

PEDRO RENATO LEANDRO DE SOUZA

**ELEMENTOS TERRAS RARAS E TÓRIO NAS RAÍZES DE  
CAFEIRO EM SOLOS COM APLICAÇÃO DE  
FOSFOGESSO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Master Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS-BRASIL  
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da  
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S729e  
2017

Souza, Pedro Renato Leandro, 1991-

Elementos terras raras e tório nas raízes de cafeeiro em solos com aplicação de fosfogesso / Pedro Renato Leandro Souza. - Viçosa, MG, 2017.

viii, 53f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Café - Adubos e fertilizantes. 2. Plantas - Nutrição. 3. Fertilidade do solo. 4. Raízes - Teor de elementos traços. 5. Terras raras. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 633. 73

PEDRO RENATO LEANDRO DE SOUZA

**ELEMENTOS TERRAS RARAS E TÓRIO NAS RAÍZES DE  
CAFEIRO EM SOLOS COM APLICAÇÃO DE  
FOSFOGESSO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Master Scientiae*.

APROVADA: 22 de fevereiro de 2017.



---

Leonardo Vergütz



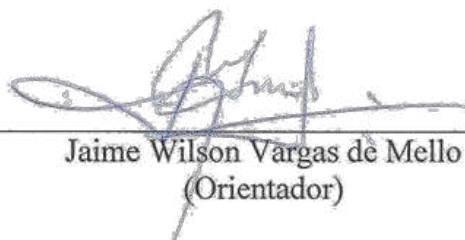
---

Paulo Roberto Gomes Pereira



---

Efraim Lázaro Reis



---

Jaime Wilson Vargas de Mello  
(Orientador)

Aos meus pais, *Adelson e Celiene*, pelo amor, apoio e confiança.

Aos meus irmãos *Joésio, Michael e Eduarda*

**Dedico**

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.*

*Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes.”*

**Marthin Luther King**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, pela presença constante na minha vida conferindo-me persistência, sabedoria e discernimento.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais Adelson Leandro de Souza e Celiene de Souza Barros Leandro pelo amor e abdicção nesse árduo processo, vibrando a cada vitória. Aos meus irmãos Joesio, Michael e Eduarda por se fazerem sempre presentes, apoiando em todos os momentos.

À Raiza pelo companheirismo e compreensão, permanecendo ao meu lado em todos os momentos.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos, por possibilitarem a realização do meu aperfeiçoamento, proporcionando toda estrutura necessária.

Ao estimado professor Jaime Wilson de Vargas Mello, pela orientação, confiança e pelos valerosos ensinamentos.

Ao grande amigo Luís Paulo Patente Tanure pelas valiosas dicas e ensinamentos durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pelo auxílio e dedicação nas análises, transmitindo valeroso conhecimento.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

À FAPEMIG pelo auxílio financeiro do projeto, que possibilitou a concretização deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Solos da UFV, pelos ensinamentos.

Às secretárias do DPS, em especial a Luciana pela atenção em todas as horas.

Aos laboratoristas, em especial ao Janilson, Adriana, Zelia e José que muito me auxiliaram nessa caminhada.

Aos amigos Fabio, Renato, Vanessa, Isabela, Cristiano, Judson, Mateus e Joelmo por se fazerem presentes em todos os momentos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	vii
INTRODUÇÃO GERAL .....	1
REVISÃO DE LITERATURA .....	2
Cultura do café arábica .....	2
Fosfogesso .....	2
Elementos terras-raras (ETR's).....	3
Elementos terras-raras no solo .....	5
Elementos terras-raras em fertilizantes e subprodutos.....	6
Interação entre os ETR's e vegetais.....	8
OBJETIVOS .....	10
Objetivo geral .....	10
Objetivos específicos .....	10
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	10
CAPÍTULO 1 .....	16
Teores de elementos terras-raras e tório nas raízes de cafeeiro em solos com aplicação de doses crescentes de fosfogesso.....	16
RESUMO .....	16
ABSTRACT .....	16
INTRODUÇÃO.....	17
MATERIAL E MÉTODOS.....	18
Área de amostragem .....	18
Coleta e Preparo das amostras .....	20
Extração e quantificação dos ETR's e Th.....	20
Controle de qualidade .....	20
Análise química do fosfogesso .....	21
Taxa de recuperação (TR).....	21
Estatística .....	22
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	22
CONCLUSÕES .....	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	30
CAPÍTULO 2 .....	33
Teores de elementos terras-raras e tório em plantas café em função do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso .....	33

RESUMO .....	33
ABSTRACT .....	34
INTRODUÇÃO.....	35
MATERIAL E MÉTODOS.....	36
Área de amostragem .....	36
Coleta e Preparo das amostras .....	37
Extração e quantificação dos ETR's e Th.....	37
Controle de qualidade .....	38
Análise química do fosfogesso .....	38
Taxa de recuperação (TR).....	38
Estatística .....	39
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
CONCLUSÕES .....	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	50
CONCLUSÕES GERAIS .....	53

## RESUMO

SOUZA, Pedro Renato Leandro, M. SC, Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Elementos terras raras e tório nas raízes de cafeeiro em solos com aplicação de fosfogesso.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Coorientador: Walter Antônio Pereira Abrahão.

O fosfogesso é um sub-produto da indústria de fertilizantes fosfatados, produzido durante a obtenção do ácido fosfórico. É também conhecido como gesso agrícola, utilizado como um condicionador de solo que promove o aprofundamento do sistema radicular, em razão da correção da deficiência de Ca e excesso de Al em sub-superfície, aumentando a tolerância das culturas à estiagem. Não obstante, o fosfogesso pode conter pequenas quantidades de elementos terras-raras (ETR's) e tório (Th), que podem se acumular nos solos agrícolas. A utilização de grandes quantidades de fosfogesso na cafeicultura, principalmente em áreas próximas as indústrias de fertilizantes, pode possibilitar absorção de quantidades significativas destes elementos pelas plantas, com consequências ainda pouco conhecidas na fisiologia e rendimento do café. Além disso, ainda são escassos os estudos sobre fatores que possam influenciar na absorção destes elementos em condição de campo. Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar o acúmulo de ETR's e Th em raízes de cafeeiro em função da dose e do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso, em condições de campo. Foram coletadas raízes de plantas de café (*Coffea arabica* L) cultivadas em um Latossolo Vermelho distrófico que recebeu no transplântio das mudas, uma dose de fosfogesso de Araxá em faixas de 0,3 m. As coletas foram realizadas na profundidade de 0 a 60 cm, em trincheiras a 20 cm do colo das plantas. Após a coleta, as raízes foram lavadas em água Milli-q, sendo posteriormente, secadas a 60 °C. Após secagem, as raízes foram trituradas e submetidas à digestão nítrico-perclórica. Os teores de ETR's e Th nos extratos foram quantificados por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Os resultados obtidos permitiram concluir que: (i) Os ETR's e Th presentes no fosfogesso podem ser absorvidos pelas plantas de café, com acúmulo preferencial de ETRL em relação ao ETRP; (ii) O acúmulo de ETR's e Th nas raízes do cafeeiro varia em função do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso, porém, o efeito do tempo não é uniforme para todos os elementos; (iii) A taxa de recuperação dos ETR's e Th pelas raízes do cafeeiro foi muito baixa, sendo inversamente proporcional ao raio iônico do elemento, independentemente do teor adicionado ao solo e do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso; (iv) A taxa de



recuperação apresentou uma tendência de redução com aumento da dose, havendo um aumento desta taxa com o aumento do tempo de exposição.

## **ABSTRACT**

SOUZA, Pedro Renato Leandro, M. SC., Universidade Federal de Viçosa, February, 2017. **Rare earth elements and thorium in coffee roots in soils with phosphogypsum application.** Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-adviser: Walter Antônio Pereira Abrahão.

Phosphogypsum is a by-product of the phosphate fertilizer industry that is produced due to the phosphoric acid production. It is also known as agricultural gypsum, used as a soil conditioning that promotes the deepening of the root system by correcting the calcium deficiency and excess of aluminum in subsurface. Consequently it increases the tolerance of the crops to drought. The use of phosphogypsum at very high rates is a practice that is becoming common in coffee crops, mainly in areas closer to phosphate fertilizer industries. Nevertheless, in addition to nutrients, the phosphogypsum may contain small amounts of rare earth elements and thorium, which may accumulate in agricultural soils. The use of high amounts of phosphogypsum enables the absorption significant amounts of these elements by plants, but the consequences of this absorption on coffee physiology and yield are still poorly understood. Further, the studies about factors which can influence the absorption of these elements in field conditions are scarce. Thus, the objective of this search was to evaluate the absorption of REE's and Th by coffee as a function of the dose and the time of exposure of plants to phosphogypsum under field conditions. Coffee plants were harvested in a dystrophic Oxisol, which received Araxá phosphogypsum at the transplanting of seedlings. The samples were collected from 0 to 60 cm depth in trenches at 20 cm of the stems. After collection, roots were washed in Milli-q water, and subsequently dried at 60 °C. After drying, the roots were ground and submitted to nitric-perchloric digestion. REE's and Th contents were quantified in the extracts by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results allowed to conclude that: (i) The REE's and Th present in the phosphogypsum, can be absorbed by the coffee plants, with a preferential accumulation of LREE in relation to the HREE; (ii) The accumulation of REE's and Th in the roots of the coffee plants varies according to the time of exposure of the plants to phosphogypsum, however, the effect of time isn't uniform for all elements; (iii) The recovery rate of the REE's and the roots of the coffee plants was very low, being inversely proportional to the ionic radius of the element, independently of the content added to the soil and the time of exposure to the plants to

phosphogypsum; (iv) The recovery rate presented a tendency to decrease with increasing dose, there being an increasing this rate with the increasing of the time of exposure.

## INTRODUÇÃO GERAL

Os lantanídeos (Ln) do Lantânio (La) ao lutécio (Lu), mais o escândio (Sc) e o ítrio (Y) formam o grupo dos elementos terras-raras (ETR's). Enquanto, o tório (Th) pertence ao grupo dos actinídeos (Ac), sendo geralmente encontrado em minerais ricos em ETR's.

Os ETR's são encontrados principalmente na monazita, bastnaesita, xenotímio, gadolinita, allanita, loparita, euxenita e apatita. A China é o maior produtor de ETR's, sendo responsável por 95 % da produção mundial. Estes elementos são utilizados na fabricação de diversos produtos como motores, catalizadores, ligas metálicas, super-ímãs, turbinas eólicas, materiais bélicos, baterias, lasers e insumos agrícolas.

Os ETR's não são normalmente utilizados na agricultura mundial, estando na China os principais relatos de utilização destes elementos na agricultura. Não obstante, esses elementos são adicionados aos solos agrícolas em diversas regiões do mundo, principalmente através de insumos fosfatados que, contêm em sua constituição pequenas quantidades destes elementos como contaminantes. No Brasil o principal mineral utilizado na fabricação de adubos fosfatados é a apatita, que além do fosfato de cálcio, possui pequenas quantidades de ETR's e Th, que podem ser adicionados aos solos a partir da utilização dos insumos fosfatados e subprodutos como o fosfogesso.

O fosfogesso é um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, sendo produzido a partir da solubilização da apatita com ácido sulfúrico para produção do ácido fosfórico. Utilizado como um condicionador de solo, o fosfogesso favorece o aprofundamento do sistema radicular das plantas, por reduzir o excesso de alumínio e a deficiência de cálcio em subsuperfície. Devido aos longos períodos de estiagem durante o ciclo produtivo da cafeicultura, muitos produtores têm utilizado este subproduto, como alternativa para minimizar os efeitos negativos dos veranicos. Não obstante, em áreas agrícolas próximas as indústrias de fertilizantes fosfatados, alguns produtores têm utilizado elevadas doses de fosfogesso.

A utilização de grandes quantidades de fosfogesso na cafeicultura pode causar o acúmulo de ETR's, Th no solo. Altas concentrações destes elementos disponíveis no solo, pode permitir que as plantas absorvam quantidades significativas dos mesmos, com consequências ainda pouco conhecidas sobre a cultura. Além disso, estudos sobre os fatores que podem influenciar na absorção destes elementos em condição de campo são escassos. Neste contexto, este trabalho teve por objetivo quantificar os teores de ETR's

e Th em raízes de cafeeiro em solos com aplicação de fosfogesso, avaliando-se o efeito da dose e do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso em condições de campo.

## **REVISÃO DE LITERATURA**

### **Cultura do café arábica**

O Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo e o segundo maior consumidor do produto (MAPA, 2017), apresentando um parque cafeeiro estimado em 2,23 milhões de hectares (CONAB, 2017). O estado de Minas Gerais é o maior produtor de café arábica do país, sendo responsável por cerca de 70 % da produção nacional, tendo o Sul e Centro-Oeste mineiro como principais regiões produtoras, com 52% da produção do estado (CONAB, 2017).

No Cerrado mineiro o café é produzido em áreas com temperaturas amenas (19° a 22 °C), com altitudes entre 800 m e 1.250 m e precipitação média de 1600 mm anuais (SNA, 2015). Essa região possui estações climáticas bem definidas: verões quentes e chuvosos seguidos por invernos secos e frios, favorecendo a produção de frutos de boa qualidade (SNA, 2015; CLUBECAFE, 2017.). No entanto, as mudanças climáticas tem afetado drasticamente algumas regiões produtoras de café, reduzindo a produtividade das lavouras (CONAB, 2017)

Práticas culturais como arborização, manutenção da cobertura morta do solo são indicadas para minimizar os efeitos negativos das mudanças climáticas sobre a cafeicultura (Silva, 2008; Jesus Júnior et al., 2012). Não obstante, no Estado de Minas Gerais, alguns produtores têm utilizado o fosfogesso como alternativa para minimizar os danos causados com veranicos durante o ciclo produtivo da cultura.

### **Fosfogesso**

O fosfogesso é produzido a partir da solubilização da apatita com ácido sulfúrico, para obtenção do ácido fosfórico pela indústria de fertilizantes fosfatados. Composto basicamente por sulfato de cálcio e água, o fosfogesso também é conhecido como gesso agrícola e, por ser utilizado como condicionador de solo e fonte de cálcio e enxofre é considerado um importante insumo agrícola.

Para cada tonelada de ácido fosfórico obtido pela indústria de fertilizantes, são produzidos 4,5 toneladas de fosfogesso. Este subproduto é composto basicamente por sulfato de cálcio e água, apresentando uma solubilidade média de 2,5g L<sup>-1</sup> a 25 °C (Ramos et al., 2006). O fosfogesso em relação ao calcário, possui maior capacidade de corrigir deficiências de cálcio e magnésio em subperfície, por possuir uma solubilidade 150 vezes

superior à do carbonato de cálcio, apresentando maior mobilidade no perfil do solo em relação aos calcários (Vitti; Priori, 2009). Além disso, o fosfogesso apresenta um ânion de base forte ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ligado ao cálcio, havendo a dissociação de 50 % do gesso agrícola na forma de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  que poderão ser absorvidos pelas plantas, enquanto o restante, permanecerá na forma de par iônico ( $\text{CaSO}_4^0$ ) que é móvel no solo, contribuindo para lixiviação dos elementos para maiores profundidades no perfil do solo (Pavan, 1983).

Devido a capacidade de promover a lixiviação de alguns elementos no solo, o fosfogesso também é utilizado em solos salinos para corrigir a saturação por sódio em camadas superficiais (Melo et al., 2008). Além disso, o fosfogesso possui a capacidade de reduzir a toxicidade do alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) em subsuperfície, alterando a forma iônica do  $\text{Al}^{3+}$  (tóxica) para formas não tóxicas como  $\text{AlSO}_4^+$  (solução) e  $\text{Al}_x\text{OH}_y\text{H}_2\text{O}_z\text{SO}_4$  (K) (precipitado) (Korndörfer, 2017), portanto, o fosfogesso não corrige a acidez e nem tampouco diminui o  $\text{Al}^{3+}$  trocável do solo (Ernani; Ribeiro; Bayer, 2001).

A correção da deficiência de cálcio e da toxidez de alumínio em subsuperfície favorece o aprofundamento do sistema radicular das plantas, aumentando tolerância destas aos longos períodos de estiagem. Entretanto, a utilização de elevadas doses de fosfogesso, pode promover um aumento do teor de ETR's no solo. Tanure (2016) ao analisar amostras do fosfogesso de Araxá-MG observou um teor na ordem de 3588  $\text{mg kg}^{-1}$  para o somatório dos teores médios de todos ETR's, corroborando Moreira (2014) que observou valores na ordem de 3584  $\text{mg kg}^{-1}$ .

### **Elementos terras-raras (ETR's)**

O grupo dos elementos terras-raras é constituído por 17 metais de relativa abundância na crosta terrestre. O túlio é o terra-rara menos abundante na crosta terrestre, porém, é mais comum do que arsênio, cádmio, mercúrio e selênio (Rosental, 2005). Estes elementos foram denominados “raros” por serem de difícil separação, em virtude do baixo grau de tecnologia existente na época de identificação e, da grande semelhanças entre esses elementos. Além disso, em muitos casos os ETR's estavam presentes em baixas concentrações nos minerais, tornando a sua extração complexa para a época (Connelly et al., 2005).

Nesse grupo, estão incluídos elementos da série dos lantanídeos com número atômico entre  $Z= 57$  e  $Z=71$  e o escândio (Sc,  $Z= 21$ ), ítrio (Y,  $Z= 39$ ), que devidos a algumas características químicas, áreas de ocorrência e utilização pela indústria também são considerados ETR's. Pertencem ao grupo dos lantanídeos os 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)(Connelly et al., 2005). O tório (Th, Z= 90), por sua vez pertence a série dos actínídeos (An), e geralmente são encontrados em minerais associados aos ETR's (Gooch; Bradsher, 2012).

Os ETR's podem ser divididos em três grupos: 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). Não obstante, alguns autores classificam os ETR's em apenas ETRP e os ETRL que possuem maior ocorrência na natureza em relação aos ETRP (El-Ramady, 2008). Não obstante, há variações principalmente na classificação dos ETRM (Moreira, 2014; Tanure, 2016).

A separação dos ETR's em grupos é realizada com base nas propriedades e raio iônico de cada elemento (Pang; Li; Peng, 2002). Em virtude disso, o ítrio é considerado um ETRP devido seu raio iônico (0,9 Å) ser semelhante ao do hólmio (Ho) (Castor; Hedrick, 2006), enquanto, o Sc é incluído nesse grupo por possuir raio iônico semelhante ao Lu e, devido suas propriedades químicas, como estado de oxidação (Abrão, 1994). O elemento Pr por ser artificial, não ocorrendo natureza devido rápida desintegração dos seus isótopos, não foi considerado na classificação.

O raio iônico é definido como a distância entre o centro do núcleo do íon até o elétron estável mais afastado do mesmo, havendo uma redução ou aumento deste à medida que o íon perde ou ganha elétrons, respectivamente. Na natureza os ETR's são encontrados na forma de cátions tri-valentes (Tabela 1), exceto Ce e Eu que também podem ser encontrados na forma "+4" e "+2", respectivamente (Henderson, 1984). Porém, a partir de processos industriais elementos como Y, Yb, Pr e Sm podem apresentar formas di e tetravalente (Abrão, 1994).

No Brasil, há depósitos com capacidade de produção de minerais contendo terras-raras (Lapido-Loureiro, 1994). Não obstante, o mercado mundial de ETR's é dominado pela China, que produz 90% das ligas metálicas, 95% das matérias primas contendo ETR's, assim como cerca de 97% dos óxidos de ETR's (Rosental, 2005; Lima, 2012). A monazita (como fonte importante de tório, lantânio, cério e samário), a bastnasita (cério, lantânio e ítrio), o xenótimo (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 industrial para extração de ETR's (Rosental, 2005; Lira, 2017).

**Tabela 1.** Características Químicas dos Elementos Terras Raras, raio iônico em ângström (Å) ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

Elemento	Símbolo	Número Atômico (Z)	Valência (Oxidação)	Raio Iônico (Å) (Coordenação 8)
Escândio	Sc	21	Sc <sup>3+</sup>	0,870
Ítrio	Y	39	Y <sup>3+</sup>	1,019
Lantânio	La	57	La <sup>3+</sup>	1,160
Cério	Ce	58	Ce <sup>3+</sup>	1,143
			Ce <sup>4+</sup>	0,970
Praseodímio	Pr	59	Pr <sup>3+</sup>	1,126
Neodímio	Nd	60	Nd <sup>3+</sup>	1,109
Promécio	Pm	61	Pm <sup>3+</sup>	1,093
Samário	Sm	62	Sm <sup>3+</sup>	1,079
			Eu <sup>2+</sup>	1,250
Európio	Eu	63	Eu <sup>3+</sup>	1,066
			Gd <sup>3+</sup>	1,053
Gadolínio	Gd	64	Gd <sup>3+</sup>	1,053
Térbio	Tb	65	Tb <sup>3+</sup>	1,040
Disprósio	Dy	66	Dy <sup>3+</sup>	1,027
Hólmio	Ho	67	Ho <sup>3+</sup>	1,015
Érbio	Er	68	Er <sup>3+</sup>	1,004
Túlio	Tm	69	Tm <sup>3+</sup>	0,994
Itérbio	Yb	70	Yb <sup>3+</sup>	0,985
Lutécio	Lu	71	Lu <sup>3+</sup>	0,977
Tório	Th	90	Th <sup>4+</sup>	0,940

Os ETR's estão se tornando cada vez mais importantes, em virtude, do crescimento da indústria de alta tecnologia (Lima, 2011; Lima, 2012). Estes elementos são utilizados na fabricação de produtos altamente tecnológicos, como: Catalisadores, 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).

Devido ao aumento da fabricação de produtos com ETR's, há um risco iminente de contaminação de recursos naturais, como água e solo, em virtude, do descarte de resíduos industriais ou urbanos de forma incorreta no meio ambiente. Neste contexto, 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.

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

Os ETR's são encontrados em diversas classes de solos, por estarem presentes em uma grande variedade de minerais. Os minerais carbonatados e fosfatados possuem geralmente maior concentração de ETRL, enquanto os ETRP tendem a se concentrarem em óxidos e, em alguns fosfatos (Kanazawa; Kamitani, 2006). Sob 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) (Takahashi et al., 2002; Tanure, 2016).

Os teores médios de ETR's nos solos mundiais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) 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). Em solos preservados o somatório médio de ETR's é de  $165 \text{ mg kg}^{-1}$ , apresentando teores mínimos e máximos de 16 e  $700 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente (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). Portanto, os teores de ETR's no solo pode variar em função do clima, grau de intemperismo do solo e das características do material de origem. Embora, a presença de ETR's nos solos possa ser devido aos processos litogênicos, as fontes antrópicas podem contribuir de forma significativa para a elevação de metais no solo (Chen et al., 1991; Holmgren et al., 1993). No Oeste de Minas Gerais, áreas preservadas foram amostradas, observando-se teores médios de  $137,45 \text{ mg kg}^{-1}$  para o somatório de ETR's, havendo um aumento destes teores em até  $1.078,42 \text{ mg kg}^{-1}$  em solos cultivados com café arábica (Tanure, 2016).

Alguns fertilizantes de origem fosfatada e seus subprodutos apresentam concentrações relevantes destes elementos, promovendo o acúmulo de ETR's em áreas agrícolas (Moreira, 2014; Tanure et al., 2015). No entanto, pouco se conhece sobre o comportamento destes elementos em diferentes tipos de solo e tampouco os seus efeitos sobre as plantas em condições de campo.

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

O solo é um recurso fundamental na produção de alimentos e manutenção da qualidade das águas subterrâneas. Deste modo, o aumento dos teores de elementos contaminantes no solo, a partir da utilização de insumos agrícolas, pode afetar diretamente a qualidade do ambiente, representando um risco iminente de intoxicação ao homem. Porém, há uma ampla concordância de que uma agricultura produtiva é um fator primordial para o crescimento econômico da maioria dos países em desenvolvimento (Isherwood, 2000). Para tanto, é fundamental a utilização de fertilizantes e condicionadores do solo, proporcionando uma elevação do potencial produtivo das áreas,



com o fornecimento adequado dos elementos essenciais às plantas. Porém, a utilização de fertilizantes pode aumentar os teores de elementos contaminantes no solo (Otero et al., 2005).

O aumento da presença de contaminantes no solo por meio da utilização de insumos agrícolas já vem sendo debatida há vários anos. Na década de 90, (Nriagu; Pacyna, 1998) já estimavam 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. Segundo (Kabata-Pendias, 2011), os teores de ETR's no solo tem aumentado, em função da introdução de resíduos urbanos e industriais nos sistemas produtivos, além do crescente uso de corretivos, fertilizantes e defensivos agrícolas.

Dentre os insumos agrícolas, os adubos fosfatados merecem destaque quanto a presença de ETR's como contaminantes. A origem destes elementos está na apatita, cujo arranjo estrutural permite ampla variação entre o cálcio e ETR's, através de substituições isomórficas (Rutherford; Dudas; Samek, 1994). Segundo (Becker, 1989), a origem da rocha fosfatada determina a composição química do mineral. 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%). Os componentes com menores concentrações presentes são cádmio (Cd), urânio (U), prata (Ag), ítrio (Y), selênio (Se), itérbio (Yb), molibdênio (Mo), lantânio (La), estrôncio (Sr), chumbo (Pb) e zinco (Zn) (Reijnders, 2007).

Existem basicamente dois tipos de rochas fosfatadas: as sedimentares que ocorrem principalmente no norte da África, Tunísia, Arábia Saudita, Estados Unidos e, as de origem ígnea, que ocorrem na Rússia, África do Sul e Brasil (Sabiha et al., 2008). Não obstante, os fosfatos ígneos como a apatita que é o principal mineral componente dos depósitos fosfáticos no Brasil (Souza; Fonseca, 2009), naturalmente apresentam maiores concentrações de ETR's em relação aos sedimentares (Bragança et al., 2003).

A apatita utilizada na fabricação de insumos fosfatados apresenta teores entre 0,1 a 0,8 % de ETR's (Li, H. et al., 2006). Estes elementos podem ser adicionados aos solos, juntamente com outros elementos traço, através dos insumos fosfatados e subprodutos. Solos cultivados com café arábica tiveram um aumento significativo nos teores de ETR's U e Th a partir da aplicação de diferentes doses de fosfogesso (Tanure, 2016), assim como, solos cultivados com batata (*Solanum tuberosum* L.) e algodão (*Gossypium*

*hirsutum* L.) em áreas com histórico de aplicação de altas doses de fertilizantes fosfatados (Moreira, 2014).

A preocupação com a utilização periódica de elevadas doses de insumos fosfatado e fosfogesso, é justificada pelo aumento da concentração de ETR's e actínídeos como U e Th no solo, permitindo que as plantas possam absorver quantidades significativas destes elementos, que podem ser potencialmente tóxicos e perigosos ao meio ambiente.

### **Interação entre os ETR's e vegetais**

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). Não obstante, os ETR's 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 radioatividade dos seus isótopos.

Na China, a biogeoquímica dos ETR's tem sido estudada, devido ao acúmulo desses elementos no solo (Ding et al., 2005; Brioschi et al., 2009). O efeito hormesis “estímulo na presença de baixas concentrações e inibição em altas” (Calabrese; Baldwin, 2002), é frequentemente observado nos estudos destinados a avaliar os efeitos dos ETR's sobre as plantas. Dentre os efeitos, temos o aumento no teor de clorofila, crescimento de raiz, biomassa, tolerância a estresses abióticos, sempre associados a utilização de pequenas doses de ETR's (Hu, X. et al., 2002; Li, J. M.; Liang; Zhou, 2007; Shyam; Aery, 2012). Segundo Nicodemus et al. (2009), o  $Mg^{+2}$  pode ser substituído pelo Ce no anel de porfirina na molécula de clorofila, corroborando Hong; Wei; Zhao (2002) observaram aumento da taxa fotossintética a partir da aplicação de pequenas doses de Ce em plantas de espinafre sob deficiência de  $Mg^{+2}$ . Porém, a substituição do Ca pelo La no fotossistema II pode causar efeitos negativos (Shan, 2003). Duarte; Ramos; Oliveira (2014), demonstraram que La pode afetar negativamente o teor de clorofila e transpiração da alfaca d'água (*Pistia stratiotes*), assim como baixas concentrações de Ce em solução, enquanto, maiores concentrações de Ce não afetou negativamente a produção da mesma, porém, efeitos negativos sobre o teor de clorofila em *Hydrilla verticillata* foram atribuídos a elevadas concentrações de Ce em solução (Wang et al., 2001).

Além das modificações fisiológicas os ETR podem causar alterações morfológicas nas culturas. Duarte et al. (2014) observaram uma redução no crescimento de raízes de *P. stratiotes* cultivadas com La, tais resultados corroboram o trabalho de Liu et al. (2013), que observaram a inibição do crescimento das raízes com 1,0 e 1,5 mmol / L de La, após 13 dias de exposição. Em *Arabidopsis thaliana*, concentrações crescentes de La e Gd inibiram o crescimento da raiz primária (Ruíz-Herrera et al., 2012), corroboram Diatloff, E.; Smith; Asher (1995) observaram que o comprimento da raiz do milho e feijão diminuem com o aumento da concentração de La e Ce. Não obstante, experimentos realizados com trigo (*Triticum aestivum* L.), pepino (*Cucumis sativus* L.) e soja (*Glycine max* L.) demonstram que os ETR's apresentam efeito positivo por promover um maior crescimento da raiz e parte aérea (Shyam; Aery, 2012). Tais resultados demonstram a variabilidade dos efeitos desses elementos sobre diferentes espécies.

Alguns estudos têm mostrado os efeitos da utilização de ETR's no tratamentos de sementes. Espindola (2009), observaram que 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 das plântulas. Na China, por atuarem positivamente no potencial germinativo das sementes, no crescimento inicial das plântulas, afetando o rendimento final de diversas culturas a utilização de produtos à base de ETR's no tratamento de sementes já é uma realidade (Hu, Z. et al., 2004; Tyler, 2004; Diatloff, Eugene; Smith; Asher, 2008). Segundo Xiong et al. (2000), o tratamento de sementes com ETR's é um método vantajoso, aumentando entre 4,4 e 9,6% a taxa de germinação.

Os efeitos dos ETR's sobre os diversos órgãos das plantas é justificado pela interferência destes sobre a produção de enzimas, aminoácidos e hormônios, interferindo na função, estrutura de membranas celulares, além de afetar a absorção de nutrientes pelas plantas. Liu et al. (2013), observaram alterações nas taxas de absorção de macro e micronutrientes em plantas que cresceram na presença de ETR's, apresentando comportamento distinto conforme a dose e o elemento utilizado. Segundo Leonard; Nagahashi; Thomson (1975), alterações nos padrões de absorção sugerem que os ETR's podem agir no mesmo sítio de absorção de nutrientes, interferindo na absorção de íons por inibição de natureza competitiva. Conforme este mesmo autor, o aumento na absorção está diretamente relacionado à pequenas doses desses elementos. Diatloff, Eugene et al. (2008), demonstraram que o aumento da concentração de La e Ce ocasiona diminuição na absorção de Ca, Na, Zn e Mn em milho e em feijão. Entretanto, aplicações de ETR's em doses e métodos adequados podem aumentar significativamente a absorção de

nutrientes. Segundo Pang et al. (2002), a aplicação de ETR's aumentou a absorção de macronutrientes, sendo observados incrementos na absorção de 16%, 12% e 8% na rizicultura e 8%, 10% e 15% para cultura do tomate, respectivamente para NPK.

As modificações fisiológicas e morfológicas causadas nos vegetais por ETR's ainda não são suficientemente compreendidas, havendo uma grande variação entre as espécies vegetais quanto à sensibilidade entes elementos, sendo variável o grau de sensibilidade dentro da própria espécie. Além disso, grande parte dos estudos acerca dos efeitos dos ETR's sobre as plantas são realizados em solução nutritiva, não sendo avaliado o efeito do solo sobre estes resultados. Deste modo, avaliar o acúmulo de ETR's pelas plantas em condições de campo é essencial para se conhecer os efeitos destes elementos no ecossistema, de modo a auxiliar nas políticas públicas de controle e normatização do uso dos insumos agrícolas contendo estes elementos.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo geral**

Avaliar o acúmulo de elementos terras-raras e tório em raízes de café (*Coffea arabica* L.) cultivadas em solos com aplicação de fosfogesso.

### **Objetivos específicos**

Avaliar o acúmulo de ETR's e Th por raízes de plantas de café (*Coffea arabica* L.) em função de doses crescentes de fosfogesso.

Avaliar o acúmulo de ETR's e Th em raízes de plantas de café (*Coffea arabica* L.) em função do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212p. ISBN: 85-7227-045-0.

BECKER, P. **Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology, and economics of the wet process. revised and expanded**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1989. 752p. ISBN: 0824779762.

BRAGANÇA, M. J. C. S.; TAUHATA, L.; CLAIN, A. F.; MOREIRA, I. Minerais fosfatados para serem utilizados como materiais de referência radioativos. **Sociedade Brasileira de Metrologia(SBM)**. p. 1-5, 2003.

BRIOSCHI, L.; STEINMANN, M.; LUCOT, E.; PIERRET, M. C.; STILLE, P.; BADOT, P. M. Absorption and fractionation of REE by vegetation: A comparative field study on plants grown on granite, carbonate, and carbonatite. **Goldschmidt Conference:**

**Challenges to Our Volatile Planet.** 2009. Davos, Switzerland, Suíça. <hal-00428546>. p.161.

CALABRESE, E.; BALDWIN, L. Defining hormesis. **Hum. Exp. Toxicol.** v. 21, n. 2, p. 91-97, 2002.

CASTOR, S. B.; HEDRICK, J. B. Rare Earth Elements. In: KOGEL, J. E.;TRIVERDI, N. C., *et al* (Ed.), 2006. p.769-792.

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIAN, D. C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water, Air, Soil Pollution.** v. 57-58, p. 699-712, 1991.

CLUBECAFÉ- **As regiões produtoras de café.** 2017. Disponível em: <<https://www.clubecafe.net.br/regioes-produtoras-de-cafe-arabica-no-brasil> >. Acesso em: 20 de Março de 2017.

CONAB-Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de café** 2017. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17\\_01\\_17\\_14\\_51\\_54\\_boletim\\_cafe\\_-\\_janeiro\\_de\\_2017.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_01_17_14_51_54_boletim_cafe_-_janeiro_de_2017.pdf) >. Acesso em: 15 Março de 2017.

CONNELLY, N. G.; HARTSHORN, R. M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005.** Cambridge CB4 0WF, UK: RSC Publishing, 2005. 366p. ISBN: 0854044388.

DIATLOFF, E.; SMITH, F. W.; ASHER, C. J. 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.** v. 18, n. 10, p. 1991-2003, 1995.

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, n. 7, p. 971-982, 2008.

DING, S. M.; LIANG, T.; ZHANG, C. S.; YAN, J. C.; ZHANG, Z. Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation. **Journal of Experimental Botany.** v. 56, n. 420, p. 2765-2775, 2005.

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

EL-RAMADY, H. R. H. **A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil / plant environment.** 2008. 278-278p. ISBN: 9783930037513.

ERNANI, P. R.; RIBEIRO, M. S.; BAYER, C. Modificações químicas em solos ácidos ocasionadas pelo método de aplicação de corretivos da acidez e de gesso agrícola. **Scientia Agricola.** v. 58, p. 825-831, 2001.

ESPINDOLA, M. C. G. **Tratamento de sementes de alface, milho, soja e feijão com os elementos terras raras cério e lantânio**. 2009. 87p. Tese (Doutorado). Centro de Ciência Rurais, Universidade Federal de Santa Maria-UFSM, Santa Maria-RS.

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

HENDERSON, P. **Rare earth element geochemistry**. Elsevier, 1984. 510-510p. ISBN: 9780444421487. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/bookseries/09213198/2> >.

HOLMGREN, G. S.; MEYER, M. W.; CHANEY, R. L.; DANIELS, R. B. Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. **J. ENVIRON. QUAL.**, v. 22, p. 335-348, 1993.

HONG, F.; WEI, Z.; ZHAO, G. Mechanism of lanthanum effect on chlorophyll of spinach. **Science China Life Science**. v. 45, n. 2, p. 166-176,, 2002.

HU, X.; DING, Z.; CHEN, Y.; WANG, X.; DAI, L. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Chemosphere**. v. 48, n. 6, p. 621-629, 2002.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 37, p. 1381-1420, 2006.

HU, Z.; RICHTER, H.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review. **Journal of Plant Nutrition**. v. 27, n. 1, p. 183-220, 2004.

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

JESUS JÚNIOR, W. C. D.; MARTINS, L. D.; RODRIGUES, W. N.; MORAES, W. B.; AMARAL, J. F. T. D.; TOMAZ, M. A.; ALVES, F. R. Mudanças climáticas : potencial impacto na sustentabilidade da cafeicultura. In: (Ed.). **Inovação, difusão e integração : Bases para a sustentabilidade da cafeicultura**, 2012. p.179-201. ISBN 9788581790220.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4th. 2011. 534p. ISBN: 978-1-4200-9368-1.

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

KORNDÖRFER, G. H. **Gesso Agrícola**. INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS p. Adubos & Adubação, 2017. Disponível em: <  
[https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/recursos/Gesso\\_agricolaID-NOjhwGHCyk.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/recursos/Gesso_agricolaID-NOjhwGHCyk.pdf) >. Acesso em: 01 Março 2017.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **Terras-raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas.** Ministério. 1994. 183-183p.

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, H.; GUO, F.; ZHANG, Z.; LI, D.; WANG, Z. A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P350. **Journal of Alloys and Compounds.** v. 408, p. 995-998, 2006.

LI, J. M.; LIANG, C. J.; ZHOU, Q. Effect of cerium on photosynthesis in young soybean plants. **Chinese J. Oil Crop Sci.** v. 29, n. 1, p. 90-92, 2007.

LIANG, T.; ZHANG, S.; WANG, L.; KUNG, H. T.; WANG, Y.; HU, A.; DING, S. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. **Environmental Geochemistry and Health.** v. 27, p. 301-311, 2005.

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

LIMA, P. C. R. **Terras-Raras: Elementos estratégicos para o Brasil.** Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados. Governo Federal. Brasil, 2012. Disponível em: < <http://www2.camara.leg.br/a-camara/altosestudos/temas/temas-2013-2014/terras-raras/EstudoMineraisEstratgicoseTerrasRaras.pdf> >. Acesso em: 05 de Março 2017.

LIRA, J. C. L. **Terra-rara.** 2017. Disponível em: < <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/terra-rara> >. Acesso em: 28 de Fevereiro 2017.

LIU, D.; WANG, X.; ZHANG, X.; GAO, Z. Effects of lanthanum on growth and accumulation in roots of rice seedlings. **Plant, Soil and Environment.** v. 59, n. 5, p. 196-200, 2013.

MAPA-Ministério Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Café no Brasil.** 2017. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira> >. Acesso em: 4 de Março de 2017.

MELO, R. M.; BARROS, M. D. F. C.; SANTOS, P. M. D.; ROLIM, M. M. Correção de solos salino-sódicos pela aplicação de gesso mineral. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** v. 12, n. 81, p. 376-380, 2008.

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.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature.** v. 333, p. 134-139, 1998.

OTERO, N.; VITÒRIA, L.; SOLER, A.; CANALS, A. Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry.** v. 20, n. 8, p. 1473-1488, 2005.

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.

PAVAN, M. A. Ação dos corretivos e fertilizantes na dinâmica de íons no solo. In: PAVAN, M. A., **CURSO DE ATUALIZACAO EM FERTILIDADE DO SOLO**. 1983. Londrina-PR. Instituto Agronômico do Paraná - IAPAR. p.47-63.

RAMOS, L. A.; NOLLA, A.; KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; DE CAMARGO, M. S. Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**. v. 30, n. 5, p. 849-857, 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.

ROSENTAL, S. Terras raras. In: LUZ, A. B. e LINS, F. A. F. (Ed.). Rio de Janeiro, 2005. p.629-650. ISBN 8572272046.

RUÍZ-HERRERA, L. F.; SÁNCHEZ-CALDERÓN, L.; HERRERA-ESTRELLA, L.; LÓPEZ-BUCIO, J. 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// 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.

SABIHA, J.; WAHEED, S.; SIDDIQUE, N.; TUFAIL, M.; CHAUDHRY, M.; IRFAN, N. Elemental analysis of phosphate rocks: For sustainable agriculture in Pakistan. **Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry**. n. 1, p. 17-24, 2008.

SAITO, R. T. **Radionuclídeos (210Pb, 226Ra, 210Po e 137Cs) no sistema costeiro Cananeia – Iguape: Estudos Ambientais**. 2002. 198 p. Tese (Doutorado). São Paulo.

SHAN, X., ; WANG, H.; ZHANG, S.; ZHOU, H.; ZHENG, Y.; YU, H.; WEN, B. . Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator *Dicropteris dichotoma*. **Elsevier**. v. 165, n. 6, p. 1343-1353, 2003.

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.

SILVA, D. S. **Efeitos do aquecimento global na cafeicultura**. 2008. 36p. TCC (Graduação). Escola Agrotécnica Federal de Muzambinho, Muzambinho-MG.

SNA-Sociedade Nacional de agriculturas. **Saiba sobre a indicação geografica café da região do cerrado mineiro** 2015. Disponível em: < <http://sna.agr.br/saiba-sobre-a-indicacao-geografica-cafe-da-regiao-do-cerrado-mineiro/> >. Acesso em: 14 Março 2017.



SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. Mineração Para o Agronegócio. In: (Ed.). Brasília, 2009. p.531-596.

TAKAHASHI, Y.; YOSHIDA, H.; SATO, N.; HAMA, K.; YUSA, Y.; SHIMIZU, H. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. **Chemical Geology**. v. 184, n. 3-4, p. 311-335, 2002.

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.

TANURE, L. P. P.; MELLO, J. W. V.; GASPARON, M.; ABRAHÃO, W. A. P.; BELLATO, C. R. Avaliação da concentração de Elementos Terras-raras em Fosfogesso. **XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. 2015. Natal - RN.

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

VITTI, G. C.; PRIORI, J. C. Calcário e gesso: os corretivos essenciais ao plantio direto. **Visão agrícola**. v. 9, p. 30-34, 2009.

WANG, Z. J.; LIU, D. F.; P, L.; ANDWANG, C. X. Accumulation of rare earth elements in corn after agricultural application. **J Environ Qual**. . v. 30, n. 1, p. 37-45, 2001.

XIONG, B. K.; CHEN, P.; GUO, B. S.; ZHENG, W. Rare earth element research and applications in Chinese agriculture and forest. **Metallurgical Industry Press**. 2000. Beijing- China.

## CAPÍTULO 1

### **Teores de elementos terras-raras e tório nas raízes de cafeeiro em solos com aplicação de doses crescentes de fosfogesso**

#### **RESUMO**

O fosfogesso é um subproduto do processamento da apatita pela indústria de fertilizantes fosfatados. Este subproduto é utilizado na cafeicultura por favorecer o crescimento radicular das plantas, minimizando os danos causados pela estiagem. Classificado como um condicionador do solo, o fosfogesso favorece o aprofundamento do sistema radicular das plantas, por corrigir a deficiência de cálcio e o excesso de alumínio em subsuperfície. Não obstante, o fosfogesso também possui teores significativos de elementos não essenciais como os terras-raras (ETR's) e tório (Th), que se acumulam em solos agrícolas, quando utilizado em grandes quantidades. Neste contexto, este trabalho teve por objetivo avaliar o acúmulo de ETR's e Th por raízes de cafeeiro em função de diferentes doses de fosfogesso. Foram coletadas raízes de plantas de café cultivadas em Latossolo Vermelho distrófico, que recebeu doses crescentes do fosfogesso de Araxá, no transplântio das mudas. Foram coletadas raízes na profundidade de 0 a 60 cm em, de trincheiras a 20 cm do colo das plantas. As raízes foram lavadas em água Milli-q, sendo posteriormente secadas em estufa a 60 °C. Após serem secas, as raízes foram trituradas e submetidas a digestão nitro-perclórica. Os teores dos ETR's e Th presentes nos extratos da digestão foram quantificados por espectrometria de massa com fonte de plasma induzido acoplado (ICP-MS). Os resultados obtidos permitiram concluir que: (i) Os ETR's e Th presentes no fosfogesso podem ser absorvidos pelas plantas de café arábica, havendo um acúmulo preferencial de ETRL em relação aos ETRP; (ii) A taxa de recuperação dos ETR's e Th pelas raízes das plantas de café é muito baixa, apresentando uma tendência de redução com aumento da dose de fosfogesso.

**Palavras chave:** Elementos traço, nutrição mineral, fertilidade do solo

#### **ABSTRACT**

### **Rare earth element contents and thorium in coffee plants grown on soils with increasing doses of phosphogypsum**

Phosphogypsum is a by-product of apatite processing by the phosphate fertilizer industry. That by-product is used in coffee crops for favor the plants root growth, minimizing

drought damage. Classified as a soil conditioning, the phosphogypsum promotes the root deepening due to correction of calcium deficiency and aluminum excess at the sub-surface. Nevertheless, the phosphogypsum also contain significant contents of non-essential elements like rare earth elements (REE) and thorium (Th) that accumulate in agricultural soils when used in high amounts. In this context, this work intended evaluate the absorption of REE's and Th by coffee plants as a function of the phosphogypsum dose. Samples were collected from roots of coffee plants grown in a dystrophic Oxisol, amended with increasing doses of Araxá phosphogypsum in the transplanting of seedlings. Roots were collected from 0 to 60 cm deep, in trenches at 20 cm of the stems. Roots samples were washed in Milli-q water and subsequently dried at 60 °C. After that, roots were ground and submitted to nitric-perchloric digestion. Contents of REE's and Th in the extracts were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Results allowed to conclude that: (i) The REE's and Th present in the phosphogypsum can be absorbed by the arabica coffee plants, with a preferential accumulation of LREE in relation to the HREE; (ii) The recovery rate of the REE's and Th by the roots of the coffee plants is very low, presenting the tendency of reduction with increase of the dose of phosphogypsum.

**Key words:** Trace elements, mineral nutrition, soil fertility

## INTRODUÇÃO

O grupo dos elementos terras raras (ETR's) é dividido em leves e pesados, sendo os leves mais abundantes na crosta terrestres. Os elementos lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd) formam o grupo dos leves, enquanto, o escândio (Sc), ítrio (Y), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) são classificados como pesados (Connelly et al., 2005)

Os ETR's não são considerados nutrientes, embora, possam atuar de forma positiva na fisiologia e morfologia das plantas (Liu; Wang; Chen, 2012; Shyam; Aery, 2012). No Brasil não há registros de insumos agrícolas a base de ETR's, não obstante, na China, Coréia, Japão e Austrália a utilização destes elementos na agricultura já é uma realidade (Hu et al., 2004; Wang; Zhang; Mu, 2008). Entretanto, os ETR's são adicionados aos solos agrícolas brasileiros por meio da utilização de alguns insumos, principalmente adubos fosfatados e seus subprodutos (fosfogesso).

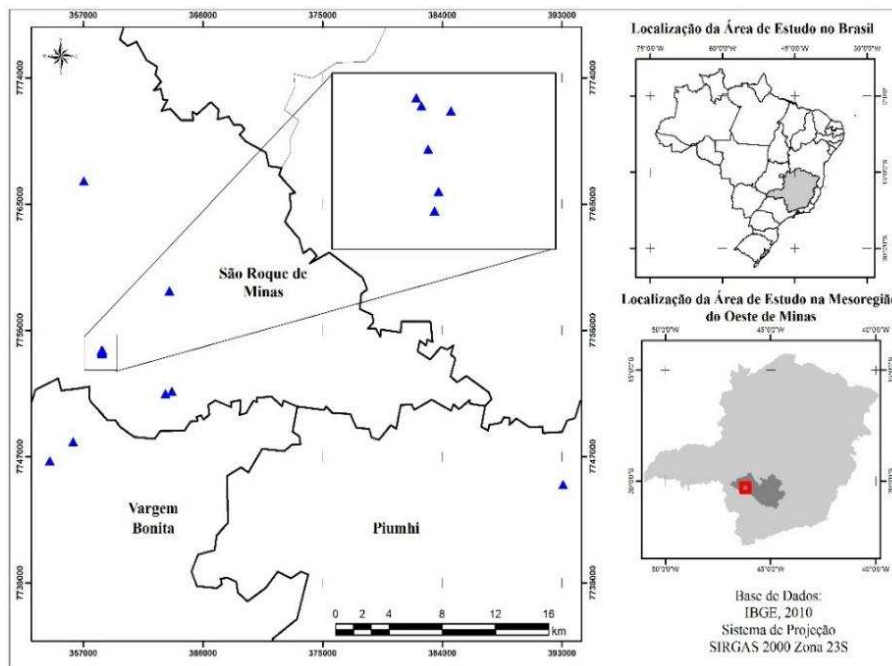
O fosfogesso é utilizado em diversas áreas agrícolas por aumentar a tolerância das plantas aos veranicos, favorecendo o aprofundamento do sistema radicular das plantas, por reduzir os efeitos do excesso de alumínio e deficiência de cálcio em subsuperfície. Não obstante, o fosfogesso possui pequenas quantidades de ETR's e Th (Moreira, 2014; Tanure et al., 2015), que a partir da aplicação de elevadas doses deste subproduto, podem se acumular no solos, permitindo que as plantas absorvam quantidades significativas destes elementos. Embora, a absorção destes elementos já tenha sido comprovada para algumas plantas (Tyler, 2004; Liu et al., 2012; Liu et al., 2013), os estudos sobre os fatores que podem influenciar neste processo ainda são escassos, principalmente em condições de campo. Além disso, os principais estudo a respeito da absorção dos ETR's pelas plantas e seus efeitos são realizados em soluções nutritivas, não sendo avaliado os efeitos do solo sobre estes resultados.

Neste contexto, torna-se importante avaliar os efeitos do solo sobre a interação destes elementos com a culturas. Para tanto, é necessário avaliar a capacidade das plantas de acumular estes elementos em condições de campo. Deste modo, este trabalho teve por objetivo avaliar o acúmulo de ETR's e Th em raízes de cafeeiro cultivados em solos com aplicação de diferentes doses de fosfogesso.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

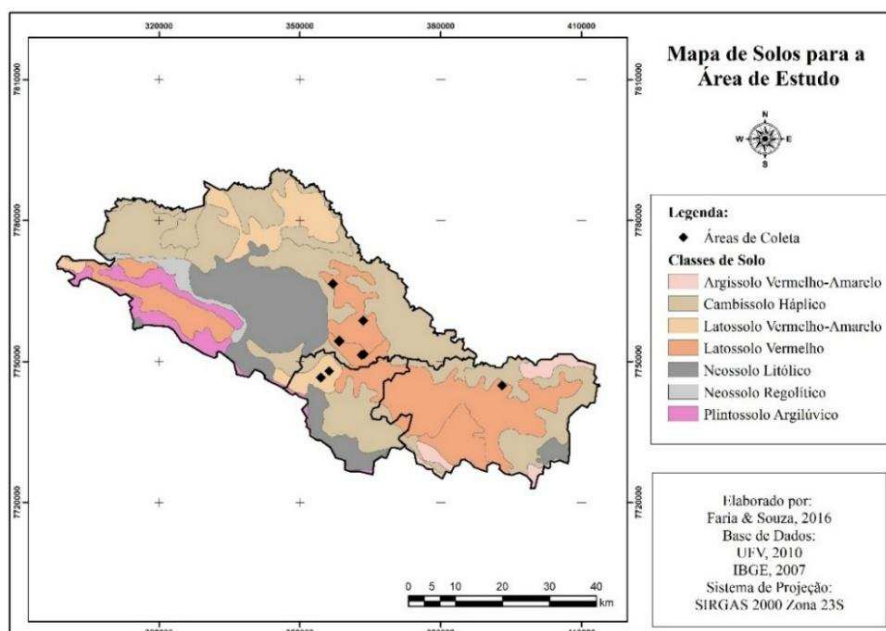
### **Área de amostragem**

As amostras de raízes foram coletadas em áreas georreferenciadas entre 20°18'S e 46°21'W; 20°23'S e 45°01'W nos municípios de São Roque de Minas e Piumhi – Oeste de MG (Figura 1), em lavouras de café arábica pertencentes a empresa AP Agro Insumos Agrícolas Ltda.



**Figura 1.** Mapa de localização da área de estudo

A geologia da região é caracterizada como formação Sete Lagoas, pertencente ao subgrupo Paraopeba, do grupo Bambuí, tendo Latossolos, Cambissolos, Argissolos, Nitossolos e Plintossolos como principais classes de solo (RADAM, 1982) (Figura 2).



**Figura 2.** Mapa de solos da área de estudo.

A cafeicultura é uma das principais atividades agrícolas da região, que possui uma altitude média de 900 m e temperatura média de 20,7 °C. O clima da região é do tipo

Cwa, segundo classificação Köppen-Geiger, com estação seca bem definida nos meses de maio a setembro, com precipitação pluvial média de 1.300 mm ano<sup>-1</sup> e umidade relativa aproximada de 60 % (Menegasse; Gonçalves; Fantinel, 2002).

### **Coleta e Preparo das amostras**

Foram coletadas raízes de plantas cultivadas em um Latossolo Vermelho distrófico, que recebeu logo após o transplante das mudas, doses crescentes do fosfógeno de Araxá em faixas de 0,3 m na linha plantio. Foram considerados 5 tratamentos: T1: Dose 0 t ha<sup>-1</sup>(controle); T2: 9 t ha<sup>-1</sup> (3 kg m<sup>-1</sup>); T3: 16 t ha<sup>-1</sup> (4 kg m<sup>-1</sup>); T4: 24 t ha<sup>-1</sup> (6 kg m<sup>-1</sup>) e T5: 48 t ha<sup>-1</sup> (12 kg m<sup>-1</sup>) de fosfógeno, no delineamento de blocos casualizados em quatro repetições. As plantas foram selecionadas de forma inteiramente aleatória dentro do talhão de cada tratamento, coletando-se amostras de raízes na profundidade de 0 a 60 cm, a partir de trincheiras abertas a aproximadamente 20 cm do colo das plantas.

As raízes foram lavadas em peneira com malha de 1 mm, em água corrente durante dez minutos, em seguida, foram submetidas a tríplice lavagem com água destilada e posteriormente com água ultrapura (18 MΩ cm<sup>-1</sup>). Após serem secas em estufa com circulação de ar a 65 °C até atingirem peso constante, as raízes foram trituradas em moinho de faca tipo Willey.

### **Extração e quantificação dos ETR's e Th**

Após o preparo, as amostras foram submetidas à digestão nitro-perclórica, segundo Sarruge; Haag (1974). Para quantificação dos teores de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y e Th por meio da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) os extratos das digestões foram diluídos 500 vezes (FD). Além disso, adicionou-se aos extratos 5 µg L<sup>-1</sup> de ródio (Rh) como padrão interno, visando aumentar a precisão instrumental (Cuadros-Rodríguez et al., 2001; Grotti; Magi; Leardi, 2003).

### **Controle de qualidade**

Para redução das fontes de contaminação, todos os recipientes e vidrarias utilizadas ficaram em banho ácido (HNO<sub>3</sub> 10%) por no mínimo 12 horas, sendo posteriormente lavados em água ultrapura (18 MΩ cm<sup>-1</sup>). Além disso, utilizou-se na digestão e acidificação dos extratos, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) bidestilado.

Para determinação da acurácia dos resultados, realizou-se durante o procedimento de detecção, leituras de uma amostra *check* com concentração previamente conhecida, a cada 10 leituras, aceitando-se uma variação  $\leq 2,0$  % nos teores de ETR's e Th da mesma.

### **Análise química do fosfogesso**

Coletou-se amostras do fosfogesso, seguindo os procedimentos adotados pela ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1987). De modo, a quantificar o incremento médio de ETR's e Th no solo por meio da aplicação de diferentes doses deste subproduto. A solubilização das amostras de fosfogesso foram realizadas de acordo com o método EPA 3051a, da Environmental Protection Agency (U.S.EPA, 2007). A quantificação dos elementos de interesse no fosfogesso, seguiu os mesmos critérios utilizados para a avaliação dos teores de ETR's e Th nas raízes do cafeeiro.

### **Taxa de recuperação (TR)**

As taxas de recuperação (TR) dos ETR's e Th pelas raízes do cafeeiro foram obtidas a partir da seguinte equação:

$$TR = \frac{T \times PH \times MP}{IMF} \times 100$$

Onde:

T = Teores de ETR's e Th ( $\text{kg kg}^{-1}$ ) nas amostras de raízes;

MP = Matéria seca de raízes (kg) por planta;

PH = Plantas por hectare (4000);

IMF = Incremento médio ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) de ETR's e Th para cada dose de fosfogesso;

A produção de matéria seca de raiz por cada planta de café foi estimada com base em análises realizadas por Neves et al. (2006), que observaram uma produção média de 2,5 kg de matéria seca de raiz por planta, ao avaliarem diferentes espécies aos 55 meses de idade. Deste modo, para obtenção da taxa de recuperação destes elementos considerou-se uma produção de 4 kg de matéria seca de raiz por planta, tendo em vista que, as plantas analisadas neste trabalho possuem 11 anos de idade.

## Estatística

Os resultados obtidos para as concentrações de ETR's e Th nas raízes foram submetidos à análise de variância, ajustando-se equações de regressões para as concentrações dos elementos em função da dose de fosfogeno aplicada. Os modelos das equações de regressão foram escolhidos baseados na significância dos coeficientes de regressão utilizando o teste "t" ao nível de 5% de probabilidade. Para tanto, utilizou-se os softwares SISVAR 5.1 (Ferreira, 2000) e SIGMAPLOT 10.0 (Systat Software Inc.).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das amostras *check* apresentaram uma variação  $\leq 1,5\%$ , indicando a robustez da metodologia utilizada no processo de análise dos elementos de interesse. Os valores para limites de detecção (LD) e de quantificação praticável (LQP) foram extremamente baixos (Tabela 1), atestando a credibilidade da técnica analítica utilizada para o estudo de elementos como estes, que são extremamente parecidos e, estão presentes em pequenas quantidades nos solos.

**Tabela 2.** Limite de detecção (LD) e quantificação praticável (LQP) determinados em ICP-MS para os ETR's e Th.

	LD	LQP
	$\mu\text{g/L}$	$\text{mg/kg}$
Sc	$5,18 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-7}$
Y	$4,51 \times 10^{-7}$	$1,50 \times 10^{-6}$
La	$3,99 \times 10^{-7}$	$1,33 \times 10^{-4}$
Ce	$2,42 \times 10^{-6}$	$8,08 \times 10^{-6}$
Pr	$3,29 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^{-7}$
Nd	$5,49 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-7}$
Sm	$5,37 \times 10^{-6}$	$1,79 \times 10^{-7}$
Eu	$2,53 \times 10^{-7}$	$8,45 \times 10^{-7}$
Gd	$1,94 \times 10^{-6}$	$6,45 \times 10^{-6}$
Tb	$8,91 \times 10^{-7}$	$2,97 \times 10^{-7}$
Dy	$6,15 \times 10^{-7}$	$2,05 \times 10^{-6}$
Ho	$3,27 \times 10^{-7}$	$1,09 \times 10^{-7}$
Er	$6,84 \times 10^{-6}$	$2,28 \times 10^{-7}$
Tm	$3,67 \times 10^{-7}$	$1,22 \times 10^{-7}$
Yb	$4,67 \times 10^{-7}$	$1,56 \times 10^{-6}$
Lu	$2,52 \times 10^{-7}$	$8,41 \times 10^{-7}$
Th	$1,49 \times 10^{-7}$	$4,98 \times 10^{-7}$

$LD^{(1)} = 3 \sigma (tg\alpha)^{-1}$  e  $LQP^{(2)} = 10 \sigma (tg\alpha)^{-1}$ . FD Onde:  $\sigma$  - desvio padrão da leitura de dez brancos;  $\alpha$  - ângulo de inclinação da curva de calibração; FD - fator de diluição das amostras (500).

O La apresentou o maior LQP dentre os demais ETR's, sendo o único a apresentar valores abaixo do LQP da técnica analítica utilizada para a dose 0. Em virtude disso, na



análise estatísticas do La, o valor atribuído ao tratamento controle (Dose 0 t ha<sup>-1</sup>) corresponde ao limite de detecção da técnica analítica para este elemento dividido por dois.

A partir da quantificação dos teores de ETR's e Th presentes no fosfogesso, calculou-se o incremento médio destes elementos em faixas de 0,3 m na linha de plantio, por meio da aplicação de diferentes doses deste subproduto (Tabela 2). Este resultado demonstra que a utilização de elevadas doses deste subproduto, pode promover o aumento dos teores de ETR's no solo, corroborando (Tanure, 2016). Os elementos com as maiores taxas de incremento são os leves, destacando-se Ce, La e Nd que representaram 84 % do total dos ETR's adicionados ao solo. Resultados semelhantes foram observados por Bourlegat (2010) ao analisar diferentes amostras de insumos fosfatados e fosfogesso. Dentre os pesados o Y apresentou a maior taxa de incremento, representando 48 % do total dos ETRP, corrobora Tanure et al. (2015) que analisou amostras de um fosfogesso de Irecê- BA.

**Tabela 3.** Teores de ETR's e Th no fosfogesso (g t<sup>-1</sup>) e incremento médio (kg ha<sup>-1</sup>) destes elementos no solo por meio da aplicação de diferentes doses deste produto em faixas de 0,3 m na linha de plantio.

Elementos	Fosfogesso g t <sup>-1</sup>	Doses de fosfogesso (t ha <sup>-1</sup> )			
		9,4	16	24	48
		----- kg ha <sup>-1</sup> -----			
Sc	1,59	0,01	0,03	0,04	0,08
Y	77,11	0,72	1,23	1,85	3,70
La	819,10	7,70	13,11	19,66	39,32
Ce	1505,57	14,15	24,09	36,13	72,27
Pr	194,19	1,83	3,11	4,66	9,32
Nd	712,79	6,70	11,40	17,11	34,21
Sm	102,88	0,97	1,65	2,47	4,94
Eu	26,51	0,25	0,42	0,64	1,27
Gd	94,91	0,89	1,52	2,28	4,56
Tb	8,23	0,08	0,13	0,20	0,40
Dy	29,16	0,27	0,47	0,70	1,40
Ho	3,85	0,04	0,06	0,09	0,18
Er	9,02	0,08	0,14	0,22	0,43
Tm	0,67	0,01	0,01	0,02	0,03
Yb	2,90	0,03	0,05	0,07	0,14
Lu	0,31	0,00	0,00	0,01	0,01
Th	13,89	0,13	0,22	0,33	0,67
Total	3602,68	33,87	57,64	86,46	172,93

Nas raízes do cafeeiro houve maior acúmulo de ETRL em relação aos ETRP (Tabela 3), com Ce, La e Nd representando em torno de 87 % do total de ETR's nas raízes. Presume-se que este resultado seja devido ao maior teor de ETRL em relação aos ETRP

no fosfogesso.

**Tabela 4.** Teor de elementos terras-raras ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em raízes de café arábica cultivados em solos com aplicação de diferentes doses ( $\text{t ha}^{-1}$ ) de fosfogesso.

Elementos	DOSE DE FOSFOGESSO APLICADA ( $\text{t ha}^{-1}$ )				
	0	9,4	16	24	48
	----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ -----				
Sc	213,9	630,5	935,4	983,1	2371,3
Y	216,3	812	470,3	835,1	1434,9
La	0,02*	4747,3	2421,7	4464,7	9178,7
Ce	1924,8	18275	24409	35351,2	55545,9
Pr	89,3	1336,1	939,1	1554,3	2411,7
Nd	320,1	4971,7	3206,3	5793,8	10834,5
Sm	69,7	763,9	436,4	852,5	1303,2
Eu	28,3	147,4	114,6	228,4	336,6
Gd	92,1	789,3	697,9	1142,1	1817,5
Tb	18,8	53,9	26,6	62,4	101,1
Dy	50,3	185,1	106,2	209,1	345,3
Ho	17,6	30,6	18,8	31,2	52,5
Er	27,6	83,6	35,9	73,8	125,7
Tm	3,3	6,8	3,9	6,9	13,6
Yb	21,1	42	20,7	38,9	72,4
Lu	3,4	6,1	3	5,6	10,8
Th	115,3	159,1	175,3	220,3	548,7
Total	3211,90	33040,40	34021,10	51853,40	86504,40

\* LD/2. Onde LD – Limite de detecção da técnica analítica utilizada.

A partir do teores de ETR's e Th adicionado ao solo e dos teores encontrados nas raízes calculou-se a TR dos ETR's e Th pelas raízes do cafeeiro (Tabela 4). Acredita-se que a baixa TR pode ser devido dinâmica de solubilização do fosfogesso. Durante a coleta das raízes, constatou-se a existência de uma camada residual de fosfogesso ainda não solubilizado para todas as doses após 11 anos de sua aplicação. Deste modo, presume-se que grande parte dos ETR's adicionados ao solo por meio da aplicação do fosfogesso, ainda não foram disponibilizado para as plantas.

Foi observado uma redução na TR média para o somatório de ETR's e Th com o aumento da dose de fosfogesso. Este resultado pode ser devido ao aumento da camada residual de fosfogesso na superfície do solo com o aumento da dose de fosfogesso. Não obstante, este resultado também pode ser devido ao aumento da lixiviação dos ETR's e Th, uma vez que Tanure (2016) observou que há um aumento na lixiviação destes elementos com o aumento da dose de fosfogesso. Entretanto, redução da TR com o aumento da dose de fosfogesso, também poderia ser devido a existência de um limite máximo de acúmulo destes elementos pelas raízes, com isso, embora esteja sendo

adicionado mais ETR's e Th com o aumento das doses de fosfogesso, esse aumento não propiciaria maior acúmulo de ETR's pelas raízes.

**Tabela 5.** Taxa de recuperação (TR) de ETR's e Th por raízes de café arábica cultivados em áreas com aplicação de diferentes doses de fosfogesso.

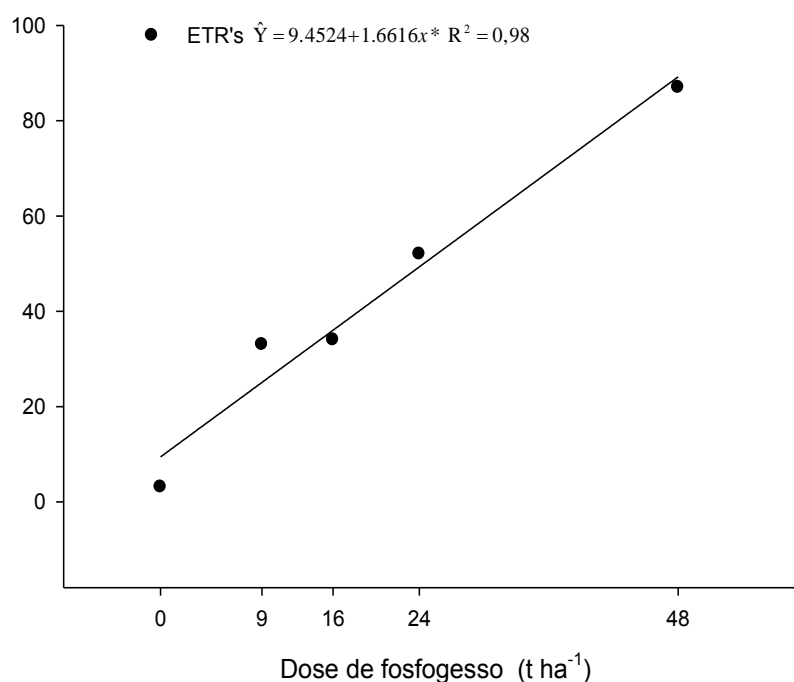
Elementos	Dose de fosfogesso (t ha <sup>-1</sup> )				Média
	9	16	24	48	
	TR %				
Sc	67,50	58,83	41,22	49,71	54,31
Y	1,79	0,61	0,72	0,62	0,94
La	0,99	0,30	0,36	0,37	0,50
Ce	2,07	1,62	1,57	1,23	1,62
Pr	1,17	0,48	0,53	0,41	0,65
Nd	1,19	0,45	0,54	0,51	0,67
Sm	1,26	0,42	0,55	0,42	0,67
Eu	0,95	0,43	0,57	0,42	0,59
Gd	1,42	0,74	0,80	0,64	0,90
Tb	1,11	0,32	0,51	0,41	0,59
Dy	1,08	0,36	0,48	0,39	0,58
Ho	1,35	0,49	0,54	0,45	0,71
Er	1,58	0,40	0,55	0,46	0,75
Tm	1,73	0,58	0,69	0,68	0,92
Yb	2,47	0,71	0,89	0,83	1,23
Lu	3,35	0,97	1,20	1,16	1,67
Th	1,95	1,26	1,06	1,32	1,40
Total	1,56	0,94	0,96	0,80	1,07

TR = ((T. PH . MP)/IMP) . 100: Onde: IMP - incremento médio (kg) por hectare para cada dose; T - acúmulo por planta (kg); PH - plantas por hectare (4000); MP - matéria seca por planta.

Foi observado uma TR de 0,80 %, e 6,31 % para os ETRL e ETRP, respectivamente. A maior TR dos ETRP em relação aos ETRL poderia ser atribuído a menor quantidade de ETRP adicionados aos solos, entretanto, foi observado que a TR foi inversamente proporcional ao raio iônico dos elementos, independentemente dos teores adicionados ao solo por meio da aplicação do fosfogesso. Não obstante, presume-se que a maior TR do Sc em relação aos demais elementos não seja causado apenas pelo menor raio iônico do Sc em relação aos demais elementos, mas também pela presença natural de Sc no solo da região. Tanure (2016) ao analisar um Latossolo sem aplicação de fosfogesso, na mesma região de coleta das raízes, observou que os teores de Sc correspondem a cerca de 84 % do total dos ETRP presentes nos solo. Embora, apenas o Sc tenha apresentado uma elevada TR, a análise de variância revelou um efeito significativo ( $p < 0,05$ ) das doses de fosfogesso sobre os teores acumulados de todos os

elementos estudados (Tabela 5). Isto indica que as doses de fosfogesso aplicadas ao solo, influenciaram nos teores dos ETR's e Th acumulados pelas raízes do cafeeiro.

O somatório dos teores médios dos ETR's acumulados nas raízes ajustou-se ao modelo de regressão linear ( $p < 0,05$ ) em função das doses de fosfogesso (Figura 3). Não obstante, este resultado se deve ao comportamento dos ETRL, uma vez que este grupo representa mais de 90 % do total de ETR's acumulados nas raízes.



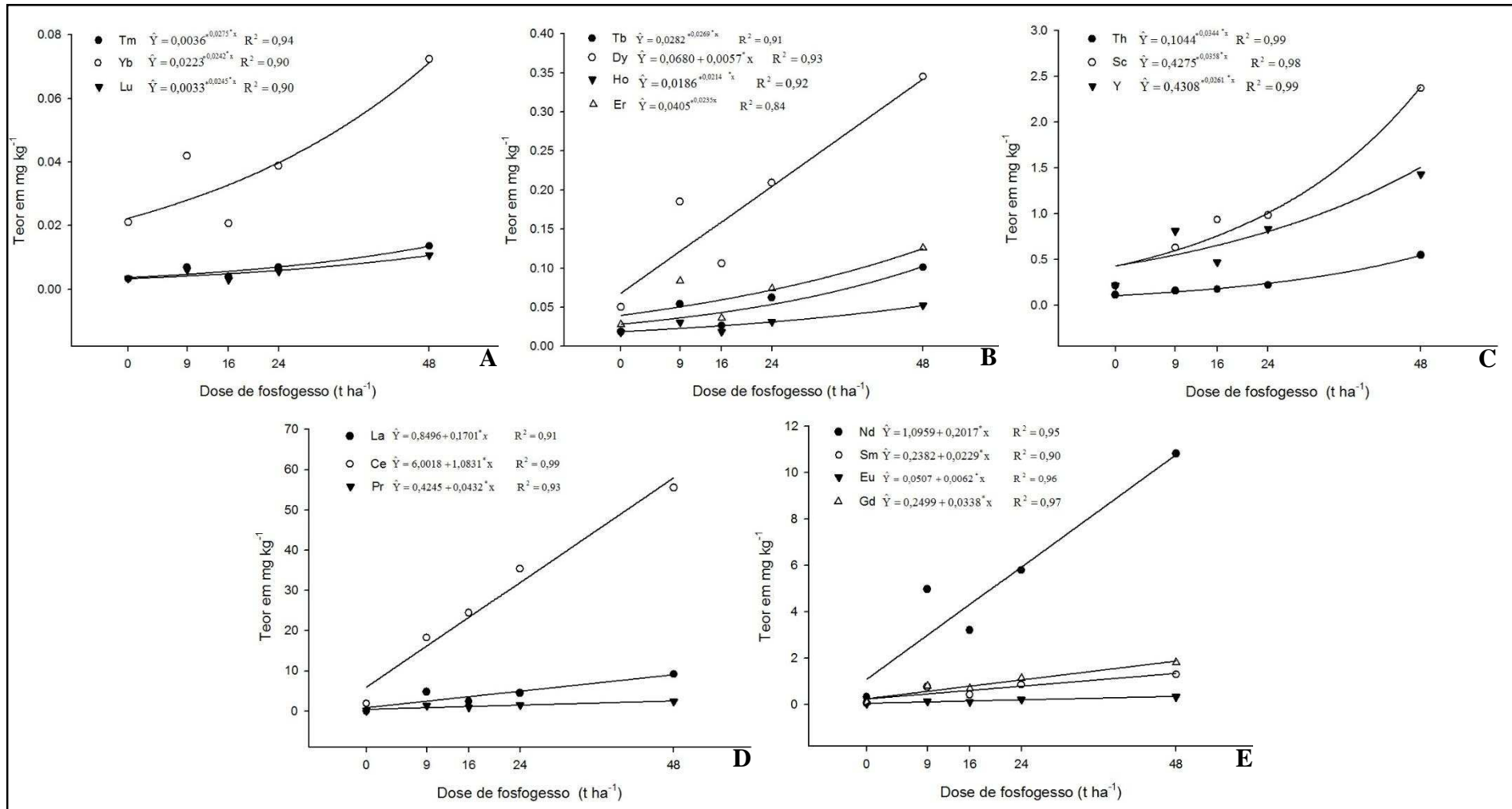
**Figura 3.** Teor total de ETR's ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em raízes de cafeeiro cultivado em Latossolo Vermelho, que recebeu no momento do transplante das mudas diferentes doses de fosfogesso ( $\text{t ha}^{-1}$ ) aplicado em superfície na linha de plantio; \*  $p < 0,05$ .

Analisando o comportamento de cada elemento de forma individual, foi observado que os teores dos ETRP se ajustaram ao modelo de regressão exponencial (Figura 4 A, B e C), enquanto, os teores dos ETRL ajustaram-se ao modelo de regressão linear (Figura 4 D, E). Presume-se que este resultado seja devido a diferença da taxa de lixiviação entre cada grupo. Os ETRP são lixiviados somente a partir da aplicação de elevadas doses de fosfogesso, enquanto, os ETRL são lixiviados já nas menores doses (Tanure, 2016). Deste modo, podemos inferir que há um fluxo de ETRL no solo para todas as doses de fosfogesso, enquanto, o fluxo de ETRP ocorre somente nas maiores doses, justificando assim o grande aumento no acúmulo de ETRP nas raízes com aplicação das maiores doses de fosfogesso.

**Tabela 6.** Resumo da análise de variância para variáveis Elementos Terras-Raras (ETR's) e tório (Th).

		Quadrado médio								
FV	GL	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	
Bloco	3	4,8096 <sup>ns</sup>	38,2389 <sup>ns</sup>	0,1347 <sup>ns</sup>	2,4478 <sup>ns</sup>	0,009 <sup>ns</sup>	0,0003 <sup>ns</sup>	0,0369 <sup>ns</sup>	0,0014 <sup>ns</sup>	
Dose	4	45,95*	1596,17*	2,89*	59,79*	0,86 *	0,05 *	1,61*	0,05*	
Erro	12	1,28	18,32	0,25	1,4	0,07	0,01	0,06	0,003	
Cv (%)		27,19	15,8	39,1	23,57	37,68	41,09	26,9	32,56	
Média mg kg <sup>-1</sup>		4,16	27,1	1,27	5,03	0,69	0,17	0,91	0,18	
		Quadrado médio								
FV	GL	Sc	Y	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Tb	Th
Bloco	3	0,0585 <sup>ns</sup>	0,0465 <sup>ns</sup>	0,000001 <sup>ns</sup>	0,000061 <sup>ns</sup>	0,000004 <sup>ns</sup>	0,0003 <sup>ns</sup>	0,0001 <sup>ns</sup>	0,0002 <sup>ns</sup>	0,0014 <sup>ns</sup>
Dose	4	2,63*	0,84*	0,000039*	0,0018*	0,000068*	0,0063*	0,0008*	0,0043*	0,12*
Erro	12	0,22	0,38	0,000001	0,0001	0,000002	0,0005	0,00006	0,0004	0,009
Cv (%)		46,13	23,55	19,84	22,53	19,91	32,52	24,95	35,8	39,85
Média mg kg <sup>-1</sup>		1,03	0,75	0,006	0,04	0,007	0,07	0,03	0,05	0,24

<sup>ns</sup> Não significativo; \*\* significativo a 1%; \* significativo a 5 %; CV(%) – Coeficiente de variação.



**Figura 4.** Teor de ETR's e Th (mg kg<sup>-1</sup>) em raízes de cafeeiro cultivado em Latossolo Vermelho, que recebeu no momento do transplante das mudas diferentes doses de fosfógeno (t ha<sup>-1</sup>) aplicado em superfície na linha de plantio em faixas de 0,3 m; \* p < 0,05.

As raízes coletadas em áreas sem aplicação de fosfogesso também apresentaram teores acima do LQP (Tabela 1) para todos os elementos (exceto La) (Tabela 2). Este resultado pode ser devido a utilização de outros insumos que contenham ETR's e Th como impurezas. Bourlegat (2010) ao avaliar diferentes insumos fosfatados observou teores de ETR's em todas as amostras. Não obstante, este resultado também pode ser devido a presença de ETR's de forma natural no solo. Tanure (2016) ao analisar um Latossolo na mesma região onde foram coletadas as raízes do cafeeiro, observou que o somatório dos teores médios de todos ETR's é da ordem de 137,45 mg kg<sup>-1</sup>, sendo este valor condizente com a concentração média mundial de 165 mg kg<sup>-1</sup>, com valores mínimos e máximos de 16 e 700 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente (Liang et al., 2005; Hu et al., 2006). A presença natural de ETR's no solo onde foram coletadas as raízes do cafeeiro pode ser explicada pela ocorrência de intrusões de kimberlitos (RADAM, 1982) na Serra da Canastra, uma vez que esta rocha é constituída de material rico em ETR's e Th (Best, 2003; Benitez, 2009). Deste modo, presume-se que os ETR's presentes naturalmente no solo se acumulam nas raízes do cafeeiro, resultados semelhantes foram observados por Cunha et al. (2009) ao estudarem as espécies *Scoparia montevidensis*; *Adiantopsis cf. chlorophylla* e *Chusquea sp.*

O somatório dos teores médios de todos os ETRL representaram em média 82 e 95 % do teor total de ETR's encontrado nas raízes das plantas de café cultivadas em solos sem e com aplicação de fosfogesso, respectivamente. Este resultado pode ser devido aos maiores teores de ETRL em relação aos ETRP presentes naturalmente na área de estudo (Tanure, 2016) e no fosfogesso utilizado (Tabela 2). Não obstante, Tanure (2016) observou que após aplicação do fosfogesso a relação ETRL/ETRP do solo reduziu de 7 para aproximadamente 3, embora, a relação ETRL/ETRP do fosfogesso fosse maior que a relação natural do solo. Deste modo, o aumento dos valores entre ETRL/ETRP nas raízes de café a partir da aplicação do fosfogesso, não pode ser explicada apenas pela relação existente no fosfogesso.

A relação entre ETRL/ETRP na planta foi em média 4,5 vezes superior a encontrada no solo. Deste modo, pode-se inferir que nas raízes do café arábica há um acúmulo preferencial de ETRL em relação aos ETRP, resultados semelhantes foram encontrados por Cunha et al. (2009) ao estudarem as espécies *Scoparia montevidensis*; *Adiantopsis cf. chlorophylla* e *Chusquea sp* em solos com ETR's. O maior acúmulo de ETRL em relação aos ETRP pode ser devido a maior mobilidade dos ETRL no solo. Este comportamento pode facilitar o contato destes elementos com o sistema radicular das

plantas, uma vez que, a água quando absorvida pelas plantas leva consigo os elementos nela dissolvidos até a rizosfera.

A entrada dos ETR's e Th na rizosfera permite que estes elementos sejam absorvidos pelas raízes. O elemento é considerado absorvido pela planta somente após sua passagem pela membrana celular. Deste modo, o acúmulo de ETR's e Th nas raízes, não garante que estes elementos foram absorvidos pelas raízes, pois, poderiam estar adsorvidos na CTC radicular ou nas partículas de solos aderidas a superfície das raízes. Não obstante, resultados obtidos com análises exploratórias realizadas em ICP-OES, mostraram que os ETR's podem ser translocados das raízes para frutos e folhas do café arábica (dados não apresentados), com isso podemos inferir que os ETR's adicionados ao solo por meio da utilização do fosfogesso podem ser absorvidos pelo cafeeiro.

## CONCLUSÕES

- (i) Os resultados indicam que os ETR's e Th presentes no fosfogesso podem ser absorvidos pelas plantas de café arábica, havendo um acúmulo preferencial de ETRL em relação aos ETRP.
- (ii) A taxa de recuperação dos ETR's e Th pelas raízes do cafeeiro foi muito baixa, com tendência de redução com aumento da dose de fosfogesso.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Amostragem de Resíduos-NBR-10007**. 1987. Disponível em: < <http://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/nbr-10007-amostragem-de-resc3adduos-sc3b3lidos.pdf> >. Acesso em: 10 de Fevereiro de 2017.

BENITEZ, L. **Províncias diamantíferas de Minas Gerais: Uma proposta para a caracterização de populações de diamantes típicas como subsídio à certificação Kimberley**. 2009. 223p. Tese (Doutorado em Geologia). Universidade Federal de Minas Gerais.

BEST, M. G. **Igneous and Metamorphic Petrology**. 2<sup>o</sup>ed. Blackwell Publishing, Incorporated, 2003. 756p.p. ISBN: 1405105887.

BOURLEGAT, F. M. **Disponibilidades de Metais em Amostras de Fosfogesso e Fertilizantes Fosfatados Utilizados Na Agricultura**. 2010. 88p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

CONNELLY, N. G.; HARTSHORN, R. M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. Cambridge CB4 0WF, UK: RSC Publishing, 2005. 366p. ISBN: 0854044388.



CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; GÁMIZ-GRACIA, L.; ALMANSA-LÓPEZ, E. M.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Calibration in chemical measurement processes. II. A methodological approach. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. v. 20, n. 11, p. 620-636, 2001.

CUNHA, M. D. C. L. E.; PEREIRA VITOR PAULO, N. A. C. B.; NARDI, L. V. S.; FORMOSO, M. L. L.; MENEGOTTO, E. Biogeoquímica dos elementos terras raras na Província Estanífera de Pitinga ( AM ). **Revista Brasileira de Geociências**. v. 39, n. 3, p. 560-566, 2009.

FERREIRA, D. F. Análise estatística por meio do SISVAR (Sistema para Análise de Variância) para Windows versão 5.1. . **In: Reunião anual da região brasileira da sociedade internacional de biometria**. . 2000. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos. Anais. p.255-258.

GROTTI, M.; MAGI, E.; LEARDI, R. Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 18, n. 3, p. 274-281, 2003.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 37, p. 1381-1420, 2006.

HU, Z.; RICHTER, H.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review. . **Journal of Plant Nutrition**. v. 27, n. 1, p. 183-220, 2004.

LIANG, T.; ZHANG, S.; WANG, L.; KUNG, H. T.; WANG, Y.; HU, A.; DING, S. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. **Environmental Geochemistry and Health**. v. 27, p. 301-311, 2005.

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

LIU, D.; WANG, X.; ZHANG, X.; GAO, Z. Effects of lanthanum on growth and accumulation in roots of rice seedlings. **Plant, Soil and Environment**. v. 59, n. 5, p. 196-200, 2013.

MENEGASSE, L. N.; GONÇALVES, J. M.; FANTINEL, L. M. Disponibilidades hídricas na Província cárstica de Arcos-Pains-Doresópolis, Alto São Francisco, Minas Gerais, Brasil. **Águas Subterrâneas**. v. 16, n. 1, 2002.

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.

NEVES, Y. P.; MARTINEZ, H. E. P.; AMARAL, J. F. T.; SOUZA, R. B.; DOMINGOS, D. R. Produtividade e acumulação de matéria seca, N, P e K por cultivares de Coffea arabica L. **Coffee Science**. v. 1, n. 2, p. 156-167, 2006.

RADAM. Levantamento de Recursos Naturais: Folhas SF23/24. In: (Ed.). **Projeto RADAM BRASIL**. Ministério das Minas e Energia: Secretaria-Geral, Rio de Janeiro v.32, 1982. p.660.

SARRUGE, J. R.; HAAG, H. P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba: ESALQ, 1974. 56p.

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.

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.

TANURE, L. P. P.; MELLO, J. W. V.; GASPARON, M.; ABRAHÃO, W. A. P.; BELLATO, C. R. Avaliação da concentração de Elementos Terras-raras em Fosfogesso. **XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. 2015. Natal - RN.

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

U.S.EPA-United States Environmental Protection Agency. **Method 3051 A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-soils-and-oils>>. Acesso em: 03 de Janeiro de 2017.

WANG, Z.; ZHANG, X.; MU, Y. Effects of rare-earth fertilizers on the emission of nitrous oxide from agricultural soils in China. **Atmospheric Environment**. v. 42, n. 16, p. 3882-3887, 2008.

## CAPÍTULO 2

### **Teores de elementos terras-raras e tório em plantas café em função do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso**

#### **RESUMO**

O fosfogesso é obtido na etapa de solubilização da apatita com ácido sulfúrico para a obtenção de ácido fosfórico pela indústria de fertilizantes fosfatado. O uso deste resíduo como condicionador de solos, melhorando a eficiência de uso da água do solo, notadamente em cultivos perenes. A movimentação dos sulfatos no perfil do solo permite corrigir deficiências de Ca e excesso de Al em subsuperfície, promovendo o aprofundamento do sistema radicular de modo a minimizar possíveis danos causados pela estiagem. Não obstante, o fosfogesso contém pequenas quantidades de elementos não essenciais como os terras-raras (ETR's) e tório (Th). Quando utilizado em grandes quantidades as plantas podem absorver quantidades significativas destes elementos presentes no fosfogesso, com consequências ainda pouco conhecidas na fisiologia e rendimento do café. Além disso, os estudos sobre os fatores que podem influenciar na absorção destes elementos ainda são escassos, principalmente em condições de campo. Neste contexto, este trabalho teve por objetivo avaliar a bioacumulação de ETR's e Th por raízes de café (*Coffea arabica* L.) em função do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso em condições de campo. As raízes foram coletadas em áreas que receberam uma aplicação de 28 t ha<sup>-1</sup> de fosfogesso, em dose única na linha de plantio, quando do transplantio das mudas de café. Foram considerados 4 tratamentos: tempos 0 (T1), 4 (T2), 7 (T3) e 9 (T4) anos após transplantio. As coletas foram realizadas na profundidade de 0 a 60 cm em trincheiras a 20 cm do colo de plantas. Após coleta, as raízes foram lavadas em água Milli-q, sendo posteriormente, secadas em estufa com circulação de ar a 60 °C. Após secagem, as raízes foram trituradas e submetidas à digestão nítrico-perclórica. Os teores de ETR's e Th nos extratos foram quantificados por espectrometria de massa com fonte de plasma induzido acoplado (ICP-MS). Os resultados obtidos permitiram concluir que: (i) O acúmulo de ETR's e Th nas raízes do cafeeiro varia em função do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso, havendo um acúmulo preferencial de ETRL em relação aos ETRP; (ii) O efeito do tempo sobre o acúmulo de ETR's e Th não foi uniforme para todos elementos, sendo a taxa de recuperação dos ETR's pelas raízes do cafeeiro

inversamente proporcional ao raio iônico de cada elemento, independentemente dos teores adicionados ao solo.

**Palavras chave:** Nutrição de plantas, *Coffea arabica* L, bioacumulação

## **ABSTRACT**

### **Rare earth element contents and thorium in coffee plants in function of the time of exposure of the plants to phosphogypsum**

Phosphogypsum is obtained in the stage of solubilization of apatite with sulfuric acid to obtain phosphoric acid by the phosphate fertilizer industry. The use of this residue as a soils conditioning, improving the efficiency of soil water use, especially in perennial crops. The movement of the sulfates in the soil profile allows correction of Ca deficiency and excess Al at the sub-surface, promoting the root system deepening in order to minimize possible damages caused by drought. Nevertheless, the phosphogypsum contains small amounts of non-essential elements such as rare earths (RE) and thorium (Th). When used in high amounts plants can absorb significant amounts of these elements present in phosphogypsum, with consequences still little known in the physiology and yield of coffee. Further, the studies about factors which can influence the absorption of these elements in field conditions are scarce. In this context, this work intended evaluate the absorption of REE's and Th by coffee plants as a function of the time of exposure of the plants to phosphogypsum in field conditions. The roots were collected in areas which received 28 t ha<sup>-1</sup> of phosphogypsum in a single dose on the planting line when transplanting of seedlings. Were considered Four treatments: Times 0 (T1), 4 (T2), 7 (T3) and 9 (T4) years after transplanting. Samples were collected from roots of coffee plants grown in a dystrophic Oxisol, amended with increasing doses of Araxá phosphogypsum in the transplanting of seedlings. Roots were collected from 0 to 60 cm deep, in trenches at 20 cm of the stems. Roots samples were washed in Milli-q water and subsequently dried at 60 °C. After that, roots were ground and submitted to nitric-perchloric digestion. Contents of REE's and Th in the extracts were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Results allowed to conclude that: (i) The accumulation of REE's and Th in the roots of the coffee plants varies according to the exposure time of coffee plants to phosphogypsum, there is a preferential accumulation of LRRE i in relation to the HREE; (ii) The effect of the time across the accumulation of REE's and Th by the roots of the coffee plants, was not uniform for all elements, being the rate of

retrieval of the RRE's by the roots of the coffee inversely proportional to the ionic radius of element, independently of the content added to the soil.

**Key words:** Trace elements, mineral nutrition, soil fertility.

## INTRODUÇÃO

O termo “elementos terras-raras (ETR’s)” refere-se, a um grupo de 17 elementos metálicos, incluindo os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) e os lantanídeos: 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). Os elementos La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu e Gd são classificados como leves e possuem maior ocorrência na natureza em relação aos demais ETR’s que são classificados como pesados (Abrão, 1994; Connelly et al., 2005).

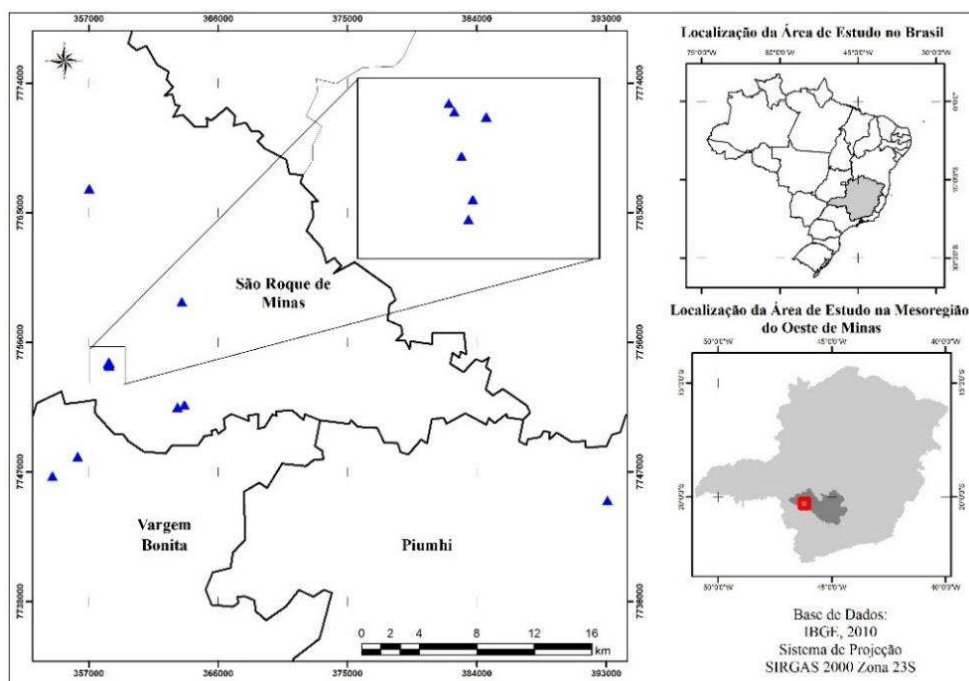
Os ETR’s não são considerados nutrientes, embora, possam atuar de forma positiva no desenvolvimento das plantas (Liu; Wang; Chen, 2012; Oliveira et al., 2014). Na China utilização de ETR’s na agricultura já é uma realidade, enquanto no Brasil não há insumos agrícolas a base de ETR’s, porém, teores significativos destes elementos são adicionados aos solos agrícolas brasileiros por meio da utilização de alguns insumos, principalmente adubos fosfatados e seus subprodutos (Moreira, 2014; Tanure, 2016). Devido ao aumento da concentração de ETR’s em solos agrícolas, torna-se importante avaliar os efeitos destes elementos sobre as culturas, uma vez que, a absorção de ETR’s pelas plantas já foi comprovada (Cunha et al., 2009; Oliveira et al., 2014). No entanto, os estudos sobre os fatores que podem influenciar na absorção de ETR’s são escassos, principalmente em condições de campo.

Estudos sugerem que o tempo de exposição das plantas aos ETR’s pode influenciar na taxa de absorção e translocação destes elementos (Hu et al., 2002; Espindola, 2009). Porém, grande parte dos estudos são realizados em soluções nutritivas, em um curto espaço de tempo, não sendo avaliado o efeito do solo e de longos períodos de exposição das plantas a estes elementos. Neste contexto, devido ao aumento da utilização de fosfogesso em áreas cultivadas com café (*Coffea arabica* L.), este trabalho teve por objetivo avaliar o acúmulo de ETR’s e Th nas raízes do cafeeiro em função do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso em condições de campo.

## MATERIAL E MÉTODOS

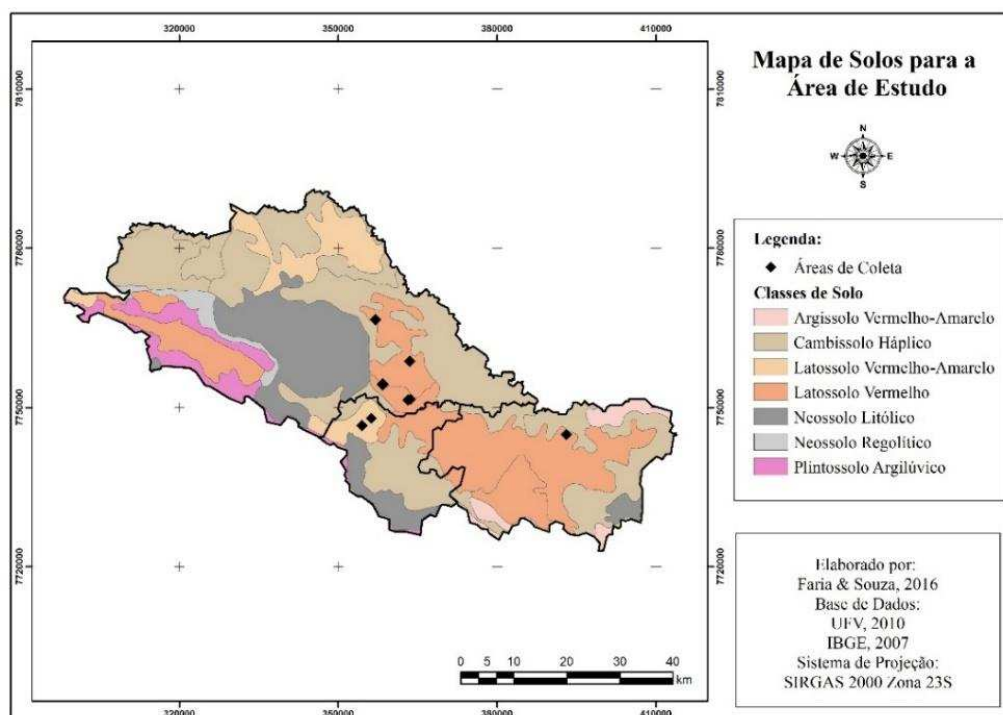
### Área de amostragem

As amostras de raízes foram coletadas em lavouras de café arábica georreferenciadas entre 20°18'S e 46°21'W; 20°23'S e 45°01'W nos municípios de São Roque de Minas e Piumhi – Oeste de MG (Figura 1), em áreas comerciais pertencentes à empresa AP Agro Insumos Agrícolas Ltda. A área de estudo, possui uma altitude média de 900 m e temperatura média de 20,7 °C com um clima do tipo Cwa, segundo classificação Köppen-Geiger, com precipitação pluvial média de 1.300 mm ano<sup>-1</sup> e umidade relativa aproximada de 60 % (Menegasse; Gonçalves; Fantinel, 2002).



**Figura 4.** Mapa de localização da área de estudo

A geologia da região é caracterizada como formação Sete Lagoas, pertencente ao subgrupo Paraopeba, do grupo Bambuí, tendo como as principais classes de solos os Latossolos, Cambissolos, Argissolos, Nitossolos e Plintossolos (Brasil, 1982) (Figura 2). A cafeicultura é a principal atividade agrícola da região, com extensas áreas de cultivo sobre Latossolos e em menor quantidade Argissolos, Cambissolos e Nitossolo.



**Figura 5.** Mapa de solos da área de estudo.

### Coleta e Preparo das amostras

Foram coletadas raízes de plantas cultivadas em um Latossolo Vermelho distrófico, que recebeu logo após o transplântio das mudas, uma dose de 28 t ha<sup>-1</sup> do fosfogesso de Araxá em, faixas de 0,3 m na linha plantio. Foram considerados 4 tratamentos: Tempo 0 (T1: controle); 4 (T2); 7 (T3) e 9 (T4) anos após o transplântio das mudas, no delineamento de blocos casualizados, em quatro repetições. Foram coletadas raízes na profundidade de 0 a 60 cm, em trincheiras abertas a aproximadamente 20 cm do caule de plantas selecionadas de forma inteiramente aleatória dentro do talhão de cada tratamento.

As raízes foram lavadas em peneira com malha de 1 mm, em água corrente durante dez minutos, sendo em seguida, submetidas a tríplice lavagem com água destilada e posteriormente com água ultrapura (18 MΩ cm<sup>-1</sup>). Após serem secas em estufa com circulação de ar a 65 °C até atingirem peso constante, as raízes foram trituradas em moinho de faca tipo Willey.

### Extração e quantificação dos ETR's e Th

Após o preparo, as amostras foram submetidas à digestão nitro-perclórica, segundo Sarruge; Haag (1974). Para quantificação dos teores de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y e Th por meio da espectrometria de massa com

plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) os extratos das digestões foram diluídos 500 vezes (FD). Além disso, adicionou-se aos extratos 5 µg L<sup>-1</sup> de ródio (Rh) como padrão interno, visando aumentar a precisão instrumental (Cuadros-Rodríguez et al., 2001; Grotti; Magi; Leardi, 2003).

### **Controle de qualidade**

Todos os recipientes e vidrarias utilizadas no trabalho foram limpos em banho ácido (HNO<sub>3</sub> 10%) por no mínimo 12 horas e posteriormente lavados em água ultrapura (18 MΩ cm<sup>-1</sup>). Além disso, utilizou-se na digestão e acidificação das amostras, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) bidestilado de forma a reduzir os níveis de contaminação.

Para determinação da acurácia dos resultados, foram realizadas durante o procedimento de detecção, leituras de uma amostra *check* com concentração previamente conhecida, a cada 10 leituras, aceitando-se uma variação ≤ 2,0 %, como sendo a máxima permitida pela técnica analítica utilizada.

### **Análise química do fosfogesso**

Amostras de fosfogesso foram coletadas seguindo os procedimentos adotados pela ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1987), de modo, a quantificar o incremento médio de ETR's e Th no solo por meio da aplicação de diferentes doses deste subproduto (Tabela 1). A solubilização das amostras de fosfogesso foram realizadas de acordo com o método EPA 3051 (U.S.EPA, 2007). A quantificação dos elementos de interesse no fosfogesso, seguiu os mesmos critérios utilizados para as amostras de raízes.

### **Taxa de recuperação (TR)**

As taxas de recuperação (TR) dos ETR's e Th pelas raízes foram obtidas através da seguinte equação:

$$TR = \frac{T \times PH \times MP}{IMH} \times 100$$

Onde:

T = Teores de ETR's e Th (kg kg<sup>-1</sup>) nas amostras de raízes;

MP = Matéria seca de raízes (kg) por planta;

PH = Plantas por hectare (4000);

IMH = Incremento médio (kg ha<sup>-1</sup>) de ETR's e Th para cada dose de fosfogesso;



A produção de matéria seca de raiz foi estimada com base em análises realizadas por Neves et al. (2006) que observaram uma produção média de 2,5 kg de matéria seca de raiz por planta, ao avaliarem diferentes espécies aos 55 meses de idade. Deste modo, para obtenção da taxa de recuperação destes elementos considerou-se uma produção de 4 kg de matéria seca de raiz por planta, tendo em vista que, as planta analisadas neste trabalho possuem 11 anos de idade.

### **Estatística**

Os resultados obtidos para as concentrações de ETR's e Th nas raízes foram submetidos à análise de variância. Ajustando-se regressões para as concentrações dos elementos em função do tempo de exposição ao fosfogesso, os modelos foram escolhidos baseados na significância dos coeficientes de regressão utilizando o teste "t" ao nível de 5% de probabilidade. Para tanto, utilizou-se os softwares SISVAR 5.1 (Ferreira, 2000) e SIGMAPLOT 10.0 (Systat Software Inc.).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados das amostras *check* revelaram uma variação  $\leq 1,5\%$ , indicando a robustez da metodologia utilizada no processo de análise dos elementos de interesse. Os limites de detecção (LD) e de quantificação praticável (LQP) atestam a credibilidade da técnica analítica utilizada para o estudo de elementos como estes, que são extremamente parecidos e, estão presentes em pequenas quantidades nos solos, uma vez que foram extremamente baixos (Tabela 1).

O baixo limite de detecção da técnica analítica utilizada permitiu a quantificação dos teores de ETR's em raízes no tempo 0 (Tabela 2). A presença de ETR's nas plantas jovens, pode ser devido a utilização de adubos fosfatados para o enriquecimento do substrato na formação das mudas. Na produção de mudas de café, é recomendado a adição de  $5 \text{ kg m}^{-3}$  de Super Simples (SSP) (CFSEMG, 1999), valor este que corresponde a aplicação de uma dose de  $10 \text{ t ha}^{-1}$ . Segundo Bourlegat (2010), os teores de ETR's presentes no fosfogesso e no SSP podem ser semelhantes. Deste modo, poderíamos inferir que a dose de ETR's aplicada por meio da utilização do SSP corresponde a 35 % da dose aplicada com  $28 \text{ t ha}^{-1}$  de fosfogesso, justificando assim, o teor de ETR's acima do limite de detecção da técnica analítica utilizada para tempo 0. Entretanto, o somatório dos teores médios de todos os elementos terras raras no tempo 0 foi 12 vezes inferior aos teores dos demais tratamentos. Presume-se que este resultado seja devido ao menor tempo de

exposição das plantas aos ETR's, uma vez que Souza et al. (2017) observou teor similar aos encontrados no tempo 7 e 9 anos, nas raízes do cafeeiro após 11 anos após a aplicação de uma dose correspondente a 33 % da dose de 28 t ha<sup>-1</sup>de fosfogesso utilizada nas lavouras com 7 e 9 anos.

**Tabela 1.** Limite de detecção (LD) e quantificação praticável (LQP) determinados em ICP-MS para os ETR's e Th.

	LD	LQP
	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$
Sc	$6,66 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-5}$
Y	$3,46 \times 10^{-7}$	$5,77 \times 10^{-7}$
La	$5,02 \times 10^{-5}$	$8,37 \times 10^{-5}$
Ce	$2,21 \times 10^{-6}$	$3,69 \times 10^{-6}$
Pr	$2,24 \times 10^{-6}$	$3,73 \times 10^{-6}$
Nd	$3,54 \times 10^{-6}$	$5,90 \times 10^{-6}$
Sm	$3,18 \times 10^{-6}$	$5,29 \times 10^{-6}$
Eu	$2,53 \times 10^{-7}$	$4,22 \times 10^{-7}$
Gd	$1,93 \times 10^{-6}$	$3,22 \times 10^{-6}$
Tb	$7,82 \times 10^{-8}$	$1,30 \times 10^{-7}$
Dy	$6,15 \times 10^{-7}$	$1,03 \times 10^{-6}$
Ho	$3,27 \times 10^{-8}$	$5,45 \times 10^{-8}$
Er	$6,84 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-5}$
Tm	$3,67 \times 10^{-8}$	$6,11 \times 10^{-8}$
Yb	$4,67 \times 10^{-7}$	$7,79 \times 10^{-7}$
Lu	$2,52 \times 10^{-8}$	$4,21 \times 10^{-8}$
Th	$1,49 \times 10^{-7}$	$2,49 \times 10^{-7}$

LD =  $3 \sigma (\text{tg}\alpha)^{-1}$  e LQP =  $10 \sigma (\text{tg}\alpha)^{-1}$ . FD Onde:  $\sigma$  - desvio padrão da leitura de dez brancos;  $\alpha$ - ângulo de inclinação da curva de calibração; FD - fator de diluição das amostras (500).

Ao quantificarmos os teores de ETR's nas raízes do cafeeiro, observamos que houve um maior acúmulo de Ce, La e Nd, que juntos representaram cerca de 80 % do total de ETR's acumulados nas raízes (Tabela 2). Os ETRL representaram em média 90 % do total de ETR's presente nas raízes, com o Ce representando em torno de 62 % deste total. Dentre os ETRP, o Sc apresentou o maior acúmulo, representando em média 55 % do total de ETRP nas raízes. Não obstante, o teor de Ce e Sc adicionado ao solo por meio da aplicação do fosfogesso representa apenas 44 % e 0,01 % do total de ETRL e ETRP, respectivamente (Tabela 3). Em virtude disso, podemos inferir que embora os teores de ETR's adicionados ao solo por meio da aplicação do fosfogesso influencie no acúmulo de ETR's pelas raízes do cafeeiro, a quantidade acumulada de cada elemento varia em função de suas características.

**Tabela 2.** Teores de elementos terras-raras (ETR's) e tório (Th) ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em raízes de plantas de café arábica com diferentes idades (anos), que receberam durante o transplântio uma dose de 28 ( $\text{t ha}^{-1}$ ) de fosfogesso, aplicado em superfície na linha de plantio.

Elementos	Tempo de exposição ao fosfogesso (A)			
	0	4	7	9
	----- $\text{mg kg}^{-1}$ -----			
Sc	0,379	2,197	1,646	1,110
Y	0,217	0,811	0,420	0,835
La	0,003	4,359	5,233	6,601
Ce	2,182	32,585	34,548	20,138
Pr	0,092	1,451	1,471	1,623
Nd	0,356	4,905	5,675	5,981
Sm	0,067	0,730	0,831	0,935
Eu	0,022	0,174	0,199	0,257
Gd	0,087	1,023	1,170	1,033
Tb	0,009	0,070	0,075	0,082
Dy	0,046	0,232	0,276	0,304
Ho	0,013	0,042	0,047	0,048
Er	0,019	0,080	0,104	0,098
Tm	0,004	0,009	0,011	0,009
Yb	0,026	0,048	0,060	0,042
Lu	0,004	0,007	0,008	0,005
Th	0,495	0,586	0,373	0,236
Total	4,019	49,309	52,146	39,338

Com a aplicação da dose de 28  $\text{t ha}^{-1}$  de fosfogesso em faixas de 0,3 m na linha de plantio, foi adicionado ao solo cerca de 100 kg ETR's (Tabela 3). Este resultado demonstra que, a utilização de elevadas doses de fosfogesso em áreas agrícolas pode promover o aumento dos teores de ETR's e Th no solo, corroborando (Tanure, 2016). Dentre os ETRL o Ce, La e Nd representaram 42, 23 e 20 % do total de ETR's adicionados ao solo, respectivamente, resultados semelhantes foram observados por Bourlegat (2010) ao analisar diferentes amostras de insumos fosfatados e seus subprodutos. A dose Ce aplicado ao solo ( $42 \text{ kg ha}^{-1}$ ) foi extremamente elevada, sendo superior ao somatório das doses máximas de todos os micronutrientes recomendados para o cafeeiro (CFSEMG, 1999). Dentre os ETRP o Y apresentou a maior taxa de incremento, representando cerca 48 % do total deste grupo, Tanure et al. (2015) observaram resultados semelhantes ao analisarem amostras de fosfogesso de Irecê- BA.

**Tabela 3.** Teores médios (TM) de ETR's e Th presentes no fosfogesso de Araxá-MG ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e, incremento médio por hectare (IMH) com a aplicação de uma dose de 28 t de fosfogesso, em faixas de 0,3 m na linha de plantio.

<b>Elementos</b>	<b>TM</b> $\text{mg kg}^{-1}$	<b>IMH</b> $\text{kg ha}^{-1}$
Sc	1,59	0,04
Y	77,11	2,16
La	819,10	22,93
Ce	1505,57	42,16
Pr	194,19	5,44
Nd	712,79	19,96
Sm	102,88	2,88
Eu	26,51	0,74
Gd	94,91	2,66
Tb	8,23	0,23
Dy	29,16	0,82
Ho	3,85	0,11
Er	9,02	0,25
Tm	0,67	0,02
Yb	2,90	0,08
Lu	0,31	0,01
Th	13,89	0,39
<b>Total</b>	<b>3602,68</b>	<b>100,88</b>

A partir da quantificação do acúmulo de ETR's nas raízes e dos teores adicionados ao solo por meio da aplicação do fosfogesso calculou-se a taxa de recuperação (TR) destes elementos pelas raízes do cafeeiro. Foi observado que a TR média aumentou de 0,06 % para 0,62 %, no do tempo 0 para 9 anos após a aplicação do fosfogesso, respectivamente. Presume-se que este resultado seja devido a dinâmica de solubilização do fosfogesso. Durante a coleta das raízes, observou-se a existência de uma camada residual de fosfogesso ainda não solubilizado em todos os tempos. Deste modo, podemos inferir que há um efeito residual do fosfogesso, em virtude disso, havendo um aumento da TR, devido a solubilização contínua do fosfogesso ao longo do tempo.

Dentre os ETRL o Ce e Gd apresentaram as maiores TR, 0,85 % e 0,50 %, respectivamente, enquanto, no grupo dos ETRP o Sc e Lu apresentaram as maiores TR 48 % e 1,12 %, respectivamente. A maior TR dos ETRP em relação aos ETRL poderia ser atribuída a menor quantidade de ETRP adicionados aos solos, entretanto, foi observado que a TR foi inversamente proporcional ao raio iônico dos elementos (Figura 3), independentemente do teor de cada elemento adicionado ao solo e do tempo de

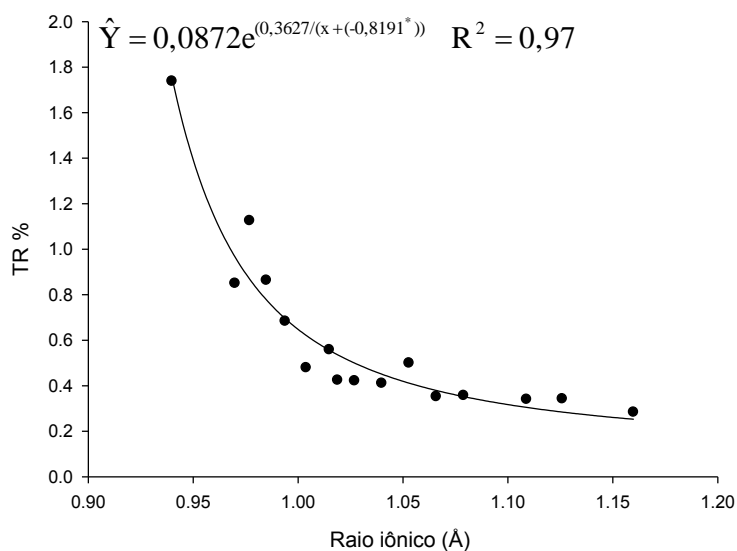
exposição da cultura ao fosfogesso. Como o raio iônico é inversamente proporcional a eletronegatividade do elemento, acredita-se que há uma preferência na adsorção destes elementos na CTC (capacidade de troca catiônica) do sistema radicular em relação aos demais, comportamento semelhante é observado na CTC do solo entre elementos trivalentes ( $Al^{3+}$ ) em relação aos mono ( $K^+$ ) e divalentes ( $Ca^{2+}$ ).

**Tabela 4.** Taxa de recuperação média (TR) dos ETR's e Th por raízes de cafeeiro cultivados em áreas com aplicação de uma dose de 28 t de fosfogesso Araxa-MG, em faixas de 0,3 m na linha de plantio.

Elementos	Tempo após a aplicação do fosfogesso			
	0	4	7	9
	----- TR % -----			
Sc	13,63	78,95	59,16	39,88
Y	0,16	0,60	0,31	0,62
La	0,00	0,30	0,37	0,46
Ce	0,08	1,24	1,31	0,76
Pr	0,03	0,43	0,43	0,48
Nd	0,03	0,39	0,45	0,48
Sm	0,04	0,41	0,46	0,52
Eu	0,05	0,38	0,43	0,55
Gd	0,05	0,62	0,70	0,62
Tb	0,06	0,49	0,52	0,57
Dy	0,09	0,45	0,54	0,59
Ho	0,19	0,63	0,70	0,71
Er	0,12	0,51	0,66	0,62
Tm	0,32	0,74	0,92	0,74
Yb	0,51	0,94	1,17	0,82
Lu	0,76	1,24	1,53	0,98
Th	2,03	2,41	1,53	0,97
Total	0,06	0,77	0,82	0,62

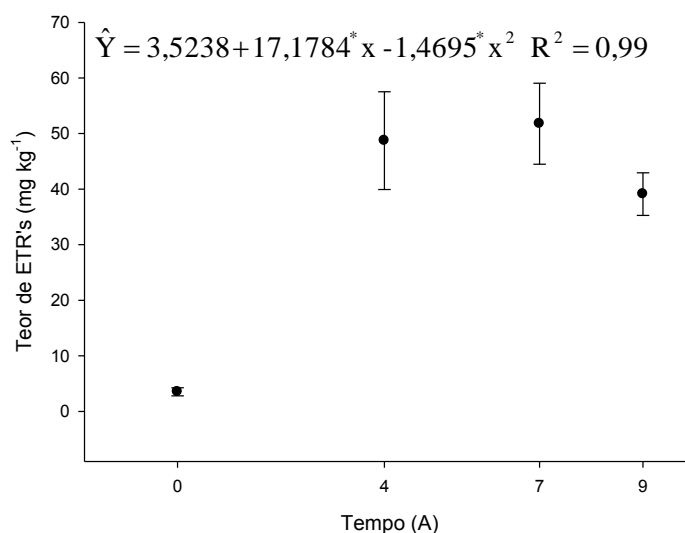
TR = ((T. PH . MP)/IMH) . 100: Onde: IMH - incremento médio (kg) por hectare para dose de 28 t ha<sup>-1</sup>; T - acúmulo por planta (kg); PH - plantas por hectare (4000); MP - matéria seca por planta (kg).

A TR muito superior de Sc em relação aos demais ETR's, pode ser devido ao teor natural de Sc no solo. Tanure (2016) ao analisar os teores naturais de ETR's em amostras de Latossolo nos municípios de São Roque de Minas e Vargem Bonita-MG constatou que o teor de Sc representa em torno de 84 % do total de ETRP presente no solo. Com isso podemos inferir que o Sc presente de forma natural no solo, pode ter se acumulado nas raízes do cafeeiro, justificando assim os altos valores da TR para este elemento.



**Figura 6.** Taxa de recuperação média (TR) dos ETR's e Th em função do raio iônico de cada elemento; \* significativo a 5%.

A TR de recuperação dos ETR's e Th pelas raízes do cafeeiro foi muito baixa, não obstante, a análise de variância revelou um efeito significativo ( $p < 0,05$ ) do tempo sobre os teores acumulados de todos os elementos estudados (Tabela 4). Foi observado que o somatório dos teores dos ETR's acumulados nas raízes do cafeeiro, ajustaram-se ao modelo quadrático ( $p < 0,05$ ) (Figura 3), havendo um acúmulo máximo de ETR's ( $54 \text{ mg kg}^{-1}$ ) aos 5,84 anos após a aplicação do fosfógeno.



**Figura 3.** Teor total de ETR's ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em raízes de plantas de café arábica em função do tempo decorrido após a aplicação de uma dose de  $28 \text{ t ha}^{-1}$  de fosfógeno; \* significativo a 5%.

**Tabela 4.** Resumo da análise de variância para variáveis ETR's e Th.

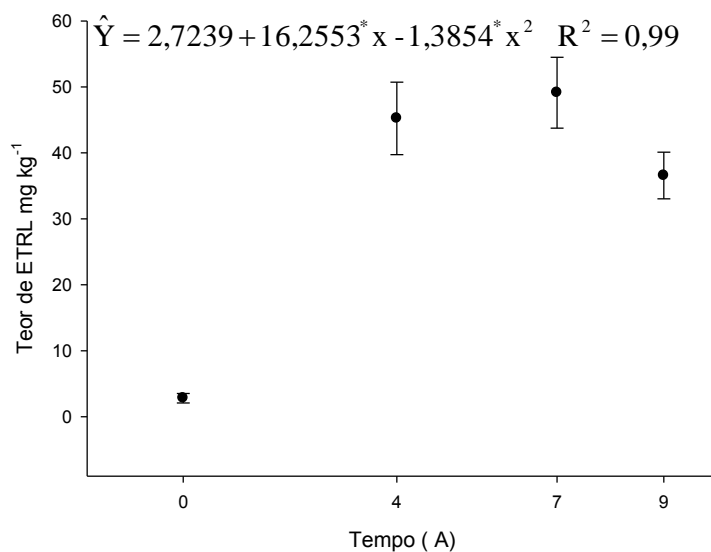
		Quadrado médio							
FV	GL	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Bloco	3	1,2679 <sup>ns</sup>	55,7846 <sup>ns</sup>	0,0920 <sup>ns</sup>	1,4081 <sup>ns</sup>	0,0052 <sup>ns</sup>	0,0010 <sup>ns</sup>	0,1108 <sup>ns</sup>	0,00007 <sup>ns</sup>
Tempo	4	32,5142*	886,9503*	2,0480*	27,4972*	0,6132*	0,0403*	0,9947*	0,0046*
Erro	12	1,3854	36,7774	0,0716	1,1091	0,0129	0,0014	0,0609	0,0001
Cv	(%)	29,07	27,12	23,08	24,9	17,75	23,07	29,78	19,46
Média	mg kg <sup>-1</sup>	4,049	22,363	1,159	4,229	0,641	0,163	0,828	0,059

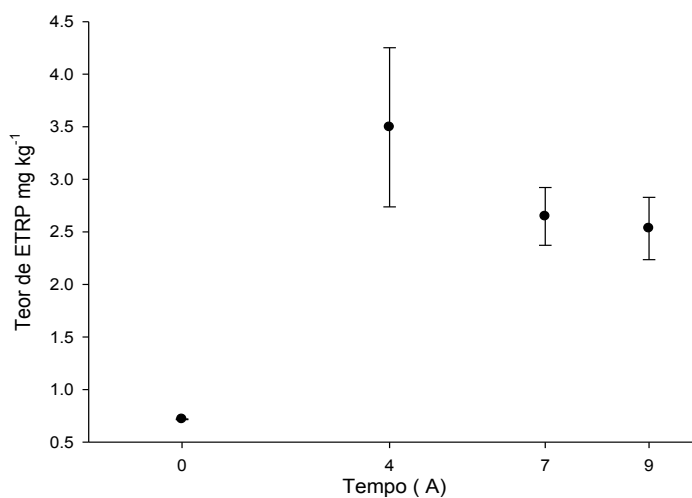
		Quadrado médio								
FV	GL	Sc	Y	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Th
Bloco	3	0,3185 <sup>ns</sup>	0,050885 <sup>ns</sup>	0,00000097 <sup>ns</sup>	0,00004 <sup>ns</sup>	0,000003 <sup>ns</sup>	0,00003 <sup>ns</sup>	0,00009 <sup>ns</sup>	0,0014 <sup>ns</sup>	0,0121 <sup>ns</sup>
Tempo	3	2,4048*	0,367666*	0,00001*	0,0008*	0,00004*	0,0060*	0,0011*	0,0538*	0,092*
Erro	9	0,1469	0,033767	0,000004	0,0001	0,000002	0,0002	0,00007	0,001	0,0167
Cv	(%)	28,76	32,2	30,7	27,14	16,16	16,48	21,64	14,91	30,6
Média	mg kg <sup>-1</sup>	1,33	0,571	0,006	0,044	0,008	0,076	0,038	0,215	0,422

<sup>ns</sup> Não significativo; \* significativo a 5%; \*\* significativo a 1 %; CV- Coeficiente de Variação

Analisando o comportamento dos grupos de ETRL e ETRP de forma individual, observamos que o acúmulo de ETRL ajustou-se ao modelo quadrático, com máxima acumulação (50 mg kg<sup>-1</sup>) aos 5,87 anos (Figura 4). Para os ETRP não foi encontrado equações que descrevessem seu comportamento ao longo do tempo, porém, foi observado que a máxima acumulação ocorreu por volta de 4 anos após a aplicação do fosfógeno (Figura 5).



**Figura 4.** Teor total de ETRL (mg kg<sup>-1</sup>) em raízes de plantas de café arábica em função do tempo decorrido após a aplicação de uma dose de 28 t ha<sup>-1</sup> fosfógeno; \* significativo a 5%.



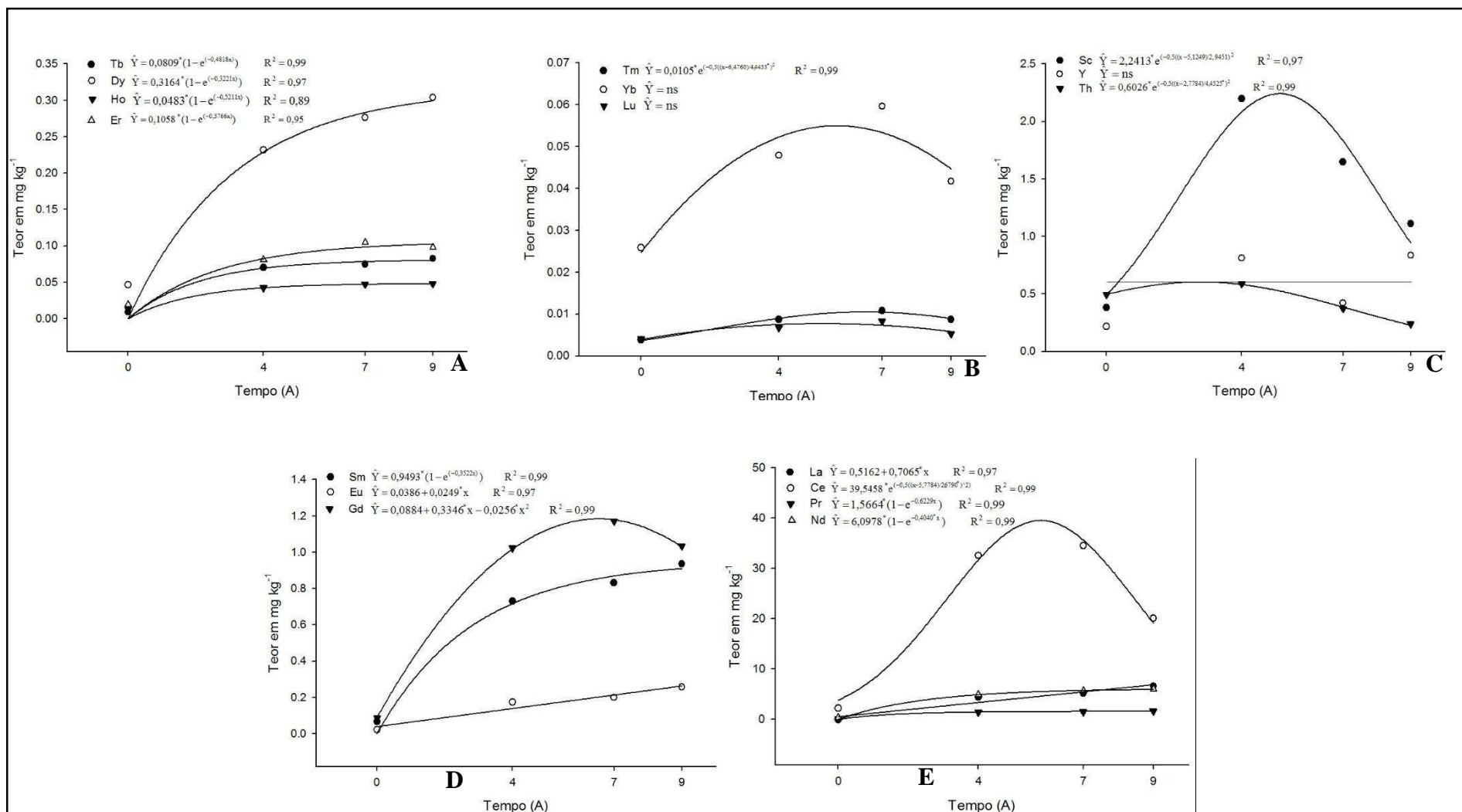
**Figura 5.** Teor total de ETRP (mg kg<sup>-1</sup>) em raízes de plantas de café arábica em função do tempo decorrido após a aplicação de uma dose de 28 t ha<sup>-1</sup> fosfógeno; \* significativo a 5%.



Para os ETRL e ETRP houve uma diferença significativa do tempo zero para os demais tempos. Não obstante, para os ETRP não houve diferença significativa entre os demais tempos, enquanto para os teores de ETRL houve uma redução significativa do tempo 7 para 9. Este resultado pode ser atribuído a maior mobilidade dos ETRL no solo em relação aos ETRP, como demonstrado por Tanure (2016). Presume-se que a maior lixiviação de ETRL pode provocar a depleção dos teores destes elementos no sistema radicular do cafeeiro, por meio da remoção contínua destes cátions da CTC radicular, em virtude da redução da concentração de ETRL na solução do solo. Além disso, caso esses elementos sejam absorvidos e translocados pelas plantas de café, a redução da concentração dos ETRL na solução do solo poderia causar um déficit entre disponibilidade e absorção e translocação destes elementos pela planta, justificando assim a redução significativa, apenas dos teores de ETRL do tempo 7 para 9.

Analisando o comportamento de cada elemento de forma individual, observamos que os modelos do tipo quadrático, exponencial e linear são os mais representativos ( $p < 0,05$ ) (Figura 6). Os teores dos elementos La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb e Dy nas raízes de café arábica aumentaram com o passar do tempo, sem atingir um ponto de máxima acumulação durante os 9 anos de exposição ao fosfogesso. Por outro lado, para Sc, Ce, Er, Gd, Tm, Yb, Lu e Th, houve um decréscimo dos teores, a partir do 4º ano para Sc e Th, e do 7º ano para Ce, Er, Gd, Tm, Yb e Lu, indicando que o acúmulo de ETR's e Th nas raízes das plantas de café arábica varia em função do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso, mas não em função da mobilidade dos elementos no solo.

O acúmulo diferenciado de elementos que possuem uma mobilidade no solo semelhante, é um indicativo da influência de outros fatores na relação ETR's x planta em condições de campo. Presume-se que este comportamento seja devido a translocação destes elementos para a parte aérea das plantas. Deste modo, os elementos que se acumularam durante os 9 anos de exposição das plantas de café ao fosfogesso podem possuir uma menor taxa de translocação em relação aos demais, justificando assim seu aumento contínuo no sistema radicular do cafeeiro. Não obstante, acredita-se que a taxa de lixiviação de cada elemento também possa ter influenciado nos teores de ETR's encontrado nas raízes.



**Figura 6.** Teores de elementos terras-raras ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) pesados (A, B e C) e leves (D e E) em raízes de plantas de café arábica em função do tempo de exposição da cultura a uma dose de 28 ( $\text{t ha}^{-1}$ ) de fosfógeno Araxá, aplicado em superfície na linha de plantio quando do transplante da cultura; \* significativo a 5%.

A mobilidade de cada elemento no solo está diretamente relacionada com seus respectivos raios iônicos (Bregiroux et al., 2006; Laveuf; Cornu, 2009). O tório por apresentar um pequeno raio iônico, se comporta como elemento pouco móvel no solo (Pliler; Adams, 1962; Langmuir; Herman, 1980), entretanto, segundo Souza; Ferreira (2005) a formação de complexos solúveis com sulfatos podem aumentar mobilidade do tório em condições naturais. Tanure (2016) observou uma redução significativa dos teores de Th na camada 0-20 cm de profundidade aos 3 anos após aplicação do fosfogesso, havendo uma tendência de acúmulo deste elemento em profundidades superiores a um metro. Deste modo, presume-se que a grande quantidade de sulfato adicionado ao solo por meio da aplicação de fosfogesso, tenha favorecido a lixiviação do Th, causando o esgotamento deste elemento na camada de solo de 0 a 60 cm de profundidade logo nos primeiros anos após aplicação do fosfogesso, justificando assim, a redução dos teores de Th nas raízes já a partir do 4º ano após a aplicação do fosfogesso.

A redução dos teores de ETR's disponíveis para as plantas não é causada apenas pela retirada destes elementos da área explorada pelo seu sistema radicular. A formação de minerais tendo como exemplo a formação da cerianita ( $CeO_2$ ) (Smedley, 1991; Braun et al., 1993; Cao et al., 2001; Coelho; Vidal-Torrado, 2003), pode reduzir a disponibilidade dos ETR's para plantas, sem que haja a redução dos teores destes elementos no solo. Como o tempo é um dos fatores de formação do solo, presume-se que, o passar do tempo favoreça a formação de composto não solúveis, justificando assim, a redução dos teores acumulados nas raízes de alguns ETR's a partir do 7º ano.

A presença dos ETR's na área explorada pela sistema radicular não garante sua disponibilidade para as plantas. Porém, caso estes elementos sejam absorvidos pelas raízes do cafeeiro, a redução dos teores de alguns elementos poderia ser causado pela translocação do mesmo para a parte aérea da planta. A partir dos efeitos dos ETR's sobre a produção e funcionamento de enzimas, hormônios e compostos antioxidante (Maheswaran et al., 2001; Zhang; Zeng; Xiao, 2003; d'Aquino et al., 2009; Espindola; de Menezes; Barbieri, 2013; Liu et al., 2013; Jianrong et al., 2014), podemos inferir que os ETR's podem ser translocados para a parte aérea de diversas plantas. Além disso, análises exploratórias realizadas em ICP-OES, sugerem que há translocação dos ETR's adicionados ao solo por meio da aplicação do fosfogesso, para frutos e folhas do café arábica (dados não mostrados).

Foi observado que a relação ETRL/ETRP na planta tende a aumentar com o passar do tempo. Portanto, pode-se inferir que há uma maior bioacumulação de ETRL em

relação aos ETRP, corroborando Cunha et al. (2009). Houve redução do valor da relação entre ETRL/ETRP aos 9 anos após aplicação do fosfogesso. Este resultado pode ser devido a: maior taxa de lixiviação dos ETRL em relação aos ETRP; incorporação dos ETR's na matriz do solo; translocação preferencial de ETRL em relação aos ETRP.

## CONCLUSÕES

- (i) O acúmulo de ETR's e Th nas raízes do cafeeiro varia em função do tempo de exposição das plantas ao fosfogesso, havendo um acúmulo preferencial de ETRL em relação aos ETRP.
- (ii) O efeito do tempo sobre o acúmulo de ETR's e Th pelas raízes do cafeeiro não foi uniforme para todos elementos, sendo a taxa de recuperação dos ETR's e Th pelas raízes do cafeeiro inversamente proporcional ao raio iônico de cada elemento, independentemente dos teores adicionados ao solo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Amostragem de Resíduos-NBR-10007**. 1987. Disponível em: < <http://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/nbr-10007-amostragem-de-resc3adduos-sc3b3lidos.pdf> >. Acesso em: 10 de Fevereiro de 2017.

ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212p. ISBN: 85-7227-045-0.

BOURLEGAT, F. M. **Disponibilidades de Metais em Amostras de Fosfogesso e Fertilizantes Fosfatados Utilizados Na Agricultura**. 2010. 88p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

BRAUN, J.-J.; PAGEL, M.; HERBILLN, A.; ROSIN, C. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 57, n. 18, p. 4419-4434, 1993.

BREGIROUX, D.; LUCAS, S.; CHAMPION, E.; AUDUBERT, F.; BERNACHE-ASSOLLANT, D. Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO<sub>4</sub> with RE = La, Ce or Y. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 26, n. 3, p. 279-287, 2006.

CAO, X.; CHEN, Y.; WANG, X.; DENG, X. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. **Chemosphere**. v. 44, n. 4, p. 655-661, 2001.

CFSEMG-Comissão de fertilidade do solo do estado de Minas Gerais. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5º Aproximação**: 359 p. 1999.

COELHO, M.; VIDAL-TORRADO, P. Caracterização e gênese de perfis plúnticos desenvolvidos de arenito do Grupo Bauru: II-mineralogia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 27, n. 03, p. 495-507, 2003.

CONNELLY, N. G.; HARTSHORN, R. M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. Cambridge CB4 0WF, UK: RSC Publishing, 2005. 366p. ISBN: 0854044388.

CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; GÁMIZ-GRACIA, L.; ALMANSA-LÓPEZ, E. M.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Calibration in chemical measurement processes. II. A methodological approach. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. v. 20, n. 11, p. 620-636, 2001.

CUNHA, M. D. C. L. E.; PEREIRA VITOR PAULO, N. A. C. B.; NARDI, L. V. S.; FORMOSO, M. L. L.; MENEGOTTO, E. Biogeoquímica dos elementos terras raras na Província Estanífera de Pitinga ( AM ). **Revista Brasileira de Geociências**. v. 39, n. 3, p. 560-566, 2009.

D'AQUINO, L.; MORGANA, M.; CARBONI, M. A.; STAIANO, M.; ANTISARI, M. V.; RE, M.; LORITO, M.; VINALE, F.; ABADI, K. M.; WOO, S. L. Effect of some rare earth elements on the growth and lanthanide accumulation in different *Trichoderma* strains. **Soil Biology and Biochemistry**. v. 41, n. 12, p. 2406-2413, 2009.

ESPINDOLA, M. C. G. **Tratamento de sementes de alface, milho, soja e feijão com os elementos terras raras cério e lantânio**. 2009. 87p. Tese (Doutorado). Centro de Ciência Rurais, Universidade Federal de Santa Maria-UFSM, Santa Maria-RS.

ESPINDOLA, M. C. G.; DE MENEZES, N. L.; BARBIERI, A. P. P. Efeito do cério na qualidade fisiológica de sementes de milho e no desempenho agrônômico das plantas= Effect cerium on the physiological quality maize seed and agronomic performance of plants. **Bioscience Journal**. v. 29, n. 5, 2013.

FERREIRA, D. F. Análise estatística por meio do SISVAR (Sistema para Análise de Variância) para Windows versão 5.1. . **In: Reunião anual da região brasileira da sociedade internacional de biometria**. . 2000. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos. Anais. p.255-258.

GROTTI, M.; MAGI, E.; LEARDI, R. Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 18, n. 3, p. 274-281, 2003.

HU, X.; DING, Z.; CHEN, Y.; WANG, X.; DAI, L. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Chemosphere**. v. 48, n. 6, p. 621-629, 2002.

JIANRONG, W.; LEI, W.; TING, H.; WENCHAO, L.; SHAOWU, X. Effects of lanthanum on abscisic acid regulation of root growth in *Arabidopsis*. **Journal of rare earths**. v. 32, n. 1, p. 78-82, 2014.

- LANGMUIR, D.; HERMAN, J. S. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 44, n. 11, p. 1753-1766, 1980.
- 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, 2009.
- LIU, D.; WANG, X.; CHEN, Z. Effects of rare earth elements and REE-binding proteins on physiological responses in plants. **Protein and Peptide Letters**. v. 19, n. 2, p. 198-202, 2012.
- LIU, D.; WANG, X.; ZHANG, X.; GAO, Z. Effects of lanthanum on growth and accumulation in roots of rice seedlings. **Plant, Soil and Environment**. v. 59, n. 5, p. 196-200, 2013.
- MAHESWARAN, J.; MEEHAN, B.; REDDY, N.; PEVERILL, K.; BUCKINGHAM, S. Impact of Rare Earth Elements on plant physiology and productivity. **Rural Industries Research and Development Corporation**. v. 1, n. 145, p. 1-40, 2001.
- MENEGASSE, L. N.; GONÇALVES, J. M.; FANTINEL, L. M. Disponibilidades hídricas na Província cárstica de Arcos-Pains-Doresópolis, Alto São Francisco, Minas Gerais, Brasil. **Águas Subterrâneas**. v. 16, n. 1, 2002.
- 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.
- NEVES, Y. P.; MARTINEZ, H. E. P.; AMARAL, J. F. T.; SOUZA, R. B.; DOMINGOS, D. R. Produtividade e acumulação de matéria seca, N, P e K por cultivares de Coffea arabica L. **Coffee Science**. v. 1, n. 2, p. 156-167, 2006.
- OLIVEIRA, J. S. B.; BIONDO, V.; SAAB, M. F.; SCHWAN-ESTRADA, K. R. F. Uso de elementos Terras Raras na agricultura. **Scientia Agraria Paranaensis - SAP**. v. 13, n. 3, p. 171-185, 2014.
- PLILER, R.; ADAMS, J. A. S. The distribution of thorium and uranium in a Pennsylvanian weathering profile. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 26, n. 11, p. 1137-1146, 1962.
- SARRUGE, J. R.; HAAG, H. P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba: ESALQ, 1974. 56p.
- SMEDLEY, P. L. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 55, n. 10, p. 2767-2779, 1991.
- SOUZA, J. L. D.; FERREIRA, F. J. F. Anomalias aerogamaespectrométricas (K, eU e eTh) da quadrícula de Araras (SP) e suas relações com processos pedogenéticos e fertilizantes fosfatos. **Revista Brasileira de Geofísica**. v. 23, n. 3, p. 251-274, 2005.

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.

TANURE, L. P. P.; MELLO, J. W. V.; GASPARON, M.; ABRAHÃO, W. A. P.; BELLATO, C. R. Avaliação da concentração de Elementos Terras-raras em Fosfogesso. **XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. 2015. Natal - RN.

U.S.EPA-United States Environmental Protection Agency. **Method 3051 A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 2007. Disponível em: < <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-soils-and-oils> >. Acesso em: 03 de Janeiro de 2017.

ZHANG, L.; ZENG, F.; XIAO, R. Effect of lanthanum ions (La<sup>3+</sup>) on the reactive oxygen species scavenging enzymes in wheat leaves. **Biological Trace Element Research**. v. 91, n. 3, p. 243-252, 2003.

## CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados sugerem que, os ETR's e Th adicionados ao solo por meio da utilização do fosfogesso podem ser absorvidos pelas plantas de café arábica, havendo um acúmulo preferencial de ETRL em relação aos ETRP nas raízes do cafeeiro.

A utilização de elevadas doses do fosfogesso Araxá pode aumentar a concentrações de ETR's e Th, em solos agrícolas. Não obstante, a taxa de recuperação dos ETR's pelas raízes do cafeeiro foi muito baixa, apresentando uma tendência de redução com o aumento da dose de fosfogesso.

A taxa de recuperação dos ETR's e Th pelas raízes do cafeeiro parece estar relacionado ao raio iônico de cada elemento, independentemente dos teores adicionados ao solo.

A dose de fosfogesso aplicado ao solo e o tempo de exposição das plantas a este produto em condições de campo influenciam nos teores acumulados nas raízes do cafeeiro. Não obstante, o efeito destas variáveis sobre o acúmulo destes elementos pelas raízes do cafeeiro não é uniforme.