



PAULA GODINHO RIBEIRO

**CROP PLANTS YIELD AND DEVELOPMENT FOLLOWING
SOIL AND FOLIAR APPLICATION OF RARE EARTHS**

**LAVRAS – MG
2018**

PAULA GODINHO RIBEIRO

**CROP PLANTS YIELD AND DEVELOPMENT FOLLOWING SOIL AND FOLIAR
APPLICATION OF RARE EARTHS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, área de concentração Recursos Ambientais e Uso da Terra, para obtenção do título de mestre.

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, Ph.D.
Orientador

Prof. Dr. Paulo Fernandes Boldrin
Coorientador

**LAVRAS – MG
2018**

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

Ribeiro, Paula Godinho.

Crop plants yield and development following soil and foliar
application of rare earths / Paula Godinho Ribeiro. - 2018.

72 p.

Orientador(a): Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Coorientador(a): Paulo Fernandes Boldrin.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Lantanídeos. 2. Fertilizantes fosfatados. 3. Produtividade. I.
Guilherme, Luiz Roberto Guimarães. II. Boldrin, Paulo Fernandes.
III. Título.

PAULA GODINHO RIBEIRO

**CROP PLANTS YIELD AND DEVELOPMENT FOLLOWING SOIL AND FOLIAR
APPLICATION OF RARE EARTHS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, área de concentração Recursos Ambientais e Uso da Terra, para obtenção do título de mestre.

APROVADA em 09 de março de 2018.

Dr. Leônidas Carrijo Azevedo Melo UFLA

Dr. Silvio Junio Ramos ITV-VALE

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, Ph.D.
Orientador

**LAVRAS – MG
2018**

*A Deus, por iluminar meus passos.
A meus pais e toda minha família pelo apoio incondicional e absoluto.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por abençoar meu caminho.

A meus pais, Carlos e Iêda, pelo amor, incentivo e motivação de vencer sempre.

Pela luz de minha avó Cinira e meu avô Evaristo. Aos tios Francisca, Maria José, Elaine, José Maria e madrinha Regina pelo amor, conselhos e ajuda de sempre. Aos demais tios e primos pela amizade.

Ao Eduardo pelo companheirismo diário. À Patrícia, ao Rodrigo e Rafael por sempre acreditarem em mim e me querer bem.

Ao Osnar por todo amor, cuidado e companheirismo.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo pela oportunidade.

Agradeço também ao Instituto Tecnológico Vale pela concessão da bolsa de estudos e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, FAPEMIG e CAPES pelo auxílio financeiro.

Aos professores pelo conhecimento.

Ao Professor e Orientador Bebeto pelas oportunidades, sugestões e exemplo profissional.

À Cynthia e ao Gabriel pela amizade, ajuda e conselhos.

Ao André e demais ICs por todo apoio nas atividades, especialmente aos envolvidos nos trabalhos de campo em Rio Verde.

Ao coorientador Paulo Boldrin e a Guilherme Dinali e Teotonio Carvalho pela expressiva contribuição nos trabalhos.

Aos funcionários do DCS pelo apoio e amizade, em especial a Geila, Lívia, Dirce, Maria Alice, Roberto e Pezão.

Aos amigos do DCS pelo companheirismo e momentos compartilhados: Vanuse, César, Filipe, Jefferson, Cristiano, Ediu, Olívia e Jéssica. Aos demais colegas do Departamento pela convivência.

Aos membros da banca Dr. Leônidas Carrijo Azevedo Melo e Dr. Silvio Junio Ramos por aceitarem o convite.

MUITO OBRIGADA!!!

*“I have a dream, a song to sing
To help me cope with anything
If you see the wonder of a fairy tale
You can take the future even if you fail”*

Bjorn Ulvaeus e Benny Andersson

(1979)

RESUMO GERAL

Os elementos terras raras (ETR) são metais de transição de composições físicoquímicas similares que estão presentes em rochas fosfáticas e em seus produtos derivados, como os fertilizantes fosfatados. Efeitos positivos têm sido atribuídos à aplicação agrícola de ETR, como estímulo à fotossíntese e incremento de produtividade. Apesar do aumento nos estudos da aplicação de ETR em plantas, o conhecimento do efeito da aplicação de ETR via fertilizantes fosfatados é escasso. Além disso, o uso de fertilizantes foliares a base de ETR é novidade no Brasil. Experimentos em campo foram realizados em Rio Verde – GO e Lambari – MG com os seguintes objetivos: 1) avaliar a resposta de soja (*Glycine max* L.) e feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) a doses de fertilizantes fosfatados contendo concentrações distintas de ETR, adicionados via solo; e, 2) avaliar os efeitos de ETR, aplicados via foliar, na produtividade, teor de nutrientes e proteínas de grãos das culturas de soja e milho (*Zea mays* L.) e teor de óleo nos grãos de soja. Para o experimento via solo, o delineamento experimental foi o de blocos ao acaso com distribuição fatorial 4x4 (4 fertilizantes, 4 doses) com quatro blocos, totalizando 64 parcelas. Os fertilizantes utilizados foram: fosfato de amônio puro, sem a presença de ETR; superfosfato simples (SFS) comercial, com baixo teor de ETR; SFS de Catalão com maior conteúdo total de ETR e SFS de Araxá com conteúdo médio de ETR. As doses de P₂O₅ testadas foram 0, 40, 80, e 160 kg ha⁻¹. Para o experimento foliar a fonte utilizada foi um mix de ETR criado a partir de um fertilizante comercial chinês denominado “Changle”; composto de 23,95% de La, 41,38% de Ce, 4,32% de Pr e 13,58% de Nd nas seguintes doses: 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 kg ha⁻¹ do mix. Foram realizadas análises de teor de nutrientes, do rendimento e da qualidade dos grãos. Não houve efeito dos ETR aplicados via foliar na produtividade e qualidade de grãos das culturas da soja e do milho. Por outro lado, no experimento via solo o SFS de Catalão, aumentou consistentemente a produtividade do feijão em cerca de 30% em relação ao controle com sal puro. O SFS de Araxá também aumentou a produtividade em cerca de 30% quando aplicado na dose de 160 kg ha⁻¹ de P₂O₅. Para soja, o SFS de Catalão na dose de 160 kg P₂O₅ ha⁻¹ foi superior ao sal puro (na mesma dose de P₂O₅) e ao tratamento sem adição de P. Assim, os ETR contidos em fertilizantes fosfatados potencializam a habilidade destes em promover o aumento de produtividade nessas leguminosas.

Palavras-chave: Lantanídeos. Fertilizantes fosfatados. Produtividade. Nutrição de plantas.

GENERAL ABSTRACT

Rare earth elements (REE) are transition metals of similar physicochemical compositions that are present in phosphate rocks and their by-products, such as phosphate fertilizers. Positive effects have been reported for the agricultural application of REE, as a stimulus of photosynthesis and yield increases. Although the number of studies regarding the application of REE in plants has been increasing, our knowledge on the effect of REE applications via phosphate fertilizers is scarce. In addition, the use of REE foliar fertilizers is novel in Brazil. Field experiments were conducted in Rio Verde – GO and Lambari – MG, Brazil, aiming to: 1) evaluate the response of soybean (*Glycine max* L.) and common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) to increasing rates of soil-applied phosphate fertilizers containing different concentrations of REE; and, 2) evaluate the effects of foliar applications of REE in the production, nutrient and protein contents of soybean and maize grains (*Zea mays* L.) and oil content of soybean grains. The soil experiment followed a full factorial design with two factors (4 fertilizers, 4 doses), and four blocks totaling 64 plots. The fertilizers used were: pure ammonium phosphate, without REE; single superphosphate (SSP), with low REE content; SSP from Catalão with a high content of REE and SPP from Araxá with an intermediate REE content. The P₂O₅ doses tested were 0, 40, 80, and 160 kg ha⁻¹. For the foliar application, the source used was a REE mix created from a chinese fertilizer called “Changle”, which is composed of 23.95% La, 41.38% Ce, 4.32% Pr, and 13.58% Nd at the following doses: 0; 0.1; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0 kg of mix ha⁻¹. Nutrient analyses, yield, and grain quality were carried out at the end of the experiments. There was no effect of foliar application of REE on yield and grain quality of soybean and maize. On the other hand, in the soil experiment, the Catalão SSP consistently increased the common bean yield by about 30% over the control with pure P salt. Araxá SSP also increased the yield by about 30% when applied at a P₂O₅ rate of 160 kg ha⁻¹. For soybean, the SSP from Catalão, with 160 kg of P₂O₅ ha⁻¹, was superior to the pure salt (at the same level of P₂O₅) and to the treatment without the addition of P. Therefore, the REE contained in these P fertilizers increased its potential to promote legume crops yield.

Keywords: Lanthanides. Phosphate fertilizers. Crop yield. Plant nutrition.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1	Elementos Terras Raras	12
2.2	Elementos terras raras em solos	13
2.3	Ocorrência de ETR em fertilizantes fosfatados e seus derivados.....	15
2.4	Absorção de ETR pelas plantas e interação com nutrientes.....	17
2.5	Aplicação agrícola de ETR e seus efeitos nas plantas.....	18
3.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	22
	REFERÊNCIAS	23
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	30
	ARTIGO 1: RARE EARTH ELEMENTS PRESENT IN PHOSPHATE FERTILIZERS INCREASE THEIR EFFECTIVENESS ON LEGUME CROPS YIELD	30
	ARTIGO 2: APLICAÇÃO DE MIX DE ETR EM CULTURAS DE INTERESSE AGRÍCOLA.....	56
1.	INTRODUÇÃO	58
2.	METODOLOGIA	59
2.1	Caracterização do local e do solo.....	60
2.2	Análises agronômicas.....	60
2.2.1	Soja.....	60
2.2.2	Milho.....	61
2.3	Teor de nutrientes em folhas e grãos.....	61
2.3.1	Época de coleta de folhas para análise	61
2.3.2	Determinação dos teores de nutrientes em folhas e grãos de soja e milho	61
2.4	Qualidade de grãos de soja e milho	62
2.5	Análise estatística	62
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.	CONCLUSÕES	6868
	REFERÊNCIAS	6969

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) compõem um grupo de elementos formado pelos lantanídeos, cujos números atômicos variam de 57 a 71, além de escândio (Sc) e ítrio (Y) (IUPAC, 2005). A agricultura e as atividades industriais têm promovido o acréscimo das concentrações destes elementos nos solos (PAYE et al., 2016; RAMOS et al., 2016a; TODOROVSKY; MINKOVA; BAKALOVA, 1997). Rochas fosfáticas possuem teores variáveis de ETR bem como seus produtos derivados, como os fertilizantes fosfatados e o fosfogesso (TURRA et al., 2011). Esses produtos, muito utilizados em solos brasileiros, liberam ETR para o meio e podem influenciar o desenvolvimento das culturas, uma vez que tais elementos são absorvidos e acumulados por estas (RAMOS et al., 2016a).

O conhecimento da dinâmica dos ETR no sistema solo-planta em condições tropicais é incipiente, assim como seus reais efeitos nas plantas, o que justifica os estudos com ETR no que diz respeito a aspectos nutricionais bem como na produtividade de culturas. A soja é largamente cultivada no Brasil, e recebe, em geral, grandes quantidades de fertilizantes fosfatados, sobretudo no cerrado brasileiro. O milho é geralmente plantado em sucessão à soja, na safrinha. Além disso, o feijão se destaca como fonte nutricional e é tradicionalmente cultivado no Brasil. Estas culturas, responsáveis por considerável geração de empregos em suas cadeias produtivas, são essenciais para o agronegócio do Brasil, um dos maiores produtores mundiais dos grãos.

Com o aumento da população e conseqüente exigência de maiores produtividades faz-se necessária à busca por fontes nutricionais alternativas para atender a demanda da planta e expressar seu máximo potencial produtivo. Estudos realizados, principalmente na China, indicam que baixas concentrações de ETR podem promover o crescimento, o aumento de produtividade e da qualidade de produtos em várias culturas (LIU et al., 2013; ZHANG et al., 2013). Nesse país, a exploração de ETR com utilidade agrícola ocorre há mais de trinta anos e é amplamente praticada.

Na China, os ETR são aplicados de diferentes maneiras, como em aplicações foliares e tratamento de sementes e devem ser aplicados anualmente para que tenham efeito na produção (PANG et al., 2002). O aumento de produtividade das culturas pode estar associado aos efeitos dos ETR na fotossíntese, na melhoria da eficiência do uso da água e na ativação de

enzimas antioxidantes, o que gera crescimento da parte aérea e incremento de matéria seca nas plantas (RAMOS et al., 2016a; ZHOU et al., 2011).

Apesar do crescimento no número de estudos reportando a aplicação de ETR em plantas, o conhecimento do efeito da adição destes elementos via fertilizantes fosfatados é incipiente e mais trabalhos devem ser realizados para elucidar esses efeitos no crescimento e desenvolvimento de plantas. A aplicação de fertilizantes foliares a base de ETR é novidade no Brasil, sendo até então avaliada somente para fins acadêmicos. Além disso, o Brasil possui importantes reservas de ETR, principalmente associadas às reservas de fosfato, e o uso agrícola destes elementos pode ser relevante para as indústrias que exploram ETR (DIATLOFF; ASHER; SMITH, 1999) e também para a agricultura brasileira.

Assim, este estudo se propôs a avaliar os efeitos dos ETR aplicados de duas formas: 1) via solo, a partir da aplicação de fertilizantes fosfatados nas culturas do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) e soja (*Glycine max* L.); e, 2) via aplicação foliar com mix de ETR, adaptado do fertilizante chinês *Changle*, nas culturas da soja e milho (*Zea mays* L.). Em ambos os experimentos, foram avaliados os efeitos de ETR no desenvolvimento, produtividade e teor de nutrientes dessas culturas cultivadas em condição de campo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Elementos Terras Raras

Os elementos terras raras são metais de transição que apresentam composições físicoquímicas similares e compartilham frequentemente a forma de cátions trivalentes (TYLER, 2004). O grupo é composto por 17 elementos dos quais 15 são 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), além de escândio (Sc) e ítrio (Y), todos pertencentes a família III B da tabela periódica (IUPAC, 2005).

Os ETR são recursos estratégicos à indústria moderna devido à ampla utilização destes na geração de novas tecnologias (MASSARI; RUBERTI, 2013). Isto se deve às propriedades inerentes desses elementos como as magnéticas, ópticas e espectroscópicas resultantes de suas configurações eletrônicas (MARTINS; ISOLANI, 2005). Os ETR são requeridos, por exemplo, como componentes de aparelhos eletrônicos, baterias, lasers, ímãs, catalisadores, além de serem utilizados na medicina e na geração de energia limpa (HAQUE et al., 2014; MARTINS; ISOLANI, 2005; RAMOS et al., 2016a; REDLING, 2006). Outras aplicações desses elementos incluem a de fertilizantes e também o uso na pecuária, com relatos de aumento no desempenho animal. Como exemplo, citam-se o ganho de peso, melhora no processo de digestão de ruminantes, aumento do tamanho e produção de ovos de aves e de produção de leite em vacas leiteiras (REDLING, 2006; YANG et al., 2009).

A China é responsável por cerca de 80% da produção de ETR no mundo, entretanto, países como Austrália, Rússia, Índia e Tailândia também são importantes no fornecimento destes elementos, que têm sido amplamente requeridos pela indústria (CHEN, 2011; USGS, 2018). O Brasil desempenha papel importante nesse contexto, pois embora haja pouca exploração devido à falta de incentivos governamentais, o país detém a segunda maior reserva de ETR do mundo - após a China -, com cerca de 22 milhões de toneladas (SOUZA FILHO; SERRA, 2014; USGS, 2018).

O nome ETR está associado à aparência terrosa dos óxidos desses elementos e em função das suas identificações em séculos passados como componentes de óxidos de minerais aparentemente raros (LONG et al., 2012). Outra explicação, mais aceita, relaciona-se à dificuldade de se obter isoladamente os ETR uma vez que são encontrados intimamente associados entre si em minerais (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012). A abundância

natural desses elementos na crosta terrestre segue a ordem de Oddo-Harkins, em que os elementos de números atômicos pares são mais abundantes do que os de números atômicos ímpares (HENDERSON, 1984). Embora os ETR sejam chamados de raros, a maioria deles não se adequa a esta definição. A abundância média de Ce na crosta terrestre, por exemplo, é de cerca de 68 mg kg^{-1} , concentração semelhante a do elemento cobre no ambiente (HAQUE et al., 2014). Além disso, os ETR menos abundantes possuem concentrações maiores que as de selênio e cádmio (TYLER, 2004).

Os ETR são divididos em dois grupos em função de seus números e massas atômicas, a saber: elementos terras raras leves (ETRL), que compreendem os elementos La, Ce, Pr, Nd, Pm e Sm e elementos terras raras pesados (ETRP), entre Eu e Lu, além do Y (ŠMUC et al., 2012). Os ETRL possuem maior solubilidade e são encontrados em maiores quantidades no ambiente (RAMOS et al., 2016a). Em solos chineses, por exemplo, os ETRL representam cerca de 90% do conteúdo de ETR presente nos solos e o Ce corresponde a 42% desse total (LIANG et al., 2005). Resultado similar foi encontrado em solos da Alemanha, em que as concentrações totais de ETRL constituíram 83% do total de ETR nas áreas avaliadas por Loell, Reiher e Felix-Henningsen (2011).

Os ETR são componentes essenciais da estrutura cristalina de mais de 270 minerais distribuídos em todo o mundo, no entanto, podem também ser encontrados em minerais secundários, a partir da substituição de cátions que apresentam raios e cargas similares, a exemplo do cálcio (AIDE; AIDE, 2012; CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012). A monazita é um dos minerais mais ricos em ETR (ANTONIASSI et al., 2015). Em países que a exploram como fonte de fósforo para fertilizantes, deve-se ter um monitoramento constante devido ao acúmulo de ETR no solo e a sua absorção pelas plantas (THOMAS et al., 2014). Além da monazita, bastnasita, xenotímio, euxenita e apatita são importantes fontes de ETR para a indústria e produção de fertilizantes (EL-RAMADY, 2011; RAMOS et al., 2016b).

2.2 Elementos terras raras em solos

O conteúdo de ETR em solos é influenciado, dentre outros fatores, pelo material de origem, intemperismo, potencial redox e adições antrópicas (AIDE; AIDE, 2012; CIDU et al., 2013). A textura e a estrutura também influenciam o conteúdo e distribuição de ETR em solo. Maiores teores de ETR têm sido observados em sedimentos argilosos em comparação a sedimentos arenosos (CASPARI et al., 2006; MINARIK et al., 1998).

A disponibilidade dos ETR para as plantas relaciona-se com a presença de matéria orgânica do solo, pH, potencial redox, capacidade de troca de cátions (CTC) e interação com outros elementos devido à competição por sítios de adsorção (CAO et al., 2001; LOELL; ALBRECHT; FELIX-HENNINGSSEN, 2011; SHAN; LIAN; WEN, 2002; THOMAS et al., 2014). A adição de íons sulfato em solução, por exemplo, pode inibir a bioacumulação de La^{3+} e Gd^{3+} em raízes de trigo enquanto a de Y^{3+} é estimulada (ZHIMANG et al., 2000). A adsorção de ETR é diretamente proporcional à capacidade de troca de cátions (CTC) do solo. Li et al. (2001), por exemplo, relatam a correlação negativa entre os teores de Ce (III) em solução e a CTC de diferentes solos da China. O tipo de argila assim como a presença de óxidos de ferro e manganês promove a adsorção de ETR e, conseqüentemente reduz sua biodisponibilidade (PANG et al., 2002). Quando ligados a óxidos de Fe e Mn, a liberação dos ETR é dependente de mudanças nas condições ambientais, como a redução desses elementos em ambientes úmidos (HU et al., 2006).

O teor de matéria orgânica do solo também tem correlação positiva com o conteúdo retido de ETR, o que pode ser explicado pelas cargas negativas da matéria orgânica que retêm elementos catiônicos, como os ETR. Além disso, a ligação entre ETR e matéria orgânica é forte, de modo que, quando fixados como quelatos ou sulfetos orgânicos, estes elementos podem ser liberados apenas sob fortes condições oxidantes (HU et al., 2004). Em estudo de dessorção de ETR em solos, Wen et al. (2002) observaram que as taxas de sorção foram maiores em solos que apresentavam valores de teor de matéria orgânica e pH mais elevados. Por outro lado, uma alta porcentagem de dessorção de Y (87,1- 96,6%), La (89,9-98,5%) e Ce (57,6-96,4%) foi atribuída ao baixo pH do solo (5,43) e ao baixo teor de matéria orgânica (1,53%).

O pH é citado como um dos mais importantes fatores que controlam a biodisponibilidade de ETR em solo. Vários estudos relatam maiores concentrações de ETR disponíveis para as plantas em solos ácidos (FANG et al., 2007; HU et al., 2004; PAYE et al., 2016; WEN et al., 2001; LOELL; REIHER; FELIX-HENNINGSSEN, 2011). A acumulação de Ce e La em grãos de trigo e arroz, por exemplo, somente foi observada quando estes foram cultivados em solos ácidos tratados com fertilizante rico em ETR, o que implica na necessidade de maior atenção na aplicação de fertilizantes nesses solos (WEN et al., 2001). A adição de produtos que alteram o pH do solo pode, portanto, modificar a solubilidade de ETR. Neste sentido, Diatloff, Asher e Smith (1996) observaram que a disponibilidade de ETR em solos ácidos da Austrália diminuiu em função da adição de CaCO_3 e aumentou após a adição de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o qual tende a acidificar o solo.

Outros estudos relatam aumento da biodisponibilidade de ETR em solos em função da atividade biológica, como na presença de minhocas (WEN et al., 2006) e também em solo rizosférico, em detrimento do não-rizosférico (SHAN; LIAN; WEN, 2002; WANG; SHAN; ZHANG, 2001). Nesta região, a presença de ácidos como acético e málico, por exemplo, pode aumentar a disponibilidade e a absorção de La em raízes de milho (WANG et al., 2004).

Os ETR, quando aplicados no solo, podem influenciar a fertilidade do mesmo, modificando a CTC, o pH, a concentração de cátions básicos disponíveis e a disponibilidade de P, além dos processos de amonificação e mineralização de N-orgânico (LI et al., 2010; XIE et al., 2000; XU; WANG, 2001; ZHU et al., 2002). Por exemplo, Xie et al. (2001) observaram que a adição de La em solos em concentrações superiores a 1200 mg kg^{-1} resultou em aumento dos teores de Ca, Mg e Al trocáveis na solução do solo. Ademais, Zhu et al. (2002) observaram aumento da nitrificação em três diferentes solos da China com a adição de La em doses menores que 300 mg kg^{-1} de solo seco, enquanto a inibição desse processo foi observada em doses elevadas.

Os ETR também afetam os microrganismos e a micro e macrofauna do solo. Em estudo com solos ricos em ETR coletados próximos a áreas de mineração desses elementos, Li et al. (2010) encontraram variação da diversidade da macrofauna do solo em função do teor de ETR, com incremento e redução dessa em função de baixas e altas concentrações de ETR, respectivamente. Estudos reportam tolerância de organismos do solo a ETR bem como a acumulação desses elementos em seus tecidos. Neste sentido, há relatos de acumulação de ETR na biomassa de fungos como os usados para controle biológico *Trichoderma atroviride* e *Trichoderma harzianum* (D'AQUINO, 2009), bactérias gram-positivas, leveduras e outras espécies de microrganismos examinadas por Tsuruta (2007). Os ETR têm sido associados também ao incremento da produção de compostos metabólicos secundários por esses organismos. Kawai et al. (2007) observaram que a adição de Sc em baixas concentrações (10–100 mM) gerou superprodução de antibiótico em *Streptomyces* spp. Além disso, destacam-se outros efeitos benéficos de ETR em baixas concentrações aos microrganismos do solo, como o estímulo ao crescimento e o aumento do carbono da biomassa microbiana (CHU et al., 2001a; CHU et al., 2001b).

2.3 Ocorrência de ETR em fertilizantes fosfatados e seus derivados

O consumo de fertilizantes fosfatados pela agricultura mundial é elevado, sobretudo em países de clima tropical. No Brasil, principalmente no cerrado, há baixa disponibilidade de

P às plantas devido à forte interação deste elemento com o solo pelo processo de fixação, o que resulta em adubações ostensivas para atingir produções satisfatórias (LOPES; GUILHERME, 2016).

Dentre os fertilizantes fosfatados utilizados no Brasil estão o superfosfato triplo (SFT), o superfosfato simples (SFS) e o fosfato monoamônico (MAP). A apatita, fosfato de cálcio de fórmula química $(Ca)_5(PO_4)_3(F, OH, Cl)$, é o principal mineral explorado para a produção de fertilizantes fosfatados no Brasil. Este mineral pode ser enriquecido naturalmente por ETR, devido à substituição do cálcio por estes elementos em sua estrutura (KANAZAWA; KAMITANI, 2006). Dutra e Formoso (1995) estudaram a concentração de ETR em diferentes apatitas. No Brasil, esses autores relataram que os maiores teores destes elementos se encontram nas apatitas de Catalão, Araxá e Angico dos Dias e também destacaram a elevada concentração de ETR presente no mineral encontrado em Durango, no México, com mais de 9000 mg kg^{-1} .

Para a produção dos fertilizantes fosfatados solúveis, é necessária a adição de ácido sulfúrico à rocha fosfática. Nesse processo, compostos associados a estas rochas, como os ETR, são distribuídos nos fertilizantes, assim como no fosfogesso, subproduto da indústria de fertilizantes que apresenta função de condicionante do solo (KANAZAWA; KAMITANI, 2006; LIANG et al., 2017).

Ramos et al. (2016b), ao realizarem estudo comparativo de teores de ETR em fertilizantes fosfatados no Brasil, observaram maiores valores destes elementos em amostras de fertilizantes oriundos de rochas ígneas, como Catalão e Araxá, em detrimento aos de rochas sedimentares. Esses autores estimaram a exportação anual de cerca de 2175 t e 3043 t de ETR pelos SFS Catalão e Araxá respectivamente, calculados a partir do conteúdo de ETR em amostras e as produções anuais destes fertilizantes (RAMOS et al., 2016b). Todorovisky, Minkova e Bakalova (1997) estimam que sejam adicionados um conteúdo solúvel de 30 a 170 g ha^{-1} de ETR mediante a aplicação de 300 kg ha^{-1} de superfosfato simples produzido a partir de apatita provinda da península de Kola, o que representaria um aumento de cerca de 20% no conteúdo destes elementos na camada superficial dos solos.

Estima-se que sejam produzidos anualmente cerca de 250 milhões de toneladas de fosfogesso impuro (PEREIRA; BILAL, 2012). Os ETR presentes neste produto, junto aos adicionados por fertilizantes fosfatados, podem se acumular no solo, influenciar o crescimento de plantas e entrar na cadeia alimentar (DINALI, 2014). Os principais fertilizantes fosfatados utilizados no Brasil, por exemplo, aportam cerca de 10500 toneladas de ETR em solos brasileiros (RAMOS et al., 2016b). Em solos agrícolas que receberam altas

doses de fertilizantes fosfatados para o cultivo da batata, os teores de ETR apresentaram correlação positiva aos teores de fósforo no solo (MOREIRA, 2014).

2.4 Absorção de ETR pelas plantas e interação com nutrientes

Os ETR podem ser absorvidos pelas raízes e pelas folhas a partir de contaminações atmosféricas e aplicações foliares e são distribuídos posteriormente pelo xilema e floema (CHUA et al., 1998; RAMOS et al., 2016a). A correlação entre a absorção de ETR e nutrientes como Mg, K e P pelas plantas sugere a existência de mecanismo de transporte semelhante (BRIOSCHI et al., 2013).

Após serem absorvidos, os ETR tendem a se acumular nas raízes em detrimento das partes superiores das plantas devido às baixas taxas de translocação, principalmente porque após absorvidos via simplasto e apoplasto, estes elementos tendem a ser retidos nas estrias de Caspary (BRIOSCHI et al., 2013; CARPENTER et al., 2015; VILELA, 2015). Além disso, as barreiras apoplásticas presentes nas raízes das plantas são impedimentos para a translocação de ETR e conseqüentemente sua redistribuição na planta (RAMOS et al., 2016a). Ademais, parte dos ETR, como o La, pode ser acumulada nas raízes na forma de cristais e, portanto, estar metabolicamente inativa (OLIVEIRA et al., 2015).

Apesar da baixa translocação desses elementos, há culturas comerciais, como a laranja, que acumulam ETR inclusive em seus frutos e sementes (TURRA et al., 2013). Nas plantas, o acúmulo de ETRL é superior ao de ETRP, o que pode ser explicado pelos maiores teores destes elementos em solos e fertilizantes, além de que ETRP estão geralmente na forma de complexos estáveis na solução do solo, sendo os ETRL, portanto, preferencialmente absorvidos (BRIOSCHI et al., 2013; XU et al., 2003).

Os ETR interagem com outros elementos, competindo por sítios de absorção e causando deficiência nutricional ou promovendo o aumento da absorção de nutrientes. Estas alterações variam em função dos elementos utilizados e quantidades aplicadas (WANG; HUANG; ZHOU, 2008). Neste sentido, cita-se o Ce, que em condições de deficiência de Mg, pode substituí-lo e evitar a inibição da formação de pigmentos fotossintéticos (ZHOU et al., 2011). Além disso, na dose adequada, a aplicação desse elemento pode melhorar a absorção de nutrientes e promover o crescimento de plantas (XIE et al., 2015). Porém, em doses elevadas, esse pode causar estresse oxidativo e afetar a absorção de K, Mg, Ca, Na, Fe, Mn, Zn, Cu, e Mo em raízes e parte aérea de plantas (LIU et al., 2012; WANG et al., 2007).

Alguns ETR, como La e Ce, competem com o cálcio em processos biológicos. Por possuírem raios iônicos parecidos e apresentarem maiores densidades de carga, esses elementos podem substituí-lo na formação de moléculas (THOMAS et al., 2014). O La, por exemplo, se liga à membrana plasmática e desloca o Ca de seus sítios de ligação (OLIVEIRA et al., 2015). Entretanto, a absorção de La é sinérgica à de Ca e K e promove a acumulação destes macronutrientes em *Tulipa gesneriana* L. (RAMÍREZ-MARTÍNEZ et al., 2012). A adição deste elemento é, segundo esses autores, uma alternativa para a produção desta cultura. A aplicação de Sm, Gd e Nd em concentrações crescentes em solução nutritiva afetou o balanço nutricional de plantas de soja, principalmente com o aumento nos teores e acúmulos de P em toda a planta (COELHO, 2015). A influência positiva de ETR na nutrição de P também foi observada em plantas de milho cultivadas em campo sob aplicação de ETR na forma de nitratos (XU; WANG, 2007).

Outro efeito benéfico dos ETR em plantas é a diminuição da absorção e concentração de elementos tais como Cu, Zn, Cd e Pb nos tecidos vegetais (MA; REN; YAN, 2014). Xie et al. (2002), por exemplo, relatam que após a adição de La, plântulas de soja reduziram a absorção de Pb de solução. Em experimento de campo por outro lado, McDowell; Catto e Orchiston (2015) relatam que embora não tenha sido observada diminuição de absorção de Cd efetiva no final de um ano em folhas de azevém, essa foi relatada na primeira colheita após a aplicação de La na pastagem.

2.5 Aplicação agrícola de ETR e seus efeitos nas plantas

A aplicação de elementos terras raras na agricultura é realizada na China a mais de 30 anos (PANG et al., 2002). A aplicação desses elementos é normalmente realizada anualmente via tratamento de sementes ou aplicações foliares, enquanto que a aplicação direta no solo é evitada por não ser tão eficiente (TYLER, 2004). Além disso, é preconizada a aplicação nos estágios iniciais de desenvolvimento das plantas, embora a resposta varie em função da cultura utilizada (REDLING, 2006).

Os efeitos dos ETR em plantas também dependem da dose e do modo de aplicação destes elementos (TYLER, 2004). Em experimento de campo, por exemplo, a aplicação de La aumentou o rendimento de grãos nas culturas da cevada e trigo em comparação com o controle, em baixas e altas concentrações, respectivamente (MAHESWARAN et al., 2001). Para uma mesma cultura, as diferentes respostas em função das doses utilizadas podem estar relacionadas ao efeito hormese. É o que sugerem Liu et al. (2013), que encontraram efeitos

positivos de La^{3+} no crescimento de raízes de arroz na dose de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, mas inibição nas doses de $1,0$ e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Zhang et al. (2013) também enfatizam que os ETR têm sido capazes de promover efeitos benéficos ao crescimento e produção de metabólitos em plantas em baixas concentrações, e que os efeitos são negativos quando aplicados em doses elevadas. Esta hipótese tem sido sustentada por uma série de trabalhos ao redor do mundo com diferentes ETR aplicados e variáveis analisadas em diferentes culturas (LIU et al., 2012; LIU; LIN; WANG, 2012; FASHUI; LING; CHAO, 2003; MA et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2015; SHYAM; AERY, 2012). Quando aplicados em doses adequadas, estes elementos estão associados ao aumento do desenvolvimento de plantas, com relatos de aumento do comprimento e biomassa de raízes e parte aérea (ANITHA; EMMANUEL; SARANRAJ, 2010), bem como no aumento de produtividade de culturas em campo (ESPINDOLA; MENEZES; BARBIERI, 2013; MAHESWARAN et al., 2001; VILELA, 2015).

Alterações fisiológicas podem ser ocasionadas em função da aplicação de ETR em plantas, tais como aumento da atividade enzimática, conteúdo de clorofila e taxa fotossintética. Shyam e Aery (2012) relataram aumentos superiores a 150% nos teores de clorofila *a* e *b* em feijão-caupi tratados com $17,841 \mu\text{M}$ de cério em relação ao tratamento controle. Em estudo com Ce^{3+} em espinafre, Fashui et al. (2002) relataram que este elemento na dose de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ promoveu o incremento de biomassa desta cultura associado a aumentos de 21,82% do conteúdo de clorofila e 31,57% na taxa fotossintética, esta última possivelmente devido a ação do Ce^{3+} na atividade dos fotossistemas I e II. Outros estudos também reportam os efeitos de ETR na operação dos PSI e PSII da fotossíntese (CHU; MOU; ZHANG, 1994; HONG; WANG; TAO, 2005; OLIVEIRA et al., 2015; XIAOQING et al., 2009), bem como na recuperação de funções fisiológicas em situações de deficiência de nutrientes (HUANG et al., 2008) e na amenização de estresses ambientais e metais pesados (LIU; WANG; CHEN, 2012; WU et al., 2014).

Os ETR estão associados à tolerância de espécies ao estresse oxidativo por influenciarem a atividade de importantes enzimas antioxidantes como a dismutase do superóxido (SOD), a peroxidase (POD) e a catalase (CAT) (FASHUI, 2002). Além disso, a proteção de plantas de soja ao estresse causado por radiação UV-B é associada ao La, por esse elemento reagir diretamente com as espécies reativas de oxigênio (WANG; HUANG; ZHOU, 2009). Outros estudos apontam o efeito de La^{3+} no aumento da eficiência do sistema antioxidante em plântulas de culturas economicamente importantes, a exemplo do arroz e da soja (SHENGRONG; XIAOHUA; QING, 2007; ZHENG et al., 2000) e na amenização da peroxidação lipídica em plântulas de trigo sob estresse osmótico (ZENG et al., 1999). Estes

estudos de tolerância a estresses já vêm sendo, portanto, difundidos na literatura, e têm importância inclusive em um cenário de sistemas agrícolas de alto nível tecnológico, com populações melhoradas geneticamente e solos bem manejados, mas que podem sofrer com efeitos de *déficits* hídricos, cada vez mais frequentes em função de alterações climáticas (LÉVESQUE et al., 2013; MARENGO; BERNASCONI, 2015; WANG et al., 2016; ZHARCH et al., 2017).

Efeitos na qualidade de produtos agrícolas também são observados com a aplicação de ETR. Estes elementos promovem aumento na qualidade interna de frutos de laranja e *Brassica chinensis* L. por estarem diretamente correlacionados à acidez, ao conteúdo de sólidos solúveis e vitamina C destas culturas (CHENG et al., 2015; MA; REN; YAN, 2014). Além disso, é também conhecida a forte ligação de ETR a proteínas (LIU; WAN; CHEN, 2012; REN et al., 2014; SHAN et al., 2003). Aumento no teor de proteínas e tendência de aumento no teor de óleo em grãos foram relatados no cultivo de soja (WAN et al., 1998; XIONG, 1995). Na cultura da batata, a aplicação de fertilizante fosfatado contendo 0,04% - 0,16% de ETR gerou aumentos de 10,3% no número de tubérculos por planta e diminuição da severidade de doenças como a requeima e a canela-preta da batata em 18,9% e 1,7% respectivamente (XIANGSHENG et al., 2006). Chen et al. (2004) relatam que a adição de La^{3+} (60 μM) e Ce^{3+} (20 μM) em calos de açafrão (*Crocus sativus*) promoveu o crescimento de células e a produção de crocina, importante carotenoide com função antioxidante.

Os ETR podem promover o aumento das taxas de germinação e vigor de sementes, devido ao aumento da absorção de água, conteúdo de hormônios e atividade de enzimas hidrolíticas (FASHUI; LING; CHAO, 2003). A imersão de sementes de milho em solução de Ce, por exemplo, pode melhorar a qualidade fisiológica das sementes e aumentar a produção final em campo, na dose 12 mg de Ce L^{-1} (ESPINDOLA; MENEZES; BARBIERI, 2013). Em estudos de Fashui (2002) e Fashui, Zhenggui, Guiwen (2000), a adição de nitratos de Ce e La gerou aumentos no índice e taxa de germinação e vigor de sementes de arroz envelhecidas, dentre outros motivos, por diminuir o conteúdo de malonaldeído e superóxido O_2^- . Estes autores sugerem que estes elementos podem ser usados no tratamento de sementes antes do plantio.

Embora sejam observados efeitos positivos de ETR nos índices de germinação de sementes, D'Aquino et al. (2009) reforçam a necessidade de cuidado com a aplicação de ETR em culturas, visto que os benefícios esperados assim como a toxidez desses elementos são muito dependentes do tempo e dose empregados. Esses autores não encontraram incremento da germinação de *Triticum durum* com a pré-embebição das sementes com La^{3+} ou mix de

ETR; pelo contrário, em baixas e em altas doses, essa não foi afetada e foi inibida, respectivamente (D'AQUINO et al., 2009). Resultados parecidos foram encontrados para a cultura do tomate em situação de estresse hídrico, em que a aplicação de nitrato de lantânio não resultou em respostas pelas plantas avaliadas, havendo ainda, na dose de 10 mM, o aparecimento de cloroses e o aumento do conteúdo celular de H_2O_2 (IPPOLITO et al., 2011).

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com um possível aumento da exploração e uso de ETR no Brasil, já que o país detém uma reserva de cerca de 22 milhões de toneladas desses elementos, é imprescindível conhecer seus reais efeitos nas plantas. Uma fonte importante de ETR para solos são os fertilizantes fosfatados. O impacto da adição desses elementos a partir destes fertilizantes no desenvolvimento é de especial relevância na agricultura. Especialmente a literatura chinesa relata aumento de produtividade e qualidade de produtos agrícolas com a aplicação de ETR. Porém, os efeitos dos ETR em plantas têm-se mostrado contraditórios. Assim, estudos que avaliam os efeitos de ETR em plantas nas condições de solo e clima brasileiros são necessários, pois estes poderão ser uma alternativa para indústria e a agricultura brasileira.

REFERÊNCIAS

- AIDE, M. T.; AIDE, C. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. **ISRN Soil Science**, v. 2012, p. 1–11, 2012.
- ANITHA, S.; EMMANUEL, E. S. C.; SARANRAJ, P. A Study on Impact of Rare Earth Elements and Bacteria in Growth of Wheat (*Triticum aestivum*). **Journal of Ecobiotechnology**, p. 1–6, 2010.
- ANTONIASSI, J. L. et al, Assessment and characterization of REE minerals from an alkali-carbonatitic complex. **Proceedings of the 11 th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)** Springer Geochemistry/Mineralogy, p 173-186, 2015
- BRIOSCHI, L. et al. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant and Soil**, v. 366, n. 1–2, p. 143–163, 2013.
- CAO, X. et al. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. **Chemosphere**, v. 44, n. 4, p. 655–661, ago. 2001.
- CARPENTER, D. et al. Uptake and Effects of Six Rare Earth Elements (REEs) on Selected Native and Crop Species Growing in Contaminated Soils. **PLoS ONE** 10(6): e0129936, 2015 doi:10.1371/journal.pone.0129936.
- CASPARI, T. et al. Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan, Eastern Himalayas **Geoderma** v. 136, n. 1-2 ,p. 436-458, 2006 DOI: 10.1016/j.geoderma.2006.04.017
- CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). **Elements**, v. 8, n. 5, p. 333–340, 1 out. 2012.
- CHEN, Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 1, p. 1–6, jan. 2011.
- CHEN, S. A. et al. Promotion of the growth of *Crocus sativus* cells and the production of crocin by rare earth elements. **Biotechnology Letters**, v. 26, n. 1, p. 27–30, 2004.
- CHENG, J. et al. Rare Earth Element Transfer from Soil to Navel Orange Pulp (*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall) and the Effects on Internal Fruit Quality. **PLOS ONE**, v. 10, n. 3, p. e0120618, 25 mar. 2015.
- CHU, H. et al. Effect of lanthanum on major microbial populations in red soil. **Pedosphere**, vol 11 (1), 73 – 76, 2001a.
- CHU, H. et al. Effects of lanthanum on microbial biomass carbon and nitrogen in red soil. **Journal of Rare Earths**, vol. 19 (1), 63 – 66, 2001b.
- CHU, Z. X.; MOU, M. H.; ZHANG, H. M. Influences of CeCl₃ on photosynthetic oxygen-evolving, formation of chlorophyll–protein complexes of *Spirulina platensis*. **Journal of Rare Earths**, v 12, n 4, p 344–347, 1994
- CHUA, H. et al. Accumulation of environmental residues of rare earth elements in sugarcane. **Environment International**, v. 24, n. 3, p. 287–291, 1998.
- CIDU, R. et al. Dynamics of rare earth elements in water–soil systems: The case study of the Pineta San Vitale (Ravenna, Italy). **Geoderma**, v. 193–194, n. February 2013, p. 52–67, fev. 2013.

COELHO, L. C. **Elementos terras raras na fisiologia , nutrição e crescimento da soja. 2015. 97 p.** Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

D'AQUINO, L. Effect of some rare earth elements on the growth and lanthanide accumulation in different Trichoderma strains. **Soil Biology and Biochemistry**, 41, 2406–2413, 2009.

D'AQUINO, L. et al. Effect of some light rare earth elements on seed germination, seedling growth and antioxidant metabolism in Triticum durum. **Chemosphere**, v. 75, n. 7, p. 900–905, 2009.

DIATLOFF, E.; ASHER, C. J.; SMITH, F. W. Concentrations of rare earth elements in some Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 34, n. 5, p. 735-747, 1996.

DIATLOFF, E.; ASHER, C. J.; SMITH, F. W. Foliar application of rare earth elements to maize and mungbean. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 39, p.189-194, 1999.

DINALI, G. **Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil.** 2014. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

DUTRA, C. V.; FORMOSO, M. L. L. Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. **Geochimica Brasilienses**, 9:185–199, 1995.

EL-RAMADY, H. R. H. **A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil/plant environment.** Doutorado, 2011.

ESPINDOLA, M. C. G.; MENEZES, N. L.; BARBIERI, A. P. P. Efeito do Cério na Qualidade Fisiológica de Sementes de Milho e no Desempenho Agronômico das Plantas. **Bioscience Journal**, v. 29, 1, p. 1501-1507, 2013

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

FASHUI, H. Study on the Mechanism of Cerium Nitrate Effects on Germination of Aged Rice Seed. **Biological Trace Element Research**, v. 87, n. 1–3, p. 191–200, 2002.

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

FASHUI, H.; LING, W.; CHAO, L. Study of Lanthanum on Seed Germination and Growth of Rice. **Biological Trace Element Research**, v. 94, n. 3, p. 273–286, 2003.

FASHUI, H.; ZHENGGUI, W.; GUIWEN, Z. Effect of lanthanum on aged seed germination of rice. **Biological trace element research**, v. 75, n. 7, p. 205–213, 2000.

HAQUE, N. et al. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. **Resources**, v. 3,p. 614-635, 2014 doi:10.3390/resources3040614

HENDERSON P. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: Rare Earth Element Geochemistry (ed) P Henderson (Elsevier) p 1–29, 1984.

HONG, F. S.; WANG, L.; TAO, Y. Mechanism of LaCl₃ on increasing photo system II activity of spinach. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 23, p. 617–621, 2005.

HU, Z. et al. 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.

- HU, Z. et al. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, p. 1381-1420, 2006.
- HUANG, H. et al. Influences of calcium deficiency and cerium on the conversion efficiency of light energy of spinach. **BioMetals**, v. 21, n. 5, p. 553–561, 2008.
- IUPAC. NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY-IUPAC. **Recommendations**, 2005. p. 366.
- IPPOLITO, M. P. et al. Responses of antioxidant systems to lanthanum nitrate treatments in tomato plants during drought stress. **Plant Biosystems**, v. 145, n. 1, p. 248–252, 2011.
- KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408–412, p. 1339–1343, fev. 2006.
- KAWAI, K. et al. The rare earth, scandium, causes antibiotic overproduction in *Streptomyces* spp. **FEMS Microbiology Letters**, v. 274, n. 2, p. 311–315, 2007.
- LÉVESQUE, M. et al. Drought response of five conifer species under contrasting water availability suggests high vulnerability of Norway spruce and European larch. **Global Change Biology**, v. 19, n 10, p. 3184–3199, 2013. doi: 10.1111/gcb.12268
- LI, D. et al., Study on the kinetics of cerium(III) adsorption–desorption on different soils of China. **Chemosphere** v. 44, p. 663–669, 2001.
- LI, J. et al. Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 6, p. 957–964, 2010.
- LI, Z. et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 468–469, p. 843–853, jan. 2014.
- LIANG, H. et al. Rare-earth leaching from Florida phosphate rock in wet-process phosphoric acid production. **Minerals & Metallurgical Processing**, vol. 34, No. 3, pp. 146-153, 2017. DOI: <https://doi.org/10.19150/mmp.7615>
- LIANG, T. et al. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 27, n. 4, p. 301–311, dez. 2005.
- LIU, D. et al. Effects of lanthanum on growth and accumulation in roots of rice seedlings. **Plant, Soil and Environment**, v. 59, n. 5, p. 196–200, 2013.
- LIU, D. et al. The effects of cerium on the growth and some antioxidant metabolisms in rice seedlings. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 3282–91, 2012.
- LIU, D., LIN, Y., WANG, X. Effects of lanthanum on growth, element uptake, and oxidative stress in rice seedlings. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 175, 907–911, 2012.
- 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.
- LOELL, M.; ALBRECHT, C.; FELIX-HENNINGSSEN, P. Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). **Plant and Soil**, p. 303–317, 2011.
- LOELL, M.; REIHER, W.; FELIX-HENNINGSSEN, P. Contents and bioavailability of rare earth elements in agricultural soils in Hesse (Germany). **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 174, n. 4, p. 644–654, 2011.

- LONG, K. R. et al. The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States: A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective. In: **Non-Renewable Resource Issues**. Dordrecht: Springer Netherlands, v. 89, p. 131–155, 2012.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. A career perspective on soil management in the Cerrado region of Brazil. In: **Advances in Agronomy**. v. 137p. 1–72 2016.
- OLIVEIRA, C. et al. Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 136–144, 2015.
- MA, J. J.; REN, Y. J.; YAN, L. Y. Effects of spray application of lanthanum and cerium on yield and quality of chinese cabbage (*Brassica chinensis* L) based on different seasons. **Biological Trace Element Research**, v. 160, n. 3, p. 427–432, 15 set. 2014.
- MA, Y. et al. Stimulatory effect of lanthanum nitrate on the root tuber yield of *Pseudostellaria heterophylla* via improved photosynthetic characteristics. **Journal of Rare Earths** v. 35, n. 6, p. 610–620, 2017.
- MAHESWARAN, J. et al. **Impact of Rare Earth Elements on plant physiology and productivity**. A report for the Rural Industries Research and Development Corporation. n. 1, 2001.
- MARENGO, J.A.; BERNASCONI, M. Regional differences in aridity/drought conditions over Northeast Brazil: present state and future projections. **Climatic Change**, v. 129, p. 103–115, 2015 doi: 10.1007/s10584-014-1310-1
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.
- MASSARI, S.; RUBERTI, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. **Resources Policy**, v. 38, n. 1, p. 36–43, mar. 2013.
- MCDOWELL, R. W.; CATTO, W.; ORCHISTON, T. Can the application of rare earth elements improve yield and decrease the uptake of cadmium in ryegrass-dominated pastures? **Soil Research**, v. 53, n. 7, p. 826–834, 2015.
- MINARIK, L. et al. The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Říčany granite massif, Central Bohemia. **Science of The Total Environment**, v. 215, p. 101–111, 1998.
- MOREIRA, C. **Elementos terras raras em solos agrícolas com aplicações de fertilizante fosfatado e fosfogesso**. 2014. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- PANG, X. et al. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 9, p. 143–148, 2002.
- PAYE, H. de S. et al. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, p. 27–41, 2016.
- PEREIRA, F.; BILAL, E. Phosphoric Acid Extraction and Rare Earth Recovery From Apatites of the Brazilian phosphatic ores. **Romanian Journal of Mineral Deposits**, v. 2, n. 85, p. 49–52, 2012.
- RAMÍREZ-MARTÍNEZ, M. et al. Bioacumulación de Potasio, Calcio y Lantano en Tulipán tratado con Lantano. **Terra Latinoamericana**, v. 30, n. 3, p. 229–238, 2012.

RAMOS, S. J. et al. Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 1, p. 28–50, mar. 2016a.

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

REDLING, K. **Rare earth elements in agriculture with emphasis on animal husbandry**. 2006. [PhD dissertation]. München: Ludwig-Maximilians-Universität. Disponível em: <<https://edoc.ub.uni-muenchen.de/5936/>>. Acesso em: 10 fev. 2017.

REN, H. et al. Effect of spraying rare earth on chemical quality of northeast soybean in efflorescence. **Journal of the Chinese Society of Rare Earths**. 2014. 10.11785/S1000-4343.20140109

SHAN, X. et al. Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator *Dicropteris dichotoma*. **Plant Science**, v. 165, n. 6, p. 1343–1353, 2003.

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

SHENGRONG, Y.; XIAOHUA, H. U.; QING, Z. H. Effect of lanthanum III on reactive oxygen metabolism of soybean seedlings under supplemental UVB irradiation. **Journal of Rare Earths**, v.25, p.352-358, 2007.

SHYAM, R.; AERY, N. 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, p.1–14, 2012.

ŠMUC, N. R. et al. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. **Geoderma**, v. 183–184, p. 1–11, ago. 2012.

SOUZA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A. Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, vol. 37, n. 4, 753-760, 2014

THOMAS, P. J. et al. Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species. **Chemosphere**, v. 96, p. 57–66, fev. 2014.

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

TSURUTA, T. Accumulation of rare earth elements in various microorganisms. **Journal of Rare Earths**, v. 25, p. 526-532, 2007.

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

TURRA, C. et al. Rare Earth elements in citrus production systems. **Journal of Plant Nutrition**, v. 36 n. 5, p. 762–771, 2013

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems—a review. **Plant and Soil**. v. 267, p. 191–206, 2004.

USGS United States Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2018. Disponível em https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2018-raree.pdf. Acesso em 15 de janeiro de 2018

VILELA, L. A. F. **Cério, lantânio, neodímio e ítrio no crescimento de milho na presença e ausência de micorriza em casa de vegetação e da aplicação de mix desses elementos na produção de grãos em campo.** 2015. 134p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

WAN, Q. et al. The effects of rare earth on increasing yield, improving quality and reducing agricultural chemical remained in crop production. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TRACE ELEMENTS AND FOOD CHAIN, 2., 1998, Wuhan. **Proceedings...** Wuhan: [s. n.], 1998.

WANG, L. et al. Increasing flash droughts over China during the recent global warming hiatus. **Scientific Reports**, v. 6, 30571, 2016 doi:10.1038/srep30571

WANG, L. H.; HUANG, X. H.; ZHOU, Q. Effects of rare earth elements on the distribution of mineral elements and heavy metals in horseradish. **Chemosphere**, v.73, p. 314–319, 2008.

WANG, L.; HUANG, X.; ZHOU, Q. Protective effect of rare earth against oxidative stress under ultraviolet-B radiation. **Biological Trace Element Research**, v. 128, p.82-93, 2009

WANG, W-S. et al. A method for predicting bioavailability of rare earth elements in soils to maize. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 767–773, 2004.

WANG, X. et al. Lanthanum- and cerium-induced oxidative stress in submerged *Hydrilla verticillata* plants. **Russian Journal of Plant Physiology**, v.54, p. 693–697, 2007.

WANG, Z.; SHAN, X. Q.; ZHANG, S. Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air-dried bulk soil. **Analytica Chimica Acta**, v. 441, n. 1, p. 147–156, 2001.

WEN, B. et al. Desorption kinetics of yttrium, lanthanum, and cerium from soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, n. 4, p. 1198–1206, 2002.

WEN, B. et al. Effect of earthworms (*Eisenia fetida*) on the fractionation and bioavailability of rare earth elements in nine Chinese soils. **Chemosphere**, v. 63, n. 7, p. 1179–1186, 2006.

WEN, B. et al. The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 13, n. 2, p. 39–48, 12 jan. 2001.

WU, M. et al. Alleviation of cadmium toxicity by cerium in rice seedlings is related to improved photosynthesis, elevated antioxidant enzymes and decreased oxidative stress. **Plant Growth Regulation**, v. 74, n. 3, p. 251–260, 2014.

XIANGSHENG, L. et al. Application of Rare Earth Phosphate Fertilizer in Western Area of China. **Journal of Rare Earths**, v. 24, n. 1, p. 423–426, dez. 2006.

XIAOQING, L. et al. Physico-chemical property of rare earths-effects on the energy regulation of photosystem II in *Arabidopsis thaliana*. **Biological Trace Element Research**, v. 130, n. 2, p. 141–151, 2009.

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

XIE, Z. B. et al. Effect of lanthanum accumulation on cation exchange capacity and solution

composition of red soil. **Pedosphere**, v. 10, n. 2, p. 171-176, 2000.

XIE, X. et al. Effect of lanthanum on lead absorption in soybean seedling **J Chin Med Mater**, v. 25, p. 385-386, 2002.

XIE, Z. B. et al. Influence of exogenous lanthanum on fertility parameters of red soil and paddy soil. **Journal of Rare Earths**, v. 19, n. 3, p. 229–232, 2001.

XIONG, B. K. Application of rare earths in chinese agriculture and their perspectives of development. In: THE RARE EARTHS IN AGRICULTURE SEMINAR, 20., 1995, Camberra. **Proceeding...** Camberra: ACT, 1995. p. 5-9.

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

XU, X.; WANG, Z. Effects of lanthanum and mixtures of rare earths on ammonium oxidation and mineralization of nitrogen in soil. **European Journal of Soil Science**, v. 52, p. 323–32, 2001.

XU, X.; WANG, Z. Phosphorus Uptake and Translocation in Field-Grown Maize after Application of Rare Earth-Containing Fertilizer. **Journal of Plant Nutrition**, v. 30, n. 4, p. 557–568, 2 abr. 2007.

YANG, W. Z. et al. Effect of rare earth elements in vitro rumen microbial fermentation and feed digestion. **Animal Feed Science and Technology**, v. 148, p. 227–240, 2009.

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

ZHANG, C. et al. Effects of rare earth elements on growth and metabolism of medicinal plants. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 3, n. 1, p. 20–24, 2013.

ZARCH, M. A. A. et al. Future aridity under conditions of global climate change. **Journal of Hydrology**, v. 554, p. 451-469, 2017

ZHENG, H.-L. et al. Changes in lipid peroxidation, the redox system and ATPase activities in plasma membranes of rice seedling roots caused by lanthanum chloride **BioMetals**, v. 13, n. 2, p. 157–163, 2000.

ZHIMANG, G. et al. Effects of sulfate on speciation and bioavailability of rare earth elements in nutrient solution. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 12, p. 53–58, 2000.

ZHOU, M. et al. Improvement of cerium of photosynthesis functions of maize under magnesium deficiency. **Biological Trace Element Research**, v. 142, p. 760–772, 2011.

ZHU, J. G. et al. Effects of lanthanum on nitrification and ammonification in three chinese soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystems** v. 63, p. 309–314, 2002.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1:

RARE EARTH ELEMENTS PRESENT IN PHOSPHATE FERTILIZERS INCREASE
THEIR EFFECTIVENESS ON LEGUME CROPS YIELD

(Manuscrito submetido para a revista Plant and Soil)*

Paula Godinho Ribeiro^a, Guilherme Soares Dinali^a, Paulo Fernandes Boldrin^b, Teotonio Soares de Carvalho^a; Cynthia de Oliveira^a; Silvio Junio Ramos^c, José Oswaldo Siqueira^c, Luiz Roberto Guimarães Guilherme^a

^aDepartamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 37200-000, Brazil

^bUniversidade de Rio Verde, Fazenda Fontes do Saber, Rio Verde - Goiás 75901-970, Brazil

^cInstituto Tecnológico Vale – Desenvolvimento Sustentável, Rua Boaventura da Silva, 955, Belém, Pará 66055-090, Brazil

*Elaborado de acordo com as normas do periódico.

ABSTRACT

Background and Aims Rare earths elements (REE) can affect plant growth positively. Besides their intentional agricultural use, REE have also been involuntarily applied to soils through phosphate (P) fertilizers. However, plant availability of REE contained in P-fertilizers, as well as their impact on plant growth remain still unknown. We have hypothesized that these REE may be able to increase legume crops yield.

Methods Field experiments were conducted with common bean and soybean with four sources of phosphorus (a pure ammonium phosphate with no REE and three single superphosphates - SSP - with varying REE contents) applied to the soil at four P_2O_5 rates (0, 40, 80, 160 kg ha⁻¹).

Results Irrespectively of the rate, the SSP-Catalão (richest in total and soluble REE among the sources tested) consistently increased the yield of common bean (~30%) in relation to the control (ammonium phosphate). SSP-Araxá (intermediate REE contents) also increased common bean yield. For soybean, the SSP-Catalão, at the 160 kg P_2O_5 ha⁻¹ rate, was superior to the control (at the same level of P_2O_5) and to the treatment without P addition.

Conclusions Our findings showed that the REE-rich P fertilizers were able to increase legume crops yield more than their REE-poor counterparts.

Keywords: crop yield; lanthanides; plant nutrition; plant physiology

Introduction

Rare earths elements (REE) are a group of 17 chemical elements, including the 15 lanthanides as well as Sc and Y. They are divided into two groups according to their numbers and atomic masses, namely: Light Rare Earth Elements (LREE), and Heavy Rare Earth Elements (HREE) (Šmuc et al. 2012). REE have homogeneous physicochemical properties that give them several applications in modern industry. In China, REE have been used as fertilizers in agriculture in the past thirty years (Zhang and Shan 2001). Several Chinese reports have indicated positive effects of REE on plant growth/yield as reviewed by Hu et al. (2004). However, outside China, the literature on REE effects on plant growth is still scarce and inconclusive, especially for experiments under field conditions, with some studies indicating positive effects (Espindola et al. 2013; Maheswaran et al. 2001; Shtangeeva and Ayrault 2007) and others nil or negative effects (Diatloff et al. 1999; Maheswaran et al. 2001). Some of the reported beneficial effects of REE on plants include increases in water use efficiency, membrane stability, nutrient uptake, efficiency of photosynthetic apparatus, among others reviewed by Ramos et al. (2016a).

Another important, yet less recognized, source of REE to agricultural soils is the use of P fertilizers and their byproducts (e.g., phosphogypsum), which may have high REE contents, depending on their origin and processing (Ramos et al. 2016a, b; Turra et al. 2011). This is especially relevant for tropical soils, where high rates of P addition are necessary to meet the demand of crops and overcome the P fixation by Fe and Al oxides, highly abundant in the clay fraction of these soils (Lopes and Guilherme 2016). It has been estimated that about 10.5 thousand tons of REE are yearly applied to the soil via P fertilizers (Ramos et al. 2016b). Based on results of this previous study (Ramos et al. 2016b), we considered to conduct experiments with legume crops in Brazil, because there is no information on the literature evidencing the effect of REE intrinsically present in P fertilizers in yield of relevant crops. Besides that, so far no study has yet addressed whether these REE unintentionally contained in P fertilizers can be absorbed by plants and how they may influence the efficiency of these fertilizers to promote plant growth.

Thus, we evaluated, under field conditions, the effectiveness of four P fertilizers, with varying total and soluble REE contents, to promote the growth and the yield of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and soybean (*Glycine max* L.). Our hypothesis is that the REE contained in these fertilizers promote plant growth in such a way that REE-rich P fertilizers are able to increase common bean and soybean yield more than their REE-poor counterparts.

Material and Methods

Field experiments

Field experiments were first conducted with common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) in Lambari (MG, Brazil) (21°56'40.85'' S 45°18'40.91'' W; h: 883 m). This trial was followed by another one with soybean (*Glycine max* L.), which was performed in Rio Verde (GO, Brazil) (17°47'7.34'' S 50°59'42.90'' W; h: 767m). Soil chemical and physical properties are listed in Table 1. The experiments were conducted in two different soils, Melanic Gleisol (EMBRAPA 2013) or Histosol (Soil Survey Staff 1999) - Lambari-MG and Dystrophic Red Latosol (EMBRAPA 2013) or Haplustox (Soil Survey Staff 1999) - Rio Verde-GO.

Experimental design

The experiments were conducted in a 4x4 full factorial design with two factors - phosphorus (P) source and P application rate -, and four blocks. The P-source factor consisted of four sources of phosphorus originally having different REE contents (Table 2): pure ammonium phosphate salt with no REE; a commercial NPK fertilizer (SSP analogue) of unknown origin and regularly marketed in Brazil, hereafter called Low-REE SSP, with low REE content; and two Brazilian SSP, one from Araxá (State of Minas Gerais) and another from Catalão (State of Goiás), having intermediate and high REE content, respectively. Four rates of P₂O₅ application (0, 40, 80, and 160 kg ha⁻¹) were tested for each fertilizer. The experimental plots were sown in four rows (with the length of 5 m), each containing 0.5-m equally spaced plants. For the common bean experiment, all plots received 100 kg ha⁻¹ of nitrogen (N) and potassium (expressed in K₂O), applied as urea and potassium chloride, respectively. For the soybean experiment, all plots received 64 kg ha⁻¹ of N and 80 kg ha⁻¹ of K₂O. For treatments receiving pure ammonium phosphate salt, the excess nitrogen was deduced from the base fertilization in order to match N rates to those applied in others treatments.

Table 1- Soil chemical and physical properties prior the experiments

Property (0-20 cm)	Lambari - MG	Rio Verde - GO
pH (H ₂ O)	5.2	5.4
Organic matter (g kg ⁻¹)	50.26	20.52
P (mg dm ⁻³)	16	8.85
K (mg dm ⁻³)	50	131.93
Ca (cmol _c dm ⁻³)	0.91	1.62
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0.42	0.6
Al (cmol _c dm ⁻³)	1.1	0.1
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	8.8	3.1
CEC (cmol _c dm ⁻³) ^a	10.2	5.66
Effective CEC (cmol _c dm ⁻³)	2.53	2.66
Base saturation (%)	14	45.2
Al saturation (%)	43	3.76
Remaining P (mg L ⁻¹) ^b	4	15.54
Zn (mg dm ⁻³)	1.44	2.79
Fe (mg dm ⁻³)	20.2	47.89
Mn (mg dm ⁻³)	5.5	45.85
Cu (mg dm ⁻³)	1.4	2.4
B (mg dm ⁻³)	0.1	0.17
S (mg dm ⁻³)	19.4	44.48
Sand (dag kg ⁻¹)	44	44
Silt (dag kg ⁻¹)	36	16
Clay (dag kg ⁻¹)	20	40

^a CEC: cation exchange capacity;

^b Phosphorus remaining in a solution (initial P concentration of 60 mg L⁻¹) after it has been shaken with a soil aliquot of 2.5 g for one hour (Alvarez Venegas et al. 2000)

REE content in P fertilizers

All phosphate fertilizers were homogenized prior to sampling for analyzes. The samples were air-dried and ground to pass through a 150-mesh nylon sieve. These samples were digested by means of an alkaline fusion method. An aliquot of 0.1 g from each sample was fused with 1.4 g of lithium metaborate in platinum crucibles at 1000°C in a fusion

machine (Fluxer BIS, Claisse, Québec, Canada). After cooling, the resulting bead was dissolved in beakers containing 50 mL of a solution of tartaric acid (2.5% v/v) and HNO₃ (10% v/v). Each beaker was then transferred to a hot plate at 120 ± 20°C with magnetic stirring for complete solubilization. After that, the samples were transferred to 100 mL polypropylene volumetric flasks and the volume was completed with a solution of tartaric acid (2.5% v/v) and HNO₃ (10% v/v). A certified reference material (Calcareous Soil ERM-CC690[®], Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, Belgium) was included for quality control. Blank and certified reference samples were added to the analytical series. The REE contents were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS, Model NexION 300D, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA).

Plant analysis

For common bean, the gas exchange characteristics of the plants were analyzed in pre-flowering stage, using an infrared gas analyzer - IRGA (Li-6400, Li-Cor, Lincoln, NE, USA). The photosynthetic rate (A), transpiration rate (E), and stomatal conductance (g_s) were measured in two fully expanded leaves at the apex of the plant, between 9 and 11 a.m. The density of the photosynthetically active photon flux was fixed in the device chamber at 1,000 μmol m⁻² s⁻¹.

Chlorophyll fluorescence measurements were performed in two fully expanded leaves at the apex of the plant, using a portable Mini-PAM fluorometer (Mini-PAM, Walz, Effeltrich, Germany). Measuring light and saturating light pulses were applied through a fiber optics pointing at 60° on the leaf. The following fluorescence parameters were measured: the quantum yield of the photosystem II (yield); the apparent electron transport rate (ETR); the photochemical quenching (qP); the non-photochemical quenching (qN); and the non-photochemical quenching coefficient (NPq). Maximum photochemical efficiency of PSII (Fv/Fm) was measured in the dark, with the aid of leaf clips. All measurements were taken from 9 a.m. to 11 a.m.

A chlorophyll meter (Konica Minolta CO., LTD. Japan) was used to obtain a SPAD index value on the same leaves used for previous physiological analyzes.

Physiological parameters were not measured in the experiment with soybean, because none of them were responsive to the treatments in the previous experiment with common bean.

Grain yield was determined by weighing the total mass of the grains of each plot with adjustment to 13% of moisture and subsequent extrapolation to hectare.

Statistical Analysis

Analysis of variance (ANOVA) was performed to verify the effect of phosphate fertilizer, P_2O_5 rate (analyzed as a categorical variable) and their interaction on common bean and soybean yield. Within each P_2O_5 rate, the means for each fertilizer were compared to either the control without P addition, or to the pure P salt using Dunnet's test with the package lsmeans (Length 2016) in the R environment (R Development Core Team 2016).

Results

The phosphate fertilizers used in this study vary considerably in their total and soluble REE content. The low-REE phosphate fertilizer used for soybean and common bean were the same. However, these fertilizer samples came from different production lots. As a result, they show different REE contents. In any case, REE contents were low, but the one used for soybeans shown all REE below the quantification limit. As shown in Table 2, the single superphosphate (SSP) from Catalão has the highest total content of $\sum REE$ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) ($8,365 \text{ mg kg}^{-1}$) among all four P fertilizers, having 1.73-fold more $\sum REE$ than the SSP from Araxá ($4,681 \text{ mg kg}^{-1}$), and 14.9 times more than the low-REE SSP (562 mg kg^{-1}). Likewise, these fertilizers are very distinct with regards to their soluble $\sum REE$ content, which is 2.3-fold higher in the SSP from Catalão (928 mg kg^{-1}) than in the SSP from Araxá (395 mg kg^{-1}) and 8.5-fold higher in the former than in the low-REE SSP (109 mg kg^{-1}). The pure ammonium phosphate salt (hereafter designated as pure P salt) contains no REE and was used as a P-containing negative control for REE.

The results of the analysis of variance on common bean yield indicated that the effects of P fertilizer ($F_{3,45} = 54.1$, $P = 0.002$) and P_2O_5 dose ($F_{3,45} = 54.1$, $P < 0.001$) were both highly significant, whereas their interaction was marginally significant at $P < 0.1$ ($F_{9,45} = 2.03$, $P = 0.057$). To further investigate these effects, we used Dunnet's test to compare each treatment either to the control without P addition or to the pure P salt (control containing P and no REE), as shown in Fig. 1A.

Table 2 - Rare earth elements (REE) content in the phosphate fertilizers used in this study.

REE	Fertilizer ^a					
	Low-REE SSP		SSP (Araxá)		SSP (Catalão)	
	Total ^b	Soluble ^c	Total ^b	Soluble ^c	Total ^b	Soluble ^c
∑REE	562 ± 6	109 ±33	4,681 ±171	395 ±50	8,365 ±160	928 ±27
La	130 ± 1	42 ±22	895 ±68	50 ±26	1,926 ±83	185 ±5
Ce	256 ± 2	54 ±25	1,866 ±138	213 ±32	3,934 ±65	437 ±21
Pr	28 ± 1	<QL	235 ±19	10 ±1	447 ±66	14 ±4
Nd	106 ± 5	<QL	899 ±51	60 ±28	1,529 ±98	244 ±15
Sm	19 ± 1	<QL	149 ±7	10 ±1	184 ±20	10 ±1
Eu	4 ± 1	<QL	43 ±3	43 ±5	42 ±4	14 ±4
Gd	18 ± 1	13 ±4	123 ±2	9 ±1	112 ±4	24 ±3

^a The pure ammonium phosphate salt is omitted because it does not contain REE; the Low-REE SSP used for soybean experiment have all the REE below quantification limit so is omitted either;

^b Total REE content (mg kg⁻¹);

^c Soluble REE content (mg kg⁻¹) extracted with a weakly acid solution of citric acid (20 g L⁻¹).

The mean common bean yield for the pure P salt and for the low-REE SSP did not differ significantly from that observed in the control without P addition (horizontal line in Fig. 1A), irrespectively of the P₂O₅ rate (40, 80, and 160 kg ha⁻¹), indicating that P was not a limiting factor for common bean growth in this soil. On the other hand, the SSP from Catalão consistently increased the yield in all P₂O₅ rates, even though this effect did not increase from lower to higher P₂O₅ rates. The SSP from Araxá, which contained intermediate levels of REE, was only marginally superior to control without P addition at the 80 kg P₂O₅ ha⁻¹ rate. However, at the highest P₂O₅ rate (160 kg ha⁻¹), the SSP from Araxá significantly increased common bean yield in relation to both the pure P salt and the control with no P addition.

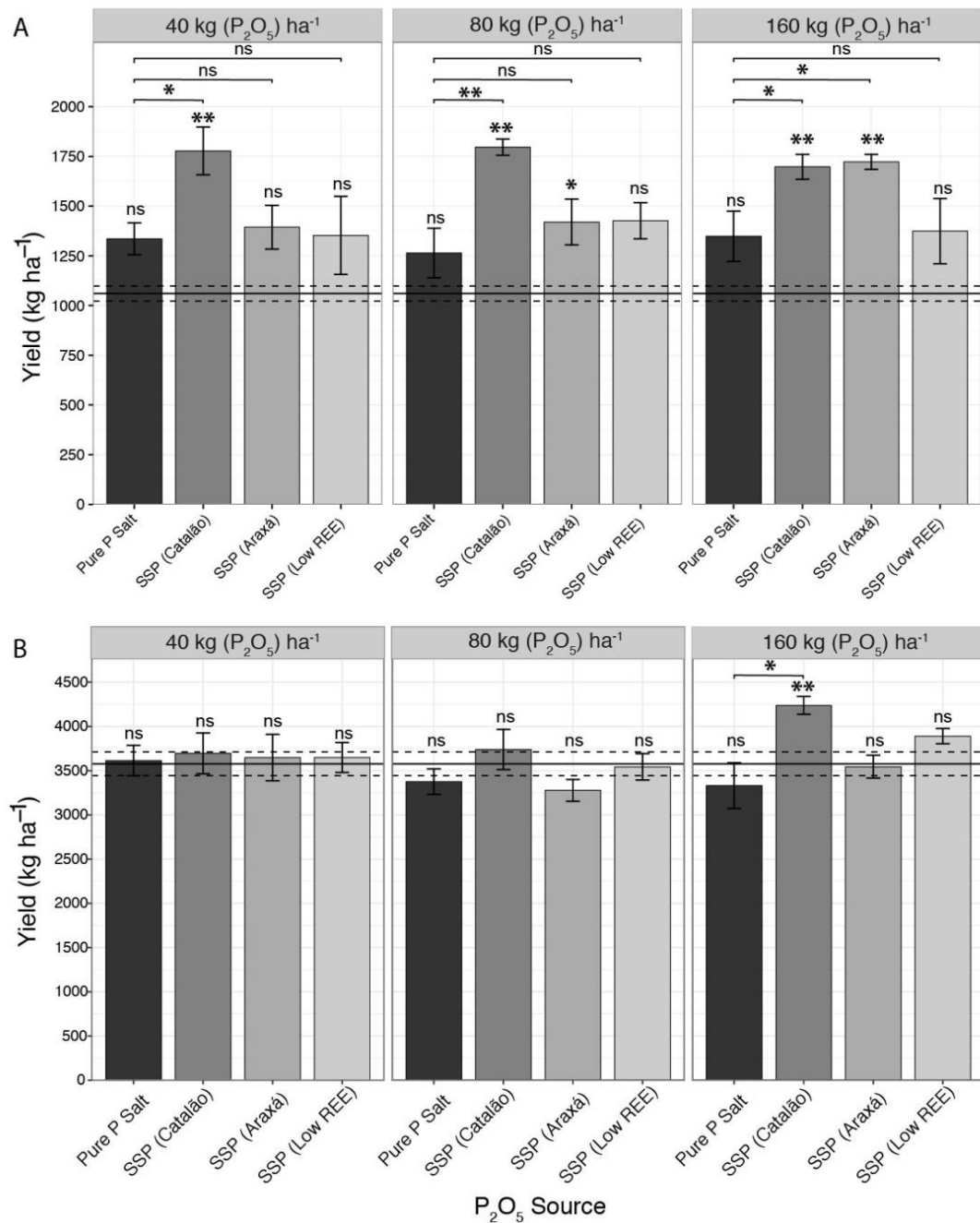


Fig 1 – Effect of fertilizers with varying REE concentrations on common bean (A) and soybean yield (B). The horizontal lines indicate the mean (solid line) and its standard error (dashed line) for the control treatment, with no addition of phosphate fertilizer. The REE concentration in the fertilizers increase in the following order: Pure Phosphate Salt < SSP (Low REE) < SSP (Araxá) < SSP (Catalão). The height of the columns indicates the means ($n = 4$) for common bean and soybean yield (vertical axis) within each dose (panels) of the fertilizers (horizontal axis), whereas the error bars indicate their standard error. The significance of the contrast between each treatment and the control with no P addition (horizontal line) is indicated directly on top of its respective column. The significance bars and asterisks on top designate significance level of the difference among the SSP's means and the pure phosphate salt (control P fertilizer with no REE) according to Dunnett's test: ns non-significant; * significant at $P \leq 0.05$; ** significant at $P \leq 0.01$.

As shown in Table 3, when applied at the P_2O_5 rate of 40 kg ha^{-1} , the SSP from Catalão provided a total amount of $1.67 \text{ kg REE ha}^{-1}$, from which 0.186 kg were soluble in a weakly acid solution. Doubling or quadrupling the rate of application of this fertilizer, and consequently the amount of REE applied, did not result in any noticeable increase in its effectiveness, suggesting that the REE rate of $1.67 \text{ kg } \sum\text{REE ha}^{-1}$ ($0.186 \text{ kg soluble } \sum\text{REE ha}^{-1}$) may be a threshold for optimal plant response under these experimental conditions. For the SSP from Araxá, its best performance was achieved at the P_2O_5 rate of 160 kg ha^{-1} , providing $3.74 \text{ kg REE ha}^{-1}$, from which 0.316 kg were soluble. It is interesting to notice that, even though at the P_2O_5 rate of 80 kg ha^{-1} the SSP from Araxá was able to provide $1.87 \text{ kg } \sum\text{REE ha}^{-1}$, which is more than the aforementioned threshold for total $\sum\text{REE}$ (1.67 kg ha^{-1}), the amount of soluble $\sum\text{REE}$ (0.158 kg ha^{-1}) provided by this fertilizer was still below the threshold for soluble $\sum\text{REE}$ (0.186 kg ha^{-1}), justifying its lower effectiveness at that P_2O_5 rate. Finally, even when applied at the highest P_2O_5 rate, the amount of total (0.45 kg ha^{-1}) and soluble (0.087 kg ha^{-1}) $\sum\text{REE}$ supplied by the low-REE SSP were both below the threshold, explaining its poorer performance relative to the other two SSP.

Table 3. Estimated amount of $\sum\text{REE}$ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) indirectly applied to the soil with the P fertilizers used in this study.

P_2O_5 rate (kg ha^{-1}) ^b	Fertilizer ^a					
	Low-REE SSP		SSP (Araxá)		SSP (Catalão)	
	Total ^c	Soluble ^d	Total ^c	Soluble ^d	Total ^c	Soluble ^d
0	-	-	-	-	-	-
40	0.11	0.022	0.94	0.079	1.67^e	0.186
80	0.22	0.044	1.87	0.158	3.35	0.371
160	0.45	0.087	3.74	0.316	6.69	0.742

^a The pure ammonium phosphate salt is omitted because it does not contain REE; the Low-REE SSP used for soybean culture have all the REE below quantification limit so is omitted either;

^b Respectively equivalent to the application of 0, 200, 400, and 800 kg ha^{-1} of each SSP;

^c Estimated total REE application (kg ha^{-1}) based on the REE contents shown in Table 2;

^d Estimated soluble (in a weakly acid solution) REE application (mg kg^{-1}) based on the REE contents shown in Table 2;

^e The numbers in bold are those for which the respective common bean yield was superior to both the control with no P addition and to the pure P salt in Fig. 1.

Despite the observed effects of some treatments on common bean yield, the physiological parameters measured were not responsive to any of the treatments (Figure 2).

REE content in common bean shoots was also evaluated (Supplementary material Table S1), but were not affected by the treatments. Nutrient contents in common bean shoots are provided in Supplementary material Table S2.

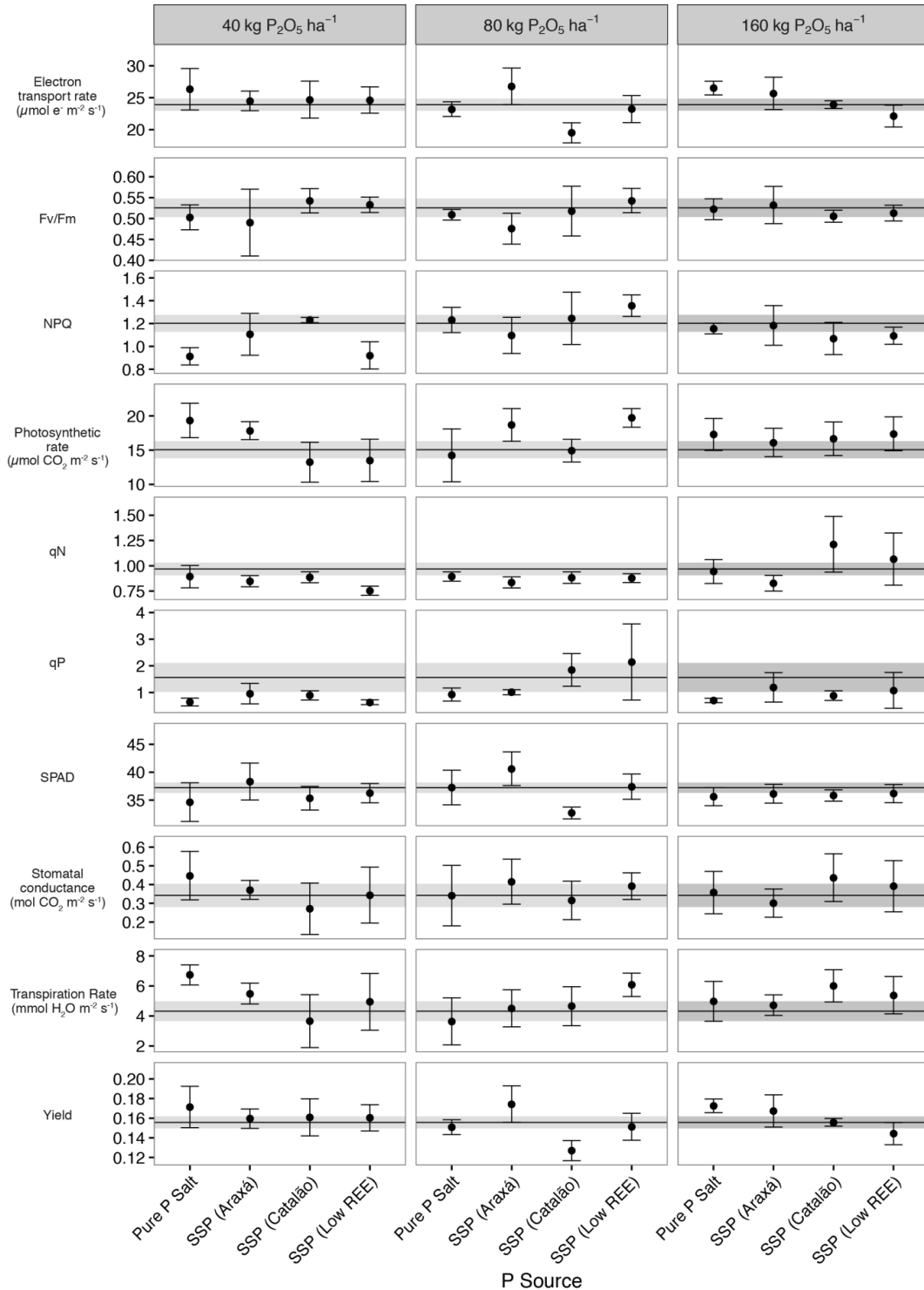


Fig 2 – Physiological parameters of common bean plants under the application of fertilizers with varying REE concentrations. The horizontal lines indicate the mean (solid line) and its standard error (dashed line) for the control treatment, with no addition of phosphate fertilizer.

The REE concentration in the fertilizers increase in the following order: Pure Phosphate Salt < SSP (Low REE) < SSP (Araxá) < SSP (Catalão). The points indicate the means ($n = 4$) for each physiological variable (vertical axis) within each dose (panels) of the fertilizers (horizontal axis), whereas the error bars indicate their standard error.

For the soybean experiment, only the SSP from Catalão, when applied at a rate of 160 kg P₂O₅ ha⁻¹, increased soybean yield in relation to the control with pure P salt and to the control without P addition (Fig. 1B). Nutrient contents of soybean shoots and grains were also evaluated and are provided in Supplementary material Tables S3 and S4 and Fig S1.

Discussion

Given the well-known wide range of REE contents found among phosphate fertilizers (Abdel-Haleem et al. 2001; Otero et al., 2005; Ramos et al. 2016b; Todorovsky et al. 1997; Turra et al. 2011; Volokh et al. 1990) and, based on extensive worldwide literature about REE ability to stimulate plant growth (Hu et al. 2002; Hu et al. 2004; Ma et al. 2014; Oliveira et al. 2015; Pang et al. 2002; Shtangeeva and Ayrault 2007;) we have hypothesized that the REE indirectly applied to the soil via P fertilizers may be able to increase common bean and soybean yield, which makes the effectiveness of REE-rich phosphate fertilizers higher than that of REE-poor counterparts. To test this hypothesis, we conducted field experiments with these legumes in a full factorial scheme, where these four P fertilizers (a pure P salt with no REE and three SSP with varying REE content) were applied at four P₂O₅ rates (0, 40, 80, and 160 kg ha⁻¹). Since plants were not responsive to P-rates applied via pure P salt or low-REE SSP, the positive yield effect observed for SSP from Catalão and Araxá cannot be attributed to their P content. Consequently, the superior yield performance of these two fertilizers is probably related to the positive REE effect applied through phosphate fertilizers. In fact, it is noteworthy that field yields were high even for control treatments, yet the use of REE-rich P fertilizers was able to increase crop yield.

Applications of REE as nitrates, chlorides, and complexes with aminoacids have been a practice with positive results on productivity (Pang et al. 2002). Also, research has shown the benefits of rare earth phosphate fertilizers (REPF) in agriculture, which is created by the addition of REE during the calcium superphosphate production (Xiangsheng et al. 2006). The application of this phosphate fertilizer containing between 0.04 and 0.16% REE has increased yield and decreased diseases rates, while providing also an increase in sugar content of agricultural products and in seedling emergence rates in crops such as maize, wheat, and

potato (Xiangsheng et al. 2006). This study and references therein showed the effects of artificially produced REE-enriched phosphate fertilizers in crop yields. However, unlike the previous work with REPF, our study - which has also reported increases in crop yield -, evaluated the performance of intrinsically occurring REE in phosphate fertilizers with considerable difference in their total and soluble REE contents (Fig. 1).

We found that SSP from Catalão consistently increased common bean yield in relation to the control with pure P salt at all rates tested. However, for soybean, the increase in the yield was only observed when using the SSP from Catalão at a rate of 160 kg P₂O₅ ha⁻¹, an effect that is probably due to the different soil properties of the two locations (Table 1). The availability of REE to plants is related to the presence of soil organic matter, pH, CEC, redox potential and interaction with other elements due to the competition for adsorption sites (Cao et al. 2001; Mihajlovic et al. 2014; Thomas et al. 2014). Organic ligands as well as the presence of iron and manganese oxides promote the adsorption of REE and, consequently, reduce their availability to the plants (Pang et al. 2002; Paye et al. 2016). When bonded with Fe and Mn oxides, REE release is very low and is dependent on changes in environmental conditions, such as the reduction of these elements in humid environments (Hu et al. 2006). Many studies have reported the positive correlation between clay and REE soil content (Casparly et al. 2006; Mihajlovic et al. 2014; Paye et al. 2016). Due to the adsorption process, higher levels of REE have been observed in clayey soils compared to the sandy ones (Minarik et al. 1998; Tyler and Olsson 2005). Yet, those contents are normally reported as “total” concentrations, rather than available ones. Although the organic matter content and the CEC were superior in Lambari’s soil (common bean experiment), Rio Verde’s soil (soybean experiment) has twice the clay content of Lambari’s soil (Table 1). Furthermore, Rio Verde’s soil is a Latosol, a deeply weathered, well-drained soil with a relatively high content of iron and aluminum oxides that can adsorb REE strongly even at pH values below the point of zero charge of the oxide surface (i.e., in acidic conditions) (Fendorf and Fendorf 1996). Thus, although the same REE soluble content was applied in both areas, these REE must have been adsorbed more on the Latosol. We have also conducted the experiment with wheat in a clayey soil (42% clay content) with 38.4 g kg⁻¹ of organic matter (unpublished data) and there was no effect of sources, only an effect of the P₂O₅ rate. This confirms that in soils with high clay content these elements can be more easily retained and that the content of soil organic matter might not necessarily indicates a high adsorption capacity for REE, since the soil of Lambari - even with a high organic matter content -, appears to renders the REE more available to the plant.

The LREE, which comprise La, Ce, Pr, Nd, Pm, and Sm, compose most of the total REE abundance in the fertilizers used in this research (except for Pm) (Table 2). LREE are found in higher amounts in the environment and are more accumulated by plants due to their higher levels in soils and fertilizers and because they are preferentially absorbed by plants (Brioschi et al. 2013; Ramos et al. 2016a; Xu et al. 2003). Moreover, most of the papers reporting beneficial effects of REE on plants are studies with Ce, La and other LREE (Ramos et al. 2016a).

Another possible reason for the observed results is related to phosphorus nutrition. Soil's REE addition have been associated with increases in soil P desorption (Wang and Liang 2014) and P absorption by plants (Xu and Wang 2007). The application of REE in the form of nitrates at less than 10 kg ha⁻¹ improved P uptake and crop yield in field cultivated with maize (Xu and Wang 2007). In our study, the highest estimated amount of REE indirectly applied to the soil was 6.69 kg ha⁻¹ (Table 3), which is within the range described by these authors.

Several effects of REE on plant morphology and/or physiology have been suggested as mechanisms for their effect on plant growth, including increased water retention due to higher proline content in the plant (Shyam and Aery 2012), increased efficiency of the photochemical and biochemical phase of the photosynthesis (Wang et al. 2014; Wu et al. 2014), increased stomatal density (Maksimović et al. 2014), increased stability of cytoplasmic membrane to water stress and lipid peroxidation (Zeng et al. 1999; Zheng et al. 2000), increased nutrient absorption and other mechanisms reviewed by Hu et al. (2004) and Ramos et al. (2016a). Although we measured several physiological parameters, as shown in Fig. 2, none of them were useful to explain the observed increases in common bean yield, with all of them being unresponsive to P fertilizer application, at the time of their measurement. These results indicate either that the REE are mainly acting through unknown mechanisms to increase plant growth or that the period chosen to perform the measurements did not coincide with the peak of the REE effects on plant physiology.

From the data presented it can be concluded that REE contained in single superphosphate (SSP) fertilizers increased their ability to promote common bean and soybean yield. The SSPs with high and intermediate REE contents increase common bean yield by about 30% in relation to the control with pure P salt. The effects of REE on soybean yield were lower than those observed for the common bean and the main reasons are probably soil properties, especially clay content. None of the physiological parameters measured were useful to explain the observed increases in common bean yield. This study provides evidences

about the positive effects of REE contained in phosphate fertilizers, applied to the soil, on the yield of important legume crops in tropical conditions.

Acknowledgments

This work was supported by funds provided from grants ITV-UFLA No. 020/2012 and CNPq No. 406806/2013-6. The authors are also grateful to CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), and FAPEMIG (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais), as well as ITV-Vale (Instituto Tecnológico Vale) for financial support and scholarships. Mention of trade names or commercial products in this publication is solely for the purpose of providing specific information and does not imply recommendation or endorsement by the authors.

References

Abdel-Haleem AS, Sroor A, El-Bahi SM, Zohny E (2001) Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. *Appl Radiat Isot* 55:569–573.

Alvarez Venegas VH, Novais RF, Dias LE, Oliveira JA (2000) Determinação e uso do fósforo remanescente. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo* 25:24-32.

Brioschi L, Steinmann M, Lucot E, Pierret MC, Stille P, Prunier J, Badot PM (2013) Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. *Plant Soil* 366:143–163.

Cao X, Chen Y, Wang X, Deng X (2001) Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere* 44:655–661.

Caspari T, Bäuml R, Norbu C, Tshering K, Baillie I (2006) Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan, Eastern Himalayas. *Geoderma*, Amsterdam, 136:436–458.

Diatloff E, Asher CJ, Smith FW (1999) Foliar application of rare earth elements to maize and mungbean. *Aust J Exp Agr* 39:189-194.

EMBRAPA-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2013) Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos.

Espindola MCG, Menezes NL de, Barbieri APP (2013) Efeito do cério na qualidade fisiológica de sementes de milho e no desempenho agrônômico das plantas. *Biosci J* 29:1501–1507.

Fendorf S, Fendorf M (1996) Sorption mechanism of lanthanum on oxide minerals. *Clays Clay Miner* 44:220-227.

Hu X, Ding ZH, Chen YJ, Wang XR, Dai LM (2002) Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. *Chemosphere* 48:621–629.

Hu Z, Richter H, Sparovek G, Schnug E (2004) Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. *J Plant Nutr* 27:183–220.

Hu Z, Haneklaus S, Sparovek G, Schnug E (2006) Rare earth elements in soils. *Commun Soil Sci Plant Anal* 37:1381-1420.

Lenth, RV (2016) Least-Squares Means: The R Package lsmeans. *J Stat Softw* 69:1–33.

Lopes AS, Guilherme LRG (2016) A Career Perspective on Soil Management in the Cerrado Region of Brazil. *Adv Agron* 137:1–72.

Oliveira C, Ramos SJ, Siqueira JO, Faquin V, Castro EM, Amaral DC, Techio VH, Coelho LC, Silva PHP, Schnug E, Guilherme LRG (2015) Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. *Ecotox Environ Safe* 122:136–144.

Otero N, Vitoria L, Soler A, Canals A (2005) Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements. *Appl Geochem* 20:1473–1488.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.04.002>

Ma JJ, Ren YJ, Yan LY (2014) Effects of spray application of lanthanum and cerium on yield and quality of Chinese cabbage (*Brassica chinensis* L) based on different seasons. *Biol Trace Elem Res* 160:427–432.

Maheswaran J, Meehan B, Reddy N, Peverill K, Buckingham S (2001) Impact of Rare Earth Elements on Plant Physiology and Productivity. Summary of Full Report RIRDC Project No. DAV-122A, pp. 1–3.

Maksimović I, Kastori R, Putnik-Delić M, Borišev M (2014) Effect of yttrium on photosynthesis and water relations in young maize plants. *J Rare Earth* 32:372–378.

Mihajlovic J, Stärk H-J, Rinklebe J (2014) Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany. *Geoderma* 228–229:160-172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.12.009>.

Minarik L, Zigova A, Bendl J, Skrivan P, Stástny M (1998) The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Říčany granite massif, Central Bohemia. *Sci Total Environ* 215:101–111.

Pang X, Li D, Peng A (2002) Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environ Sci Pollut Res Int* 9:143–148.

Paye HS, Mello JWV, Mascarenhas GRLM, Gasparon M (2016) Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. *J Geochem Explor* 161:27–41.

R Development Core Team (2016) *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna.

Ramos SJ, Dinali GS, Oliveira C, Martins GC, Moreira CG, Siqueira JO, Guilherme LRG (2016a) Rare earth elements in the soil environment. *Curr Pollution Rep* 2:28–50.

Ramos SJ, Dinali GS, de Carvalho TS, Chaves LC, Siqueira JO, Guilherme LRG (2016b) Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: Content, signature, and crystalline phases. *J Geochem Explor* 168:177–186.

Shtangeeva I, Ayrault S (2007) Effects of Eu and Ca on yield and mineral nutrition of wheat (*Triticum aestivum*) seedlings. *Environ Exp Bot* 59:49–58.

Shyam R, Aery N (2012) Effect of cerium on growth, dry matter production, biochemical constituents and enzymatic activities of cowpea plants [*Vigna unguiculata* (L.) Walp.]. *J Soil Sci Plant Nutr* 12:1–14.

Šmuc NR, Dolenc T, Serafimovsk T, Dolenc M, Vrhovnik P (2012) Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. *Geoderma* 183–184:1–11.

Soil Survey Staff (1999) *Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. 2nd edition. Natural Resources Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook, pp. 436.

Thomas PJ, Carpenter D, Boutin C, Allison JE (2014) Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species. *Chemosphere* 96:57–66.

Todorovsky DS, Minkova NL, Bakalova DP (1997) Effect of the application of superphosphate on rare earths' content in the soil. *Sci Total Environ* 203:13–16. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00131-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00131-9)

Turra C, Fernandes EA, Bacchi MA (2011) Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. *J Environ Chem Ecotoxicol* 3:86–92.

Tyler G, Olsson T (2005) Rare earth elements in forest-floor herbs as related to soil conditions and mineral nutrition. *Biol Trace Elem Res* 106:177–191. <https://doi.org/10.1385/BTER:106:2:177>

Volokh AA, Gorbunov AV, Gundorina SF, Revich BA, Frontasyeva MV, Pal CS (1990) Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment. *Sci Total Environ* 95:141–148.

Wang L, Liang T (2014) Effects of exogenous rare earth elements on phosphorus adsorption and desorption in different types of soils. *Chemosphere* 103:148–155.

Wang L, Wang W, Zhou Q, Huang X. (2014) Combined effects of lanthanum (III) chloride and acid rain on photosynthetic parameters in rice. *Chemosphere* 112:355–361.

Wu M, Wang PY, Sun LG, Zhang JJ, Yu J, Wang YW, Chen GX (2014) Alleviation of cadmium toxicity by cerium in rice seedlings is related to improved photosynthesis, elevated antioxidant enzymes and decreased oxidative stress. *Plant Growth Regul* 74:251–260.

Xiangsheng L, Jiachen W, Jun Y, Yubin F, Yanping W, He Z (2006) Application of Rare Earth Phosphate Fertilizer in Western Area of China. *J Rare Earth* 24:423–426.

Xu X, Wang Z (2007) Phosphorus uptake and translocation in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. *J Plant Nutr* 30: 557–568. <https://doi.org/10.1080/01904160701209287>

Xu X, Zhu W, Wang Z, Witkamp G-J (2003) Accumulation of rare earth elements in maize plants (*Zea mays* L .) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum. *Plant Soil* 252:267–277.

Zeng F, An Y, Zhang HT, Zhang MF (1999) The effects of La(III) on the peroxidation of membrane lipids in wheat seedling leaves under osmotic stress. *Biol Trace Elem Res* 69:141–150.

Zhang SZ, Shan X-Q (2001) Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. *Environ Pollut* 112:395–405.

Zheng HL, Zhao ZQ, Zhang CG, Feng JZ, Ke ZL, Su MJ (2000) Changes in lipid peroxidation, the redox system and ATPase activities in plasma membranes of rice seedling roots caused by lanthanum chloride. *BioMetals* 13:157–163.

Supplementary Material

Rare earth elements in plants

For REE analyses in plants, an amount of common bean shoots (approximately 0.500 g) were added in teflon tubes, as defined by the USEPA 3051 A method, with digestion in a microwave oven with concentrated HNO₃ (65%) of analytical purity (USEPA 1998). A certified reference material (Aquatic Plant-BCR670®, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, Belgium) was included for quality control. Blank and certified reference samples were analyzed along with every batch of digestion. REE content in the extracts was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Model NexION 300D, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA).

Nutrients in plants

The nitrogen (N), phosphorus (P), potassium (K), calcium (Ca), magnesium (Mg), sulfur (S), copper (Cu), zinc (Zn) and manganese (Mn) concentrations were evaluated in the soybean and common bean shoots and soybean grains. Samples of 0.5g of material were submitted to nitroperchloric digestion. The total N content was determined by the Kjeldahl method, described by Bremner. Total P contents were determined by colorimetry; S by turbidimetry and Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn and Zn by atomic absorption spectrophotometry (Malavolta et al. 1997). The analyzes were carried out at the Laboratory of Mineral Nutrition of Plants of the Federal University of Lavras.

References

Bremner JM (1996) Nitrogen - total. In: BARTELS, J.M. et al (Ed.) Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Madison: SSSA; ASA, pp.1085-1089.

Malavolta E, Vitti GC, Oliveira AS (1997) Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2.ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY(1998) Method 3051 A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: SW – 84: test methods for evaluating solid waste, physical and chemical methods. Washington.

Table S1. Rare earth elements (REE) contents in common bean shoots under application of four P fertilizers with varying REE content.

Source*	P ₂ O ₅ Dose (kg ha ⁻¹)	La ^a	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
		mg kg ⁻¹														
SSP (Araxá)	0	905.93 (310.60)	757.29 (366.75)	164.12 (63.94)	978.03 (378.68)	114.33 (45.26)	28.75 (7.15)	80.49 (31.62)	12.60 (5.63)	59.97 (27.69)	6.19 (2.75)	21.68 (7.60)	-	13.50 (6.46)	-	278.45 (108.10)
	40	651.78 (223.04)	364.69 (217.82)	103.14 (33.14)	645.29 (185.29)	84.66 (20.42)	25.63 (4.85)	57.59 (15.67)	8.66 (2.94)	45.32 (18.12)	4.73 (2.26)	19.37 (6.83)	-	12.67 (7.27)	-	258.68 (96.83)
	80	889.58 (246.10)	623.93 (246.80)	143.01 (38.86)	861.97 (219.14)	104.78 (23.51)	28.63 (5.08)	70.08 (17.19)	10.82 (2.88)	52.75 (14.60)	5.10 (1.55)	18.16 (4.09)	-	12.90 (2.99)	-	269.20 (70.49)
	160	587.77 (168.17)	336.51 (211.47)	101.49 (36.09)	655.98 (220.16)	84.81 (21.73)	24.07 (2.56)	56.96 (17.31)	8.74 (2.94)	44.88 (16.52)	4.31 (1.43)	17.13 (3.47)	-	10.92 (3.18)	3.37 (0.38)	222.52 (43.72)
	0	751.59 (163.58)	528.63 (163.05)	132.62 (30.74)	841.60 (178.74)	105.30 (23.23)	32.77 (4.76)	70.87 (16.88)	11.59 (3.28)	61.34 (19.43)	6.94 (2.06)	24.27 (6.31)	0.46 (0.72)	20.10 (6.89)	-	319.28 (93.64)
SSP (Catalão)	40	1193.58 (333.07)	1055.90 (417.58)	213.22 (69.30)	1298.71 (418.96)	155.41 (47.12)	38.60 (6.41)	103.17 (33.47)	16.06 (5.61)	77.83 (27.19)	7.22 (2.42)	24.05 (6.27)	0.37 (0.63)	17.17 (5.54)	-	330.26 (88.56)
	80	799.82 (352.62)	660.20 (428.90)	146.54 (69.54)	911.03 (415.38)	110.70 (47.08)	27.86 (7.34)	74.39 (33.17)	11.58 (5.67)	52.09 (27.35)	5.12 (2.40)	16.69 (6.15)	-	10.19 (6.09)	-	215.86 (98.16)
	160	574.01 (164.13)	287.04 (238.18)	89.15 (38.74)	572.08 (233.12)	75.23 (23.71)	19.25 (3.43)	50.00 (18.75)	6.56 (3.21)	25.71 (17.40)	2.06 (1.81)	10.57 (4.53)	-	3.82 (5.23)	-	154.94 (65.53)
	0	982.26 (421.11)	838.74 (546.33)	179.75 (87.14)	1122.29 (516.46)	138.10 (57.79)	32.92 (10.33)	93.95 (42.01)	15.29 (6.66)	69.22 (36.55)	6.70 (3.54)	23.55 (9.48)	0.13 (1.14)	15.90 (9.32)	-	316.51 (136.32)
SSP (Low REE)	40	735.68 (285.05)	550.43 (329.82)	132.72 (58.05)	838.65 (347.07)	107.68 (38.05)	27.66 (6.26)	70.14 (28.26)	10.78 (4.97)	48.69 (26.50)	4.36 (2.58)	16.50 (7.10)	-	10.34 (6.88)	-	220.71 (100.71)
	80	514.82 (102.36)	327.40 (172.26)	83.80 (25.13)	514.64 (141.02)	64.74 (12.68)	21.64 (2.07)	43.31 (10.19)	6.47 (2.14)	34.41 (13.00)	3.43 (1.27)	13.88 (3.66)	-	9.38 (4.02)	-	185.42 (47.97)
	160	1049.28 (537.03)	998.91 (660.44)	199.32 (115.82)	1233.29 (700.81)	143.64 (77.48)	27.19 (9.93)	101.57 (57.03)	15.16 (8.88)	68.00 (40.78)	5.63 (3.38)	19.34 (9.50)	-	12.08 (7.28)	-	357.89 (178.15)
	0	572.26 (156.83)	352.76 (184.25)	100.96 (33.36)	656.22 (200.05)	84.26 (20.70)	24.78 (3.29)	56.70 (16.85)	8.49 (3.01)	41.11 (16.71)	4.03 (1.65)	15.81 (4.57)	-	9.89 (4.51)	-	203.30 (66.90)
Pure P Salt	40	1089.75 (350.92)	916.22 (457.26)	194.93 (76.49)	1203.56 (459.12)	143.96 (51.20)	32.34 (7.44)	102.28 (37.32)	15.72 (6.25)	79.33 (30.96)	7.57 (2.91)	26.67 (7.75)	0.53 (0.79)	20.24 (7.38)	-	380.34 (101.11)
	80	676.75 (120.57)	511.82 (151.90)	127.31 (22.06)	792.13 (123.96)	100.86 (15.82)	28.56 (4.55)	68.26 (10.22)	11.09 (1.84)	58.69 (10.56)	6.26 (1.25)	21.43 (3.60)	0.33 (0.54)	16.61 (4.33)	-	266.98 (53.83)
	160	1026.93 (152.37)	823.84 (172.92)	173.18 (30.95)	1043.68 (182.93)	122.25 (21.42)	30.85 (3.07)	84.79 (15.84)	13.21 (2.41)	65.20 (10.34)	6.59 (0.98)	23.12 (2.76)	0.23 (0.45)	16.42 (3.52)	-	316.93 (35.77)

* At 5% significance level, no statistically significant effect of P₂O₅ sources was found on any of the REE contents in common bean shoots.

^a Means and standard errors ($n = 4$).

Table S2. Nutrient contents in common bean shoots under application of four P fertilizers with varying REE content.

Source	Dose Dose (kg ha ⁻¹)	B ^a mg kg ⁻¹	Ca g kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Fe mg kg ⁻¹	K g kg ⁻¹	Mg g kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹	N g kg ⁻¹	P g kg ⁻¹	S g kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
SSP (Araxá)	0	28.39 (±3.42)	12.00 (±0.61)	12.30 (±1.03)	674.56 (±204.33)	33.09 (±1.51)	5.57 (±0.17)	92.40 (±6.23)	38.23 (±1.31)	2.81 (±0.22)	2.73 (±0.11)	29.23 (±2.24)
	40	27.87 (±2.91)	13.83 (±1.09)	9.61 (±0.44)	540.19 (±60.24)	32.26 (±1.25)	5.75 (±0.19)	86.91 (±10.07)	34.70 (±1.08)	2.88 (±0.19)	2.88 (±0.11)	28.97 (±2.34)
	80	28.58 (±1.59)	13.33 (±1.16)	13.60 (±1.94)	489.71 (±55.59)	31.97 (±0.87)	6.24 (±0.27)	95.97 (±9.40)	37.77 (±1.18)	2.93 (±0.05)	2.91 (±0.16)	26.61 (±1.32)
	160	31.09 (±4.17)	15.13 (±0.76)	11.36 (±3.68)	379.24 (±77.76)	29.02 (±0.91)	6.44 (±0.29)	116.72 (±20.09)	35.65 (±0.65)	2.71 (±0.17)	2.54 (±0.11)	25.66 (±1.47)
SSP (Catalão)	0	30.02 (±2.34)	14.16 (±0.77)	10.85 (±0.12)	707.03 (±194.05)	32.86 (±0.89)	5.57 (±0.21)	95.12 (±7.48)	37.70 (±1.72)	3.05 (±0.05)	2.73 (±0.09)	33.58 (±1.57)
	40	27.78 (±2.32)	15.04 (±0.72)	10.49 (±0.30)	584.27 (±98.85)	30.49 (±1.28)	6.06 (±0.30)	106.22 (±18.92)	38.50 (±1.04)	2.99 (±0.08)	2.82 (±0.12)	29.98 (±2.06)
	80	30.34 (±0.79)	13.78 (±0.55)	10.12 (±1.12)	474.34 (±85.12)	31.05 (±0.62)	5.64 (±0.10)	98.60 (±2.83)	35.35 (±1.74)	2.72 (±0.13)	2.80 (±0.10)	26.94 (±1.99)
	160	31.62 (±2.07)	15.22 (±1.05)	9.67 (±0.39)	634.29 (±158.98)	32.05 (±1.63)	5.31 (±0.10)	130.35 (±15.57)	34.95 (±1.63)	3.08 (±0.20)	2.70 (±0.16)	30.99 (±0.89)
SSP (Low REE)	0	34.32 (±2.28)	12.58 (±0.27)	9.07 (±0.44)	555.39 (±74.81)	29.23 (±0.59)	5.42 (±0.23)	148.31 (±32.45)	36.58 (±1.41)	2.83 (±0.10)	2.50 (±0.09)	31.71 (±1.72)
	40	34.98 (±1.46)	12.93 (±1.00)	10.78 (±0.89)	687.33 (±109.21)	33.91 (±0.89)	5.67 (±0.16)	143.37 (±12.74)	38.08 (±0.56)	3.05 (±0.19)	2.69 (±0.12)	33.91 (±2.09)
	80	29.57 (±2.33)	14.95 (±0.56)	10.58 (±0.09)	899.45 (±153.00)	32.69 (±0.43)	5.64 (±0.12)	94.06 (±4.70)	38.23 (±1.03)	3.02 (±0.06)	2.54 (±0.06)	33.35 (±0.83)
	160	33.71 (±1.15)	11.87 (±0.32)	8.33 (±0.58)	678.96 (±143.01)	32.71 (±1.33)	5.23 (±0.11)	167.08 (±23.68)	37.85 (±1.24)	2.91 (±0.14)	2.48 (±0.08)	31.82 (±1.68)
Pure P Salt	0	26.84 (±1.70)	12.24 (±0.76)	9.59 (±0.73)	593.94 (±90.09)	31.74 (±1.08)	5.48 (±0.23)	84.01 (±7.16)	39.52 (±0.94)	2.61 (±0.25)	2.59 (±0.08)	28.86 (±1.88)
	40	29.77 (±4.47)	13.48 (±0.67)	10.00 (±0.50)	1001.51 (±146.59)	33.71 (±0.31)	5.76 (±0.33)	119.98 (±12.69)	39.42 (±1.03)	3.26 (±0.08)	2.69 (±0.07)	33.13 (±0.48)
	80	27.91 (±3.04)	11.69 (±1.66)	9.08 (±0.49)	559.58 (±194.33)	33.31 (±0.69)	5.95 (±0.22)	84.30 (±9.08)	34.85 (±2.36)	2.63 (±0.08)	2.58 (±0.09)	23.45 (±2.31)
	160	27.50 (±1.82)	13.24 (±1.01)	9.57 (±0.56)	589.91 (±44.70)	31.64 (±1.04)	5.52 (±0.18)	78.09 (±4.97)	35.38 (±1.21)	2.98 (±0.09)	3.04 (±0.10)	27.85 (±0.90)

^a Means and standard errors ($n = 4$).

Table S3. Nutrient contents in soybean shoots under application of four P fertilizers with varying REE content.

Source	P ₂ O ₅ Dose (kg ha ⁻¹)	B ^a mg kg ⁻¹	Ca g kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Fe mg kg ⁻¹	K g kg ⁻¹	Mg g kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹	N g kg ⁻¹	P g kg ⁻¹	S g kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
Pure P Salt	0	53.39 (±2.53)	10.23 (±1.08)	10.20 (±0.37)	221.74 (±17.78)	23.39 (±0.79)	3.05 (±0.33)	55.98 (±6.72)	50.52 (±1.45)	3.29 (±0.41)	4.70 (±0.40)	34.32 (±1.86)
	40	51.54 (±2.09)	10.67 (±0.66)	10.13 (±0.36)	280.99 (±41.09)	24.21 (±0.87)	2.75 (±0.22)	66.52 (±5.77)	44.40 (±2.51)	2.71 (±0.63)	3.25 (±0.42)	33.58 (±1.57)
	80	47.39 (±0.83)	8.86 (±0.58)	10.38 (±0.05)	226.17 (±20.89)	20.50 (±0.59)	2.46 (±0.10)	64.32 (±3.58)	50.08 (±2.95)	3.05 (±0.31)	3.04 (±0.20)	34.14 (±1.22)
	160	47.78 (±1.70)	11.53 (±0.66)	10.71 (±0.12)	242.63 (±24.77)	21.10 (±0.71)	3.01 (±0.12)	73.12 (±8.68)	48.80 (±4.07)	3.92 (±0.20)	3.53 (±0.11)	34.30 (±1.91)
	0	56.63 (±1.28)	8.95 (±1.62)	10.54 (±0.30)	280.84 (±66.44)	22.95 (±0.25)	2.62 (±0.33)	67.05 (±10.40)	49.48 (±1.51)	2.54 (±0.22)	3.77 (±0.20)	33.38 (±2.59)
SSP (Low REE)	40	59.31 (±4.63)	9.33 (±0.72)	10.60 (±0.27)	573.08 (±293.81)	22.51 (±0.80)	2.73 (±0.12)	66.56 (±3.87)	49.45 (±1.02)	3.68 (±0.07)	4.04 (±0.16)	37.77 (±2.25)
	80	55.44 (±0.73)	10.00 (±1.32)	10.20 (±0.18)	279.96 (±29.39)	22.43 (±0.71)	2.67 (±0.33)	73.98 (±8.34)	49.25 (±1.64)	3.19 (±0.33)	3.82 (±0.44)	31.18 (±0.56)
	160	53.92 (±0.37)	8.81 (±0.93)	11.23 (±0.35)	271.34 (±18.25)	22.43 (±0.14)	2.31 (±0.23)	80.98 (±8.44)	48.23 (±2.01)	1.93 (±0.30)	4.72 (±0.27)	33.45 (±1.18)
	0	52.44 (±4.57)	8.65 (±1.61)	11.05 (±0.52)	260.13 (±10.46)	22.58 (±1.18)	2.56 (±0.29)	92.24 (±24.18)	46.45 (±1.51)	3.36 (±0.28)	4.33 (±0.53)	35.26 (±1.80)
SSP (Araxá)	40	52.83 (±3.43)	11.01 (±0.59)	11.47 (±0.18)	277.73 (±39.73)	22.66 (±0.43)	3.04 (±0.07)	99.01 (±20.86)	47.75 (±3.10)	3.27 (±0.12)	5.04 (±0.19)	33.20 (±0.99)
	80	54.31 (±0.76)	10.39 (±0.80)	12.09 (±0.40)	213.10 (±20.04)	22.14 (±1.65)	2.96 (±0.28)	110.37 (±19.87)	47.83 (±3.28)	3.46 (±0.30)	5.44 (±0.29)	35.40 (±1.63)
	160	51.56 (±2.27)	8.56 (±0.31)	11.72 (±0.11)	366.51 (±122.90)	21.10 (±1.03)	2.38 (±0.21)	85.27 (±21.58)	51.55 (±1.53)	3.40 (±0.37)	4.61 (±0.53)	39.01 (±2.39)
	0	54.21 (±3.04)	12.35 (±0.94)	11.33 (±0.57)	248.07 (±29.99)	20.88 (±0.85)	3.24 (±0.20)	83.62 (±11.18)	44.75 (±0.47)	3.70 (±0.40)	4.87 (±0.82)	33.56 (±4.21)
SSP (Catalão)	40	50.38 (±0.86)	9.95 (±1.28)	11.00 (±0.39)	264.50 (±13.19)	21.40 (±0.39)	2.66 (±0.40)	132.26 (±26.63)	46.62 (±0.54)	4.13 (±0.30)	3.39 (±0.12)	34.24 (±0.95)
	80	56.27 (±1.61)	9.46 (±1.11)	10.74 (±0.26)	265.42 (±32.67)	20.58 (±0.49)	2.73 (±0.29)	71.02 (±11.17)	50.27 (±1.52)	3.37 (±0.23)	3.25 (±0.26)	34.78 (±0.94)
	160	54.52 (±4.31)	11.54 (±0.51)	10.24 (±0.37)	241.38 (±36.47)	23.32 (±0.35)	3.02 (±0.19)	69.38 (±11.32)	51.92 (±2.85)	3.37 (±0.20)	3.45 (±0.30)	31.58 (±1.69)

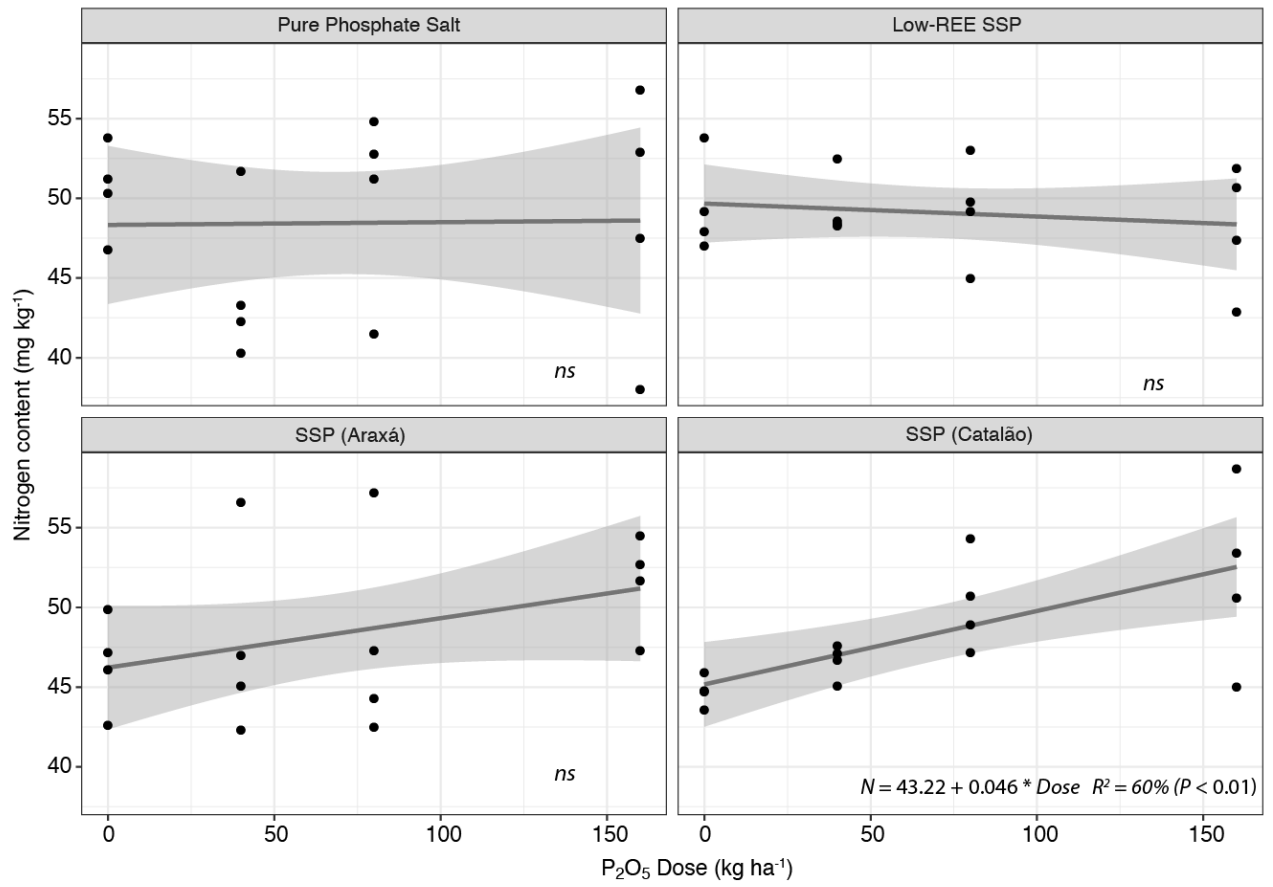
^a Means and standard errors ($n = 4$).

Table S4. Nutrient contents in soybean grains under application of four P fertilizers with varying REE content.

Source	P ₂ O ₅ Dose (kg ha ⁻¹)	B ^a mg kg ⁻¹	Ca g kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Fe mg kg ⁻¹	K g kg ⁻¹	Mg g kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹	N g kg ⁻¹	P g kg ⁻¹	S g kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
SSP (Araxá)	0	18.88 (±0.65)	2.26 (±0.14)	10.53 (±0.43)	70.44 (±1.98)	17.84 (±0.19)	2.36 (±0.15)	26.29 (±3.12)	64.50 (±1.00)	6.08 (±0.24)	4.76 (±0.15)	34.58 (±1.09)
	40	19.92 (±0.74)	2.44 (±0.17)	11.45 (±0.35)	72.70 (±0.82)	18.22 (±0.47)	2.42 (±0.15)	25.95 (±0.98)	65.20 (±0.87)	6.10 (±0.13)	5.55 (±0.38)	35.01 (±0.38)
	80	21.01 (±1.17)	2.54 (±0.06)	10.95 (±0.32)	73.47 (±2.53)	18.59 (±0.19)	2.47 (±0.04)	26.34 (±1.91)	63.83 (±0.58)	5.83 (±0.30)	4.97 (±0.21)	34.99 (±0.20)
	160	21.15 (±0.62)	2.19 (±0.09)	10.30 (±0.31)	74.19 (±3.19)	18.14 (±0.23)	2.14 (±0.11)	25.70 (±3.78)	63.27 (±1.33)	6.24 (±0.17)	5.38 (±0.56)	35.37 (±1.33)
	0	21.75 (±1.44)	2.69 (±0.26)	9.97 (±0.15)	75.50 (±2.58)	19.12 (±0.26)	2.35 (±0.14)	26.98 (±3.47)	65.67 (±0.88)	5.80 (±0.05)	5.80 (±0.18)	34.44 (±1.28)
SSP (Catalão)	40	20.68 (±2.73)	1.85 (±0.31)	11.45 (±0.77)	77.85 (±3.61)	17.84 (±0.45)	1.84 (±0.24)	28.71 (±2.10)	68.03 (±0.41)	5.43 (±0.26)	5.86 (±0.19)	35.63 (±0.58)
	80	26.24 (±5.64)	2.66 (±0.12)	10.08 (±0.29)	70.20 (±1.20)	18.75 (±0.07)	2.12 (±0.54)	23.11 (±1.90)	67.03 (±1.32)	6.20 (±0.16)	6.20 (±0.06)	34.89 (±0.72)
	160	20.43 (±0.18)	1.90 (±0.18)	10.42 (±0.16)	82.32 (±9.61)	18.89 (±0.26)	2.10 (±0.20)	23.33 (±0.54)	66.05 (±1.32)	5.00 (±0.62)	6.42 (±0.22)	34.20 (±0.89)
	0	21.88 (±0.68)	2.21 (±0.11)	10.50 (±0.27)	74.32 (±1.84)	18.22 (±0.56)	2.03 (±0.12)	21.44 (±1.71)	65.42 (±0.38)	5.93 (±0.35)	6.39 (±0.08)	34.22 (±0.94)
SSP (Low REE)	40	22.61 (±0.64)	2.45 (±0.26)	10.34 (±0.12)	70.09 (±2.02)	18.75 (±0.14)	2.44 (±0.18)	22.09 (±0.67)	65.30 (±0.79)	5.92 (±0.34)	4.88 (±0.73)	35.55 (±1.06)
	80	22.61 (±0.64)	1.90 (±0.34)	10.79 (±0.36)	74.12 (±3.11)	17.91 (±0.36)	1.72 (±0.22)	24.95 (±1.11)	66.05 (±0.32)	3.86 (±0.90)	2.65 (±0.39)	34.27 (±1.38)
	160	22.81 (±0.96)	2.26 (±0.29)	10.56 (±0.58)	72.14 (±1.21)	15.81 (±1.18)	2.34 (±0.28)	23.73 (±1.10)	63.62 (±1.47)	4.69 (±0.57)	3.62 (±0.16)	31.97 (±1.02)
	0	23.36 (±0.37)	2.84 (±0.09)	11.62 (±0.09)	74.61 (±3.89)	17.87 (±0.58)	2.71 (±0.09)	22.05 (±1.13)	65.25 (±1.08)	6.20 (±0.20)	3.86 (±0.28)	36.56 (±1.27)
Pure P Salt	40	23.78 (±0.58)	2.39 (±0.16)	13.07 (±0.33)	81.43 (±1.57)	18.32 (±1.19)	2.09 (±0.15)	27.86 (±0.88)	65.08 (±0.65)	5.53 (±0.24)	3.31 (±0.09)	38.44 (±0.52)
	80	22.07 (±0.68)	2.40 (±0.17)	13.15 (±0.37)	83.67 (±3.07)	18.84 (±0.15)	2.10 (±0.17)	26.39 (±0.23)	64.83 (±0.81)	4.92 (±0.41)	3.26 (±0.21)	40.15 (±1.60)
	160	20.61 (±0.77)	2.84 (±0.06)	13.15 (±0.25)	82.27 (±3.18)	19.73 (±0.31)	2.44 (±0.03)	28.05 (±2.21)	63.42 (±0.57)	5.77 (±0.25)	3.54 (±0.05)	39.57 (±1.55)

^a Means and standard errors (n = 4).

Fig S1. Nitrogen content in soybean shoots under application of four P fertilizers with varying REE content.



ARTIGO 2:**APLICAÇÃO DE MIX FOLIAR DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM CULTURAS DE INTERESSE AGRÍCOLA****RESUMO**

Os elementos terras raras (ETR) não são considerados essenciais às plantas, porém são absorvidos e podem influenciar o desenvolvimento destas. Efeitos positivos têm sido atribuídos à aplicação de ETR, como o aumento de produtividade e absorção de nutrientes. Entretanto, estes efeitos são variáveis com a espécie, dose e métodos empregados para a aplicação de ETR. Além disso, a aplicação de fertilizantes foliares a base de ETR é novidade no Brasil. Assim, o objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos de aplicações foliares de mix de ETR no desenvolvimento, produtividade, teor de nutrientes e proteína de grãos de soja (*Glycine max* L.) e milho (*Zea mays* L.) e óleo em grãos de soja. Os experimentos foram conduzidos em condições de campo na cidade de Rio Verde – GO, com delineamento experimental de blocos ao acaso, com 6 tratamentos e 4 repetições, totalizando 24 parcelas. A fonte utilizada foi um mix de ETR composto de 23,95% de La, 41,38% de Ce, 4,32% de Pr e 13,58% de Nd nas seguintes doses: 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 kg ha⁻¹ do mix. Não houve efeito da aplicação de mix de ETR no crescimento, produtividade e teor de óleo e proteína em grãos de soja e milho. Os ETR não afetaram a nutrição do milho. Já para a soja foi observado um efeito variável na nutrição, em função das doses, nos teores de Fe, Mg e S. Além disso, os ETR afetaram negativamente o teor de K nos grãos de soja.

Palavras-chave: Lantanídeos. Fertilizantes fosfatados, Produtividade. Nutrição de plantas.

ABSTRACT

Rare earth elements (REE) are not essential for plants, but are absorbed and may influence their development. Positive effects have been reported for the application of REE, such as increasing yields and nutrient absorption. However, these effects are variable according to plant species, as well as rate and methods employed for REE application. In addition, the foliar application of REE fertilizers is novel in Brazil. The aim of this study was to evaluate the application of a foliar REE mix in the development, yield, nutrient content and protein in soybean (*Glycine max* L.) and maize (*Zea mays* L.) and oil content in soybean grains. The experiments were carried out under field conditions in Rio Verde – GO, with a randomized complete block design with 6 treatments and 4 blocks, totaling 24 plots. The source used for the REE mix is composed of 23.95% La, 41.38% Ce, 4.32% Pr and 13.58% Nd in the following doses: 0; 0.1; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0 kg ha⁻¹. There was no effect of the foliar REE application on the growth, yield, and grain quality of soybean and maize. REE did not affect maize nutrition. For soybean, a variable effect on nutrition, as a function of the doses, was observed in the contents of Fe, Mg, and S. In addition, REE negatively affected the K content in soybean grains.

Keywords: Lanthanides. Phosphate fertilizers. Crop yield. Plant nutrition.

1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) compõem um grupo de 17 elementos dos quais 15 são 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), além de escândio (Sc) e ítrio (Y) (IUPAC, 2005).

A aplicação de ETR na agricultura é realizada com sucesso em países asiáticos, especialmente na China. Nesse país, a aplicação de ETR na forma de nitratos (Changle), cloretos e óxidos (Nongle) e, ainda, como complexo com aminoácidos (MAR), é praticada com resultados positivos sobre a produtividade (PANG et al., 2002). Também é relacionado à aplicação de ETR o aumento da qualidade de produtos agrícolas, tolerância a estresses ambientais e maior porcentagem de germinação de sementes (FASHUI, 2002; FASHUI; LING; CHAO, 2003; WAN et al., 1998).

No Brasil, a aplicação proposital de ETR com fins agrícolas é ainda uma novidade. Apesar do grande aporte desses elementos em solos cultivados por uma via indireta, a partir de fertilizantes fosfatados e seus subprodutos, a aplicação de ETR via foliar ou tratamento de sementes é ainda escassa e apenas observada em experimentos de pesquisa, uma vez que não são encontrados fertilizantes comerciais à base de ETR no Brasil. Outro ponto é o conhecimento ainda incipiente pela academia dos reais efeitos desses elementos nas plantas. Apesar da ampla divulgação de efeitos positivos dos ETR em plantas pela literatura chinesa, há vários estudos que mostram que estes elementos podem não influenciar o crescimento de culturas (COELHO, 2015; DIATLOFF; SMITH; ASHER, 2008; HE; LOH, 2000; XIE et al., 2002). Quando os efeitos são observados, estes são, em geral, controversos, já que a resposta das culturas é muito variável. Estes efeitos têm sido relacionados ao efeito hormese, uma vez que em altas doses podem ser maléficis às plantas, ao passo que, em baixas doses, há efeitos positivos em processos fisiológicos e bioquímicos que podem culminar em aumento de produtividade. A divulgação dos resultados de estudos os mais diversos - incluindo dos não esperados ou não desejáveis - é, portanto, primordial para o avanço do conhecimento.

Diante do exposto, dois experimentos com aplicação foliar de mix de ETR foram realizados na cidade de Rio Verde – GO, escolhida por apresentar uma das maiores médias de produtividade de grãos do país e ser representativa na região do centro-oeste brasileiro. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito de mix de ETR composto por Ce, La, Nd e Pr no desenvolvimento, produtividade, teor de nutrientes, e teor de proteína de grãos de soja e milho e teor de óleo em grãos de soja.

2 METODOLOGIA

2.1 Caracterização do local e do solo

Os experimentos com soja e milho foram realizados no Centro de Pesquisas Agrícolas CPA, localizado na Estrada Municipal Rio Verde à Jataí, Goiás (17°47'7.34" S e 50°59'42.90" W). O clima da região segundo classificação de Köppen-Geiger é o Aw, com verão chuvoso (outubro-abril) e inverno seco (maio-setembro). O CPA encontra-se a uma altitude de 767 m e apresenta médias anuais de temperatura e precipitação pluviométrica de 23,3 °C e 1550 mm respectivamente. O solo do local é classificado como Latossolo Vermelho Distrófico (EMBRAPA, 2013). As propriedades químicas e físicas do solo do local estão apresentadas na tabela 1 (EMBRAPA, 2011).

Tabela 1- Atributos químicos e físicos do solo antes da instalação do experimento.

Atributos	0-20 cm	20-40 cm
pH (H ₂ O)	5,40	5,40
P (Mehlich-1) (mg dm ⁻³)	8,85	3,26
K (Mehlich-1) (mg dm ⁻³)	131,93	102,08
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,62	1,28
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,60	0,46
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,10	0,10
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	3,10	2,74
SB (cmol _c dm ⁻³)	2,56	2,00
t (cmol _c dm ⁻³)	2,66	2,10
T (cmol _c dm ⁻³)	5,66	4,74
V (%)	45,20	42,23
m (%)	3,76	4,76
M.O. (dag kg ⁻¹)	2,52	1,86
P-rem (mg L ⁻¹)	15,54	12,54
Zn (mg dm ⁻³)	2,79	1,24
Fe (mg dm ⁻³)	47,89	50,08
Mn (mg dm ⁻³)	45,85	31,90
Cu (mg dm ⁻³)	2,40	2,32
B (mg dm ⁻³)	0,17	0,22
S (mg dm ⁻³)	44,48	46,27
Areia (dag kg ⁻¹)	44	44
Silte (dag kg ⁻¹)	16	14
Argila (dag kg ⁻¹)	40	42
Classe textural	Argiloso	

Não foi realizada a calagem na área e a adubação foi feita com superfosfato simples no plantio e fertilizante comercial (20-00-20) na cobertura. A fonte de ETR utilizada foi um mix criado a partir do "Changle", composto de 23,95% de La, 41,38% de Ce, 4,32% de Pr e 13,58% de Nd (WEN et al., 2001). O mix foi preparado a partir da pesagem de nitratos hexahidratados dos elementos citados. Para a aplicação, utilizou-se um volume de 400 L ha⁻¹.

O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso com seis tratamentos e quatro repetições no total de 24 parcelas. A área total da parcela foi de 10 m² (4 linhas x 5m lineares x espaçamento de 0,5m) e área útil de 4m², equivalente a duas fileiras centrais descartando 0,5 m das extremidades. As doses testadas foram: 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 kg ha⁻¹ do mix. Foi utilizado adjuvante Assist-Basf, em todos os tratamentos (0,5% do volume de calda). Para certificar a quantidade aplicada dos elementos do mix às plantas, foi feita a leitura destes na solução, por espectrometria de emissão óptica com plasma – ICP-OES. Após a leitura, as concentrações dos elementos encontradas foram comparadas com as doses estabelecidas e a recuperação dos elementos foi calculada (Tabela 2). Devido ao teor do elemento Pr no mix estar abaixo do limite de detecção em ICP-OES, não foi possível que o mesmo fosse quantificado. Os demais elementos tiveram uma boa recuperação, o que mostra que a quantidade adicionada dos elementos foi compatível com a esperada.

Tabela 2- Recuperação dos elementos adicionados no mix por ICP-OES.

Doses (kg ha ⁻¹)	Recuperação (%)		
	Ce	La	Nd
0,1	103,20	109,62	106,86
0,25	106,82	96,62	107,34
0,5	107,89	101,42	104,19
0,75	107,88	103,58	107,27
1,0	103,61	101,46	106,70

Com o objetivo de avaliar o efeito dos ETR no desenvolvimento e produtividade das culturas, o mix foi aplicado na fase V5 da cultura da soja e cerca de um mês antes do florescimento, na fase V7 da cultura do milho.

2.2 Análises agronômicas

2.2.1 Soja

Para a medição da altura (m) das plantas, cinco plantas dentro da área útil de cada parcela foram escolhidas ao acaso e medidas do coleto até o ápice da haste. Para a contagem

do número total de vagens, foram colhidas e contabilizadas as vagens de 10 plantas coletadas aleatoriamente na área útil de cada parcela. O peso seco de 1000 grãos foi determinado a partir da pesagem de 5 amostras de 100 grãos para cada parcela e a média do valor foi multiplicada por dois com posterior correção para 13% de umidade, teor considerado referência na ocasião da colheita da soja. Por fim, o rendimento de grãos foi obtido a partir da massa total dos grãos de cada parcela e a umidade corrigida para 13%, com posterior extrapolação para hectare.

2.2.2 Milho

A produtividade final do milho foi calculada a partir da pesagem da produção total de cada parcela, com correção para 13% de umidade e posterior extrapolação para hectare. Também foi quantificado o peso de 100 grãos.

2.3 Teor de nutrientes em folhas e grãos

2.3.1 Época de coleta de folhas para análise

A coleta de folhas foi realizada por ocasião do início do período reprodutivo, quando ocorre uma elevada demanda dos nutrientes pelas culturas estudadas. Na cultura da soja as folhas (com a presença do pecíolo) foram colhidas na fase R1 (RIBEIRO; GUIMARÃES; ALVAREZ, 1999), caracterizada pelo surgimento de uma flor aberta na haste principal e quando cerca de 50% das plantas encontram-se em floração. Para o milho, as folhas foram colhidas por ocasião do aparecimento da inflorescência feminina (estilo-estigma) localizada no terço basal da folha oposta e abaixo da espiga superior (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). As folhas frescas de soja e milho foram postas para secar em estufa com circulação forçada de ar, em temperatura variando de 65 a 70°C, até obtenção de peso constante. Estas foram posteriormente moídas em moinho do tipo Wiley com peneiras 20 mesh.

2.3.2 Determinação dos teores de nutrientes em folhas e grãos de soja e milho

Foram avaliadas as concentrações de nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn) e boro (B) no tecido foliar e grãos de soja e milho. Amostras de 0,5 g de material foram submetidas à digestão nítrico-perclórica. O teor de N total foi determinado pelo método de Kjeldahl, descrito por Bremner (1966). Os teores totais de P foram determinados por colorimetria; S por

turbidimetria e Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn e Zn, por espectrofotometria de absorção atômica (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). As análises foram realizadas no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas da Universidade Federal de Lavras.

2.4 Qualidade de grãos de soja e milho

Os teores percentuais de óleo nas amostras de soja foram determinados em grãos íntegros pela técnica da refletância do infravermelho próximo (NIR) segundo Heil (2012). Os grãos inteiros de cada amostra foram submetidos a leituras em triplicata, em equipamento Thermo, modelo Antaris II com *background* a cada leitura (OLIVEIRA et al., 2013). Para a predição, foi utilizado o modelo matemático desenvolvido pela Embrapa Soja em 2011/12 para teores de óleo. Já o teor de proteína nos grãos de soja e milho foi estimado multiplicando-se o teor de nitrogênio encontrado no grão pelo fator 6,25 (MAEHLER et al., 2003).

2.5 Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANAVA) e as médias comparadas por meio do teste de Scott-Knott ($p < 0,05$) utilizando o software SISVAR 5.6 (FERREIRA, 2014).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Não foram encontrados efeitos dos tratamentos estudados no crescimento, na produção e na qualidade de grãos da cultura da soja (Tabela 3).

Tabela 3 - Resumo da análise de variância para variáveis avaliadas em função da aplicação foliar de diferentes doses de ETR em *Glycine max*.

FV	Produtividade (kg ha ⁻¹)	Peso mil grãos (g)	Número de vagens/Planta	Altura (cm)	Óleo %	Proteína %
Tratamento	0,2106 ^{NS}	0,8597 ^{NS}	0,0849 ^{NS}	0,6458 ^{NS}	0,999 ^{NS}	0,1947 ^{NS}
Blocos	0*	0,1195 ^{NS}	0,8529 ^{NS}	0,0004*	0,4670 ^{NS}	0,5513 ^{NS}
CV %	10,85	5,88	8,72	8,49	3,47	2,20
Média	2812,2767	145,33	42,5791	95,5083	20,939	39,337

^{NS}: não significativo pelo teste F a 5% de probabilidade. FV: Fator de variação; CV: Coeficiente de variação; *observado efeito de bloco.

Para a cultura do milho também não houve efeito da aplicação do mix nas variáveis analisadas (Tabela 4). Para esta cultura, a média de produtividade de todos os tratamentos ficou abaixo da média nacional devido a um estresse hídrico ocorrido durante a condução do experimento. Apesar do grande número de trabalhos que relacionam os ETR ao aumento da tolerância de culturas a estresses ambientais (LIU et al., 2012; LIU; WANG; CHEN, 2012; ZENG et al., 1999), não foi observado incremento de produção em relação ao tratamento controle em função da aplicação de tais elementos.

Tabela 4 - Resumo da análise de variância para variáveis avaliadas em função da aplicação foliar de diferentes doses de ETR em *Zea mays*.

FV	Produtividade (kg ha ⁻¹)	Peso cem grãos (g)	Proteína %
Tratamento	0,3074 ^{NS}	0,9681 ^{NS}	0,752 ^{NS}
Blocos	0,0161*	0,2311 ^{NS}	0,652 ^{NS}
CV %	27,16	17,25	6,00
Média	1310,48	15,07	10,88

^{NS}: não significativo pelo teste F a 5% de probabilidade. FV: Fator de variação; CV: Coeficiente de variação; *observado efeito de bloco.

A ausência de efeitos dos ETR no crescimento das plantas pode estar relacionada às doses testadas e, ou, à época de aplicação escolhida. Além disso, quando aplicados via foliar, as barreiras apoplásticas prejudicam o transporte de ETR para os demais órgãos da planta (RAMOS et al., 2016), o que dificulta a observação de efeitos promovidos por esses elementos no desenvolvimento vegetal. Diatloff, Asher e Smith (1999) testaram na cultura do milho e feijão-da-china um fertilizante chinês à base de nitratos de Ce e La via foliar e também não encontraram efeito dos ETR no crescimento das culturas. Da mesma forma, a aplicação de spray de cloreto de La não afetou a produção de canola e cevada em campo (BUCKINGHAM et al., 1999).

Estes dados contrapõem os encontrados em nossos estudos prévios, em que a aplicação de mix de ETR aumentou a produtividade de arroz, trigo e milho cultivados em campo (dados não publicados). Também, Vilela (2015) observou que a aplicação foliar de mix de ETR (La, Ce, Nd, Y) aumentou a produção final de milho em campo com incremento de 23 sacas ha⁻¹ em relação ao tratamento controle. Além do efeito no crescimento e produção, esta autora também relata o incremento no teor de clorofila e na atividade fotossintética como resultado da aplicação de 0,6 kg ha⁻¹ do mix. É válido destacar que, nesse trabalho, o mix foi aplicado no estágio fenológico V4, enquanto no presente estudo este ocorreu no estágio V7. Esta diferença pode ajudar a explicar parcialmente a ausência de

efeitos dos ETR na cultura do milho, pois embora ambas as aplicações tenham ocorrido antes do florescimento, o período de aplicação tem se mostrado crítico na observação de efeitos dos ETR.

Outra possível explicação para a ausência de efeitos dos ETR no crescimento das plantas é que estes tenham ocorrido apenas em níveis de tecido (DIATLOFF; ASHER; SMITH, 1999). É o que relata Coelho (2015), que mesmo tendo verificado ganhos na taxa fotossintética e acúmulo de nutrientes em soja, não observou aumento de biomassa desta cultura com a aplicação de mix de ETR via solução nutritiva.

Não houve efeito dos ETR no teor de nutrientes nas folhas de soja e milho e grãos de milho (Tabela 5 e 6). Entretanto, nos grãos de soja, a absorção de alguns nutrientes foi alterada com a aplicação do mix. O teor de K diminuiu com a adição de ETR, independentemente da dose utilizada. Já os teores dos elementos Mg, S e Fe foram variáveis em função das doses utilizadas. Os teores de Fe e Mg reduziram em relação ao tratamento controle nas doses isoladas de 0,5 e 0,25 kg ha⁻¹, respectivamente, enquanto os teores de S reduziram nas duas maiores doses (0,75 e 1 kg ha⁻¹). Não houve, portanto, um padrão óbvio, à exceção do observado para K, no efeito de ETR no teor dos nutrientes nos grãos. Wang; Huang e Zhou (2008) relatam que a aplicação foliar de cloreto de Ce e Tb em doses iguais ou maiores que 100 mg L⁻¹ prejudicou a nutrição de K, Mg, Ca, Fe, Cu e Mn em plantas de rábano (*Armoracia rusticana*) cultivadas em campo. No presente trabalho, mesmo com doses elevadas de ETR (apenas as de Ce variaram entre 103,45 a 1034,5 mg L⁻¹), a absorção de Mn, Cu e Ca não foi afetada.

Tabela 5 - Teor de nutrientes em folhas e grãos de soja sob aplicação de mix de ETR.

Nutrientes	Teor de nutrientes nas folhas de soja sob aplicação de mix de ETR					
	0	0,1	0,25	0,5	0,75	1
	kg ha ⁻¹					
N (g kg ⁻¹)	51,00 (±0,74)a	50,48 (±2,25)a	47,98 (±0,67)a	47,38 (±1,88)a	53,18 (±1,59)a	55,38 (±3,56)a
P (g kg ⁻¹)	3,17 (±0,17)a	3,77 (±0,15)a	3,64 (±0,10)a	3,59 (±0,27)a	3,64 (±0,29)a	3,54 (±0,38)a
K (g kg ⁻¹)	22,81 (±0,59)a	23,57 (±0,14)a	23,34 (±0,58)a	22,74 (±0,86)a	22,28 (±1,82)a	22,13 (±1,31)a
Ca (g kg ⁻¹)	9,028 (±0,78)a	10,24 (±0,52)a	9,28 (±0,58)a	9,25 (±0,37)a	9,34 (±0,98)a	9,97 (±0,63)a
Mg (g kg ⁻¹)	2,33 (±0,31)a	2,64 (±0,15)a	2,33 (±0,26)a	2,49 (±0,17)a	2,22 (±0,33)a	2,38 (±0,11)a
S (g kg ⁻¹)	3,07 (±0,14)a	3,48 (±0,19)a	3,58 (±0,30)a	3,28 (±0,08)a	3,71 (±0,22)a	2,83 (±0,35)a
B (mg kg ⁻¹)	43,27 (±1,98)a	49,59 (±2,18)a	46,25 (±1,45)a	44,93 (±3,03)a	49,50 (±4,82)a	48,45 (±0,84)a
Cu (mg kg ⁻¹)	7,25 (±0,27)a	7,45 (±0,18)a	7,04 (±0,25)a	7,34 (±0,39)a	7,99 (±1,01)a	6,88 (±0,38)a
Fe (mg kg ⁻¹)	241,08 (±6,01)a	196,76 (±5,71)a	238,19 (±11,74)a	238,69 (±9,22)a	236,16 (±23,63)a	248,99 (±11,09)a
Mn (mg kg ⁻¹)	74,85 (±9,50)a	81,34 (±18,06)a	81,82 (±11,95)a	67,76 (±7,20)a	100,13 (±10,49)a	96,16 (±15,71)a
Zn (mg kg ⁻¹)	35,70 (±1,39)a	36,04 (±1,21)a	33,96 (±1,11)a	36,36 (±1,23)a	35,84 (±0,74)a	34,90 (±1,47)a
Nutrientes	Teor de nutrientes nos grãos de soja sob aplicação de mix de ETR					
	0	0,1	0,25	0,5	0,75	1
	kg ha ⁻¹					
N (g kg ⁻¹)	63,53 (±1,01)a	64,13 (±0,5)a	61,93 (±0,5)a	62,35 (±0,41)a	63,43 (±1,01)a	62,10 (±0,12)a
P (g kg ⁻¹)	5,72 (±0,12)a	5,76 (±0,17)a	5,13 (±0,27)a	5,62 (±0,30)a	4,86 (±0,44)a	4,23 (±0,61)a
K (g kg ⁻¹)	19,65 (±0,46)a	19,43 (±0,46)b	19,28 (±0,32)b	18,46 (±0,22)c	18,32 (±0,25)c	17,35 (±0,62)c
Ca (g kg ⁻¹)	2,73 (±0,27)a	2,63(±0,13)a	2,04 (±0,11)a	2,70 (±0,09)a	2,58 (±0,15)a	2,64 (±0,13)a
Mg (g kg ⁻¹)	2,24 (±0,12)a	2,34 (±0,05)a	1,83 (±0,12)b	2,44 (±0,05)a	2,22 (±0,11)a	2,30 (±0,10)a
S (g kg ⁻¹)	3,76 (±0,06)a	4,03 (±0,04)a	3,86 (±0,04)a	4,00 (±0,25)a	2,73 (±0,06)b	2,74 (±0,12)b
B (mg kg ⁻¹)	19,06 (±1,31)a	18,32 (±0,59)a	17,80 (±0,48)a	21,97 (±1,73)a	22,66 (±5,03)a	18,68 (±1,01)a
Cu (mg kg ⁻¹)	12,93 (±0,31)a	12,37 (±0,49)a	12,38 (±0,28)a	13,17 (±0,11)a	12,40 (±0,23)a	12,71 (±0,26)a
Fe (mg kg ⁻¹)	80,04 (±4,54)a	72,85 (±0,99)a	75,01 (±5,36)a	58,07 (±4,22)b	71,67 (±3,67)a	73,04 (±0,94)a
Mn (mg kg ⁻¹)	30,36 (±3,06)a	29,18 (±2,99)a	31,13 (±3,58)a	31,15 (±2,94)a	29,66 (±1,41)a	31,83 (±2,45)a
Zn (mg kg ⁻¹)	39,18 (±0,91)a	38,72 (±0,36)a	38,69 (±0,35)a	40,82 (±0,77)a	38,39 (±0,58)a	39,79 (±0,24)a

Diferentes letras na linha indicam diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$) de acordo com o teste Scott-Knott. Médias \pm erro padrão (n=4).

Tabela 6 - Teor de nutrientes em folhas e grãos de milho sob aplicação de mix de ETR.

Nutrientes	Teor de nutrientes nas folhas de milho sob aplicação de mix de ETR					
	0	0,1	0,25	0,5	0,75	1
	kg ha ⁻¹					
N (g kg ⁻¹)	32,43(±0,69)a	31,65 (±1,56)a	32,98 (±0,77)a	30,80 (±1,26)a	31,48 (±0,95)a	31,65 (±1,35)a
P (g kg ⁻¹)	2,74 (±0,20)a	2,67 (±0,25)a	2,82 (±0,16)a	2,49 (±0,28)a	2,75 (±0,14)a	2,66 (±0,14)a
K (g kg ⁻¹)	25,44 (±5,45)a	30,55 (±8,78)a	20,22 (±1,48)a	32,58 (±5,63)a	20,35 (±3,37)a	31,14 (±5,04)a
Ca (g kg ⁻¹)	4,10 (±0,14)a	4,02 (±0,26)a	4,45 (±0,16)a	4,35 (±0,27)a	4,01 (±0,26)a	3,718 (±0,17)a
Mg (g kg ⁻¹)	1,70 (±0,15)a	1,65 (±0,26)a	1,71 (±0,10)a	1,74 (±0,10)a	1,61 (±0,08)a	1,55 (±0,14)a
S (g kg ⁻¹)	2,38 (±0,04)a	2,43 (±0,04)a	2,44 (±0,06)a	2,25 (±0,05)a	2,36 (±0,04)a	2,30 (±0,03)a
B (mg kg ⁻¹)	21,88 (±0,66)a	17,72 (±0,90)a	17,16 (±3,34)a	18,28 (±2,77)a	18,05 (±0,60)a	15,57 (±1,66)a
Cu (mg kg ⁻¹)	9,96 (±0,39)a	9,87 (±0,46)a	10,46 (±0,50)a	9,44 (±0,79)a	9,94 (±0,39)a	9,20 (±0,30)a
Fe (mg kg ⁻¹)	523,83 (±46,55)a	456,14 (±46,70)a	525,51 (±75,79)a	436,09 (±57,88)a	417,09 (±24,93)a	444,69 (±29,31)a
Mn (mg kg ⁻¹)	58,77 (±3,16)a	57,80 (±5,29)a	59,98 (±3,48)a	62,28 (±3,03)a	60,01 (±3,81)a	56,54 (±2,33)a
Zn (mg kg ⁻¹)	28,04 (±0,81)a	26,56 (±0,50)a	28,77 (±1,68)a	25,19 (±0,14)a	26,80 (±0,75)a	25,76 (±0,77)a
Nutrientes	Teor de nutrientes nos grãos de milho sob aplicação de mix de ETR					
	0	0,1	0,25	0,5	0,75	1
	kg ha ⁻¹					
N (g kg ⁻¹)	17,40 (±0,31)a	17,35 (±0,64)a	17,18 (±0,34)a	16,93 (±0,28)a	17,53 (±0,27)a	18,05 (±0,81)a
P (g kg ⁻¹)	2,034 (±0,12)a	2,19 (±0,21)a	2,17 (±0,07)a	1,91 (±0,14)a	2,12 (±0,09)a	2,24 (±0,24)a
K (g kg ⁻¹)	2,34 (±0,09)a	2,54 (±0,21)a	2,53 (±0,07)a	2,31 (±0,20)a	2,61 (±0,16)a	2,53 (±0,19)a
Ca (g kg ⁻¹)	0,02 (±0,01)a	0,02 (±0,01)a	0,03 (0)a	0,02 (0)a	0,03 (0)a	0,033 (±0,02)a
Mg (g kg ⁻¹)	0,95 (±0,05)a	0,99 (±0,08)a	0,99 (±0,02)a	0,91 (±0,06)a	0,99 (±0,04)a	1,02 (±0,10)a
S (g kg ⁻¹)	1,28 (±0,04)a	1,23 (±0,07)a	1,28 (±0,02)a	1,20 (±0,03)a	1,25 (0)a	1,27 (±0,06)a
Cu (mg kg ⁻¹)	2,85 (±0,91)a	2,16 (±0,34)a	2,15 (±0,10)a	2,58 (±0,56)a	2,64 (±0,20)a	2,17 (±0,21)a
Fe (mg kg ⁻¹)	20,19 (±0,61)a	19,77 (±1,50)a	21,57 (±1,11)a	22,34 (±2,43)a	20,81 (±0,86)a	24,59 (±3,35)a
Mn (mg kg ⁻¹)	7,13 (±0,32)a	7,79 (±0,45)a	8,03 (±0,29)a	7,15 (±0,47)a	8,36 (±0,24)a	7,79 (±0,74)a
Zn (mg kg ⁻¹)	23,09 (±0,97)a	24,92 (±2,64)a	26,22 (±1,26)a	22,60 (±1,46)a	25,04 (±0,74)a	25,46 (±2,14)a

Diferentes letras na linha indicam diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$) de acordo com o teste Scott-Knott. Médias \pm erro padrão (n=4)

A influência dos ETR na nutrição de plantas possivelmente se deve ao sinergismo na absorção e antagonismo na translocação de nutrientes (EL-RAMADY, 2011), o que explicaria os efeitos dos ETR terem ocorrido somente nos grãos. Os ETR afetam a absorção de K de maneira contraditória em plantas (COELHO, 2015; DUARTE, 2015; LIU; LIN; WANG, 2012; RAMÍREZ-MARTÍNEZ et al., 2012; ZENG et al., 2000). Por outro lado, Liu et al. (2013) encontraram correlação positiva entre a aplicação de ETR e acúmulo de K. Estudos reportam que a adição de ETR prejudica a nutrição de K (EL-RAMADY, 2011; ZENG et al., 2000), o que corrobora o resultado do presente trabalho. A redução da absorção de K pode estar relacionada, assim como o observado para Mg e Fe, com o fato de os ETR competirem por sítios de absorção desses elementos (BRIOSCHI et al., 2013; XIE et al., 2002). A redução do teor de Fe também pode ter ocorrido pela maior afinidade de ligação dos ETR, como o La, com grupos aniônicos em relação ao nutriente (XIE et al., 2002).

Apesar de não haver efeitos benéficos e de ter ocorrido redução no teor de alguns nutrientes, a aplicação de doses elevadas do mix não prejudicou o crescimento vegetal da soja e milho. Não foram observados efeitos benéficos do mix nas culturas testadas, em contraste com os relatados amplamente na literatura chinesa, principalmente com a aplicação do *Changle* (PANG et al., 2002). É válido destacar que alguns resultados obtidos em experimentos realizados na China têm sido contestados por uma série de trabalhos. Dentre os argumentos, estão: a publicação da maioria dos estudos em revistas locais; a falta de detalhamento das condições experimentais dos trabalhos, bem como nas metodologias e análises estatísticas empregadas; a divulgação apenas de resultados positivos; e, a presença de outros elementos nos fertilizantes que poderiam afetar o crescimento vegetal (EL-RAMADY, 2010; MCDOWELL; CATTO; ORCHISTON, 2015; POŠĆIĆ; SCHAT; MARCHIOL, 2017; TYLER et al., 2004). Assim, outros estudos devem ser realizados para elucidar os reais efeitos dos ETR nos diferentes estádios de desenvolvimento de plantas, bem como determinar as doses benéficas para as culturas.

4 CONCLUSÕES

A aplicação via foliar do mix de ETR nas doses testadas não altera o crescimento, a produtividade e a qualidade de grãos de soja e milho.

Os ETR não afetam a nutrição do milho nas condições deste estudo. Já para a soja, há efeitos variáveis na nutrição, em função das doses, nos teores de Fe, Mg e S. O aumento das doses de mix de ETR (0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 kg ha⁻¹) afeta negativamente o teor de K nos grãos de soja.

REFERÊNCIAS

- BREMNER, J. M. Nitrogen - total. In: BARTELS, J.M. et al (Ed.) **Methods of soil analysis**. Part 3. Chemical methods. Madison: SSSA; ASA, p.1085-1089, 1996.
- BRIOSCHI, L. et al. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant and Soil**, v. 366, n. 1–2, p. 143–163, 2013.
- BUCKINGHAM, S. et al. The role of applications of rare earth elements in enhancement of crop and pasture production. *Rare Earths '98*, Mater. Sci. Forum 315, 339–347, 1999.
- COELHO, L. C. **Elementos terras raras na fisiologia , nutrição e crescimento da soja**. 2015. 97 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.
- 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, 13 mar. 2008.
- DIATLOFF, E.; ASHER, C. J.; SMITH, F. W. Foliar application of rare earth elements to maize and mungbean. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 39, p.189-194, 1999.
- DUARTE, A. C. C. **Elementos Terras Raras nas características anatômicas, fisiológicas e nutricionais de *Pistia stratiotes* L. (ARACEAE) e *Zea mays* L. (POACEA)**. 2015. 79p. Dissertação (Mestrado em Botânica Aplicada) - Universidade Federal de Lavras, Lavras- MG , 2015
- EL-RAMADY, H. R. H. **A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil/plant environment**. Doutorado, 2011.
- EL-RAMADY, H. R. H. *Ecotoxicology of REEs: Effects of rare earth elements (REEs) on soil and plant and Ecotoxicology of REE-fertilizers*. VDM-Verlag Dr. Mueller, Germany, ISBN-No. 978-3-639-24913-2, 2010.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Manual de métodos de análises de solos. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p.
- EMBRAPA-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013.
- FASHUI, H. Study on the Mechanism of Cerium Nitrate Effects on Germination of Aged Rice Seed. **Biological Trace Element Research**, v. 87, n. 1–3, p. 191–200, 2002.
- FASHUI, H.; LING, W.; CHAO, L. Study of Lanthanum on Seed Germination and Growth of Rice. **Biological Trace Element Research**, v. 94, n. 3, p. 273–286, 2003.
- FERREIRA, D. F. Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciência e agrotecnologia** [online], vol. 38, n.2, pp. 109-112, 2014. Disponível em: ISSN 1413-7054. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542014000200001>.
- HE, Y. W; LOH, C. S. Cerium and lanthanum promote floral initiation and reproductive growth of *Arabidopsis thaliana*. **Plant Science**, v. 159, n. 1, p. 117–124, 2000.
- HEIL, C. **Rapid, multi-component analysis of soybeans by FT-NIR Spectroscopy**. Madison: Thermo Fisher Scientific, 2010. 3 p. (Application note: 51954). Disponível em: <http://www.nicoletcz.cz/userfiles/file/vjegy/soybeans.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2012.

IUPAC. NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY-IUPAC. **Recommendations**, 2005. p. 366.

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

LIU, D. et al. The effects of cerium on the growth and some antioxidant metabolisms in rice seedlings. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 3282–91, 2012.

LIU, D., LIN, Y., WANG, X. Effects of lanthanum on growth, element uptake, and oxidative stress in rice seedlings. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 175, 907–911, 2012.

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.

OLIVEIRA, M. A. et al. Teores de óleo e proteína em grãos de soja, com diferentes manejos de percevejo, da colheita ao armazenamento, utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). In: Americas: International Conference on Soybean Utilization, 2013, Bento Gonçalves. **Proceedings...** 1 CDROM. 5 p Brasília, DF: Embrapa, 2013.

MAEHLER, A. R. et al. Qualidade de grãos de duas cultivares de soja em função da disponibilidade de água no solo e arranjo de plantas **Ciência Rural**, v. 33, n. 2, mar-abr, 2003

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2.ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 319p. 1997.

MCDOWELL, R. W.; CATTO, W.; ORCHISTON, T. Can the application of rare earth elements improve yield and decrease the uptake of cadmium in ryegrass-dominated pastures? **Soil Research**, v. 53, n. 7, p. 826–834, 2015.

PANG, X. et al. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 9, p. 143–148, 2002.

POŠČIĆ, F.; SCHAT, H.; MARCHIOL, L. Cerium negatively impacts the nutritional status in rapeseed. **Science of the Total Environment**, v. 593-594, p. 735-744, 2017.

RAMÍREZ-MARTÍNEZ, M. et al. Bioacumulación de Potasio, Calcio y Lantano en Tulipán tratado con Lantano. **Terra Latinoamericana**, v. 30, n. 3, p. 229-238, 2012.

RAMOS, S. J. et al. Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 1, p. 28–50, mar. 2016.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V. V. H. (Eds). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª Aproximação**. Viçosa, MG: COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS, 1999. 295 p.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems—a review. **Plant and Soil**. v. 267, p. 191–206, 2004.

VILELA, L. A. F. **Cério, lantânio, neodímio e ítrio no crescimento de milho na presença e ausência de micorriza em casa de vegetação e da aplicação de mix desses elementos na produção**

de grãos em campo. 2015. 134p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

WAN, Q. et al. The effects of rare earth on increasing yield, improving quality and reducing agricultural chemical remained in crop production. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TRACE ELEMENTS AND FOOD CHAIN, 2., 1998, Wuhan. **Proceedings...**Wuhan: [s. n.], 1998.

WANG, L. H.; HUANG, X. H.; ZHOU, Q. Effects of rare earth elements on the distribution of mineral elements and heavy metals in horseradish. **Chemosphere**, v.73, p. 314–319, 2008.

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

XIE, Z. B. et al. Effect of lanthanum on rice production, nutrient uptake, and distribution. **Journal of Plant Nutrition**. 25, 2315–2331, 2002.

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

ZENG, F. L. et al. Effect of Lanthanum on Ion Absorption in Cucumber Seedling Leaves. **Biological Trace Element Research**, v. 78, p. 265-270, 2000.