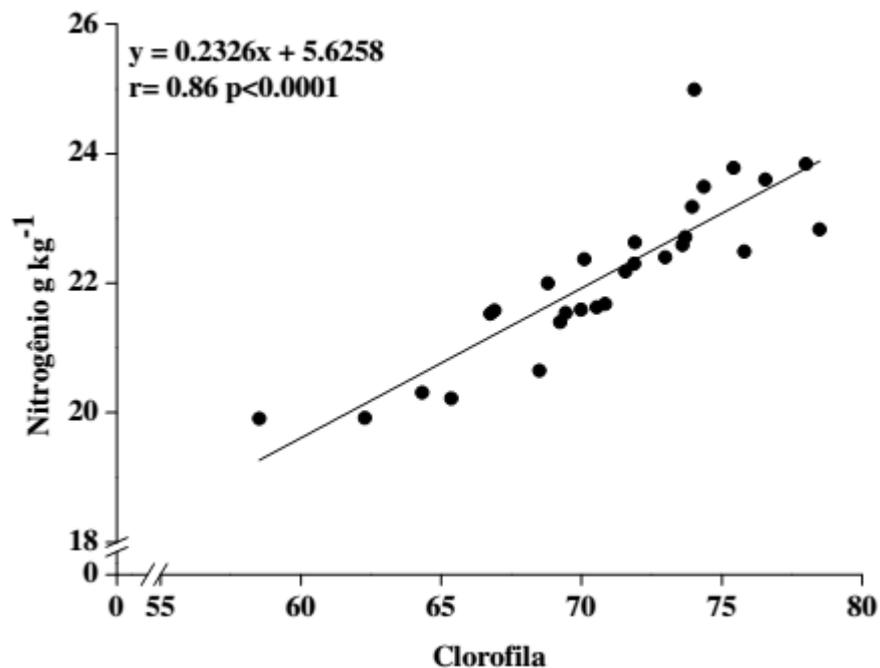
Foi observado por Zhou et al. (2011), um aumento nas trocas de gases fotossintéticos, fluorescência e teores de clorofila em sálvia (*Salvia miltiorrhiza*) quando tratadas com LaCl<sub>3</sub>, devido à melhora da condutância estomática e ao aumento do nível da eficiência fotoquímica do fotossistema II (FSII). Uma outra característica do uso de lantânio seria a proteção das ultraestruturas dos cloroplastos perante aos danos induzidos pela radiação UV (PENG & ZHOU, 2009).

Plantas de pepino, apresentaram incrementos no teor de clorofila total, sobre a influência de La<sup>3+</sup>, levando à promoção de maior crescimento vegetativo (SHI et al., 2005); foi observado

também maiores valores de clorofila total, a, e b em amendoim (*Arachis hypogaea*) quando cultivado em solo contendo lantânio e samário (EMMANUEL et al., 2010).

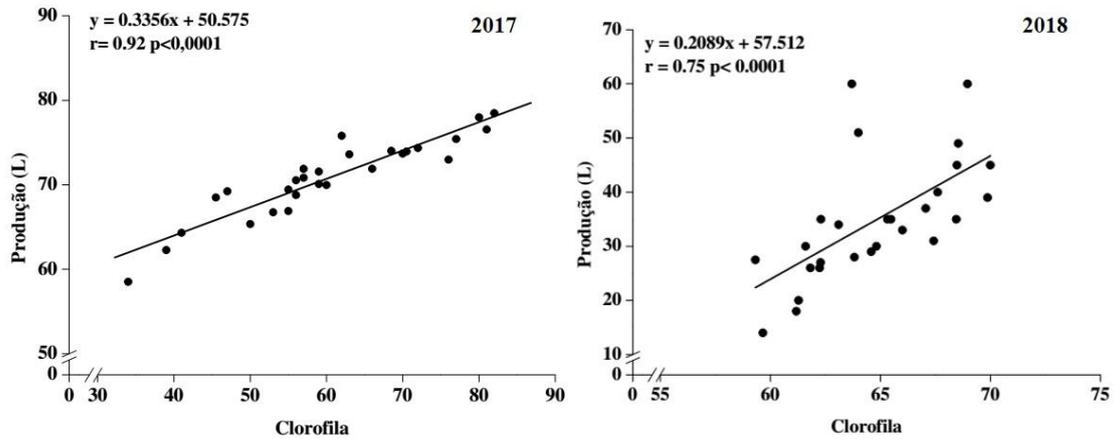
O teor de clorofila pode ser utilizado como um valor referencial para estimativa do teor de nutriente foliar e produtividade em cafeeiros. Maior teor de clorofila nos cafeeiros foi relacionado à maior contribuição nutricional das plantas nesse sistema (REIS et al., 2006). Assim, pode-se notar uma forte correlação entre o teor de clorofila e o nitrogênio (Gráfico 2). Onde, maior quantidade de clorofila, maior quantidade de nitrogênio.

**Gráfico 2:** Coeficiente de correlação de Pearson entre teor clorofila e teor de nitrogênio, 2017.



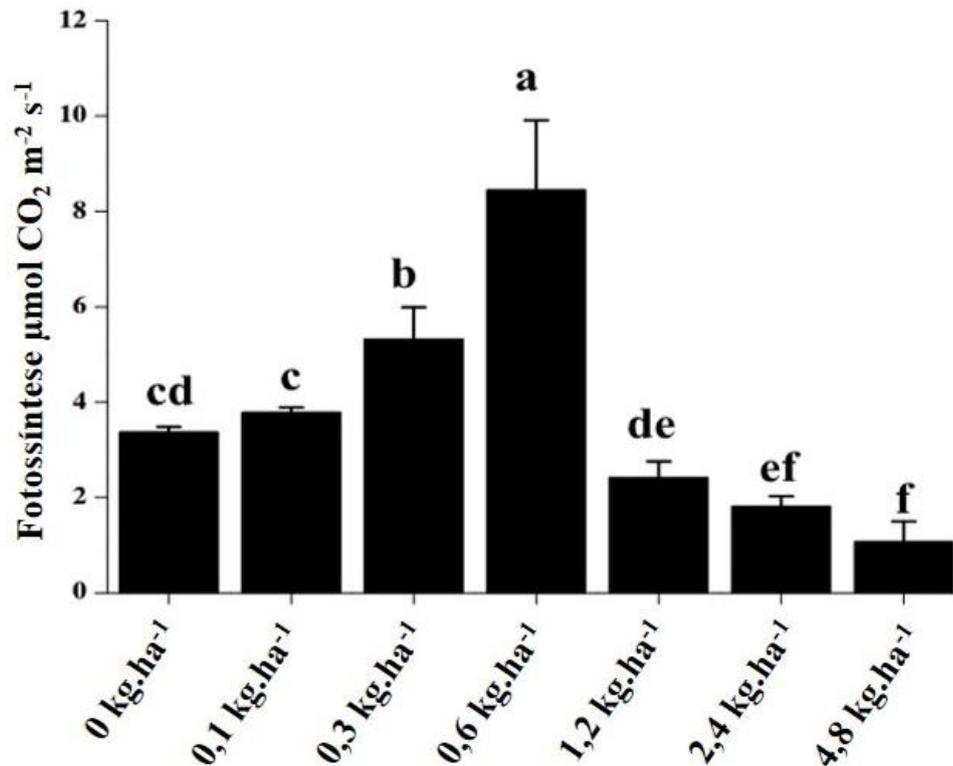
Mudanças de longo ou médio prazo na clorofila podem estar relacionadas à capacidade fotossintética (assim, produtividade), estágio de desenvolvimento e estresse da copa do café sendo a propriedade diretamente relevante para a previsão da produtividade (AMARAL et al. 2006). O gráfico abaixo (Gráfico 3) mostra uma correlação forte entre clorofila e produção dos anos de 2017 e 2018, sendo uma boa ferramenta de previsão para próximos anos.

**Gráfico 3:** Gráfico de correlação entre clorofila e produção de 2017 e 2018



Diante dos dados de fotossíntese (gráfico 4), pode-se notar um valor expressivo para a dose  $0,6 \text{ kg ha}^{-1}$ , em relação às demais doses. As hipóteses que sustentam efeitos positivos na produção de biomassa pela indução de maior taxa fotossintética (RAMOS et al., 2016), onde maior teor de umidade também foi encontrado para a dose  $0,6 \text{ kg ha}^{-1}$ . Esses resultados corroboram com Wang et al. (2014), onde a adição de lantânio, em baixa dose, ainda que em solução nutritiva, proporcionou um aumento da taxa fotossintética em arroz, e em estimulação da taxa fotossintética e teor total de clorofila em soja (OLIVEIRA et al., 2015).

**Gráfico 4:** Teor de fotossíntese dos cafés pulverizado com diferentes doses de elementos terra raras. Muzambinho, 2017 e 2018.



\*Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente entre si, com 5% de probabilidade, pelo teste de Bonferroni.

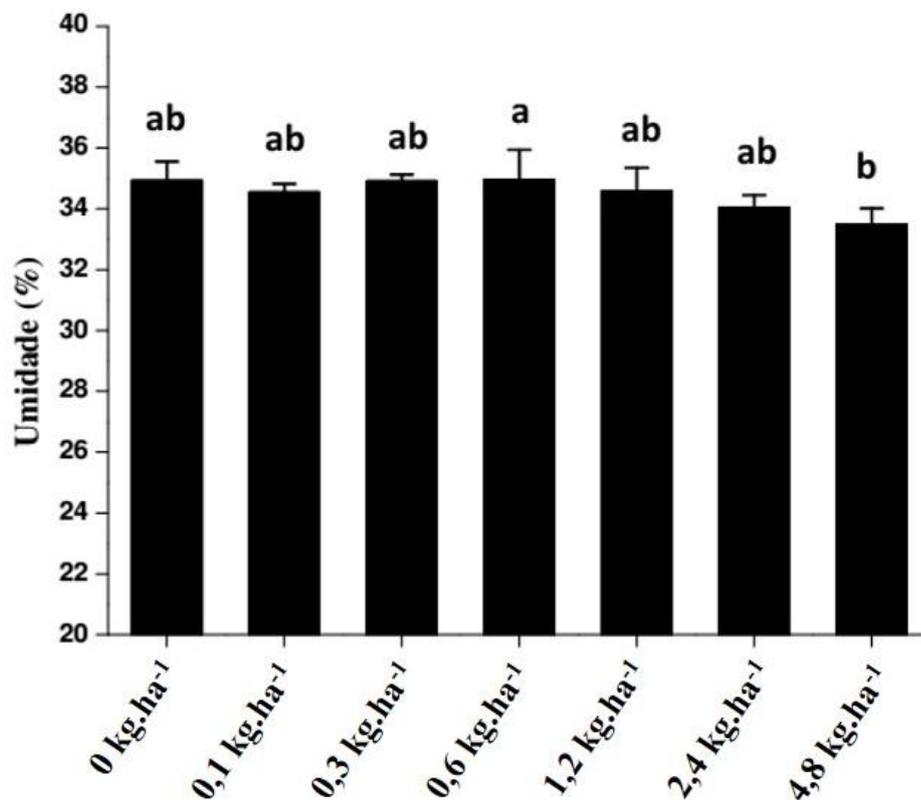
Uma lavoura pode ser considerada eficiente quando é capaz de formar, ano após ano, um bom dossel, com elevada taxa fotossintética, apta a produzir grande quantidade de grãos, assim como mobilizar elevada quantidade de carboidratos para o enchimento dos frutos (RENA et al., 1994).

Em concentrações tóxicas, a aplicação de ETRs pode estimular a produção da clorofilase, enzima responsável pela degradação da clorofila, levando a danos ao aparato fotossintético e, conseqüentemente, a prejuízos na atividade fotossintética (SHYAM e AERY, 2012), assim como visto na dose de 4,8 kg.ha<sup>-1</sup>.

O teor de umidade (utilizando a diferença entre massa fresca e massa seca) a MFE estima a proporção relativa da superfície assimilatória e os tecidos de sustentação e condutores da folha (espessura) (CRUZ et al., 2004). Apresenta correlação com a fotossíntese líquida e produção (PEARCE et al., 1969). Fatores relacionados ao crescimento das plantas que contribuem para o aumento da produtividade, como melhor estruturação e arquitetura da planta, também foram associados à presença de ETR (RAMOS et al., 2016).

Em relação ao parâmetro umidade de folhas dos cafés pulverizados com diferentes doses de elementos terras raras (Gráfico 5) nota-se que os maiores valores se encontram na dose de  $0,6 \text{ kg ha}^{-1}$ . Em contrapartida, a maior dose,  $4,8 \text{ kg ha}^{-1}$ , apresentou o menor resultado para teor de umidade, com uma queda de 1.4775 em relação a dose  $0,6 \text{ kg ha}^{-1}$ .

**Gráfico 5:** Teor de umidade de folhas dos cafés pulverizado com diferentes doses de elementos terra raras. Muzambinho, 2018.



\*Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente entre si ( $p < 0.05$ ).

De acordo com o teor de nutrientes foliar (Tabela 8), podemos ver que houve, no geral, um aumento de todos nutrientes na dose de  $0,6 \text{ kg ha}^{-1}$ , com um decréscimo para a dose de  $4,8 \text{ kg ha}^{-1}$ . A presença de terras raras leva a aumentos significativos de absorção chegando, em certos casos, a aumentar na cultura de arroz em 16, 12 e 8% os teores de N, P, e K, respectivamente; em tomate, a absorção pode chegar a valores 10, 15 e 8% maiores para P, K e  $\text{NO}_3^-$ , respectivamente, quando na presença de doses e métodos de aplicação adequados (PANG et al., 2002). O método mais utilizado para monitorar o estado nutricional do cafeeiro é a análise química das folhas, sendo utilizada a concentração de N para definição da dose de N em cobertura em cafeeiros em produção (GODOY et al., 2008). Para algumas espécies, a

presença de ETR pode promover efeitos benéficos na captação e translocação de nutrientes como o nitrogênio, aumentando assim a produção de aminoácidos e proteínas, que atuam em diversas rotas metabólicas, alavancando os processos vitais das plantas (RAMOS et al. 2016).

Em experimento com soja (OLIVEIRA et al., 2015), a aplicação de lantânio proporcionou aumento no conteúdo de Ca, P, K e Mn foliar. Outros nutrientes como Fe, Cu e Mn também podem ter sua absorção aumentada na presença de ETR. Isso pode aumentar a quantidade de cofatores envolvidos em vários processos metabólicos e promover um aumento no crescimento das plantas (RAMOS et al., 2016).

**Tabela 8:** Teor de nutriente foliar. Muzambinho 2018.

Dose	0 kg.ha <sup>-1</sup>	0,1 kg.ha <sup>-1</sup>	0,3 kg.ha <sup>-1</sup>	0,6 kg.ha <sup>-1</sup>	1,2 kg.ha <sup>-1</sup>	2,4 kg.ha <sup>-1</sup>	4,8 kg.ha <sup>-1</sup>
<b>N</b>	31.77 ± 0.1 c	32.02 ± 0.0 bc	32.52 ± 0.2 b	33.50 ± 0.8 a	31.57 ± 0.1 c	30.48 ± 0.3 d	29.57 ± 0.3 e
<b>P</b>	1.88 ± 0.0 b	1.91 ± 0.0 b	2.05 ± 0.1 a	2.10 ± 0.0 a	1.87 ± 0.0 b	1.83 ± 0.0 bc	1.71 ± 0.0 c
<b>K</b>	22.21 ± 0.1 bc	22.53 ± 0.1 ab	23.59 ± 0.9 a	23.51 ± 0.4 a	21.62 ± 0.0 bc	21.28 ± 0.4 c	20.09 ± 0.2 d
<b>Ca</b>	20.97 ± 0.2 bc	21.13 ± 0.3 abc	21.89 ± 0.5 ab	22.15 ± 0.6 a	20.09 ± 0.2 cd	19.05 ± 0.6 d	18.66 ± 0.6 e
<b>Mg</b>	3.66 ± 0.01 bc	3.75 ± 0.0 b	3.84 ± 0.0 ab	4.11 ± 0.3 a	3.58 ± 0.0 bc	3.44 ± 0.0 cd	3.27 ± 0.0 d
<b>S</b>	2.70 ± 0.0 cd	2.75 ± 0.0 bc	2.84 ± 0.0 ab	2.88 ± 0.1 a	2.63 ± 0.0 d	2.59 ± 0.0 d	2.42 ± 0.0 e
<b>B</b>	78.21 ± 1.2 cd	81.59 ± 1.8 bc	82.75 ± 1.3 b	87.69 ± 3.2 a	71.97 ± 1.1 e	76.06 ± 1.2 de	65.52 ± 4.3 f
<b>Cu</b>	96.94 ± 0.8 c	107.59 ± 4.1 b	113.16 ± 7.4 b	129.69 ± 7.8 a	91.24 ± 1.1 c	87.97 ± 3.6 cd	81.17 ± 5.8 d
<b>Fe</b>	123.50 ± 3.2 b	125.67 ± 2.4 b	130.16 ± 1.0 ab	161.32 ± 38.8 a	115.50 ± 2.4 b	107.27 ± 8.9 b	98.39 ± 5.8 b
<b>Mn</b>	121.40 ± 3.9 cd	124.26 ± 3.0 bc	134.72 ± 5.7 ab	139.71 ± 9.0 a	111.43 ± 3.6 d	99.63 ± 4.8 e	93.63 ± 5.1 e
<b>Zn</b>	22.66 ± 1.1 bc	23.41 ± 1.8 b	24.66 ± 1.1 b	29.32 ± 2.4 a	21.34 ± 0.2 bcd	19.06 ± 1.3 cd	18.49 ± 1.0 d

\* As médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem entre si, pelo teste de Bonferroni, a 5% de probabilidade.

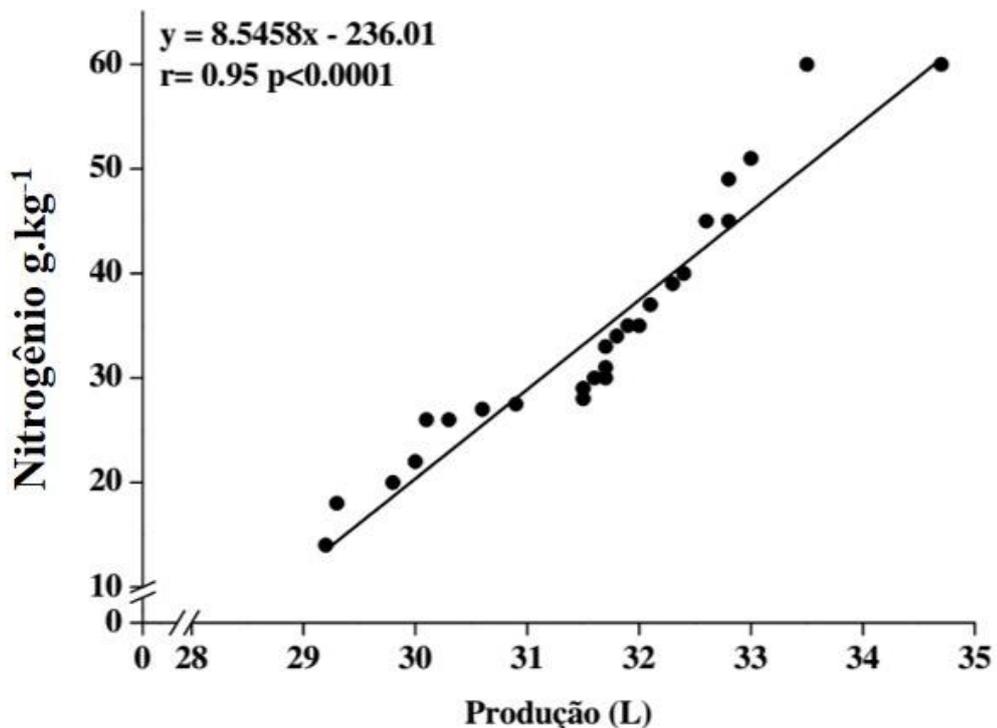
A tabela acima (Tabela 8) mostra o teor foliar adequado de cada macro e micronutriente para o cafeeiro. Segundo os dados da tabela acima (Tabela 15), notamos que a maior parte dos nutrientes foliares se encontram dentro da faixa indicada conforme Malavolta et al. (1997). Alguns nutrientes atingiram valores acima da faixa adequada, como o fósforo, cálcio, enxofre, boro, cobre; abaixo do adequado nas doses 1,2 kg ha<sup>-1</sup>, 2,4 e 4,8 kg ha<sup>-1</sup> para o potássio; para o nutriente magnésio somente a dose 0,6 kg ha<sup>-1</sup> atingiu o valor adequado; para o ferro todas as doses estão dentro da faixa adequada, exceto a 0,6 kg ha<sup>-1</sup> que se encontra muito acima; o molibdênio e zinco somente as maiores doses se encontram dentro da faixa adequada, sendo elas 1,2, 2,4 e 4,8 kg ha<sup>-1</sup>. Diante disso, a pulverização de elementos terra raras via foliar pode ter propiciado a um aumento na absorção de macro e micronutrientes dose dependente.

Segundo Parent et al. (2013), a diagnose foliar mostra-se eficiente na avaliação do estado nutricional, com sensibilidade às variações de fornecimento de nutrientes, tendo como

vantagem a relação direta com a produtividade, em plantas perenes, corroborando com os resultados encontrados nesse trabalho.

As pesquisas sobre nutrição do cafeeiro concentram-se preferencialmente em torno dos macronutrientes N, P e K. Analisando os efeitos da adubação sobre a composição mineral de folhas do cafeeiro e sua correlação com a produção, o N foi o elemento que mais afetou o conteúdo de nutriente das folhas e que as concentrações de N, Mn, P e B apresentaram a maior correlação com a produção cafeeira (REIS et al. 2006), assim como encontrado nesse trabalho (Gráfico 6).

**Gráfico 6:** Coeficiente de correlação de Pearson entre produção e teor de nitrogênio, 2018.



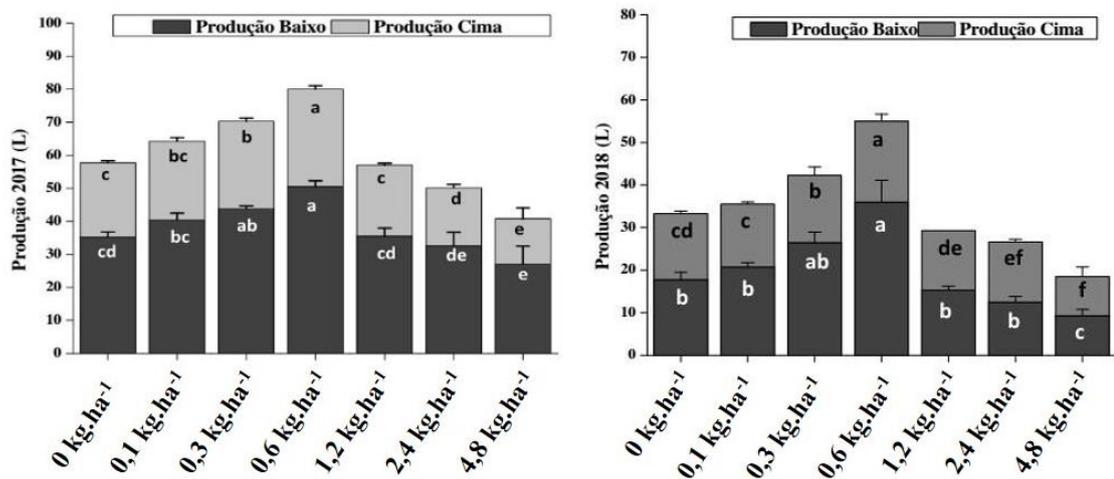
O N ocupa posição de destaque entre os nutrientes no desenvolvimento da planta. Apesar de apresentar-se na camada arável do solo, em alguns casos em quantidades relativamente elevadas, sua baixa disponibilidade, somada à grande demanda pelos vegetais, faz com que seja um dos nutrientes mais limitantes à produtividade da maioria das culturas (REIS et al. 2006). O N é necessário para a síntese da clorofila e, como parte da molécula da clorofila, está envolvido na fotossíntese. Falta de N e clorofila significa que a planta não vai utilizar a luz do sol como fonte de energia para levar a efeito funções essenciais como a absorção de nutrientes (GODOY et al., 2008).

Os efeitos da deficiência de magnésio podem ser revertidos em plantas quando tratadas com cério ( $Ce^{3+}$ ), aumentando a resistência ao estresse oxidativo e à formação do FSII, melhorando a taxa de transporte de elétrons e aumentando a atividade de enzimas chaves da fotossíntese. Análises moleculares sugerem que o  $Ce^{3+}$  pode entrar nos cloroplastos e se ligar facilmente à clorofila, substituindo o magnésio para formar Ce-clorofila. (FASHIU et al., 2002; GONG et al., 2011).

Observando os gráficos de produção (L) (Gráfico 7), vemos que a magnitude da produção de frutos pode variar entre faces quando o café é cultivado em renques. Nesse contexto, pode-se observar que a produção do lado de baixo da copa, que recebia mais radiação solar total em função da declividade do terreno, produziu cerca de 41,37% a mais que o lado de cima, no ano de 2017, e 25,82% a mais no ano de 2018. Essas diferenças de produção tem uma tendência de serem persistentes ao longo das colheitas, de acordo com os dados.

Do ano de 2017 para o ano de 2018 teve uma queda de 43,17% da produção total em litros. O tratamento que mais produziu foi o de  $0,6 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  em ambos os anos de avaliação. O tratamento com o pior índice de produção foi o de  $4,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ , que bate com os resultados de menor teor de clorofila, menor fotossíntese. Esse fato pode ser atribuído ao efeito tóxico da alta dose.

**Gráfico 7:** Produção (L) dos cafés pulverizado com diferentes doses de elementos terra raras. Muzambinho, 2019.



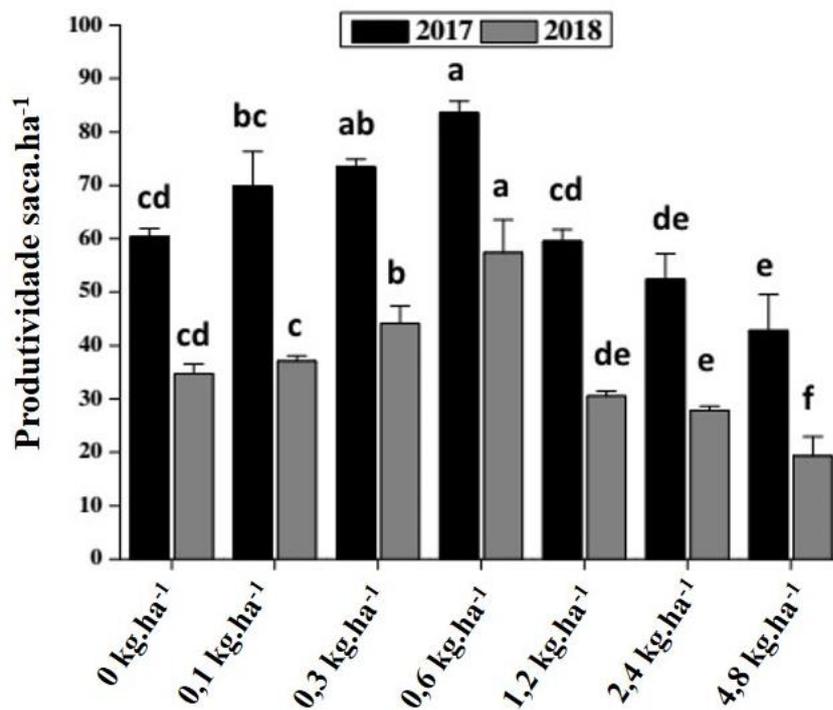
\*Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente entre si, com 5% de probabilidade, pelo teste de Bonferroni.

No geral, as respostas mais comuns de plantas ao uso de elementos Terras Raras são a melhoria na qualidade do produto e o aumento da produção, que pode chegar a ser 15% maior (BROWN et al., 1990; XIONG, 1995; WAN et al., 1998). A dose de  $0,6 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  proporcionou

um aumento na produção em torno de 32% em relação ao controle, em ambos os anos de avaliação.

Observando os gráficos de produtividade no ano de 2017 (Gráfico 8), no geral, temos uma média de 63 sc.ha<sup>-1</sup>, o que remete a uma alta carga de produção. A dose que mais proporcionou produtividade foi a de 0,6 kg.ha<sup>-1</sup> em ambos os anos de avaliação, atingindo uma média de 83,5 sc.ha<sup>-1</sup> em 2017 e 57,4 sc.ha<sup>-1</sup> em 2018. Analisando mais a fundo esse tratamento, em dois anos teve uma média de produtividade de 70,5 sc.ha<sup>-1</sup>, sendo um valor muito expressivo de produção.

**Gráfico 8:** Produtividade (sc ha<sup>-1</sup>) dos cafés pulverizado com diferentes doses de elementos terra raras. Muzambinho, 2019.



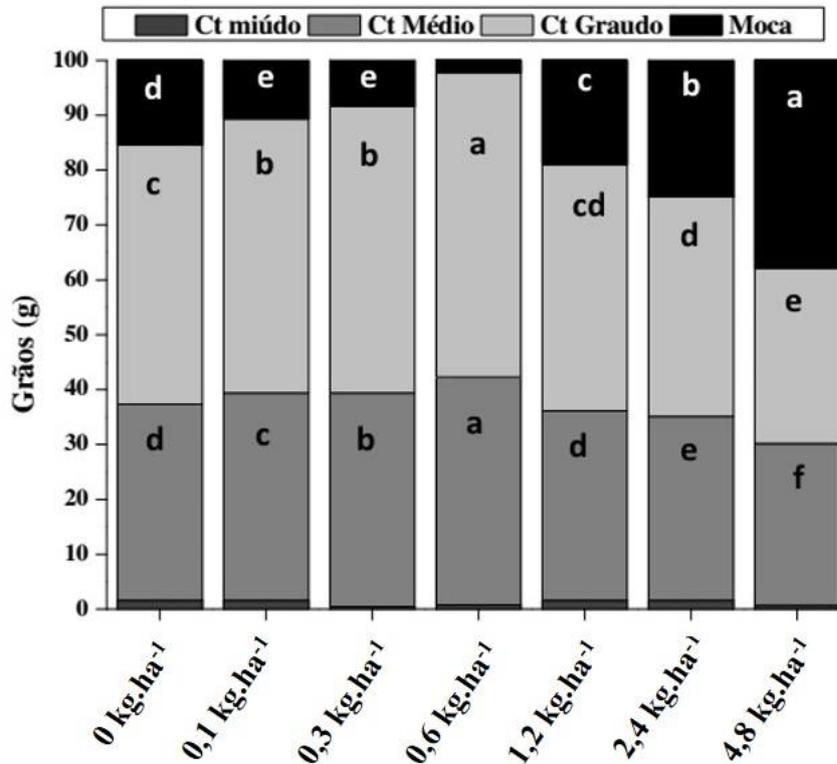
\*Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente entre si, com 5% de probabilidade, pelo teste de Bonferroni.

Entre uma produção e outra dessa mesma dose, a variação de produtividade foi de uma queda de 31,2% na produção, o que leva a crer que a adição do *mix* de ETRs possa estar influenciando na diminuição da bienalidade do café, fato esse que ainda incomoda muito os cafeicultores nos dias atuais. Esses valores são acima da média, conforme estudo feito por Pereira et al. (2011), que demonstra uma produtividade em média de 49 sc.ha<sup>-1</sup>, quando usado o mesmo espaçamento.

Em relação a classificação granulométrica dos cafés (Gráfico 9), pode-se observar maior quantidade de grãos mocas, nas amostras pulverizadas com a dose de  $4,8 \text{ kg ha}^{-1}$  do *mix*. O critério de padronização na produção de sementes certificadas de café, tolera no máximo de 12% de sementes tipo moca na amostra (RAMALHO et al., 2013). Apenas as doses  $0,1 \text{ kg ha}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ kg ha}^{-1}$  e  $0,6 \text{ kg ha}^{-1}$  produziram abaixo dessa porcentagem certificadora. As demais doses chegaram a ter 37,78% de grãos moca na amostra, sendo a dose  $4,8 \text{ kg ha}^{-1}$  com esse valor elevado. O grão moca origina-se do desenvolvimento exclusivo de uma única semente, de forma ovalada, no fruto (GIOMO, 2004). Esses tipos de grãos podem também estar associados a fatores ambientais adversos, como temperaturas elevadas na floração ou no início da frutificação (PEZZOPANE et al., 2007). Mesmo não sendo considerado um defeito físico na metodologia de classificação física, o grão tipo moca ainda assim é considerado um defeito na área de melhoramento genético do cafeeiro, devido à formação de somente uma semente no fruto, remetendo a um baixo rendimento no café beneficiado (PAIVA et al., 2010). As condições ambientais e de cultivo determinam a composição e estrutura dos grãos de café e, portanto, têm efeito direto no tamanho de grão e densidade aparente (SCHOLZ et al. 2011).

Os tratamentos de  $2,4$  e  $4,8 \text{ kg ha}^{-1}$  atingiram valores muito baixos de peneira graúda, sendo eles 26,46% e 41,38%, respectivamente, a menos que a melhor dose para esse parâmetro que é a  $0,6 \text{ kg ha}^{-1}$ . Essa queda no valor de peneira alta não é de interesse econômico, pois está a baixos rendimentos em sacas de café beneficiado. Vale ressaltar que lotes com maior quantidade de grãos chatos graúdos são mais valorizados na comercialização. Percentuais elevados de grãos graúdos evidenciam um maior potencial de agregação de valor na comercialização do café, além de indicar boas condições de manejo nutricional e sanitário em todas as fases de enchimento dos frutos.

**Gráfico 9:** Classificação granulométrica dos cafés pulverizado com diferentes doses de elementos terras raras. Muzambinho, 2019.

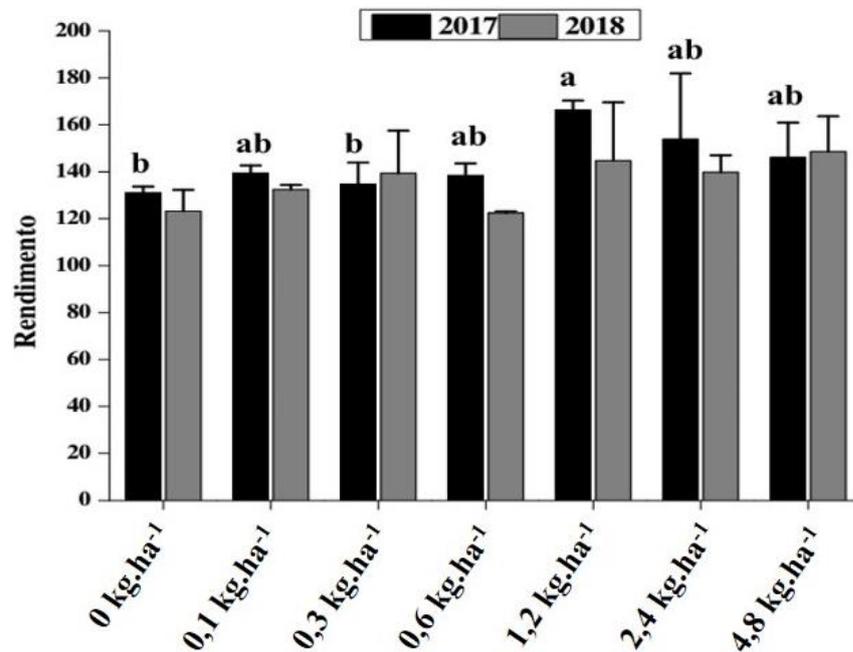


\*Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente entre si, com 5% de probabilidade, pelo teste de Bonferroni.

No processo de avaliação e seleção de lotes de cafés beneficiados, o comércio busca um café cujo desempenho dos materiais possua várias características, dentre elas elevadas produtividades assim como alto percentual de grãos retidos em peneiras de crivo graúdo (FERREIRA et al., 2005). Mais uniforme fica o lote a ser processado, conforme aumenta o tamanho dos grãos, tendo influência direta no aspecto físico do produto, sendo desejável na utilização de máquinas de cafés expressos por exemplo, onde os grãos torrados ficam expostos ao consumidor (FERREIRA et al., 2013).

Em relação ao rendimento de grãos de cafés, o controle e a dose 0,3 kg.ha<sup>-1</sup> demonstraram diferença significativa inferior aos demais tratamentos. Para o ano de 2018 não teve diferença significativa entre as doses (Gráfico 10). Embora o tratamento de 1,2 kg.ha<sup>-1</sup> tenha se sobressaído, os dados que atestam essa dose não são consistentes.

**Gráfico 10:** Rendimento dos cafés pulverizado com diferentes doses de elementos terra raras. Muzambinho, 2019.



\*Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente entre si, com 5% de probabilidade, pelo teste de Bonferroni.

Em um experimento com milho (ESPINDOLA et al., 2013), foi visto que a adição de cério via solo proporcionou um aumento no rendimento da colheita.

Em relação à qualidade de bebida no geral os tratamentos permitiram médias de notas finais variando entre 84,47 a 85,42 pontos de acordo com o protocolo da SCAA (Tabela 17). Vale pontuar também, que as doses não contribuíram negativamente para a qualidade da bebida, não tendo influência ou queda de pontuação. A metodologia de análise sensorial da SCAA adota como cafés especiais aqueles com notas iguais ou superiores a 80 pontos, com isso todos esses genótipos apresentaram potencial na produção de cafés especiais. É de extrema importância relatar que mesmo com notas inferiores nenhum dos tratamentos apresentou defeitos sensoriais na xícara, ao passo que foram aplicadas as boas práticas de manejo pós-colheita.

Além da nota final do café é de suma importância discriminar as notas obtidas em todos os atributos sensoriais avaliados que compõem a qualidade final da bebida, na avaliação sensorial (prova de xícara), assim como poder descrever as características peculiares encontradas em determinada amostra. Foi possível encontrar, com as doses aplicadas, aroma de malte, cítrico, abacaxi, floral; sabor mel, laranja e chocolate, finalização mel e laranja; acidez mel e laranja, sendo característico entre os tratamentos. A análise do perfil sensorial é essencial para a comprovação e mensuração da qualidade do café. Uma vez que o processo seja bem

executado a análise sensorial permite a identificação de características de aroma e sabor que agradam o mercado consumidor, cada vez mais exigente.

Na Tabela 9 estão apresentadas as médias dos atributos sensoriais aroma, sabor, finalização, acidez, corpo, equilíbrio, uniformidade, doçura, xícara limpa e geral. Pelo fato de nenhuma dose ter apresentado defeito sensorial, todas as cinco xícaras avaliadas em cada amostra foram adotadas como limpas, com presença de doçura e uniformes entre si, fazendo com que esses três atributos obtivessem a nota 10 (máxima).

**Tabela 9:** Média dos atributos sensoriais aroma, sabor, finalização, acidez, corpo, equilíbrio, uniformidade, de cafés pulverizados com diferentes doses de elementos terra raras. Muzambinho, 2019.

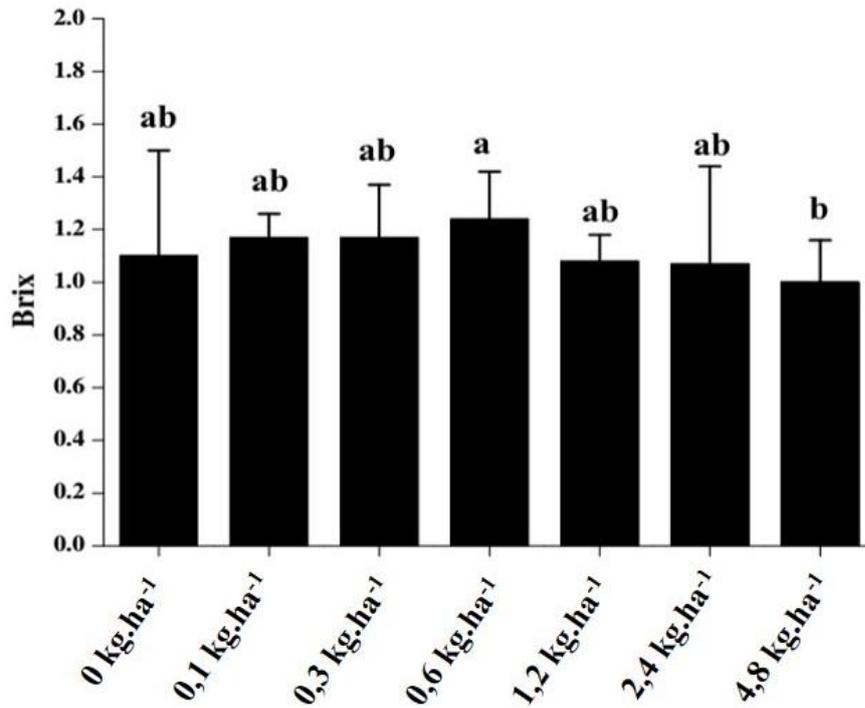
Dose	0 kg.ha <sup>-1</sup>	0,1 kg.ha <sup>-1</sup>	0,3 kg.ha <sup>-1</sup>	0,6 kg.ha <sup>-1</sup>	1,2 kg.ha <sup>-1</sup>	2,4 kg.ha <sup>-1</sup>	4,8 kg.ha <sup>-1</sup>
Fragrância	7.97 ± 0.1	8.00 ± 0.0	8.02 ± 0.3	8.00 ± 0.1	8.04 ± 0.0	8.06 ± 0.1	8.06 ± 0.2
Sabor	7.83 ± 0.1	7.86 ± 0.1	7.88 ± 0.1	8.00 ± 0.1	8.06 ± 0.1	7.88 ± 0.1	7.96 ± 0.2
Finalização	7.69 ± 0.1	7.69 ± 0.1	7.73 ± 0.1	7.83 ± 0.0	7.81 ± 0.1	7.71 ± 0.0	7.77 ± 0.1
Acidez	7.86 ± 0.0	7.78 ± 0.0	7.81 ± 0.2	7.88 ± 0.1	7.94 ± 0.1	7.79 ± 0.0	7.79 ± 0.1
Corpo	7.75 ± 0.0	7.75 ± 0.0	7.79 ± 0.0	7.75 ± 0.0	7.92 ± 0.1	7.79 ± 0.0	7.73 ± 0.13
Balanço	7.69 ± 0.1	7.67 ± 0.0	7.79 ± 0.1	7.81 ± 0.1	7.79 ± 0.2	7.71 ± 0.0	7.75 ± 0.1
Uniformidade	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0
Xícara Limpa	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0
Doçura	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0	10.00 ± 0.0
Geral	7.81 ± 0.1	7.72 ± 0.0	7.77 ± 0.1	7.94 ± 0.1	7.85 ± 0.1	7.75 ± 0.1	7.83 ± 0.1
Total	84.61 ± 0.5	84.47 ± 0.2	84.79 ± 1.0	85.21 ± 0.6	85.42 ± 0.9	84.69 ± 0.4	84.90 ± 0.9

No Brasil, a qualidade do café é avaliada em função de dois métodos de classificação, sendo que um deles se baseia nas características físicas de aspecto e de pureza e outro, nas características sensoriais da bebida, principalmente no seu aroma e no sabor. Esta classificação é normalmente praticada nas transações comerciais nacionais e internacionais seguindo o protocolo SCAA. No entanto, esta classificação sensorial é baseada na prova da xícara, ou seja, gustativa, por meio de provadores, sendo, muitas vezes, variável de uma região produtora para outra e não caracterizando os reais constituintes físico-químicos que determinam a melhor qualidade da bebida (MOLIN et al., 2008).

A influência de fatores como a composição química dos grãos, determinada por fatores genéticos, ambientais e culturais, os métodos de colheita, processamento e armazenamento, são importantes por afetarem diretamente a qualidade da bebida do café (MENDONÇA et al. 2005). Uma maior quantidade de sólidos solúveis é desejada tanto pelo ponto de vista do rendimento

industrial, quanto pela sua contribuição para assegurar o corpo da bebida (REINATO et al., 2012).

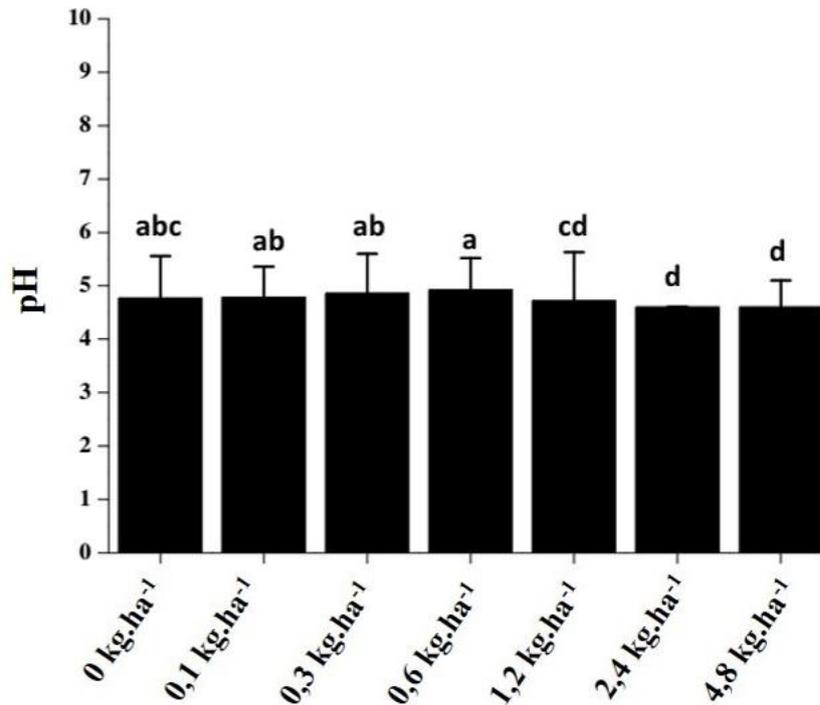
**Gráfico 11:** Resultados físico/químicas sólidos solúveis totais (Brix) em *C. arabica* Catuaí vermelho, pulverizado com diferentes doses de elementos terra raras. Muzambinho, 2018.



\*Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente entre si, com 5% de probabilidade, pelo teste de Bonferroni.

O Gráfico 12 apresenta os valores médios de pH da bebida dos cafés pulverizados via foliar por diferentes doses. Para bebida, cafés torrados sem amargor ou acidez indesejável apresentam pH entre 4,9 e 5,2 (MARTINEZ et al., 2014). A média geral da análise feita de pH, de todas dosens, deu 4,8, valor bem próximo ao indicado. Os tratamentos 2,4 e 4,8 kg ha<sup>-1</sup>, ainda que a diferenças seja pequena, atingiram os menores valores de pH em relação aos demais tratamentos. Esses resultados indicam também que não houve fermentações indesejados durante a seca do café cereja natural, descartando erros de manuseio pós-colheita, e que a pulverização foliar complementar do *mix* não abaixou o pH da bebida.

**Gráfico 12:** Resultados físico/químicas pH - Potencial Hidrogeniônico da bebida de *Coffea arabica* Catuaí vermelho, pulverizado com diferentes doses de elementos terra raras. Muzambinho, 2019.



\*Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente entre si, com 5% de probabilidade, pelo teste de Bonferroni.

O grau de acidez da bebida do café é formado pelos compostos com características ácidas gerados nas etapas iniciais da torra e que, posteriormente, quando degradados diminuem a acidez inicial (SCHOLZ et al. 2011).

## 6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos nessa pesquisa, a melhor dose apresentada para maioria dos parâmetros foi a de 0,6 kg.ha<sup>-1</sup>, que proporcionou maior produção e rendimento de café, sendo a mais indicada para o uso na cafeicultura.

As doses de 2,4 e 4,8 kg ha<sup>-1</sup> foram as doses com menor índice em todos parâmetros, inclusive produção, demonstrando um efeito tóxico à planta.

Os ETRs tiveram ação dose dependente, onde as menores doses estimulam, e as maiores se comportam toxicamente. Esses estudos pioneiros com ETRs revelam a necessidade de mais pesquisas para um melhor entendimento dos efeitos do *mix* de lantânio, neodímio, praseodímio e cério, aplicados via foliar, na cultura do café no Brasil.

## 7. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

## 8. REREFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, J. A. T.; RENA, A. B.; AMARAL, J. F. T. Crescimento vegetativo sazonal do cafeeiro e sua relação com fotoperíodo, frutificação, resistência estomática e fotossíntese. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 3, p. 377-384, mar. 2006.

AMARANTE, C. V. T. et al. Quantificação não destrutiva de clorofilas em folhas através de método colorimétrico. **Horticultura Brasileira**, v. 26, n. 4, p. 471-475, 2008.

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos. Estatísticas. Disponível em: <[http://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/Principais\\_Indicadores\\_2018.pdf](http://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/Principais_Indicadores_2018.pdf)>. Acesso em 10 de janeiro de 2018.

APEL, K.; HIRT, H. Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress, and signal transduction. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v. 55, n. 1, p. 373-399, Jun. 2004.

ARGENTA, G., SILVA, P. R. F.; BORTOLINI, C. G. Clorofila na folha como indicador do nível de nitrogênio em cereais. **Ciência Rural**, v. 31, n. 3, p. 715-722, 2001.

ARAUJO, W. L. et al. Limitations to photosynthesis in coffee leaves from different canopy positions. **Plant Physiology and Biochemistry**. v. 46, n. 10, p. 884-890, 2008.

ARAUJO, R. V. V. Fosfatos: Uma abordagem sobre minérios e produção/consumo no Brasil - Projetos rotas alternativas. In: **Fertilizantes Y Enmiendas de Origen Mineral**. Rio de Janeiro: Panorama Minero, p. 243-251, 2003.

ASHER, C.J. et al. Rare earths in Chinese agriculture. In: Report of an Australian Mission which visited China from 31. March - 15. April. **Australian Academy of Technological Sciences and Engineering**, Melbourne, p.54, 1990.

BLANCHER, R.W., REM, G. & GALDWEIL, A.C. Sulfur in plant material by digestion with nitric and perchloric acid. **Soil Science Society American Proceeding**. v. 29, p. 71-72, 1965.

BOURLEGAT, F. M. LE. FERTILIZANTES FOSFATADOS UTILIZADOS NA AGRICULTURA. [S.l: s.n.], 2010.

BRAGA, J. M.; De FELLIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de P em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 21, n. 113, p. 73-85, 1974.

BRAGANÇA, M. J. C. S. et al. Minerais fosfatados para serem utilizados como materiais de referência radioativos. **Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM)**, p. 1-5, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa no 8, de 11 de junho de 2003. Brasília, DF, 2003.

BREMMER, W. Rare Earth applications in Chinese agriculture. **Elements Rare Earths, Specialty Metals and Applied Technology**, v. 3, p. 20-24, 1994.

BROWN, P. H. et al. Rare earth elements in biological systems. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, New York, v. 13, n. 1, p. 423-452, Jan. 1990.

CALABRESE, E.; BALDWIN, L. Defining hormesis. **Human & Experimental Toxicology**. v. 21, n. 2, p. 91-97, 2002.

CAO, X. et al. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, n. 4, p. 655-661, 2001.

CASPARI, T. et al. Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan, Eastern Himalayas. **Geoderma**, v. 136, n. 1-2, p. 436-458, dez. 2006.

CATALDO, D. A. et.al. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 6, n. 1, p. 71-80, 1975.

CHANG, J. Effects of lanthanum on the permeability of root plasmalemma and the absorption and accumulation of nutrients in rice and wheat. **Chinese Plant Physiology Communication**, v. 27, p. 17-21, 1991.

CHEN, X. H.; ZHAO, B. Arbuscular mycorrhizal fungi mediated uptake of nutrient elements by Chinese milk vetch (*Astragalus sinicus* L.) grown in lanthanum spiked soil. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 45, n. 6, p. 675- 678, 2009.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira Café Safra 2016**: quarto levantamento. Brasília, v. 3 n. 4. dez. 2016. Disponível em: <[www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br)> Acesso em: 14 fev. 2017.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Café 2018 - Safra 2018**: primeiro levantamento. Brasília, v. 5, n. 1, jan. 2018.

CONDIE, K. C.; DENGATE, J.; CULLERS, R. L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 2, p. 279–294, 1995.

CONNELLY, N. G.; HARTSHORN, R. M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**, Cambridge, UK: RSC Publishing, p. 366, 2005.

CUNHA, M.C.L.; NARDI, L.V.S. FORMOSO, M.L.L. Absorção e fracionamento dos elementos terras raras por vegetais: estudo comparativo em plantas ocorrentes em diferentes contextos geológicos. **Revista do Instituto de Geociências**, v. 10, p. 53-59, 2010.

CRUZ, C. D. Programa Genes (versão Windows): aplicativos computacionais em genética e estatística. Viçosa: UFV, p. 648 2006.

CUYER, P. G.; FEIST, R.; ALBARBDE, F. Rare earth elements in old biogenic apatites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 2507–2514, 1993.

DAMATTA, F. et al. Ecophysiology of coffee growth and production, **Brazilian Journal Plant Physiology**, v. 19, p. 485-510, 2007.

D'AQUINO, A.L. et al. Effect of some rare earth elements on the growth and lanthanide accumulation in different Trichoderma strains. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 41, p. 2406-2413, 2009.

DIATLOFF, E.; SMITH, F.; ASHER, C. Rare earth elements and plant growth: I, effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v. 18, n. 10, p. 1963-1976, 1995a.

DIATLOFF, E.; SMITH, F.; ASHER, C. Rare earth elements and plant growth: II, responses of corn and mungbean to low concentrations of lanthanum in dilute, continuously flowing nutrient solutions. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v. 18, n. 10, p. 1977-1989, 1995b.

DIATLOFF, E.; SMITH, F.; ASHER, C. Rare earth elements and plant growth: III, responses of corn and mungbean to low concentrations of cerium in dilute, continuously flowing nutrient solutions. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v. 18, n. 10, p. 1991-2003, 1995c.

DIATLOFF, E.; SMITH, F.W.; ASHER, C.J. Effects of lanthanum and cerium on the growth and mineral nutrition of corn and mungbean. **Annals of Botany**, v. 101, p. 971-982, 2008.

DONAGEMMA, G. K. et al. Caracterização, potencial agrícola e perspectivas de manejo de solos leves no Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.51, n.9, p.1003-1020,

set. 2016.

DUARTE, A. C. O.; RAMOS, S. J.; OLIVEIRA, C. Influência dos elementos terras raras na massa seca de *Pistia stratiotes* L. (Araceae). In: **Congresso de Pós-Graduação da UFLA, 23**, 2014, Lavras-MG. Anais, Lavras, 2014.

DUTRA, C. V.; FORMOSO, M. L. L. Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. **Geochimica Brasiliensis**, p. 185–199, 1995.

EL-RAMADY, H. R. H. **A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil/plant environment**. 2011. 278 f. Thesis (Ph.D. in Science) - Fakultät für Lebenswissenschaften der Technischen Universität Carolo, Wilhelmina Brunsvique, 2011.

EMMANUEL, E.S.C. et al. Effect of some rare earth elements on dry matter partitioning, nodule formation and chlorophyll content in *Arachis hypogaea* L. plants. **Australian Journal of Crop Science**, v. 4, n. 9, p. 670-675, 2010.

EMMANUEL, E. S. C. et al. Effect of some rare earth elements on dry matter partitioning, nodule formation and chlorophyll content in *Arachis hypogaea* L. plants. **Australian Journal of Crop Science**, Melbourne, v. 4, n. 9, p. 670-675, 2010a.

EMMANUEL, E. S. C. et al. Efficacy of rare earth elements on the physiological and biochemical characteristics of *Zea mays* L. **Australian Journal of Crop Science**, Melbourne, v. 4, n. 4, p. 289-294, 2010b.

ESPINDOLA, M. C. G.; MENEZES, N. L. de; BARBIERI, A. P. P. Efeito do cério na qualidade fisiológica de sementes de milho e no desempenho agrônômico das plantas. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 29, n. 1, p. 1501- 1507, 2013.

FAGAN, E. B., et al. Efeito do tempo de formação do grão de café (*Coffea* sp) na qualidade da bebida. **Bioscience Journal**, v. 27, n. 5, 2011.

FANG, J. et al. Evaluation of bioavailability of light rare earth elements to wheat (*Triticum aestivum* L.) under field conditions. **Geoderma**, v. 141, n. 1-2, p. 53–59, set. 2007.

FASHUI, H. et al. The effect of cerium (III) on the chlorophyll formation in spinach.

**Biological Trace Element Research**, v. 89, n. 3, p. 263-276, 2002.

FENG, Y.; TAOFA, Z.; SHUCANG, Y. Study on Mechanism of Formation of Volcanic Rock in North Altay by Using Rare Earths. **Journal of Rare Earths**, v. 21, p. 387–390, 2003.

FERREIRA, A. D. et al. Desempenho agronômico de seleções de café Bourbon Vermelho e Bourbon Amarelo de diferentes origens. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 48, n. 4, p. 388-394, abr. 2013.

FERREIRA, A. D. et al. Seleção simultânea de *Coffea canephora* por meio da combinação de análises de fatores e índices de seleção. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 12, p. 1189-1195, 2005.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciência & Agrotecnologia**, Lavras, v. 38, n. 2, p. 109-112, 2014.

FOY, C. D.; CHANEY, R. L.; WHITE, M. C. The physiology of metal toxicity in plants. **Annual Review of Plant Physiology**, v. 29, p. 511-566, 1978.

GIOMO, G. S., RAZERA, L. R., GALLO, P. B. Beneficiamento e qualidade de sementes de café arábica. **Bragantia**, v. 63, n. 2, p. 291-297. 2004.

GNANDI, K.; TOBSCHALL, H. J. Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoé-Kpogamé, Togo. **Journal of African Earth Sciences**, v. 37, n. 1-2, p. 1–10, jul. 2003.

GODOY, L. J. G. et al. Índice relativo de clorofila e o estado nutricional em nitrogênio durante o ciclo do cafeeiro fertirrigado. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 32, p. 217-226, 2008.

GONG, X. et al. Cerium relieves the inhibition of photosynthesis of maize caused by

manganese deficiency. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 141, n. 1/3, p. 305-316, 2011.

GOOCH, L.; BRADSHAW, K. Builder of Rare Earth Plant in Malaysia Counters Complaints. **The New York Times**. v. 19 abr., p. 1-1, 2012.

GUO, B.S. The Application of rare earth elements on agriculture and breeding. **Chinese Rare Earths**, v. 15, p. 37-43, 1993.

GUO, B. Present and future situation of rare earth research in Chinese agronomy. In: **Proceedings of the 1st International Conference on Rare Earth Development and Applications**, 10-14 September 1985, pages 1522-1526, Beijing, China, 1985. Science Press, Beijing, 1985.

GUO, B. A new application for rare earths - agriculture. **Rare Earth Horizons**. Australian Department of Industry and Commerce, Canberra, Australia, p. 237-246, 1987.

GUO, B.S. et al. Rare Earths in Agriculture. **Agricultural Scientific Technological Press**, Beijing, China, p. 23-208, 1988.

HAXEL, G.; HEDRICK, J.; ORRIS, J. Rare earth elements critical resources for high technology. Reston (VA): **United States Geological Survey. USGS Fact Sheet: 087-02**, 2006.

HOLMGREN, G. S. et al. Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. **Journal of Environmental Quality**, v. 22, p. 335-348, 1993.

HONG, F.H.; WEI, Z.G.; ZHAO, G.W. Effect of lanthanum on aged seed germination of rice. **Biological Trace Element Research**, v. 75, p. 205-213, 2000.

HONG, F. et al. The effect of cerium (III) on the chlorophyll formation in spinach. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 89, n. 3, p. 263-276, 2002.

HUANG, G.; WANG, L.; ZHOU, Q. Lanthanum (III) regulates the nitrogen assimilation in soybean seedlings under ultraviolet-B radiation. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 151, n. 1, p. 105-112, 2013.

HU, X. et al. Bioaccumulation of lanthanum, cerium, and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Chemosphere**, v. 48, p. 621- 629, 2002.

HU, Z. et al. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v. 27, n. 1, p. 183-220, 2004.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET (2015). Gráficos dos parâmetros diários da estação meteorológica de Lavras-MG em janeiro 2015. Disponível em: [http://www.inmet.gov.br/sim/abre\\_graficos.php](http://www.inmet.gov.br/sim/abre_graficos.php). Acesso em 21 de maio 2019.

ISHERWOOD, K. F. Mineral Fertilizer Use and the Environment. **International Fertilizer Industry Association Revised edition** 2000. Paris. February p.51.

ISHIKAWA, S.; WAGATSUMA, T.; IKARASHI, T. Comparative toxicity of  $Al^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , and  $La^{3+}$  to root-tip cells differing in tolerance to high  $Al^{3+}$  in terms of ionic potentials of dehydrated trivalent cations. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 42, n. 3, p. 613-625, 1996.

IUPAC. **NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY-IUPAC:**

Recommendations. [s.l: s.n.]. p. 366, 2005.

JACKSON, N. Rare earth report on a visit to the republic of China by an Australian delegation, Department of Science, Canberra, Australia. 9-24 sept. 1985

JIE, H.G.; YU, Z.H. Effects of REEs on increasing yield and physiology of wheat. **Heilongjiang Agricultural Science**, v. 1, p. 25-29, 1985.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC, 2011. 534 p.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408-412, p. 1339–1343, fev. 2006.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **Terras-raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 183-183p. 1994.

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

LIANG, C.; ZHANG, G.; ZHOU, Q. Effect of cerium on photosynthetic pigments and photochemical reaction activity in soybean seedling under ultraviolet-B radiation stress. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 142, n. 3, p. 796-806, 2011.

LEONARD, R. T.; NAGAHASHI, G.; THOMSON, W. W. Effect of Lanthanum on Ion Absorption in Corn Roots. **Plant Physiology**. v. 55, n. 3, p. 542-546, 1975.

LI, F. et al. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. **Environmental Pollution**, Barking, v. 102, n. 2, p. 269-277, 1998.

LIMA, E.; ABDALLA, D. S. P. Peroxidação lipídica: mecanismos e avaliação em amostras biológicas. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, Shiraz, v. 37, n. 3, p. 293-303, 2001.

LIMA, P. C. R. Terras-raras: A importância de um plano estratégico. **Estudos & Pesquisas. Caderno Aslegis** p. 126-132, 2011.

LIU, D. et al. Effects of lanthanum on growth and accumulation in roots of rice seedlings. **Plant, Soil and Environment**. v. 59, n. 5, p. 196- 200, 2013.

LIJUN, W. et al. Biogeochemical Cycle and Residue of Extraneous Rare Earth Elements in Agricultural Ecosystem. **Journal of Rare Earths**, v. 22, p. 701–706, 2004.

LOUREIRO, F. E. DE V. L.; MELAMED, R. **Fertilizantes - Agroindústria e Sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. p. 655

MALAVOLTA, E., VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: ABPPF. Piracicaba, 2a ed., 1997.

MAPA-Ministério Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Café no Brasil**. 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politicaagricola/cafes/cafecultura-brasileira>>. Acesso em: 7 de Janeiro de 2018.

MARTINEZ, H. E. P. et al. Nutrição mineral do cafeeiro e qualidade da bebida. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, Suplemento, p. 838-848, nov/dez, 2014.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MENDONÇA, L. M. V. L.; PEREIRA, R. G. F. A.; MENDES, A. N. G. Parâmetros bromatológicos de grãos crus e torrados de cultivares de café (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 239-243, 2005.

MELAMED R.; NETO, J.F. **Eds. Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro. CETEM/MCT. p. 645, 2009.

MIAO, L. et al. Geochemistry and biogeochemistry of rare earth elements in a surface environment (soil and plant) in South China. **Environmental Geology**, v. 56, n. 2, p. 225-235, dez. 2007.

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

NARI, R.R. et al. Enhanced cerium concentration in magnesium-deficient plants. **Current Science**, v. 58, p. 696-697, 1989.

OLIVEIRA, K. et al. Transfer factor of rare earth elements from phosphogypsum amended Brazilian tropical soils to lettuce, corn and soybean. **The Journal of Solid Waste Technology and Management**, Philadelphia, v. 38, n. 3, p. 202-210, 2012.

Oliveira C et al. Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 136–144. 2015.

ORINGINLAB C, OringinPro, 8.5 SR1 EDN, Northampton, 2010.

OTERO, N. et al. Fertiliser characterisation: major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 20, n. 8, p. 1473-1488, 2005.

PAIVA, R. N. et al. Comportamento agronômico de progênies de cafeeiro (*Coffea arabica* L.) em Varginha- MG. **Coffee Science**, Lavras, v. 5, n. 1, p. 49-58, jan./abril, 2010.

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**. v. 9, n. 2, p. 143-148, 2002.

PAPASTEFANOU, C. et al. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 89, p. 188–198, 2006.

PARENT, S. E. et al. Plant ionome diagnosis using sound balances: case study with mango (*Mangifera Indica*). **Frontiers in Plant Science**, Lund, v. 4, p. 1-12, Nov. 2013.

PEARCE, R.B. et al. Specific leaf weight and photosynthesis in alfalfa. **Crop Science**, v. 9, n. 4, p. 423– 426, 1969.

- PENG, X.; HE, J. The inhibitory effect of  $\text{Ca}^{2+}$  on the flavonoid production of *Tetrastigma hemsleyanum* suspension cells induced by metal elicitors. **In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant**, v. 49, p. 550, 2013.
- PENG, Q.; ZHOU, Q. Influence of lanthanum on chloroplast ultrastructure of soybean leaves under ultraviolet-B stress. **Journal of Rare Earths**. v.27, p. 304-307, 2009.
- PEREIRA, F. et al. Lixiviação clorídrica de rochas fosfáticas com recuperação de terras-raras: estudo de caso – Angico Dias. In: **Eds. Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro. CETEM/MCT. p. 645, 2009.
- PEREIRA, S. P. et al. Crescimento, produtividade e bienalidade do cafeeiro em função do espaçamento de cultivo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 46, n. 2, p. 152-160, fev. 2011.
- PEZZOPANE, J. R. M. et al. Avaliações fenológicas e agrônômicas em café arábica cultivado a pleno sol e consorciado com banana prata anã. **Bragantia**, Campinas, v. 66, n. 4, p. 527-533, 2007.
- PIASECKI, W.; SVERJENSKY, D. A. Speciation of adsorbed yttrium and rare earth elements on oxide surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 72, n. 16, p. 3964-3979, 2008.
- PICARD, S. et al. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). **Chemical Geology**, v. 186, n. 2, p. 1–16, jun. 2002.
- RAMALHO, M. A. P.; CARVALHO, B. L.; NUNES, J. A. R. Perspective for the use of quantitative genetics in breeding of autogamous plants. **ISRN Genetics**, Cairo, v. 2013, p. 1-6, 2013.
- RAMOS, S. J. et al. Rare earth elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, p. 28–50. 2016a.

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**, v. 168, p. 177-186, 2016b.

REDLING, K. **Rare earth elements in agriculture with emphasis on animal husbandry**. 2006. 360 p. Thesis (Ph.D. in Physiologische Chemie) - Universität München, München, 2006.

REIJNDERS, L. Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials. **A review Building and Environment**. v. 42, n. 2, p. 1036-1042, 2007.

REINATO, C. H. R. et al. Qualidade do café secado em terreiros com diferentes pavimentações e espessuras de camada. **Coffee Science**, Lavras, v. 7, n. 3, p. 223-237, 2012.

REIS, A. R. et al. Diagnóstico da exigência do cafeeiro em nitrogênio pela utilização do medidor portátil de clorofila. **Bragantia**, v. 65, p.163-171, 2006.

REIS, R. A. et al. Diagnose nutricional de cafeeiros da região sul de minas gerais: normas dris e teores foliares adequados. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 26, p. 801-808, 2002.

RENA, A. B. et al. Fisiologia do cafeeiro em plantios adensados. In: simpósio internacional sobre café adensado, 1, Londrina. **Anais**. Londrina: IAPAR, p. 71-85, 1994.

REDLING, K., 2006. Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry. **Deutsche Veterinärmedizinische Gesellschaft Giessen**, München, ISBN: 3-938026-97-9.

ROSENTAL, S. Terras raras. In: LUZ, A. B. e LINS, F. A. F. (Ed.). Rio de Janeiro, p.629-650, 2005.

RUÍZ-HERRERA, L. F. et al. Rare earth elements lanthanum and gadolinium induce

phosphate-deficiency responses in *Arabidopsis thaliana* seedlings. **Plant and Soil**. v. 353, n. 1, p. 231-247, 2012.

RUTHERFORD, P. M.; DUDAS, M. J.; SAMEK, R. A. Environmental impacts of phosphogypsum. **The Science of The Total Environment**. v. 149, n. 1-2, p. 1-38, 1994.

Speciality Coffee Association of America. **SCAA Protocols**. Cupping Specialty Coffee. Long Beach: SCAA, p. 7, 2009.

SABIHA, J. et al. Elemental analysis of phosphate rocks: For sustainable agriculture in Pakistan. **Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry**. n. 1, p. 17-24, 2008.

SAUEIA, C. H. R. Distribuição elementar e de radionuclídeos na produção e uso de fertilizantes fosfatados no Brasil. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2006.

SCHOLZ, M. B. S. et al. Características físico-químicas de grãos verdes e torrados de cultivares de café (*Coffea arabica* L.) do IAPAR. **Coffee Science**, Lavras, v. 6, n. 3, p. 245-255, 2011.

SHAN, X.-Q.; LIAN, J.; WEN, B. Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. **Chemosphere**, v. 47, n. 7, p. 701-10, 2002.

SHI, P.; CHEN, G.C.; HUANG, Z.W. Effects of  $\text{La}^{3+}$  on the active oxygen-scavenging enzyme activities in cucumber seedling leaves. **Russian Journal of Plant Physiology**, v. 52, p. 294-297, 2005.

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**. v. 12, n. 1, p. 14, 2012.

SOUZA, A. E. DE. Fosfato, DNPM, Balanço Mineral Brasileiro, 2001.

TANURE, L. P. P. **Concentração de elementos terras-raras, urânio e tório em solos tropicais pelo uso de fosfogesso**. 2016. 125p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa-UFV, Viçosa-MG.

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**, v. 203, n. 1, p. 13-16, 1997.

TORRES NETTO, A. et al. Photosynthetic pigments, nitrogen, chlorophyll a fluorescence and SPAD502 readings in coffee leaves. **Scientia Horticulture**, v. 104, p. 199–209, 2005.

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

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. **Plant and Soil**, v. 267, n. 1-2, p. 191-206, 2004.

TYLER, G.; OLSSON, T. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 52, n. 1, p. 151-165, 2001.

TYLER, G.; OLSSON, T. Rare earth elements in forest-floor herbs as related to soil conditions and mineral nutrition. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 106, n. 2, p. 177-191, 2005.

U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2013: U.S. Geological Survey, 2013. p. 198.

VOLOKH, A. et al. Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 95, n. 1, p. 141-148, 1990.

XIONG, B.K. Application of Rare Earths in Chinese Agriculture and their perspectives of Development. **In Proceeding of the Rare Earths in Agriculture Seminar**, 20, p. 5–9, Canberra, ACT Australia, 1995.

XU, X. et al. Distribution of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. **The Science of the Total Environment**, v. 293, p. 97-105, 2002.

WAN, Q. et al. The effects of rare earth on increasing yield, improving quality and reducing agricultural chemical remained in crop production. **In Proceedings 2nd International Symposium on Trace Elements and Food Chain**, 12. - 15. p. 25, Wuhan, China, 1998.

WANG, L. et al. Combined effects of lanthanum (III) chloride and acid rain on photosynthetic parameters in rice. **Chemosphere**, v.112, p. 355–61, 2014.

WANG, C. et al. Lanthanum element induced imbalance of mineral nutrients, HSP 70 production and DNA-protein crosslink, leading to hormetic response of cell cycle progression in root tips of *Vicia faba* L. seedlings. **Dose-Response**, Amherst, v. 10, n. 1, p. 96-107, 2012.

WANG, C. et al. Mineral nutrient imbalance, DNA lesion and DNA-protein crosslink involved in growth retardation of *Vicia faba* L. seedlings exposed to lanthanum ions. **Journal of Environmental Sciences**, Guilin, v. 24, n. 2, p. 214-220, 2012.

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

WEI, Z. et al. Structural differences between light and heavy rare earth element binding chlorophylls in naturally grown fern *Dicranopteris linearis*. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 106, n. 3, p. 279-297, 2005.

WEN, B. et al. The influence of rare earth element fertilizer Capplication on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 13, n. 2, p. 39-48, 2001.

WHEELER, D. M.; POWER, I. L. Comparison of plant uptake and plant toxicity of various ions in wheat. **Plant and Soil**, v. 172, p. 167-173, 1995.

WU, Z. et al. The effect of Rare Earth Elements on Nodulation and Nitrogen Fixation of Soybean Plants. **International Conference on Rare Earth Development and Applications**, v. 2, p.1515, 1985.

YUNXIANG N. I. J. M. H.; MARIANO, A. N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. **American Mineralogist**, v. 80, p. 21–26, 1995.

ZENG, F. et al. The effects of La (III) on the peroxidation of membrane lipids in wheat seedling leaves under osmotic stress. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 69, n. 2, p. 141-150, 1999.

ZHAO, L. et al. Stress response and tolerance of *Zea mays* to CeO<sub>2</sub> nanoparticles: cross talk among H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, heat shock protein, and lipid peroxidation. **ACS Nano**, Washington, v. 6, n. 11, p. 9615-9622, 2012.

ZHENG, H. L. et al. Changes in lipid peroxidation, the redox system and ATPase activities in plasma membranes of rice seedling roots caused by lanthanum chloride. **Biometals**, v. 13, p. 157-163, 2000.

ZHIMANG, G. et al. Effects of fulvic acid on bioavailability of rare earth elements and GOT enzyme activity in wheat (*Triticum aestivum*). **Chemosphere**, v. 44, p. 545-551, 2001.

ZHOU, J. et al. Effects of LaCl<sub>3</sub> on photosynthesis and the accumulation of tanshinones and salvianolic acids in *Salvia miltiorrhiza* seedlings. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 5, p. 494-498, 2011.