



**CRISTIANO GONÇALVES MOREIRA**

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS  
AGRÍCOLAS COM APLICAÇÕES DE  
FERTILIZANTE FOSFATADO E FOSFOGESSO**

**LAVRAS – MG**

**2014**

**CRISTIANO GONÇALVES MOREIRA**

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS AGRÍCOLAS COM  
APLICAÇÕES DE FERTILIZANTE FOSFATADO E FOSFOGESSO**

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

Orientador

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Coorientadora

Dra. Geila Santos Carvalho

**LAVRAS – MG**

**2014**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e  
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Moreira, Cristiano Gonçalves.

Elementos terras raras em solos agrícolas com aplicações de fertilizante fosfatado e fosfogesso / Cristiano Gonçalves Moreira. – Lavras : UFLA, 2014.

99 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Bibliografia.

1. Lantanídeos. 2. Fósforo. 3. Gesso agrícola. 4. Solos - Manejo.  
5. ICP-MS. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.85

**CRISTIANO GONÇALVES MOREIRA**

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS AGRÍCOLAS COM  
APLICAÇÕES DE FERTILIZANTE FOSFATADO E FOSFOGESSO**

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

APROVADA em 21 de fevereiro de 2014.

Dr. Silvio Junio Ramos	Instituto Tecnológico Vale
Dr. João José G. S. M. Marques	UFLA
Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos	UFLA

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme  
Orientador

Dra. Geila Santos Carvalho  
Coorientadora

**LAVRAS – MG**

**2014**

A Deus, por estar sempre comigo e iluminar  
meus caminhos,

DEDICO.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, oportunidades e todas as conquistas.

Aos meus pais Carlos José Moreira e Miriam Gonçalves Moreira, por todo amor, apoio e confiança depositados em mim.

Aos meus grandes irmãos Daniel Gonçalves Moreira e Michele Gonçalves Moreira, por todo carinho e força.

A todos os amigos do Departamento de Ciência do Solo / UFLA, pela força, conhecimentos trocados e agradável convivência.

Ao Professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela orientação, ensinamentos, apoio, incentivo, confiança, amizade e pelo exemplo de profissionalismo.

À Dra. Geila Santos Carvalho, pela coorientação, amizade e disposição a todo momento nessa conquista.

Ao Dr. Sílvio J. Ramos, pela disposição, conselhos, atenção e auxílios para a confecção dessa dissertação.

Ao Dr. João José G. S. M. Marques e à Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos, pela participação na banca, atenção e importantes sugestões.

Aos Alunos de iniciação científica, por colaborarem para o desenvolvimento do trabalho.

A todos os Funcionários e Professores do DCS/UFLA, pela amizade e conhecimentos transmitidos.

Ao laboratório GAMIK do Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale, pelo suporte e disponibilidade em realizar as análises deste trabalho.

A CAPES, FAPEMIG e CNPq, pela bolsa de estudo e apoio financeiro para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Enfim, a todos que, de algum modo, contribuíram para a realização deste trabalho.

**MUITO OBRIGADO!**

## RESUMO

Os elementos terras raras (ETR) são constituídos por um grupo de 17 elementos, os quais possuem características físicas e químicas muito semelhantes. Estes elementos estão presentes em fertilizantes fosfatados e corretivos, como o fosfogesso, uma vez que estes insumos têm como matéria-prima a rocha fosfática, a qual apresenta ETR em sua composição. Com o avanço da agricultura brasileira, principalmente nos solos do cerrado brasileiro, os fertilizantes fosfatados e o fosfogesso vêm sendo utilizados em grandes quantidades e, assim, os ETR são carregados, de forma indireta, para os solos agrícolas. Visando assegurar a sustentabilidade dos sistemas de produção agropecuários e a proteção da qualidade do solo, nesse estudo objetivou-se: i) analisar e quantificar ETR em solos agrícolas que receberam altas doses de fertilizantes fosfatados e fosfogesso; e, ii) auxiliar na criação de um banco de dados para a caracterização do cenário atual dos agroecossistemas quanto ao seu conteúdo de ETR e para fornecer informação básica para futura legislação que regulamente os limites desses elementos nos solos brasileiros. Para isso, foram amostrados solos em áreas experimentais agrícolas cultivadas com algodão e batata, os quais receberam altas doses de fertilizantes fosfatados, e também, em áreas cultivadas com café que receberam altas doses de fosfogesso. As aplicações de fertilizantes fosfatados no solo cultivado com algodão por um longo período (mínimo 8 anos) elevaram os teores de La e Ce em 89% e 44%, respectivamente. Já nos solos cultivados com batata, os maiores incrementos, dentre as diferentes áreas estudadas, foram da ordem de 81% e 111% para os elementos La e Ce, respectivamente. Nessa mesma área, foi verificado também que os solos, os quais receberam altas doses de adubações fosfatadas, possuem os teores de ETR correlacionados, positivamente, como teor de fósforo. Quanto ao solo cultivado com café, foi verificado que o fosfogesso aplicado no solo apresentou somatório total de ETR na ordem de  $3584 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo que somente o elemento Ce representou 45%, enquanto que os ETR leves (La, Ce, Pr, Nd, Pm e Sm) foram responsáveis por 92%, desse total. O aumento das doses de fosfogesso aplicadas na superfície, sem incorporá-lo, não trouxe diferenças significativas em relação aos teores de ETR no solo, antes e depois da adição desse insumo. Os resultados obtidos neste trabalho constituem um banco de dados para avaliação de efeitos da adição acidental de ETR em agroecossistemas possíveis tomadas de decisões futuras quanto ao acúmulo de ETR em solos cultivados, uma vez que os fertilizantes fosfatados e fosfogesso tiveram comportamentos diferentes, quanto ao incremento de ETR no solo.

Palavras-chave: Lantanídeos. Fósforo. Gesso agrícola. Manejo do solo. ICP-MS.

## ABSTRACT

Rare earth elements (REE) are a set of 17 chemical elements with similar physical and chemical characteristics. These elements are present in phosphate fertilizers and phosphogypsum, which are both derived from phosphate rocks, a raw material known for having appreciable quantities of REE in its composition. With the advancement of agriculture in Brazil, especially in the Cerrado soils, phosphate fertilizers and phosphogypsum have been used in large quantities, thus carrying REE indirectly to agricultural soils. To ensure the sustainability of farming systems and the protection of soil quality, this study aimed to: i) analyze and quantify REE in soils receiving high doses of phosphate fertilizers and phosphogypsum; and, ii) help developing a database for the characterization of the current scenario concerning the content of REE in agroecosystems and for providing basic information that will support a future legislation regulating the limits of these elements in Brazilian soils. For this, soil samples were collected in cotton and potato experimental field plots that have received high rates of phosphate fertilizers, as well as in areas cultivated with coffee amended with high doses of phosphogypsum. Applications of phosphate fertilizers in soils cultivated with cotton for a long period (minimum 8 years) increased the concentrations of La and Ce by 89% and 44%, respectively. For soils cultivated with potatoes, the largest observed increases at the different areas studied were of the order of 81% and 111% for La and Ce, respectively. Soils receiving high doses of phosphate fertilizers and cultivated with potato have their REE contents correlated positively with soil P. The phosphogypsum applied to soils cultivated with coffee had a sum of RRE on the order of 3584 mg kg<sup>-1</sup>, with Ce representing 45% of that, while the light REE (La, Ce, Pr, Nd, Pm, and Sm) were responsible for 92% of this total. Increasing doses of phosphogypsum applied to the surface without incorporation did not made any significant differences regarding REE contents in the soil before and after the addition of this input. The results of this work constitute a database for evaluating the effects of accidental addition of REE to agroecosystems, serving as a support for future decision-making concerning the buildup of REE in cultivated soils, since phosphate fertilizers and phosphogypsum provided different behavior concerning the accumulation of REE in the soil.

Keywords: Lanthanides. Phosphorus. Gypsum. Soil Management. ICP-MS.

## LISTA DE FIGURAS

### SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

#### ARTIGO 1

- Figura 1 - Teores de ETR em solo submetido a diferentes doses de fosfogesso e amostrados nas profundidades de 0-5 cm (A), 10-20 cm (B) e 40-60 cm (C). Apresentaram teores ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) abaixo do limite de quantificação: Eu < 2, Gd < 10, Ho < 2, La < 12, Lu < 2, Nd < 16, Pr < 11, Sm < 12, Tb < 8, e Tm < 2. ....56
- Figura 2 - Teores de ETR em solo submetido aos tratamentos de doses G-0(0 t  $\text{ha}^{-1}$ ); G-3,5(3,5 t  $\text{ha}^{-1}$ ); G-7 (7,0 t  $\text{ha}^{-1}$ ); G-14 (14 t  $\text{ha}^{-1}$ ); G-28 (28 t  $\text{ha}^{-1}$ ); G 56 (56 t  $\text{ha}^{-1}$ ) e SGA (sem aplicação de fosfogesso na linha de plantio) de fosfogesso amostrados nas diferentes profundidades. Apresentaram teores ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) abaixo do limite de quantificação: Eu < 2, Gd < 10, Ho < 2, La < 12, Lu < 2, Nd < 16, Pr < 11, Sm < 12, Tb < 8, e Tm < 2. .... 60

#### ARTIGO 2

- Figura 1 - Teores de ETR em solo de referência e em solo submetido à aplicação de doses de fertilizantes fosfatados e cultivado com algodão .....85
- Figura 2 - Teores de ETR em solos submetidos à adubação com  $\text{P}_2\text{O}_5$  e cultivados com batata em diferentes áreas de Minas Gerais, Brasil. ....88
- Figura 3 - Correlação dos teores de La, Ce, Nd, Y e  $\sum\text{ETR}$  com os teores de P quantificados nos solos cultivados com batata. \*\* p < 0,01. ....93

## LISTA DE TABELAS

### PRIMEIRA PARTE

Tabela 1	Classificação de Minerais Terras Raras.....	24
----------	---	----

### SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

#### ARTIGO 1

Tabela 1 - Média dos teores dos atributos químicos das amostras de solo corrigidas com fosfogesso agrícola e coletadas em diferentes profundidades.....	49
Tabela 2 - Média da caracterização física do solo em diferentes profundidades.....	51
Tabela 3 - Recuperação dos teores de ETR na amostra padrão <i>Calcareous Soil</i> , ERM® – CC690.....	52
Tabela 4 - Teores de elementos terras raras encontrados no fosfogesso.....	54

#### ARTIGO 2

Tabela 1 - Atributos químicos das amostras de solo cultivado com algodão submetidas a doses de fertilizantes fosfatados.....	80
Tabela 2 - Atributos químicos das amostras de solos de diferentes áreas cultivados com batata e submetidos a altas doses de fertilizantes fosfatados.....	82
Tabela 3 - Recuperação dos teores de ETR na amostra padrão <i>Calcareous Soil</i> , ERM® – CC690.....	83
Tabela 4 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de P e ETR nos solos cultivados com batata.....	91

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b>	
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	17
2.1	Elementos terras raras .....	17
2.2	Importância dos elementos terras raras .....	19
2.3	Elementos terras raras em fertilizantes fosfatados e fosfogesso .....	20
2.4	Elementos terras raras em solo .....	23
2.5	Elementos terras raras em plantas .....	27
2.6	Elementos terras raras no meio ambiente e em humanos .....	29
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	31
	<b>SEGUNDA PARTE - ARTIGOS</b> .....	38
	<b>ARTIGO 1 Elementos terras raras em solo agrícola com aplicação de altas doses de fosfogesso</b> .....	38
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	40
2	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	44
2.1	Área de estudo .....	44
2.2	Coleta e preparo das amostras de solo.....	46
2.3	Metodologia analítica .....	46
2.4	Análise estatística .....	48
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	52
3.1	Qualidade dos procedimentos analíticos.....	52
3.2	ETR no fosfogesso .....	52
3.3	ETR no solo .....	54
3.4	ETR em profundidade .....	58
4	<b>CONCLUSÃO</b> .....	62
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	64
	<b>ARTIGO 2 Elementos terras raras em solo agrícola com histórico de altas aplicações de fertilizantes fosfatados</b> .....	68
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	71
2	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	74
2.1	Áreas de estudos .....	74
2.1.1	Áreas experimentais de batata ( <i>Solanum tuberosum</i> L.).....	74
2.1.2	Área experimental de algodão ( <i>Gossypium hirsutum</i> L.).....	75
2.2	Metodologia analítica .....	77
2.3	Análise estatística .....	78
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	83
3.1	Qualidade dos procedimentos analíticos.....	83
3.2	Elementos terras raras em solos cultivados com algodão .....	83

<b>3.3</b>	<b>Elementos terras raras em solos cultivados com batata.....</b>	<b>86</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>94</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) constituem um grupo de 17 elementos com propriedades físicas e químicas muito semelhantes. Dentre esses elementos, 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos, os quais possuem número atômico entre 57 e 71 na tabela periódica: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). A esses, incluem-se os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY-IUPAC, 2005).

Os ETR podem ser divididos em dois grupos: leves (ETRL) e pesados (ETRP). Correspondem aos ETRL os elementos La ao Sm, os quais apresentam menores números e massas atômicos. Já os ETRP são os elementos Eu ao Lu, que apresentam elevados números e massas atômicos (ŠMUC et al., 2012). Essa distinção é baseada em suas propriedades e raios iônicos (PANG; LI; PENG, 2002).

Em contraste com a sua nomenclatura, os ETR não são necessariamente raros. Dos lantanídeos encontrados em menores concentrações, o Lu e o Tm são mais abundantes na crosta terrestre que o cádmio (Cd) e o selênio (Se) (TYLER, 2004). Segundo Kanazawa e Kamitani (2006) os ETR são distribuídos em cerca de 200 espécies diferentes de minerais, os quais fazem parte de uma grande variedade de classes, tais como carbonatos, óxidos, silicatos e fosfatos.

Neste sentido, sabe-se que as rochas fosfáticas apresentam ETR na sua constituição por ocorrer, durante a formação dos minerais fosfatados, a substituição do cálcio por estes elementos (JORJANI; SHAHBAZI, 2012). Uma

vez que os fertilizantes fosfatados são provenientes dessas matrizes, é comum o aporte antrópico de terras raras em solos junto a estes insumos. Além disso, a cadeia de fertilizantes fosfatados gera outros subprodutos como, por exemplo, o fosfogesso (sulfato de cálcio), que também pode carrear ETR para o ambiente, seja quando utilizado nos solos agrícolas, ou quando depositado em áreas de rejeito, onde permanece por tempo indeterminado.

Os solos brasileiros, em geral, apresentam baixa fertilidade natural (LOPES; GUILHERME, 2007), especialmente em relação à disponibilidade de fósforo. Com o forte desempenho do agronegócio brasileiro, o consumo de  $P_2O_5$  na forma de fertilizantes fosfatados foi cerca de 4,5 milhões de toneladas em 2012, quantidade 27% superior em relação ao ano de 2010 (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA, 2013). Este cenário sugere que os ETR estão sendo adicionados em doses cada vez maiores nos ecossistemas agrícolas.

O fosfogesso também é utilizado na agricultura brasileira há décadas, principalmente, em solos da região do cerrado, com a finalidade de fornecer Ca e S, além de diminuir o teor de Al tóxico para as plantas em superfície e subsuperfície. Como a produção de ácido fosfórico em 2012 no Brasil foi de 2,04 milhões de toneladas (ANDA, 2013) e sabendo-se que para a produção de uma tonelada desse produto são geradas cerca de 5 toneladas de fosfogesso (PAPASTEFANOU et al., 2006), estima-se uma produção de 10,2 milhões de toneladas de fosfogesso no Brasil, somente nesse mesmo ano.

Estudos demonstram que os ETR, quando utilizados em certas concentrações na agricultura, podem influenciar o crescimento e desenvolvimento das plantas, assim como aumentar a sua capacidade de resistência contra o estresse produzido por fatores ambientais (HONG et al., 2003; HU et al., 2002; LIU; WANG; CHEN, 2012). No entanto, vale ressaltar

que os ETR ainda não foram caracterizados como elementos essenciais para a vida, nem como elementos fortemente tóxicos ao meio ambiente (TYLER, 2004).

Os ETR, quando adicionados a partir de fontes antropogênicas no solo, normalmente entram no ambiente em formas relativamente disponíveis e, assim, podem deslocar o equilíbrio no ciclo biogeoquímico das espécies (HEDRICK, 1995), além de ocasionar suas transferências através da cadeia alimentar para os humanos (XU et al., 2002). Alguns estudos demonstraram que os ETR podem vir a acarretar diversos riscos à saúde humana, como por exemplo, comprometer o funcionamento do sistema nervoso e, conseqüentemente, afetar a capacidade de aprendizagem (FENG et al., 2006), assim como causar distúrbios na coagulação do sangue e problemas vascular e pulmonar (KAWAGOE et al., 2005).

Até o momento, informações na extensa literatura quanto à avaliação da sustentabilidade dos sistemas de produção agrícola em relação ao carreamento e ao incremento de ETR nos solos, por meio do uso de fertilizantes fosfatados, assim como do fosfogesso, principalmente no Brasil, têm recebido pouca atenção. Além disso, as leis brasileiras vigentes não mostram valores orientadores estabelecidos que regulamentam os teores de ETR para os solos do Brasil, como ocorre para os elementos-traço, de acordo com a resolução 420 do CONAMA (BRASIL, 2009).

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas mundiais, sendo responsável por fornecer alimentos não somente para o mercado interno, mas também para outras regiões do mundo. Para que este papel continue a ser exercido de maneira correta, a garantia da sustentabilidade dos sistemas de produção agropecuários e a proteção da qualidade do solo é uma questão importante. Sendo assim, o objetivo do estudo foi analisar e quantificar ETR em solos agrícolas que receberam altas doses de fertilizantes fosfatados e fosfogesso, além de auxiliar na criação de um banco de dados para a

caracterização do cenário atual dos agroecossistemas quanto ao seu conteúdo de ETR e para fornecer informação básica para futura legislação que regulamente os limites desses elementos nos solos brasileiros.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Elementos terras raras

A história da descoberta dos Elementos Terras Raras (ETR) é um assunto complexo e repleto de controvérsias. Em um dos fatos escrito por Thyssen e Binnemas (2011), ela teve início em 1787, quando Carl Axel Arrhenius, descobriu um mineral preto e pesado em uma viagem próxima à vila de Ytterby na ilha de Resaro (leste de Estocolmo). Bengt Reinhold Geijer estudou esse mineral e foi o primeiro a descrevê-lo na literatura. Em 1794, o professor finlandês de química e mineralogia Johan Gadolin analisou uma amostra desse mineral cedido por Arrhenius e encontrou uma nova “terra”, nomeando-a de “Ytterby”. Em 1796, o trabalho de Gadolin foi publicado e um ano mais tarde confirmado pelo químico sueco Anders Gustav Ekeberg, que renomeou essa terra de ítria e propôs o nome de gadolinita para o mineral negro descoberto por Arrhenius, em honra ao Gadolin. Dentre os relatos controversos referentes à descoberta dos ETR, um afirma que o primeiro registro neste sentido ocorreu em 1751, quando o químico sueco Axel Frederik Cronstedt descobriu uma pedra pesada na mina de Bastnas na Suécia, da qual, posteriormente, em 1803, Martin Heinrich Klaproth e Jons Jacob Berzelius, juntamente com Wilhelm Hisinger isolaram uma “terra” nomeada de Cério. Sendo assim, com esses fatos, no início do século XIX, dois ETR eram conhecidos: “ítria” (descobertos em 1794) e “cério” (descoberto em 1803). Com o passar do tempo, descobriu-se que essas duas “terras” (ítria e cério) eram uma mistura complexa envolvendo outros elementos. Neste contexto, em 1839, o lantânio foi o primeiro elemento extraído e descoberto a partir do “cério”.

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, como exemplo, a espectroscopia, que foi a primeira a se destacar, novas descobertas pertinentes

aos ETR foram reportadas na literatura. Atualmente, de acordo com a classificação da IUPAC, os ETR são um grupo de 17 elementos quimicamente e fisicamente semelhantes. Dentre esses elementos, 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos com número atômico entre  $Z=57$  e  $Z=71$  na tabela periódica. Pertencem a esse grupo os seguintes elementos: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu). A eles, se juntam o Escândio (Sc,  $Z=21$ ) e o Ítrio (Y,  $Z=39$ ) (IUPAC, 2005).

Os ETR têm propriedades químicas e físicas muito semelhantes e esta uniformidade é proveniente da natureza de suas configurações eletrônicas, levando geralmente a um estado de oxidação “+3” particularmente estável e uma pequena, mas constante, redução do raio iônico com o aumento do número atômico (HENDERSON, 1984). O Ce e Eu também podem estar presentes em estados de oxidação de “+4” e “+2”, respectivamente (PANG; LI; PENG, 2002). Quanto à distribuição natural, os ETR mostram uma regularidade e seguem a regra de Oddo-Harkins, onde os ETR com número atômico par (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) são mais abundantes que os ETR com número atômico ímpar (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu) (MARKERT, 1987).

Os elementos terras raras podem ser divididos em dois grupos: leves (ETRL) e pesados (ETRP). Correspondem aos ETRL: La, Ce, Pr, Nd, Pm e Sm, os quais apresentam menores números e massas atômicos. Já os ETRP são Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y, e apresentam elevados números e massas atômicos (ŠMUC et al., 2012). Essa distinção é baseada em suas propriedades e raios iônicos (PANG; LI; PENG, 2002).

A denominação genérica “Terra” foi dada, inicialmente, aos óxidos da maioria dos elementos metálicos. Como os elementos do grupo dos “Terras Raras” foram, inicialmente, isolados na forma de óxidos, receberam assim essa

designação. Já a denominação "rara" foi dada em função desses elementos não ocorrerem naturalmente na forma metálica, mas sim misturados e espalhados em minerais, além de serem difíceis de ser separados uns dos outros, devido às semelhanças nas propriedades físico-químicas (MOLDOVEANU; PAPANGELAKIS, 2012). Com isso, o termo "Terras Raras" é usado até os dias atuais, mesmo sabendo de sua ocorrência na natureza não ser raridade. No entanto, os ETRL são menos comuns em relação aos ETRP, além de serem distribuídos desigualmente na crosta terrestre (KANAZAWA; KAMITANI, 2006). A abundância de Ce é quase a mesma para os elementos Cu e Zn. Dos lantanídeos encontrados em menores concentrações, o Lu e o Tm são mais abundantes na crosta terrestre que o cádmio (Cd) e o selênio (Se) (TYLER, 2004). O elemento Pm é o único artificial, ou seja, não ocorre naturalmente na crosta terrestre (HU et al., 2006).

## **2.2 Importância dos elementos terras raras**

No século 19, os ETR foram aplicados pela primeira vez nas mantas incandescentes de lâmpadas, com a criação da iluminação a gás (FRANÇA, 2012). Com o desenvolvimento tecnológico, as propriedades dos ETR tornaram-se mais conhecidas. Atualmente, o universo de suas aplicações é muito abrangente e isso faz o consumo ser aumentado. Em 2010, o consumo mundial de ETR situou-se em torno de 125 mil toneladas, com uma tendência de crescimento de 5 a 10% ao ano (SERRA, 2011).

As propriedades químicas e físicas dos ETR fazem com que esses elementos sejam tipicamente macios, maleáveis, dúcteis e geralmente reativos (JORJANI; SHAHBAZI, 2012), o que permite a sua utilização em grande variedade de aplicações tecnológicas, como catalisadores no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; na fabricação de *lasers* e

como materiais luminescentes, fósforos; na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão (MARTINS; ISOLANI, 2005), além de compor os supercondutores, magnetos miniaturizados, catalisadores utilizados em refinação de produtos diversos e componentes para carros híbridos (HAXEL; HEDRICK; ORRIS, 2002).

As tecnologias desenvolvidas com ETR para aplicações ambientais têm sido aumentadas, dadas às preocupações crescentes sobre o aquecimento global e à eficiência energética. Vários ETR são constituintes essenciais nos conversores catalíticos para o controle da poluição automotiva. A adoção generalizada de novas lâmpadas fluorescentes energeticamente eficientes (usando Y, La, Ce, Eu, e Tb) para iluminação, poderia alcançar reduções nas emissões de dióxido de carbono equivalentes à remoção de um terço dos automóveis nas estradas (HAXEL; HEDRICK; ORRIS, 2002).

Segundo Wang et al. (2011), nas últimas décadas, os ETR foram utilizados como um grupo de elementos traçadores muito úteis em estudos geoquímicos devido às suas estruturas químicas únicas. Kimoto et al. (2006), estudando os óxidos de terras raras como uma técnica de marcadores e rastreadores na contribuição das fontes de sedimentos, descobriram que essa técnica pode ser usada para rastrear as fontes dos sedimentos de uma microbacia agrícola por um período de vários anos. Além disso, os ETR são utilizados como traçadores de processos de formação geológica (LAVEUF; CORNU, 2009; LAVEUF; CORNU; JUILLOT, 2008).

### **2.3 Elementos terras raras em fertilizantes fosfatados e fosfogesso**

Na China, em 1986, foi registrado o primeiro fertilizante comercial com adição de ETR chamado de “Changle”, o qual continha em sua composição  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  com seus respectivos teores 25 a 28%, 49 a 51%, 5

a 6% e 15 a 17% (HU et al., 2004). Após 1986, o uso agrícola desses fertilizantes tornou-se estendido em países como a Coreia, Japão e Austrália (WANG; ZHANG; MU, 2008). No Brasil, não há relatos de aplicação de fertilizantes enriquecidos com ETR na agricultura. Entretanto, os ETR são aplicados indiretamente ao solo por meio de fertilizantes fosfatados e corretivos, como o fosfogesso, uma vez que esses tipos de insumos são passíveis de apresentarem teores significativos desses elementos (DINALI, 2014; OLIVEIRA et al., 2013; TODOROVSKY; MINKOVA; BAKALOVA, 1997; TURRA et al., 2011).

A matéria-prima para o processo de fabricação de fertilizantes fosfatados e seus subprodutos, como o fosfogesso, é a rocha fosfática. Entre os países produtores de rocha fosfática, o Brasil é o sexto colocado, com uma produção de 6,3 milhões de toneladas (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS, 2013). A apatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6X_2]$  é um dos principais minerais do grupo dos fosfatos, usada como fonte de fertilizantes fosfatados. Ela apresenta um teor médio de 0,1 a 0,8% de ETR (LI et al., 2006), onde o X pode ser um íon flúor, íon cloro ou uma hidroxila. As substituições isomórficas na estrutura dos minerais que contêm ETR estão relacionadas, principalmente, com os elementos  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Th^{+4}$  e  $U^{+4}$ , devido à semelhança dos raios iônicos entre eles (KANAZAWA; KAMITANI, 2006). O cálcio pode ser substituído essencialmente por Na, Sr, Mn, e ETR, mas a substituição mais comum que ocorre é do P pelo Si, em conjunto com a substituição do Ca por íons de ETR trivalentes (JORJANI; SHAHBAZI, 2012).

Ao analisarem amostras de rochas fosfáticas coletadas no Paquistão, Sabiha-Javied et al. (2008) quantificaram teores significativos de La ( $50,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Ce ( $62,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Nd ( $44,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Sm ( $11,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Eu ( $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Tb ( $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Lu ( $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Yb ( $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Santos et al. (2006) também analisaram ETR em rocha fosfática, amostrada na jazida da cidade

brasileira de Catalão, e observaram os seguintes elementos: La, Sm, Nd, Ce, Tb, Eu, Lu e Tb e seus respectivos teores, 1655; 254; 1555; 4114; 10; 62; 0,5 e 10 mg kg<sup>-1</sup>. Sendo assim, os fertilizantes fosfatados, bem como o fosfogesso derivado dessas rochas podem apresentar ETR em sua composição. Logo, o uso regular desses insumos em áreas agrícolas acarretará na introdução desses elementos no solo (TODOROVSKY; MINKOVA; BAKALOVA, 1997), visto que 90% da extração mundial do fosfato de rocha são destinados à produção desses tipos de insumos agrícolas (SABIHA-JAVIED et al., 2008).

Amostras de fosfogesso coletadas em uma indústria de fertilizantes no Brasil tiveram os ETR analisados por Oliveira et al. (2013). Esses autores chegaram à conclusão que a concentração total desses elementos era de 4000 mg kg<sup>-1</sup>. Já Todorovsky, Minkova e Bakalova (1997) encontraram um teor total de ETR em fertilizante superfosfato, produzido a partir de apatita da região de Koala, Rússia, de cerca de 2600 mg kg<sup>-1</sup>.

Devido ao forte desempenho do agronegócio brasileiro, houve um recorde nas entregas de fertilizantes aos produtores agrícolas, saindo de 24,5 milhões de toneladas em 2010 para 29,5 milhões de toneladas em 2012, o que significou um aumento de 20%. Em se tratando de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o consumo brasileiro de fertilizantes fosfatados em 2012 foi cerca de 4,5 milhões de toneladas, o que corresponde a um acréscimo de 27% em relação ao ano de 2010 (ANDA, 2013).

O fosfogesso (sulfato de cálcio) é um subproduto do beneficiamento industrial da rocha fosfática para a produção de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados. Para a produção de uma tonelada de ácido fosfórico são gerados, cerca de 5 toneladas de fosfogesso (PAPASTEFANOU et al., 2006). Como a produção de ácido fosfórico em 2012 no Brasil foi de 2,04 milhões de toneladas (ANDA, 2013), estima-se uma produção de 10,2 milhões de toneladas de fosfogesso no Brasil, somente neste mesmo ano.

Este cenário de demanda crescente de fertilizantes fosfatados a cada ano, alta produção de fosfogesso e o uso destes insumos, principalmente em longo prazo, podem resultar em aumento dos teores de ETR no solo.

#### **2.4 Elementos terras raras em solo**

Em geral, as reservas de ETR estão extensamente distribuídas no mundo. Elas ocorrem em países da Europa (entre todos, Rússia, Estônia e Groelândia), 14 países na Ásia, 10 na África, bem como nos EUA, Canadá, Austrália e no Brasil, que é um dos países com histórico mais antigo na produção (desde 1884) desses elementos (CHEN, 2011) apresentando, atualmente, pouca importância no cenário mundial. De acordo com o USGS (2013) as reservas mundiais de ETR são cerca de 110 milhões de toneladas. Entre os países de maiores abundâncias de reservas, a China ocupa a primeira colocação, com 55 milhões de toneladas, seguida dos Estados Unidos com aproximadamente 13 milhões de toneladas, e a Índia, com aproximadamente 3 milhões de toneladas. O Brasil possui apenas 0,36 milhões de toneladas em reservas de ETR.

Os ETR são distribuídos em uma grande variedade de classes de minerais, tais como carbonatos, óxidos, silicatos, fosfatos e outros. Segundo Kanazawa e Kamitani (2006) há cerca de 200 espécies diferentes de minerais descritos na literatura que contenham esses elementos, onde os ETRL tendem a se concentrar mais em carbonatos e fosfatos, ETRP são mais abundantes em óxidos e uma parte em fosfatos, e ambos os tipos de ETR ocorrem nos fosfatos. No entanto, somente alguns desses minerais têm importância industrial e econômica como fontes de ETR, destacando a monasita, bastnasita, xenotima e loparita (HU et al., 2004). Os dois primeiros minerais são responsáveis por cerca de 90% da produção e contêm principalmente ETRL (La e Ce) (SERRA, 2011).

Na Tabela 2 são descritos alguns desses minerais e suas fórmulas químicas simples.

Tabela 1 Classificação de Minerais Terras Raras

Classes Minerais	Exemplo de Mineral e Formula Química
Carbonatos	Bastnasita (Ce, La)(CO <sub>3</sub> )F
Fosfato	Apatita (Ca, RE, Sr, Na, K) <sub>3</sub> Ca <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,OH) Monazita (Ce, La)PO <sub>4</sub> Xenotima YPO <sub>4</sub>
Silicatos	Cerita (Ce, La, Ca) <sub>9</sub> (Fe <sup>3+</sup> , Mg)(SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> [SiO <sub>3</sub> (OH)](OH) <sub>3</sub> Gadolinita (Y,Ce) <sub>2</sub> Fe <sup>2+</sup> Be <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>
Óxidos	Cerianita (Ce <sup>+4</sup> , Th <sup>+4</sup> )O <sub>2</sub>
Haletos	Fluocerita CeF <sub>3</sub>

Fonte: Adaptado de Kanazawa e Kamitani (2006)

No Brasil, os ETR estão contidos na monazita e em areias com outros minerais pesados (ilmenita, zirconita e rutilo), destacando-se, ainda, a ocorrência de importantes depósitos em carbonatitos, como em Catalão (GO), Araxá (MG), Mato Preto (PR) e outros (ANDRADE, 2012).

Os processos de formação do solo causam perdas de ETR por lixiviação, sendo que as concentrações totais desses elementos na camada superior do solo são muitas vezes menores que no material de origem (TYLER, 2004). Suas concentrações em solo variam de acordo com propriedades da rocha de origem, clima, grau de intemperismo do solo e minerais de argila.

Em termos gerais, os teores de ETR em solos do mundo (mg kg<sup>-1</sup>) são, em média: La = 27; Ce = 56,7; Pr = 7,0; Nd = 26; Sm = 4,6; Eu = 1,4; Gd = 3,9; Tb = 0,63; Dy = 3,6; Ho = 0,72; Er = 2,2; Tm = 0,37; Yb = 2,6; Lu = 0,37; Sc = 11,7; e Y = 12 (KABATA-PENDIAS, 2011). Estudos avaliando ETR (pela técnica de ativação de nêutrons) em solos de textura arenosa e argilosa,

amostrados a uma profundidade de 0 a 20 cm, ambos na região de cerrado de Minas Gerais reportaram que o solo arenoso apresentou os seguintes teores: Ce ( $21 \text{ mg kg}^{-1}$ ), seguido por Sc ( $6,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e La ( $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ), enquanto que Sm ( $0,39 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Yb ( $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Tb ( $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ ) apareceram em proporções menores. Já no solo argiloso, os teores de ETR foram maiores para Ce ( $148 \text{ mg kg}^{-1}$ ), La ( $62 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Nd ( $41 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Sc ( $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Os elementos Sm ( $6,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Yb ( $4,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Eu ( $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Tb ( $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) apresentaram proporções menores (OLIVEIRA et al., 2012). Liang et al. (2005) avaliaram os teores de ETR em solos da China e encontraram valores médios de ETR total nos solos de  $176,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , variando de  $85,0$  a  $522,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo uma média de 89% de ETRL. Já Uchida, Tagami e Hirai (2007) ao analisarem ETR em solos do Japão verificaram os seguintes teores ( $\text{mg kg}^{-1}$ ): La = 15,0; Ce = 33,0; Pr = 38,0; Nd = 15,0; Sm = 3,4; Eu = 0,8; Gd = 3,4; Tb = 0,5; Dy = 3,0; Ho = 0,6; Er = 1,8; Tm = 0,3; Yb = 1,8 e Lu = 0,3.

A biodisponibilidade e, conseqüentemente, o potencial de toxicidade ou deficiência de elementos, tal como ocorre para diversos elementos-traço no solo, dependem das suas concentrações na solução do solo e da capacidade dele em liberá-los da matriz mineral para repor aqueles que foram removidos da solução pelas raízes das plantas (BACKES et al., 1995). Altas concentrações de ETR no solo podem levar a alterações nas propriedades do solo e da fertilidade. Por exemplo, a acumulação de La poderia levar à lixiviação de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , e outros cátions alcalinos, aumento do pH, e diminuição de nitrogênio e de fósforo disponível (LI et al., 2010). A disponibilidade de ETR é influenciada por muitos fatores no solo. Na solução do solo os ETR podem ser complexados com ligantes inorgânicos, como carbonato e sulfato, e ligantes orgânicos, como ácidos húmicos e fúlvicos (PANG; LI; PENG, 2002). Como os solos possuem uma grande variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos em solução, portanto, apenas uma pequena parcela dos elementos, em geral, é dissolvida como cátions

hidratados (SHAN et al., 2003). Um estudo evidenciou que a disponibilidade de ETR é fortemente influenciada pelos atributos físico-químicos do solo (LIANG et al., 2005), como o pH e a capacidade de troca catiônica (CTC) (LI et al., 2001), bem como a matéria orgânica do solo (ZHENGHUA et al., 2001). De acordo com Jones (1997), a adsorção de La, Y, Pr e Gd depende do pH, da capacidade de troca de cátions (CTC) e do teor de matéria orgânica. Shan, Lian e Wen(2002) também relatam que tanto a adsorção quanto a dessorção de ETR são afetados pelas propriedades físico-química do solo, como a CTC, matéria orgânica e os óxidos de ferro, manganês e alumínio. Pang, Li e Peng (2002) relatam que a capacidade de adsorção de ETR em solos é dependente do tipo de argila e das concentrações de óxidos de ferro e de manganês.

A matéria orgânica do solo, assim como as substâncias húmicas, participa de uma diversidade de processos geoquímicos e bioquímicos no solo. Os microrganismos em decomposição têm enorme importância no comportamento dos ETR no solo, pois produzem diversos compostos orgânicos com grupos funcionais carregados negativamente, resultando em alta capacidade de adsorção ou quelação de cátions. No sistema de solo natural, ligantes orgânicos, tais como ácidos orgânicos, ácido fúlvico, ácido húmico, exsudatos de plantas, dentre outros, desempenham um papel muito importante na alteração da biodisponibilidade e complexação de ETR no solo (ZHIMANG et al., 2001). Segundo Shan, Lian e Wen (2002), a adsorção e dessorção dos ETR no solo são influenciadas pelos ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico e ácido acético.

Quanto aos ETR em solução do solo, Diatloff, Asher e Smith (1996) analisaram esses elementos em soluções de 10 solos ácidos coletados na Austrália e corrigidos com fosfógeno, reportando, para os diferentes solos analisados, maiores teores para La ( $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Ce ( $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ). Neste mesmo trabalho, os autores observaram que a aplicação de fosfógeno diminuiu o pH,

fazendo com que as concentrações de ETR aumentassem. A diminuição do pH da solução do solo teria aumentado a solubilidade de alguns compostos contendo ETR, como fosfato de Ce, carbonato e hidróxido. Além disso, o aumento da concentração de Ca na solução do solo pode ter deslocado os ETR a partir do complexo de troca para a solução. Segundo Caspari et al. (2006), aumentos do pH resultam na precipitação e adsorção de terras raras nos minerais de argila.

## **2.5 Elementos terras raras em plantas**

Concentrações elevadas de ETR nos organismos e plantas, tal como ocorrem para a maioria dos elementos, sendo ou não essenciais, podem causar reações tóxicas e efeitos negativos. No entanto, esses elementos ainda não foram caracterizados como elementos essenciais para a vida, nem como elementos fortemente tóxicos no meio ambiente (TYLER, 2004).

Algumas pesquisas têm avaliado os efeitos dos ETR no desenvolvimento vegetal. Eles podem se acumular nas plantas e influenciar o crescimento, através de suas entradas nas células e organelas celulares (LIU; WANG; CHEN, 2012). Dentre seus efeitos, certos resultados benéficos foram relatados, como promover a germinação de sementes, estimular o crescimento de raízes, aumentar o teor de clorofila, e aumentar a resistência das culturas a estresses abióticos (HU et al., 2002). Os elementos  $\text{La}^{+3}$  ou  $\text{Ce}^{+3}$  podem substituir o  $\text{Mg}^{+2}$ , sob deficiência deste, para a formação de clorofila em plantas de espinafre. Com isso, ocorre maior crescimento, aumento do teor de clorofila e aumento da taxa fotossintética (HONG et al., 2003; HONG; WEI; ZHAO, 2002; LIU; WANG; CHEN, 2012), além de promover o metabolismo de nitrogênio em plantas de espinafre (YIN et al., 2009). Do mesmo modo, os ETR podem penetrar nas células e promoverem função protetora da membrana celular,

aumentando, assim, a capacidade de resistência das plantas contra o estresse produzido por fatores ambientais (LIU; WANG; CHEN, 2012).

Os efeitos de diferentes concentrações de cério fornecido através do nitrato de cério (0,713; 3,568; 17,841; 89,206 e 446,030  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) sobre o crescimento de plantas de feijão caupi (*Vigna unguiculata* L.), cultivadas em vasos com substrato areia, foram avaliados por Shyam e Aery (2012). Esses autores chegaram à conclusão que as baixas concentrações de Ce podem ser benéficas para as plantas, por observarem correlação positiva nos menores níveis de cério (0,713 - 17,841  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) com o teor de clorofila foliar, matéria seca, crescimento das raízes e atividade da redutase do nitrato. No entanto, os níveis mais elevados de cério (89, 206 - 446, 030  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) aumentaram significativamente o teor de prolina e atividade da polifenol oxidase das plantas.

Os ETR também podem causar efeitos negativos no desenvolvimento das plantas. Plântulas de trigo foram cultivadas em solução nutritiva com diferentes concentrações (0,5 -25,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) de La e Ce individuais e combinadas e, além disso, por diferentes tempos (7 e 16 dias) de exposição. Ao aumentar as concentrações desses elementos na solução nutritiva e aumentar o tempo de exposição, as plântulas sofreram inibições no alongamento das raízes, reduções do peso seco das raízes, parte aérea e dos teores de Ca, Mg, K, Cu e Zn (HU et al., 2002). Outro trabalho desenvolvido também com Ce e La relatou que a adição desses elementos não favoreceu o crescimento e, quando a concentração foi elevada (5,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de Ce), o desenvolvimento do milho, cultivado em solução nutritiva, foi inibido (DIATLOFF; SMITH; ASHER, 2008).

Os ETR no solo são absorvidos pela planta através das raízes, sendo, em seguida, transportados para todos os seus órgãos, mas suas distribuições diferem consideravelmente, sendo que as raízes têm, geralmente, as maiores concentrações. Geralmente a absorção de ETR do solo é muito maior do que a taxa de translocação das raízes para a parte aérea e, assim, a distribuição desses

elementos em plantas ocorre, frequentemente, com a diminuição dos teores na seguinte sequência: raiz > folhas > caule > flor, grãos, frutos (HU et al., 2006). Zhimang et al. (2001) também demonstraram que, em trigo, o teor desses elementos na raiz foi maior que na parte aérea, caule e folha. No entanto, essa translocação e distribuição dos ETR podem ser influenciadas por fatores como, métodos de aplicação e a concentração dos elementos no solo (HU et al., 2004).

## **2.6 Elementos terras raras no meio ambiente e em humanos**

Com o avanço da utilização dos ETR no desenvolvimento da tecnologia moderna, a demanda por esses elementos aumentou. Logo, para suprir essa necessidade, a exploração de seus recursos minerais está cada vez maior. Assim eles acabam sendo introduzidos no meio ambiente de forma difusa, podendo acarretarem um desequilíbrio global no ciclo desses elementos.

Nos últimos anos, os ETR vêm sendo amplamente utilizados no setor industrial agrícola e, com isso, há uma preocupação a respeito do uso desses elementos no solo por eles terem a possibilidade de causar uma série de problemas ambientais. Segundo Wang, Zhang e Mu (2008), as atividades bacterianas e enzimáticas responsáveis pelo processo de nitrificação e desnitrificação no solo podem ser estimuladas com a adubação de ureia e fertilizantes contendo ETR, aumentando, conseqüentemente, a emissão de óxido nitroso ( $N_2O$ ). Isso indica que as conseqüências ambientais relacionadas à adição de ETR ao solo devem ser mais preocupantes, já que o óxido nitroso é um gás causador do efeito estufa.

Os fertilizantes fosfatados, além de conterem elementos essenciais para as plantas, podem também ter quantidades variadas de elementos-traço e ETR (TURRA et al., 2011). Ao avaliar o impacto de emissões de ETR a partir de uma fábrica de fertilizantes fosfatados, Smidt et al. (2011) chegaram à conclusão que

esses elementos podem ser lançados e introduzidos no solo das mediações dessa indústria, além do insumo fabricado por ela ter o potencial de contaminar, também, áreas rurais por meio da fertilização agrícola. Volokh et al. (1990) também chegaram à conclusão que a indústria de fertilizante fosfatado tem o potencial de introduzir os mesmos elementos no meio ambiente. Todorovsky, Minkova e Bakalova (1997) avaliaram os teores de ETR em solo agrícola com histórico de adubação anual de 300 kg de P ha<sup>-1</sup> com fertilizante fosfatado, e chegaram à conclusão que, com a utilização regular desses fertilizantes, houve um aumento significativo de 19% no teor de ETR no solo. Deste modo, a preocupação relacionada com os fertilizantes fosfatados é crescente.

A aplicação generalizada de ETR tem levado à dispersão e bioacumulação desses elementos no ambiente, principalmente em ambiente de produção agrícola (XU et al., 2002). Ao estudarem a comunidade de macrofauna em áreas de solo onde ocorreram poluição com ETR, Li et al. (2010) chegaram à conclusão que ela pode sofrer redução em sua diversidade, principalmente os representantes dos grupos dos Carabidae e Dermaptera. Segundo Feng et al. (2006), a exposição crônica de La em ratos pode comprometer o funcionamento do sistema nervoso e, conseqüentemente, afetar a capacidade de aprendizagem. De acordo com Zaichick et al. (2011), a incorporação e o acúmulo de ETR no tecido ósseo do corpo humano podem afetar a qualidade dos ossos e da saúde, igualmente aos efeitos ocasionados por outros elementos-traço potencialmente tóxicos. Outros estudos têm relatado a citotoxicidade de ETR, tais como a capacidade do Ce causar distúrbios na coagulação do sangue e problemas vascular e pulmonar (KAWAGOE et al., 2005).

Sendo assim, áreas agrícolas que recebem o aporte de insumos derivados de rocha fosfática, como fertilizantes fosfatados e fosfogesso, estão mais propensas a receberem adições de ETR, o que pode aumentar os teores naturais desses elementos no solo e, eventualmente, na cadeia trófica.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Principais indicadores do setor de fertilizantes**. Disponível em: <[http://www.anda.org.br/estatistica/Principais\\_Indicadores\\_2013.pdf](http://www.anda.org.br/estatistica/Principais_Indicadores_2013.pdf)>. Acesso em: 20 dez. 2013.

ANDRADE, R. H. P. de. **Sumário mineral**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2012. 136 p.

BACKES, C. A. et al. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, n. 3, p. 778, 1995.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

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

CHEN, Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 29, n. 1, p. 1-6, Jan. 2011.

DIATLOFF, E.; ASHER, C. J.; SMITH, F. W. J. 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.; SMITH, F. W.; ASHER, C. J. Effects of lanthanum and cerium on the growth and mineral nutrition of corn and mungbean. **Annals of Botany**, London, v. 101, n. 7, p. 971-982, May 2008.

DINALI, G. S. **Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil**. 2014. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

FENG, L. et al. Neurotoxicological consequence of long-term exposure to lanthanum. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 165, n. 2, p. 112-20, Aug. 2006.

FRANÇA, M. S. J. Terras que valem ouro. **Unespciência**, São Paulo, ano 3, p. 32-35, abr.2012.

HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J. **Rare earth elements**: critical resources for high technology. Washington: U.S. Geological Survey, 2002. 4 p.

HEDRICK, J. B. The global rare-earth cycle. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 225, n. 1/2, p. 609-618, July 1995.

HENDERSON, P. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. **Developments in Geochemistry**, New York, v. 2, p. 1-32, 1984.

HONG, F. et al. Effect of Ce<sup>+3</sup> on spectral characteristic of D1/D2/Cytb559 complex from spinach. **Science in China**, Beijing, v. 46, n. 1, p. 42-50, Dec. 2003.

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

HU, X. et al. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, n. 6, p. 621-629, Aug. 2002.

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

HU, Z. et al. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 37, n. 9/10, p. 1381-1420, June 2006.

JONES, D. L. Trivalent metal (Cr, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 48, p. 697-702, Dec. 1997.

JORJANI, E.; SHAHBAZI, M. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. **Arabian Journal of Chemistry**, Riad, v. 5, p. 1-8, Apr. 2012.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4<sup>th</sup>ed. New York: CRC, 2011. 520 p.

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

KAWAGOE, M. et al. Orally administrated rare earth element cerium induces metallothionein synthesis and increases glutathione in the mouse liver. **Life Sciences**, Elmsford, v. 77, n. 8, p. 922-937, July 2005.

KIMOTO, A. et al. Multi-year tracking of sediment sources in a small. **Earth Surface Processes and Landforms**, Sussex, v. 1774, n. 57, p. 1763-1774, May 2006.

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

LAVEUF, C.; CORNU, S.; JUILLOT, F. Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. **Comptes Rendus Geoscience**, Paris, v. 340, n. 8, p. 523-532, Aug. 2008.

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

LI, H. et al. A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P350. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 408/412, p. 995-998, Feb. 2006.

LI, J. et al. Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 28, n. 6, p. 957-964, Dec. 2010.

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

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

LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R.F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: UFV, 2007. p. 1-64.

MARKERT, B. The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants. **Phytochemistry**, New York, v. 26, n. 12, p. 3167-3170, Jan. 1987.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111-117, fev. 2005.

MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I., desorption mechanism. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 117/118, p. 71-78, Apr. 2012.

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

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

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

PAPASTEFANOU, C. et al. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 89, n. 2, p. 188-198, June 2006.

SABIHA-JAVIED, S. W. et al. Elemental analysis of phosphate rocks: for sustainable agriculture in Pakistan. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lousanne, v. 278, n. 1, p. 17-24, June 2008.

SANTOS, A. J. G. et al. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 87, n. 1, p. 52-61, Jan. 2006.

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

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

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

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

SMIDT, G. A. et al. Heavy metal concentrations in soils in the vicinity of a fertilizer factory in Southern Brazil. **Agriculture and Forestry Research**, Braunschweig, v. 2011, n. 61, p. 353-364, 2011.

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**, Amsterdam, v. 183/184, p. 1-11, Aug. 2012.

THYSSEN, P.; BINNEMAS, K. Accommodation of the rare earths in the periodic table: a historical analysis. In: **HANDBOOK on the physics and chemistry of rare earths**. New York: Elsevier, 2011.p. 1-93.

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.

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

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems: a review. **Plant and Soil**, The Hague, v. 267, n. 1/2, p. 191-206, Dec. 2004.

UCHIDA, S.; TAGAMI, K.; HIRAI, I. Soil-to-plant transfer factors of stable elements and naturally occurring radionuclides: 1., upland field crops collected in Japan. **Journal of Nuclear Science and Technology**, Tokyo, v. 44, n. 4, p. 628-640, Apr. 2007.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2013**. Washington, 2013. 198 p.

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

WANG, L. et al. An experimental study on using rare earth elements to trace phosphorous losses from nonpoint sources. **Chemosphere**, Oxford, v. 85, n. 6, p. 1075-1079, Oct. 2011.

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

XU, X. et al. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 293, n. 1/3, p. 97-105, July 2002.

YIN, S. et al. Cerium relieves the inhibition of nitrogen metabolism of spinach caused by magnesium deficiency. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 132, n. 1/3, p. 247-258, Dec. 2009.

ZAICHICK, S. et al. Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan. **Metallomics: Integrated Biometal Science**, Cambridge, v. 3, n. 2, p. 186-194, Dec. 2011.

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

ZHIMANG, G. et al. Effects of fulvic acid on the bioavailability of rare earth elements and GOT enzyme activity in wheat (*Triticum aestivum*). **Chemosphere**, Oxford, v. 44, n. 4, p. 545-551, Aug. 2001.

**SEGUNDA PARTE - ARTIGOS**

**ARTIGO 1 Elementos terras raras em solo agrícola com aplicação de altas doses de fosfogesso**

CRISTIANO GONÇALVES MOREIRA<sup>1</sup>

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

---

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

## RESUMO

Os elementos terras raras (ETR) são um grupo de 17 elementos, os quais possuem propriedades físicas e químicas muito semelhantes. Estes elementos estão presentes no fosfogesso, um subproduto derivado da produção de fertilizantes fosfatados a partir da rocha fosfática, a qual apresenta ETR em sua composição. Com o avanço da agricultura, principalmente no cerrado brasileiro, o fosfogesso vem sendo utilizado em grandes quantidades, sendo os ETR, desta forma, carreados, de forma indireta, para os solos agrícolas. Visando assegurar a sustentabilidade dos sistemas de produção agropecuários e a proteção da qualidade do solo, o objetivo do estudo foi analisar o comportamento e quantificar o incremento de ETR em solo agrícola que recebeu aplicações de altas doses de fosfogesso. Espera-se que este estudo possa auxiliar na criação de um banco de dados para a caracterização do cenário atual dos agroecossistemas quanto ao seu conteúdo de ETR e para fornecer informação básica para a proposição de futuras legislações regulamentando os limites desses elementos nos solos brasileiros. As amostras de solos foram coletadas nas profundidades de 0-5, 10-20 e 40-60 cm, em uma área agrícola experimental implantada há três anos, a qual consiste em estudo de curva de resposta do cafeeiro ao condicionamento do solo com altas doses de fosfogesso (0,0; 3,5; 7,0; 14,0; 28,0 e 56,0 t ha<sup>-1</sup>) aplicadas na superfície do solo. Os ETR foram quantificados através da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após digestão das amostras por fusão alcalina. Foi observado que o fosfogesso aplicado no solo apresentou somatório médio de ETR na ordem de 3584,48 mg kg<sup>-1</sup>. Somente o elemento Ce representou 45% desse total e os ETR leves foram responsáveis por 92%, também, desse total. Quanto aos solos analisados, o aumento das doses de fosfogesso aplicadas na superfície, sem incorporá-lo, não trouxe diferenças significativas em relação aos teores de ETR. Todavia, o elemento Ce teve seus teores no solo aumentados em até 7,0% e 10,8% nas profundidades de 0-5 e 40-60 cm, respectivamente. Os resultados obtidos neste trabalho podem ser vistos como um banco de dados para possíveis tomadas de decisões futuras quanto a aporte de ETR em solos cultivados, uma vez que a aplicação do fosfogesso não elevou significativamente os teores de ETR no solo.

Palavras-chave: Lantanídeos. Gesso agrícola. Agricultura. Café. ICP-MS  
**1 INTRODUÇÃO**

Os elementos terras raras (ETR) são um grupo de 17 elementos químicos. Dentre esses elementos, 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos com número atômico entre 57 e 71 na tabela periódica. Pertencem a esse grupo, os seguintes elementos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). A eles, juntam-se o escândio (Sc, Z=21) e o ítrio (Y, Z=39) (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY- IUPAC, 2005). Esses elementos têm propriedades químicas e físicas muito semelhantes e esta uniformidade é proveniente da natureza de suas configurações eletrônicas, onde seus números de oxidação são “+3” e particularmente estável, além de uma pequena e constante redução do raio iônico com o aumento do número atômico (HENDERSON, 1984).

Apesar da expressão “rara” estar na denominação dos ETR, eles não podem ser todos considerados raros na natureza (HU et al., 2004), já que dentre esses elementos encontrados em menores concentrações, como o Lu e o Tm, são mais abundantes na crosta terrestre que o cádmio (Cd) e o selênio (Se) (TYLER, 2004). Baseada em suas propriedades e raios iônicos, os ETR podem ser divididos em dois grupos: leves (ETRL) que correspondem os elementos La ao Sm, e pesados (ETRP) que são os elementos Eu ao Lu (PANG; LI; PENG, 2002; ŠMUC et al., 2012). As propriedades dos ETR permitem a sua utilização em uma ampla variedade

de aplicações tecnológicas, que vão desde a constituição de catalisadores, lasers, utilização na metalurgia e, até mesmo, o uso agrícola. Desde 1980, os ETR têm sido utilizados pelos chineses na agricultura, misturados em fertilizantes (Fertilizantes ETR), com o objetivo de incrementar a produtividade agrícola (WANG; ZHANG; MU, 2008). No Brasil, os ETR são carreados para o solo por meio de fertilizantes fosfatados e condicionadores, como o fosfogesso, uma vez que esses tipos de insumos têm a possibilidade de apresentar teores significativos desses elementos em sua composição (DINALI, 2014; TURRA et al., 2011).

O fosfogesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - sulfato de cálcio) é um subproduto do beneficiamento industrial da rocha fosfática para a produção de ácido fosfórico. Como a produção de ácido fosfórico em 2012 no Brasil foi de 2,04 milhões de toneladas (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS- ANDA, 2013) e sabendo-se que para a produção de uma tonelada desse produto são gerados, cerca de 5 toneladas de fosfogesso (PAPASTEFANOU et al., 2006), estima-se uma produção de 10,2 milhões de toneladas de fosfogesso no Brasil, somente nesse mesmo ano.

Há décadas esse insumo vem sendo utilizado na agricultura brasileira, principalmente em solos da região do cerrado, com a finalidade de fornecer Ca e S, além de diminuir o teor de Al tóxico para as plantas em subsuperfície, possibilitar um maior crescimento radicular, permitindo a elas superar veranicos e usar com maior eficiência os nutrientes aplicados ao solo. Além dos benefícios do uso do fosfogesso supracitado, áreas agrícolas que recebem esse insumo estão propensas a sofrer

carreamento de ETR e aumentar os teores desses elementos no solo (GORBUNOV et al., 1992).

Vale ressaltar que os ETR ainda não foram caracterizados como elementos essenciais para a vida, nem como elementos fortemente tóxicos no meio ambiente (TYLER, 2004). No entanto, os ETR quando adicionados a partir de fontes antropogênicas no solo, normalmente entram no ambiente em formas relativamente disponíveis e, assim, podem deslocar o equilíbrio no ciclo biogeoquímico das espécies (HEDRICK, 1995), além de ocasionar suas transferências através da cadeia alimentar para os humanos (XU et al., 2002).

Informações na literatura quanto à avaliação da sustentabilidade dos sistemas de produção agropecuários em relação ao carreamento de ETR para os solos agrícolas através do uso de fosfógeno, principalmente no Brasil, têm recebido pouca atenção. Além disso, as leis brasileiras vigentes não apresentam valores orientadores estabelecidos que regulamentem os teores de ETR para os solos do Brasil, como ocorre para os elementos-traço, de acordo com a resolução 420 do CONAMA (BRASIL, 2009).

Sendo assim, visando assegurar a sustentabilidade dos sistemas de produção agropecuários e a proteção da qualidade do solo, visto que o Brasil é um dos maiores produtores agrícolas mundiais, sendo responsável por produzir alimentos não somente para o mercado interno, mas também para outras regiões do mundo, o objetivo desse estudo foi analisar o comportamento e quantificar o incremento de ETR em solo agrícola que recebeu aplicações de altas doses de fosfógeno, além de auxiliar a criação de um banco de dados para a caracterização do cenário

atual dos agroecossistemas quanto ao seu conteúdo de ETR e para fornecer informação básica para futura legislação que regulamente os limites desses elementos nos solos brasileiros.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Área de estudo

As amostras de solos foram coletadas em uma área agrícola experimental implantada há três anos, a qual consiste em um estudo de curva de resposta do cafeeiro ao condicionamento do solo com altas doses de fosfógeno. Antes da implantação desse experimento, a área era de mata e posteriormente foi destinada à pastagem, que não recebeu nenhum tipo de correção e, ou, adubação do solo.

O experimento foi instalado no município de São Roque de Minas, estado de Minas Gerais, Brasil (20°15'45"S e 46°18'17"W), em solo classificado como Latossolo Vermelho distrófico típico (LVd), muito argiloso (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA, 2013). O clima da região é classificado, segundo Köppen, como Cwa, possuindo precipitação média anual de 1344 mm, com estação seca bem definida nos meses de maio a setembro (MENEGASSE; GONÇALVES; FANTINEL, 2002).

Na implantação do experimento, o solo foi preparado através da aplicação dos corretivos calcário (4000 kg ha<sup>-1</sup>) e fosfógeno (1920 kg ha<sup>-1</sup>) em área total, com posterior incorporação com arado de disco e grade niveladora na profundidade de corte de 0,20 m.

A abertura dos sulcos e a adubação de plantio foram realizadas através de um subsolador adubador, o qual tinha também a capacidade de incorporar os insumos. As dimensões dos sulcos foram de 0,60 m de

profundidade e 0,50 m de largura. Na adubação de plantio, foi usado o fertilizante formulado NPK 08-44-00, enriquecido com 1,5% de Zn e 0,5% de B e o fertilizante formulado NPK 20-00-20, além de 8000 kg ha<sup>-1</sup> de calcário. Todos esses insumos foram incorporados nos sulcos durante essa operação.

O ensaio foi implantado com a cultivar Catucaí Amarelo Multilínea (*Coffea arábica* L.) com espaçamentos de 0,65 m entre plantas e 2,50 m entrelinhas. Cada parcela apresentava uma área de 585 m<sup>2</sup> e era composta por 10 linhas de plantio com 36 plantas/linha, totalizando 360 plantas. A bordadura correspondeu a 3 plantas no início da parcela e duas linhas nas laterais, totalizando a área de 360 m<sup>2</sup>. Juntamente com a instalação do experimento, *Brachiaria decumbens* foi implantada como cultura de cobertura nas entrelinhas, sendo esta cortada periodicamente por meio de roçadeira, fazendo com que o resíduo vegetal produzido fosse distribuído ao longo da linha da cultura do café.

Cerca de três meses após o plantio das mudas de café, foi aplicado fosfógeno agrícola na superfície do solo ao longo da linha de plantio, conforme as doses referentes aos 7 tratamentos com três repetições, distribuídas em blocos ao acaso, sendo os tratamentos: G-0: fosfógeno no preparo e sem aplicação na linha (0 kg m<sup>-1</sup>); G-3,5: fosfógeno no preparo e 3,5 t ha<sup>-1</sup> na linha (0,875 kg m<sup>-1</sup>); G-7: fosfógeno no preparo e 7,0 t ha<sup>-1</sup> na linha (1,75 kg m<sup>-1</sup>); G-14: fosfógeno no preparo e 14 t ha<sup>-1</sup> na linha (3,5 kg m<sup>-1</sup>); G-28: fosfógeno no preparo e 28 t ha<sup>-1</sup> na linha (7,0 kg m<sup>-1</sup>); G-56: fosfógeno no preparo e 56 t ha<sup>-1</sup> na linha (14,0 kg m<sup>-1</sup>) e SGA: sem fosfógeno no preparo e na linha de plantio. Todas as aplicações no

preparo foram de 1920 kg ha<sup>-1</sup>. O último tratamento (SGA) foi montado com a finalidade de ser o tratamento controle absoluto.

## **2.2 Coleta e preparo das amostras de solo**

Após três anos da implantação do ensaio, a amostragem de solo foi realizada com a abertura de uma trincheira longitudinal à linha do cafeeiro em cada parcela, da qual foram retiradas amostras nas camadas de 0-5 cm, 10-20 cm e 40-60 cm de profundidade. Durante a amostragem na profundidade de 0-5 cm, a camada de fosfогesso sobreposta na superfície, a qual estava misturada com uma pequena quantidade de solo e resíduos vegetais, foi retirada com o propósito das amostras ficarem isentas de partículas do produto.

As amostras de solos foram enviadas para o Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental do Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Elas foram secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm de diâmetro para a obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA). Cada amostra foi subdividida em duas alíquotas para posteriores extrações.

## **2.3 Metodologia analítica**

No Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental, uma alíquota das amostras de solo foi submetida a análises de fertilidade e textura (Tabelas 1 e 2), segundo metodologias descritas pela EMBRAPA (EMBRAPA, 2011).

A alíquota restante das amostras de solos foi enviada para o laboratório GAMIK no Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale (CDM-VALE) para identificação e quantificação dos ETR. Como preparação prévia, essas amostras de solos foram maceradas em pistilo e grau de ágata e passados em peneira de nylon com abertura de 150 micrômetros. Em seguida foram submetidas à digestão por fusão alcalina com a mistura de metaborato e tetraborato de lítio. Para isso, pesou-se  $0,1000 \pm 0,0001$ g de cada amostra, que foi transferida para cadinhos de platina contendo  $1,400 \pm 0,005$ g da mistura de metaborato e tetraborato de lítio. As amostras de solo e o fundente foram aquecidos gradativamente em máquina de fusão da marca Direx, modelo Claisse Fluxer, até atingir a temperatura de  $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ . Após a completa fusão das amostras, verteu-se automaticamente o material em béqueres contendo aproximadamente 50 mL da solução de 2,5% de ácido tartárico e 10% de  $\text{HNO}_3$ , os quais foram, posteriormente, transferidos para chapa aquecedora a  $120 \pm 20^\circ\text{C}$ , com agitação magnética para conclusão da solubilização. Em seguida, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de polipropileno de 100 mL, sendo o volume completado com solução 2,5% ácido tartárico e 10%  $\text{HNO}_3$ . O extrato dos solos decompostos foi diluído para adequação às curvas analíticas. Posteriormente, alíquotas de cada amostra foram analisadas por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) da marca PerkinElmer<sup>®</sup> e modelo NexIon 300D. Para a garantia e controle de qualidade dos resultados analíticos, foi utilizado o padrão Calcareous Soil ERM<sup>®</sup> - CC690, que contém os teores de ETR certificados.

## **2.4 Análise estatística**

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) por meio do *software* R versão 3.0.1 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2013).

Tabela 1 - Média dos teores dos atributos químicos das amostras de solo corrigidas com fosfógeno agrícola e coletadas em diferentes profundidades

Dose	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	K	S	P	Ca	Mg	Al	t	V	MO
		----- mg dm <sup>-3</sup> -----			----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----				-- % --	dag kg <sup>-1</sup>
<u>Profundidade 0 - 5 cm</u>										
SGA	6,0	120,0	29,3	1,7	3,4	1,8	0,0	5,5	65,5	3,7
G 0	5,9	96,0	55,9	1,6	3,3	0,7	0,2	3,5	48,3	3,6
G 3,5	6,2	74,0	41,7	2,0	4,5	1,1	0,1	5,8	66,6	3,8
G 7	5,5	74,0	131,9	4,9	7,1	0,3	0,1	7,7	70,5	3,7
G 14	6,0	55,3	215,6	4,4	8,6	0,6	0,0	9,4	78,0	3,8
G 28	6,2	34,0	182,5	5,3	7,8	0,7	0,0	8,6	84,7	3,6
G 56	5,6	41,0	292,2	4,4	6,6	0,3	0,1	7,2	71,9	3,6
<u>Profundidade 10 - 20 cm</u>										
SGA	6,1	112,7	18,2	0,6	3,2	1,5	0,0	5,1	73,0	3,4
G 0	6,0	57,0	26,1	2,3	3,1	1,1	0,1	4,4	57,4	4,0
G 3,5	5,9	34,7	127,7	1,1	2,4	0,6	0,1	3,3	46,5	3,3

“Tabela 1, conclusão”

Dose	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	K	S	P	Ca	Mg	Al	t	V	MO
		----- mg dm <sup>-3</sup> -----			----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----				-- % --	dag kg <sup>-1</sup>
<u>Profundidade 10 - 20 cm</u>										
G 7	5,6	30,0	117,3	3,1	5,6	0,4	0,1	6,2	58,9	3,4
G 14	5,6	24,0	176,4	1,5	4,6	0,6	0,1	5,3	56,0	3,8
G 28	5,4	17,3	166,4	0,7	4,1	0,2	0,2	4,5	52,5	3,5
G 56	5,6	17,0	142,6	1,3	4,8	0,3	0,1	5,3	67,2	3,4
<u>Profundidade 40 - 60 cm</u>										
SGA	5,5	24,7	28,4	1,0	1,0	0,5	0,1	1,7	32,8	2,1
G 0	5,9	12,0	45,5	2,3	2,0	0,8	0,1	2,9	46,5	3,2
G 3,5	5,7	12,7	85,0	0,6	1,8	0,8	0,1	2,8	49,2	3,1
G 7	5,6	10,7	126,5	0,9	2,8	0,6	0,1	3,6	54,9	2,6
G 14	5,4	9,3	99,3	0,6	2,6	0,6	0,1	3,3	50,0	2,9
G 28	5,6	11,0	109,1	0,4	2,0	0,4	0,2	2,5	40,1	2,1
G 56	5,3	12,0	157,7	0,4	4,0	0,2	0,1	3,1	43,5	2,1

pH em água relação 1:25; P, K: Extrator Mehlich-1; S: Extrator fosfato monocálcico em ácido acético; Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>: Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; H + Al: Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, pH = 7,0; MO: Oxidação Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 4N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N; SB: Soma de Bases; t: Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; V: Índice de Saturação de Bases; MO: Matéria Orgânica.

Tabela 2 - Média da caracterização física do solo em diferentes profundidades

Profundidade	Textura		
	Areia	Silte	Argila
	----- g kg <sup>-1</sup> -----		
0 - 5 cm	390	198	763
10 - 20 cm	390	198	763
40 - 60 cm	330	148	819

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Qualidade dos procedimentos analíticos

Os teores dos ETR determinados no material de referência certificado, bem como os teores esperados e suas respectivas recuperações do padrão analisado para a garantia e o controle de qualidade dos resultados analíticos estão expressos nas tabelas 3. A recuperação do padrão Calcareous Soil ERM<sup>®</sup> - CC690, utilizado para a determinação dos ETR, apresentou-se próxima de 100%. Isso indica que os procedimentos analíticos adotados no estudo foram adequados.

Tabela 3 - Recuperação dos teores de ETR na amostra padrão Calcareous Soil, ERM<sup>®</sup> - CC690

Elemento	Valores Certificados	Valores Obtidos	Recuperação do padrão "Calcareous Soil"
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----		----- % -----
La	24,4±1,7	24,7	101
Ce	49,1±2,5	49,8	101
Dy	2,9±0,28	2,8	97
Nd	19,1±2,2	19,2	100

#### 3.2 ETR no fosfogesso

A tabela 4 apresenta as médias das concentrações de ETR encontradas no fosfogesso utilizado no presente estudo. O somatório médio de ETR encontrado foi de 3584,48 mg kg<sup>-1</sup>, sendo que o elemento Ce representou 45% desse total. Destaca-se que os ETRL foram

responsáveis por 3315,85 mg kg<sup>-1</sup>, ou seja 92% do total. Oliveira et al. (2013), ao analisarem amostras de fosfogesso de origem ígnea, coletadas em uma indústria de fertilizantes situada no Sudeste do Brasil, Estado de Minas Gerais, também observaram um maior teor de Ce (1730 mg kg<sup>-1</sup>), seguido por La (973 mg kg<sup>-1</sup>) e Nd (791 mg kg<sup>-1</sup>), enquanto Gd (94 mg kg<sup>-1</sup>), Sm (85 mg kg<sup>-1</sup>), Eu (29 mg kg<sup>-1</sup>), Tb (8 mg kg<sup>-1</sup>) e Yb (5 mg kg<sup>-1</sup>) aparecem em proporções menores.

Dinali (2014) comparou vários insumos agrícolas comercializados no Brasil, tidos em sua maioria, como derivados primários da solubilização de diferentes rochas fosfatadas. Conforme verificado pelo autor, o fosfogesso foi um dos insumos que apresentou maiores teores totais de ETR. Outro estudo desenvolvido por Mazzilli et al. (2011) também demonstrou que o fosfogesso apresentou os maiores teores totais de ETR, quando comparado com fertilizantes fosfatados (superfosfato simples e superfosfato triplo), os quais, igualmente, têm a rocha fosfática como matéria-prima.

Desta maneira, destaca-se que a entrada de ETR, aplicado indiretamente, por meio do fosfogesso é um fator a ser considerado, quando comparado com outros insumos agrícolas, mesmo sabendo que a sua taxa de aplicação é, geralmente, menor, além da menor solubilidade.

Tabela 4 - Teores de elementos terras raras encontrados no fosfogesso

Elemento	Teor (mg kg <sup>-1</sup> )
La	858,28 ± 13,36
Ce	1495,08 ± 10,12
Pr	183,60 ± 2,11
Nd	681,36 ± 11,40
Sm	97,53 ± 0,88
Eu	27,15 ± 0,21
Gd	73,18 ± 0,57
Tb	< 8,00
Dy	33,89 ± 0,67
Ho	4,34 ± 0,10
Er	9,58 ± 0,20
Tm	< 2,00
Yb	3,50 ± 0,21
Lu	< 2,00
Y	112,62 ± 2,41

### 3.3 ETR no solo

A figura 1 apresenta as médias e os comportamentos quanto aos teores de ETR encontrados e quantificados nos solos submetidos a doses crescentes de fosfogesso e amostrados em diferentes profundidades na área experimental avaliada. Dentre os 17 ETR existentes, somente os elementos Ce, Dy, Er, Yb e Y foram encontrados. Os demais elementos, como Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, e Tm apresentaram seus teores abaixo do limite de quantificação do método analítico, enquanto o elemento Sc não foi analisado.

Considerando-se as doses (0,0; 3,5; 7,0; 14,0; 28,0 e 56,0 t ha<sup>-1</sup>) de fosfogesso aplicadas na superfície do solo e os dados da tabela 4, estima-se que este insumo aportou em média 12,5; 25,0; 50,0; 100,0 e 200,0 kg  $\Sigma$ ETR ha<sup>-1</sup>, respectivamente. Somente o elemento Ce, na dose de 56 t ha<sup>-1</sup> foi adicionado em cerca de 83,72 kg ha<sup>-1</sup>. Comparando-se com um macronutriente exigido por uma planta cultivada, a recomendação de adubação de K<sub>2</sub>O para a cultura do algodão no estado de MG do Brasil, baseado nas condições de fertilidade do solo, pode variar de 40 a 100 kg ha<sup>-1</sup>(RIBEIRO; GUIMARÃES; ALVAREZ, 1999). Logo, a quantidade do elemento Ce aplicado no solo através do uso de 56 t ha<sup>-1</sup> de fosfogesso é quase a máxima recomendada para o K, na cultura do algodão. Ao se observar essa taxa de ETR aplicada na superfície do solo, de acordo com as doses crescentes, esperava-se um acréscimo de ETR no solo. No entanto, os teores quantificados desses elementos no solo não diferiram significativamente com o aumento das doses do insumo aplicado na superfície do solo.

Observa-se, na figura 1A, que as amostras de solo coletadas na profundidade de 0-5 cm, as quais receberam a dose G0, apresentaram os teores dos elementos Ce, Dy, Er, Yb e Y, em média, de 160,3; 7,0; 4,9; 5,1 e 46,6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a maior dose de fosfogesso utilizada, os teores médios desses ETR foram, em média 165,8; 6,9; 4,6; 5,0 e 45,9 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Desta maneira, percebe-se que o aumento das doses de fosfogesso não elevou os teores dos ETR analisados.

Na camada de 10-20 cm (Figura 1B), assim como na camada de 40-60 cm de profundidade (Figura 1C), o comportamento desses

elementos seguiu a mesma tendência, ou seja, não houve incremento nos teores de ETR com as doses crescentes de fosfogesso aplicado.

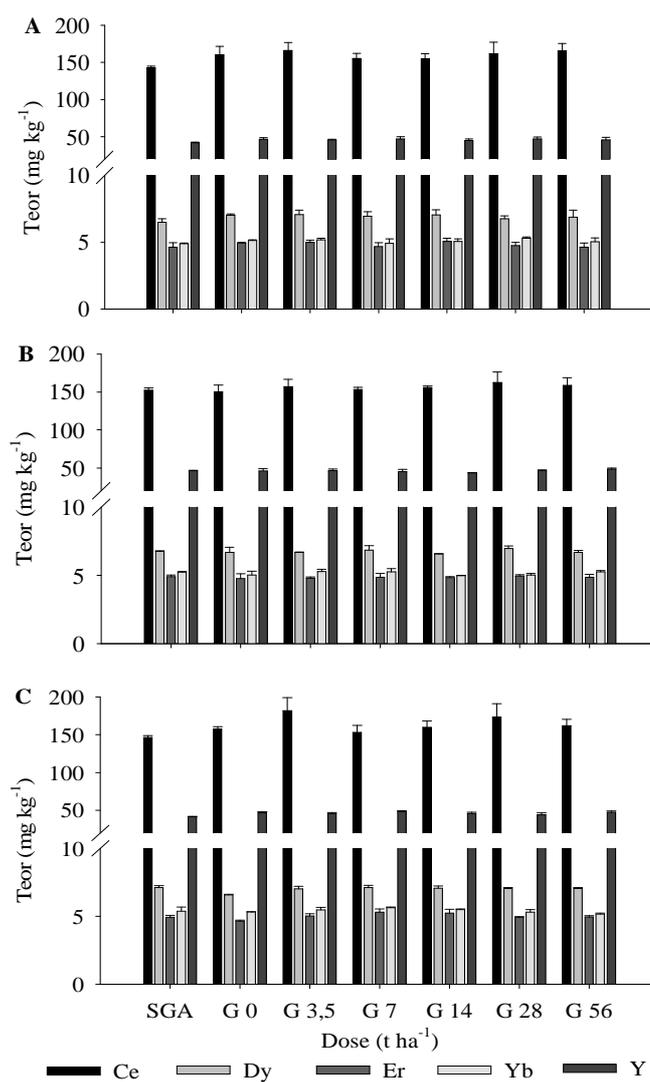


Figura 1 - Teores de ETR em solo submetido a diferentes doses de fosfogesso e amostrados nas profundidades de 0-5 cm (A), 10-

20 cm (B) e 40-60 cm (C). Apresentaram teores ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) abaixo do limite de quantificação: Eu < 2, Gd < 10, Ho < 2, La < 12, Lu < 2, Nd < 16, Pr < 11, Sm < 12, Tb < 8, e Tm < 2

Segundo Pérez-López et al.(2010), a quantidade dos elementos Ce e Y que podem ser liberados e, posteriormente, lixiviados para o ambiente a cada tonelada de fosfogesso, derivado de rocha fosfática de Marrocos, é, em média 30 e 55 g, respectivamente. Sendo assim, com base nesses dados supracitados, ao aplicar a dose máxima ( $56 \text{ t ha}^{-1}$ ) de fosfogesso, a quantidade de Ce e Y que pode ser liberada para o solo é de cerca de 1,7e  $3,1 \text{ kg ha}^{-1}$ , respectivamente.

Ao comparar os tratamentos G0; G3, 5; G7; G14;G28 e G56, os quais tiveram fosfogesso aplicado no preparo e em cobertura, como tratamento SGA (sem fosfogesso no preparo e em cobertura na linha de plantio), também não se verificaram incrementos quanto aos teores dos elementos quantificados nos solos, tanto na camada de 0-5 cm, quanto nas camadas de 10-20 e 40-60 cm de profundidade (Figura 1A, B e C), exceto para o elemento Ce, para o qual houve um pequeno aumento na ordem de até 7,0% e 10,8% do seu teor nas profundidades 0-5 e 40-60 cm, respectivamente. Este resultado se deve ao possível fato de que houve competição entre o elemento Ca e os ETR por sítios de troca, uma vez que o teor de Ca elevou com a aplicação de fosfogesso (Tabela 1), ocasionando menor retenção e, conseqüentemente, lixiviação dos ETR para as camadas abaixo de 60 cm.

Os resultados do presente estudo, salvo o elemento Ce, corroboram os reportados por Oliveira et al. (2012), os quais avaliaram teores de ETR em um latossolo de textura argilosa e outro arenosa, submetidos a doses de 0; 500; 1000 e  $2000 \text{ kg ha}^{-1}$  de fosfogesso. Esses

autores observaram que a adição de fosfogesso às amostras de solo não resultou em diferenças significativas em relação à concentração de ETR antes e depois da aplicação desse insumo em ambos os solos. No entanto, Gorbunov et al. (1992), através de seu estudo, afirmaram que o fosfogesso pode carrear e aumentar a concentração de ETR no solo e, conseqüentemente, na vegetação em áreas na Rússia.

### **3.4 ETR em profundidade**

A figura 2 representa o comportamento das concentrações dos elementos quantificados no perfil do solo, o qual foi submetido a doses de fosfogesso em sua superfície. Observa-se que, em geral, os teores dos elementos Ce, Dy, Er, Yb e Y não diferiram ao longo das camadas do solo. Isso pode ser observado, inclusive, no solo que recebeu a maior dose de fosfogesso na superfície (G56), o qual apresentou as concentrações de Ce, em média, de  $165,8 \pm 9,5$ ;  $158,5 \pm 10,4$  e  $162,0 \pm 8,5$  mg kg<sup>-1</sup> nas camadas de 0-5, 10-20 e 40-60 cm de profundidade, respectivamente. Esse mesmo fato ocorre em todos os solos com os tratamentos de doses G0; G3,5; G7; G14;G28 e G56. O solo com o tratamento SGA também apresentou essa mesma tendência dos resultados dos ETR analisados.

Ao observar a caracterização do solo na tabela 1, percebe-se que o fosfogesso sofreu certa solubilização, já que os elementos Ca e S aumentaram seus teores no solo, à medida que aumenta a dose aplicada desse insumo. Uma hipótese para a inexistência de diferença nos teores dos ETR em profundidade seria a menor capacidade de fixação e, conseqüentemente, a maior facilidade de lixiviação dos ETR para as

camadas superiores a 60 cm de profundidade ocasionada pelo aumento do teor de Ca no solo, uma vez que este elemento em maior quantidade pode vencer a competição pelos sítios de troca do solo.

As concentrações de Ce e Yb encontradas nas amostras de solo na profundidade de 0-5 cm no tratamento SGA (sem fosfogesso no preparo e em cobertura na linha de plantio) foram da ordem de 143,0 e 4,9 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores foram muito próximos dos encontrados por Oliveira et al. (2012), que analisaram os teores de ETR em um Latossolo de textura argilosa, localizado também no estado de Minas Gerais, que não sofreu nenhum tipo de adubação ou correção. Com isso, a adubação de preparo do solo provavelmente não alterou também as concentrações de ETR no solo estudado, mesmo sendo o elemento Ce um dos mais abundantes nos fertilizantes e subprodutos fosfatados (DINALI, 2014; OTERO et al., 2005; TURRA et al., 2011).

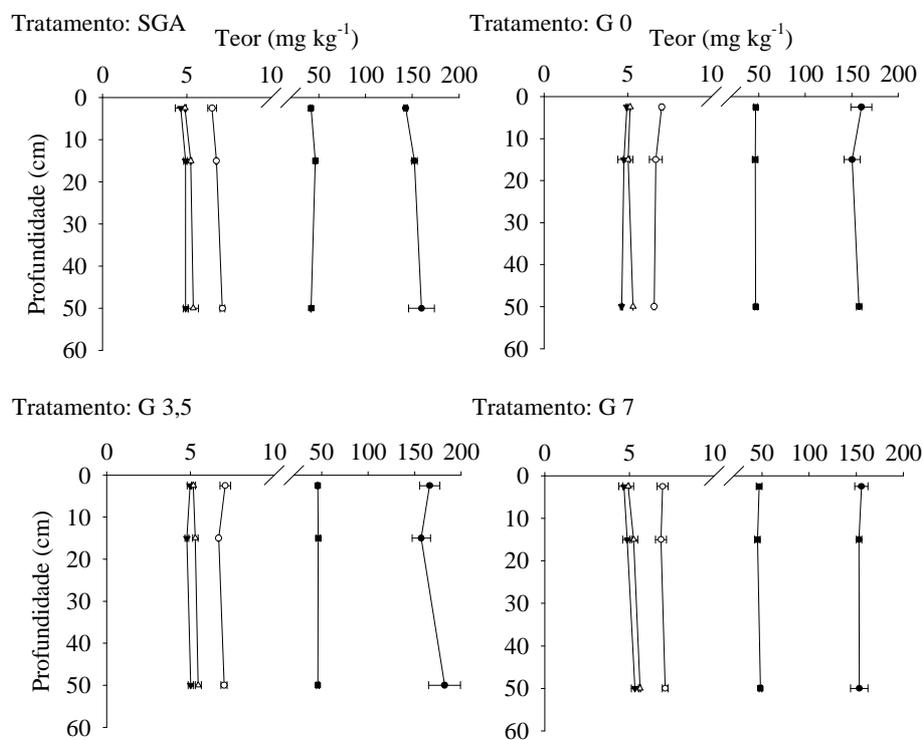
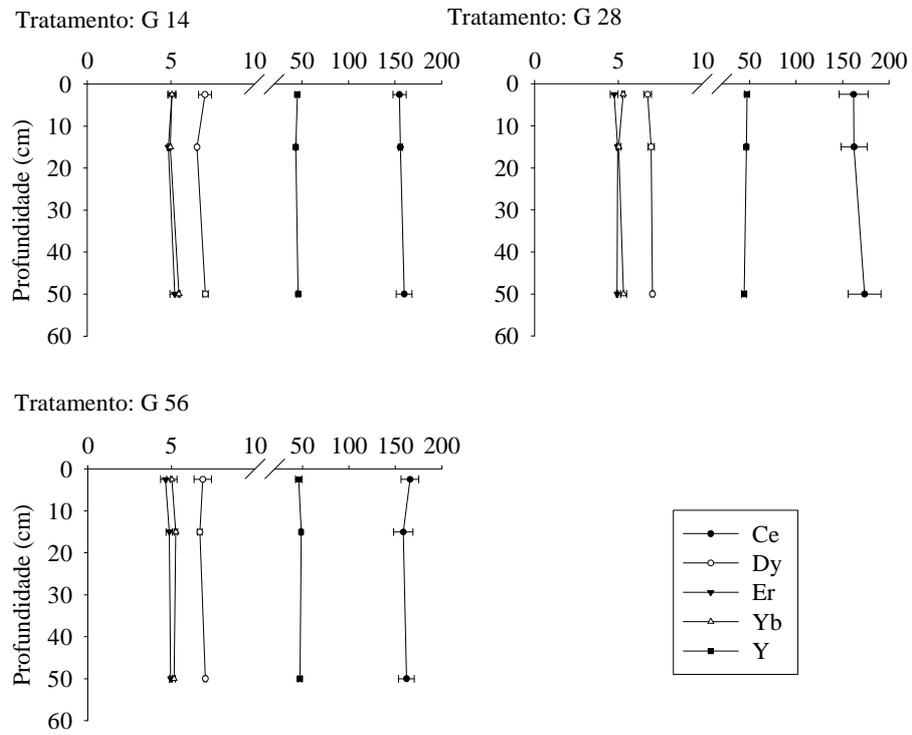


Figura 2 - Teores de ETR em solo submetido aos tratamentos de doses G-0(0 t ha<sup>-1</sup>); G-3,5(3,5 t ha<sup>-1</sup>); G-7 (7,0 t ha<sup>-1</sup>); G-14 (14 t ha<sup>-1</sup>); G-28 (28 t ha<sup>-1</sup>); G 56 (56 t ha<sup>-1</sup>) e SGA (sem aplicação de fosfogesso na linha de plantio) de fosfogesso amostrados nas diferentes profundidades. Apresentaram teores (mg kg<sup>-1</sup>) abaixo do limite de quantificação: Eu < 2, Gd < 10, Ho < 2, La < 12, Lu < 2, Nd < 16, Pr < 11, Sm < 12, Tb < 8, e Tm < 2

(...continua...)

“Figura 2, conclusão”



#### 4 CONCLUSÃO

O fosfógeno apresentou somatório total de ETR na ordem de 3584 mg kg<sup>-1</sup>. Somente o elemento Ce representou 45%, sendo os ETRL responsáveis por 92% desse total.

O aumento das doses de fosfógeno aplicadas na superfície sem incorporação não trouxe diferenças significativas em relação aos teores de ETR no solo.

A aplicação de fosfógeno no solo elevou, dentre os ETR, somente o teor do elemento Ce em até 7,0% e 10,8% nas respectivas profundidades de 0-5 e 40-60 cm.

Ainda que não exista uma legislação brasileira específica quanto aos limites de ETR, em específico, no solo. Assim, os resultados obtidos neste trabalho podem ser vistos como um banco de dados para possíveis tomadas de decisões futuras quanto a aporte de ETR em solos cultivados, uma vez que a aplicação do fosfógeno não elevou os teores de ETR no solo.

## **Rare earth elements in oxidic soils with high inputs of phosphogypsum**

### **ABSTRACT**

Rare earth elements (REE) are a set of 17 chemical elements with similar physical and chemical characteristics. These elements are present in phosphogypsum, a byproduct of the production of phosphate fertilizers from phosphate rocks, a raw material known for having appreciable quantities of REE in its composition. With the advancement of agriculture in Brazil, especially in the Cerrado soils, phosphate fertilizers and phosphogypsum have been used in large quantities, thus carrying REE indirectly to agricultural soils. To ensure the sustainability of farming systems and the protection of soil quality, this study aimed to evaluate and quantify the contents of REE in soils that have received high doses of phosphogypsum. With that, we expect to generate a database for the characterization of the current scenario concerning the content of REE in agroecosystems and for providing basic information that will support a future legislation regulating the limits of these elements in Brazilian soils. Soil samples were collected at different depths (0-5, 10-20, and 40-60 cm), in a 3-years old experimental field plot cultivated with coffee, where high doses of phosphogypsum (0.0; 3.5; 7.0; 14.0; 28.0, and 56.0 ton ha<sup>-1</sup>) have been surface-applied. The REE were quantified in soil samples and in the phosphogypsum sample by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), after sample digestion by alkaline fusion. The phosphogypsum sample applied in the soil showed an average sum of REE of 3584 mg kg<sup>-1</sup>. Light rare earth elements (LREE) were responsible for 92% of this amount and Ce alone accounted for 45% of the REE. Increasing the phosphogypsum doses applied at the surface did not result in significant differences in the contents of REE in the analyzed soil samples. Yet, Ce had its contents in the soil increased by 7.0% and 10.8% at the 0-5 and 40-60cm depths, respectively. These results are relevant, as they could constitute a database for future decision-making concerning the buildup of REE in cultivated soils, since the application of phosphogypsum did not raise soil REE contents significantly.

**Keywords:** Lanthanides. Phosphogypsum. Agriculture. Coffee. ICP-MS.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS.

**Principais indicadores do setor de fertilizantes.** Disponível em:

<[http://www.anda.org.br/estatistica//Principais\\_Indicadores\\_2013.pdf](http://www.anda.org.br/estatistica//Principais_Indicadores_2013.pdf)>.

Acesso em: 20 dez. 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>.

Acesso em: 10 jan. 2014.

DINALI, G. S. **Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil.** 2014. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo.** 2. ed. Rio de Janeiro, 2011. 230 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** 3. ed. Brasília, 2013. 353 p.

GORBUNOV, A. V. et al. Effect of agricultural use of phosphogypsum on trace elements in soils and vegetation. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 122, n. 3, p. 337-346, July 1992.

HEDRICK, J. B. The global rare-earth cycle. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 225, n. 1/2, p. 609-618, July 1995.

HENDERSON, P. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. **Developments in Geochemistry**, New York, v. 2, p. 1-32, 1984.

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

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Nomenclature of inorganic chemistry**. Geneve, 2005. 366 p.

MAZZILLI, B. P. et al. Rare earth elements in phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil. In: INTERNATIONAL NUCLEAR CHEMISTRY CONGRESS, 3., 2011, Palermo. **Anales...** Palermo: INCC, 2011. Disponível em: <<https://indico.cern.ch/event/117934/session/2/contribution/76>>. Acesso em: 10 mar. 2014.

MENEGASSE, L. N.; GONÇALVES, J. M.; FANTINEL, L. M. Disponibilidades hídricas na província cárstica de Arcos-Pains-Doresópolis, Alto São Francisco, Minas Gerais, Brasil. **Revista Águas Subterrâneas**, São Paulo, n. 16, p. 1-19, maio 2002.

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

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

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

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

PAPASTEFANOU, C. et al. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 89, n. 2, p. 188-198, June 2006.

PÉREZ-LÓPEZ, R. et al. Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): from phosphate rock ore to the environment. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 25, n. 5, p. 705-715, May 2010.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R**: a language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2013. Disponível em: <<http://www.R-project.org/>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. **Recomendação 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. p. 359.

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**, Amsterdam, v. 183/184, p. 1-11, Aug. 2012.

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

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems: a review. **Plant and Soil**, The Hague, v. 267, n. 1/2, p. 191-206, Dec. 2004.

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

XU, X. et al. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 293, n. 1/3, p. 97-105, July 2002.

**ARTIGO 2 Elementos terras raras em solo agrícola com histórico de altas aplicações de fertilizantes fosfatados**

CRISTIANO GONÇALVES MOREIRA<sup>1</sup>

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

---

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

## RESUMO

Os elementos terras raras (ETR) são constituídos por um grupo de 17 elementos químicos, os quais possuem características muito peculiares. Estes elementos estão presentes em fertilizantes fosfatados, uma vez que estes insumos agrícolas têm como matéria-prima a rocha fosfática, a qual apresenta ETR em sua composição. Com o avanço da agricultura, principalmente no cerrado brasileiro e a finalidade de suprir P para as plantas, os fertilizantes fosfatados vêm sendo utilizados em grandes quantidades e, assim, os ETR são carreados, de forma indireta, para os solos agrícolas. Visando assegurar a sustentabilidade dos sistemas de produção agropecuários e a proteção da qualidade do solo, o objetivo desse trabalho foi analisar e quantificar ETR em solos agrícolas com histórico de aplicação de altas doses de fertilizantes fosfatados, além de auxiliar na criação de um banco de dados para a caracterização do cenário atual dos agroecossistemas quanto ao seu conteúdo de ETR e para fornecer informação básica para a proposição de futura legislação que regulamente os limites desses elementos nos solos brasileiros. As amostras de solos analisadas foram coletadas em áreas experimentais agrícolas com as culturas de batata e algodão. Os experimentos com a cultura da batata, instalados em 5 áreas de diferentes regiões no Estado de Minas Gerais, receberam uma dose de  $4000 \text{ kg ha}^{-1}$  do fertilizante de fórmula comercial NPK 04-14-08 ( $560 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ ). Já o experimento com a cultura do algodão, instalado no Estado do Mato Grosso, conduzido durante 8 anos, consistiu em curva de resposta à adubação fosfatada com as seguintes doses: 0, 30, 60, 90 e  $120 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e uma adubação corretiva em pré-plantio com a dose de  $200 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Os ETR foram quantificados através da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após digestão das amostras por fusão alcalina. Foi observado que as aplicações de fertilizantes fosfatado no solo cultivado com algodão, independentemente da dose, elevaram os teores de La e Ce em 89% e 44%, respectivamente. Já nos solos cultivados com batata, os maiores incrementos, dentre as diferentes áreas estudadas, foram da ordem de 81% e 111% para os elementos La e Ce, respectivamente. Observou-se também que esses solos agrícolas, os quais receberam altas doses de adubações fosfatadas, possuem os teores de

ETR influenciados, positivamente, pelo teor de fósforo. Por fim, verificou-se que os teores de ETR nos solos de mata nativa apresentam grande variabilidade, sendo, em geral, Ce e La os elementos mais abundantes.

Palavras-chave: Lantanídeos. Fósforo. Insumo agrícola. ICP-MS

## 1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) são compostos por um grupo de 17 elementos com propriedades físicas e químicas muito semelhantes. Dentre eles, 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) pertencem ao grupo dos lantanídeos. A eles, incluem os elementos escândio (Sc) e o ítrio (Y) (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY- IUPAC, 2005). Em contraste com a sua nomenclatura, os ETR não são necessariamente raros. Dos lantanídeos encontrados em menores concentrações, o Lu e o Tm são mais abundantes na crosta terrestre que o cádmio (Cd) e o selênio (Se) (TYLER, 2004).

Segundo Kanazawa e Kamitani (2006), os ETR são distribuídos em cerca de 200 espécies diferentes de minerais, os quais fazem parte de uma grande variedade de classes, tais como carbonatos, óxidos, silicatos e fosfatos. A matéria-prima para o processo de fabricação de fertilizantes fosfatados são as rochas fosfáticas, as quais concentram esses elementos.

Os solos brasileiros, em geral, apresentam baixa fertilidade natural (LOPES; GUILHERME, 2007) e, como consequência, necessitam de altas aplicações de fertilizantes, principalmente, fosfatados, já que o fósforo (P) é um dos macronutrientes indispensável para o crescimento e a produção agrícola. Logo, a necessidade de aplicação de fertilizantes fosfatados nos solos para o aumento da produtividade é alta. Além disso,

devido ao forte desempenho do agronegócio no Brasil o consumo de  $P_2O_5$  por meio de fertilizantes fosfatados em 2012 foi cerca de 4,5 milhões de toneladas, o que corresponde 27% mais em relação ao ano de 2010 (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA, 2013). Visto que os fertilizantes tidos como fontes de P são provenientes dessas matrizes fosfatadas, é comum o aporte antrópico de ETR em solos agrícolas junto a esses insumos (DINALI, 2014; OTERO et al., 2005; TURRA et al., 2011).

Estudos demonstram que os ETR, quando utilizados em certas concentrações na agricultura, podem influenciar o crescimento e desenvolvimento das plantas, assim como aumentar a sua capacidade de resistência contra o estresse produzido por fatores ambientais (HONG et al., 2003; HU et al., 2002; LIU; WANG; CHEN, 2012). No entanto, vale ressaltar que os ETR ainda não foram caracterizados como elementos essenciais para a vida, nem como elementos fortemente tóxicos no meio ambiente (TYLER, 2004).

Os ETR, quando adicionados a partir de fontes antropogênicas no solo, normalmente entram no ambiente em formas relativamente disponíveis e assim podem deslocar o equilíbrio no ciclo biogeoquímico das espécies (HEDRICK, 1995), além de ocasionar suas transferências através da cadeia alimentar para os humanos (XU et al., 2002). Alguns estudos demonstraram que os ETR podem vir a acarretar diversos riscos à saúde humana, como por exemplo, comprometer o funcionamento do sistema nervoso e, conseqüentemente, afetar a capacidade de aprendizagem (FENG et al., 2006), assim como causar distúrbios na

coagulação do sangue e problemas vascular e pulmonar (KAWAGOE et al., 2005).

Até o momento, informações na extensa literatura quanto à avaliação da sustentabilidade dos sistemas de produção agrícola em relação ao carreamento e o incremento de ETR nos solos, por meio do uso de fertilizantes fosfatados, principalmente no Brasil, têm recebido pouca atenção. Além disso, as leis brasileiras vigentes não apresentam valores orientadores estabelecidos que regulamentem os teores de ETR para os solos nacionais, como ocorre para os elementos-traço, de acordo com a resolução 420 do CONAMA (BRASIL, 2009).

Desse modo, tendo em vista a segurança da sustentabilidade dos sistemas de produção agropecuários e a proteção da qualidade do solo, visto que o Brasil é considerado um dos maiores produtores agrícolas mundiais, sendo responsável por produzir alimentos não somente para o mercado interno, mas também para outras regiões do mundo, o objetivo desse trabalho foi analisar e quantificar o incremento de ETR em solos agrícolas com histórico de aplicação de altas doses de fertilizantes fosfatados, além de auxiliar a criação de um banco de dados para a caracterização do cenário atual dos agroecossistemas quanto ao seu conteúdo de ETR e para fornecer informação básica para futura legislação que regulamente os limites desses elementos nos solos brasileiros.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Áreas de estudos

As amostras de solos compostas foram coletadas em áreas de experimentos agrícolas com as culturas de batata e algodão localizadas, respectivamente, nos estados de Minas Gerais e Mato Grosso, Brasil. Todas as áreas apresentam histórico de aplicação de altas doses de fertilizantes fosfatados. Também foram coletadas amostras de solos compostas em áreas não cultivadas (vegetação nativa), próximas de cada experimento, com a finalidade de se investigarem alterações nos atributos do solo, principalmente, teores de ETR, devido ao cultivo com altas doses aplicadas de fertilizantes fosfatados. Informações adicionais destas áreas experimentais são mostradas em seguida.

#### 2.1.1 Áreas experimentais de batata (*Solanum tuberosum* L.)

As amostras de solos cultivados com batata foram coletadas em cinco áreas de experimentos sob latossolo de textura argilosa, localizadas em municípios do Estado de Minas Gerais, Brasil: Lavras (Área I): latitude 21°14'12" S e longitude 45°59'35" W; Ipuiúna (Área II): latitude 22°05'00" S e longitude 46°11'04" W; Ipuiúna (Área III): latitude 22°05'12" S e longitude 46°11'16" W; Gonçalves (Área IV): latitude 22°41'31" S e longitude 45°57'30" W; e Senador Amaral (Área V): latitude 22°35'18" S e longitude 46°10'59" W. As cinco áreas encontravam-se em pousos antes da instalação dos experimentos. Cada

área foi previamente fertilizada com uma única dose de 4000 kg ha<sup>-1</sup> do fertilizante de fórmula comercial NPK 04-14-08 (560 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup>), incorporado à camada arável de 0-20 cm de profundidade e, em seguida, cultivada com o clone de batata CBM 9-10. Em cobertura, 30 a 40 dias após o plantio, foi adicionado nitrogênio a uma dose de 350 kg ha<sup>-1</sup> na forma de sulfato de amônio. Em todas as áreas cultivadas adotou-se o sistema de plantio convencional e sem irrigação. As demais práticas culturais foram realizadas de acordo com os procedimentos geralmente empregados no cultivo de batata em terras altas do Estado Minas Gerais (RODRIGUES et al., 2009). Em cada parcela foi obtida uma amostra de solo composta a partir de 3 subamostras coletadas na linha de plantio e na profundidade de 0-20cm. O experimento foi conduzido em parcelas de campo dispostas em delineamento de blocos casualizados com três repetições.

### **2.1.2 Área experimental de algodão (*Gossypium hirsutum* L.)**

As amostras de solo de textura média foram coletadas em um campo experimental da Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso, Fundação MT. O experimento foi instalado pela primeira vez na safra agrícola 2003/2004, na fazenda experimental Arizona, localizada no município de Pedra Preta (MT), latitude 16°53'61" S e longitude 53°56'75" W, e consiste em estudo de curva de resposta do algodoeiro à adubação fosfatada em solos com a fertilidade corrigida quanto ao fósforo ao longo dos anos. No primeiro ano agrícola foi realizada adubação corretiva de P em pré-plantio com a dose de 200 kg

ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, distribuída a lanço e incorporada com grade de discos. Nessa adubação corretiva utilizou-se a combinação dos fertilizantes superfosfato simples e superfosfato triplo para obter o equilíbrio no fornecimento de enxofre para a cultura. As quantidades de P aplicadas nas linhas de plantio seguiram os tratamentos das doses de 0, 30, 60, 90 e 120 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, através da combinação de superfosfato simples (18% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 12% de S) com fosfato monoamônio (MAP – 52% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 11% N). No tratamento 0 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi aplicada a lanço uma quantidade de 133 kg ha<sup>-1</sup> de fosfogesso, considerando a concentração de 15% de S nesse insumo. As adubações de N, K<sub>2</sub>O, Mn, Zn, Cu e B com 25,0; 50,0; 2,5; 2,0; 0,8 e 1,5 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente, foram feitas, também no plantio, de acordo com as exigências da cultura do algodão e iguais em todas as parcelas. A adubação de cobertura foi realizada com 100, 100, 40 e 2,5 kg ha<sup>-1</sup> de N, K<sub>2</sub>O, S e B, respectivamente, aplicada de forma mecanizada com cultivador.

Cada parcela tinha 360m<sup>2</sup> de área total, sendo constituída de 18 linhas de plantio com 40,0 m de comprimento, espaçadas em 0,5 m entre elas. As parcelas eram dispostas em delineamento de blocos casualizados com quatro repetições. No fim de cada ano agrícola a soqueira do algodão foi destruída mecanicamente com uma roçadeira e, em seguida, o solo foi revolvido com grade e niveladora. Esse mesmo experimento foi conduzido igualmente em todos os anos, porém sem a adubação corretiva de P, e no mesmo local, até a safra agrícola 2010/2011. Nesse último ano agrícola (2010/2011), realizou-se a amostragem de solo em todas as parcelas. Foram coletadas 12 subamostras nas entrelinhas e na profundidade de 0-20 cm, as quais, posteriormente, foram misturadas para

formação de uma amostra de solo composta representativa de cada parcela.

## 2.2 Metodologia analítica

Uma alíquota das amostras de solos cultivados com a cultura da batata e do algodão foi enviada para o laboratório GAMIK no Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale (CDM-VALE) para identificação e quantificação dos ETR. Como preparação prévia, essas amostras de solos foram maceradas em pistilo e grau de ágata e passados em peneira de nylon com abertura de 150 micrômetros. Em seguida elas foram submetidas à digestão por fusão alcalina com a mistura de metaborato e tetraborato de lítio. Para isso, pesou-se  $0,1000 \pm 0,0001$ g de cada amostra que foi transferida para cadinhos de platina contendo  $1,400 \pm 0,005$ g da mistura de metaborato e tetraborato de lítio. As amostras de solo e o fundente foram aquecidos gradativamente em máquina de fusão da marca Direx, modelo Claisse Fluxer, até se atingir a temperatura de  $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ .

Após a completa fusão das amostras, verteu-se automaticamente o material em béqueres contendo aproximadamente 50 mL da solução de 2,5% de ácido tartárico e 10% de  $\text{HNO}_3$ , os quais foram posteriormente, transferidos para chapa aquecedora a  $120 \pm 20^\circ\text{C}$  com agitação magnética para conclusão da solubilização. Em seguida, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de polipropileno de 100 mL, sendo o volume completado com solução 2,5% ácido tartárico e 10%  $\text{HNO}_3$ . O extrato dos solos decompostos foi diluído para adequação às curvas

analíticas. Posteriormente, alíquotas de cada amostra foram analisadas por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) da marca PerkinElmer<sup>®</sup> e modelo NexIon 300D. Para a garantia e controle de qualidade dos resultados analíticos, foi utilizado o padrão Calcareous Soil ERM<sup>®</sup> - CC690, que contém os teores de ETR certificados.

A outra parte das amostras de solos cultivados com a cultura da batata e do algodão foi enviada para o Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental do Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Elas foram secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm de diâmetro para a obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA) e, posteriormente, submetidas a análises de fertilidade (Tabelas 1 e 2), segundo metodologias descritas pela EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA, 2011).

### **2.3 Análise estatística**

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) por meio do *software* R versão 3.0.1 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2013). O coeficiente da correlação de Pearson ( $r$ ) entre os teores de ETR e os teores de P nos solos cultivados foi obtido utilizando o *software* R versão 3.0.1 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2013). Considerou-se a correlação significativa quando o valor de  $p$  foi menor que 0,05 ( $p < 0,05$ ). A força das correlações foi categorizada da seguinte forma:  $r = 0$

representa nenhuma correlação;  $0 < r < 0,2$  correlação muito fraca;  $0,2 < r < 0,4$  correlação fraca;  $0,4 < 0,6$  correlação moderada;  $0,6 < 0,8$  correlação forte;  $0,8 < r < 1$  muito forte e  $r = 1$  correlação perfeita.

Tabela 1 - Atributos químicos das amostras de solo cultivado com algodão submetidas a doses de fertilizantes fosfatados

Doses de P	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>a</sup>	P <sup>b</sup>	K <sup>b</sup>	Ca <sup>c</sup>	Mg <sup>c</sup>	Al <sup>c</sup>	t <sup>d</sup>	MO <sup>e</sup>
		-- mg dm <sup>-3</sup> --	----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----			dag kg <sup>-1</sup>		
Referência	5,4	12,0	39,0	1,4	0,2	0,1	1,8	2,1
0	5,7	10,5	128,3	2,4	0,8	0,1	3,7	2,4
30	5,6	20,2	120,9	2,2	0,8	0,2	3,5	2,3
60	5,7	36,1	124,0	2,6	0,9	0,2	3,9	2,5
90	5,8	40,3	133,8	2,5	0,9	0,2	3,8	2,3
120	5,7	40,6	147,8	2,4	0,9	0,1	3,8	2,5

<sup>a</sup> Relação 1:2.5; <sup>b</sup> Extrator Mehlich 1; <sup>c</sup> Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; <sup>d</sup> Extrator SMP; <sup>e</sup> Oxidação Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (4N) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(10N); pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: pH em água; t: Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; MO: Matéria Orgânica.



Tabela 2 - Atributos químicos das amostras de solos de diferentes áreas cultivados com batata e submetidos a altas doses de fertilizantes fosfatados

	Área	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>a</sup>	P <sup>b</sup>	K <sup>b</sup>	Ca <sup>c</sup>	Mg <sup>c</sup>	Al <sup>c</sup>	t <sup>d</sup>	MO <sup>e</sup>
			---- mg dm <sup>-3</sup> ----	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----					g kg <sup>-1</sup>
I	Referência	6,2	5,5	34,0	3,4	0,5	0,1	4,1	19
	Cultivado	5,1	10,2	103,3	1,4	0,4	0,4	2,4	22
II	Referência	5,1	4,0	81,0	0,2	0,3	1,0	1,7	41
	Cultivado	5,8	5,1	42,5	2,1	0,5	0,2	2,9	22
III	Referência	5,1	4,0	81,0	0,2	0,3	1,0	1,7	41
	Cultivado	5,3	12,8	55,7	1,3	0,4	0,3	2,2	27
IV	Referência	5,2	12,3	109,0	0,5	0,3	1,2	2,3	34
	Cultivado	4,8	38,5	114,7	1,3	0,3	1,3	3,2	46
V	Referência	4,4	4,9	51,0	0,1	0,1	2,3	2,6	48
	Cultivado	5,0	60,3	48,0	1,2	0,1	0,3	1,6	16

<sup>a</sup> Relação 1:2,5; <sup>b</sup> Extrator Mehlich 1; <sup>c</sup> Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; <sup>d</sup> Extrator SMP; <sup>e</sup> Oxidação Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (4N) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10N); pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: pH em água; t: Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; MO: Matéria Orgânica.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Qualidade dos procedimentos analíticos

As recuperações dos elementos La, Ce, Dy e Nd, através do padrão Calcareous Soil ERM<sup>®</sup> - CC690 utilizado durante as análises de ETR nos solos estudados, estão demonstradas na tabela 3. De acordo com os resultados, a garantia e controle de qualidade dos procedimentos analíticos adotados foram adequados, visto que a recuperações dos elementos ficaram próximas de 100%.

Tabela 3 - Recuperação dos teores de ETR na amostra padrão *Calcareous Soil*, ERM<sup>®</sup> – CC690

Elemento	Valores	Valores	Recuperação do padrão
	Certificados	Obtidos	“ <i>Calcareous Soil</i> ”
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----		-----%-----
La	24,4±1,7	24,7	101
Ce	49,1±2,5	49,8	101
Dy	2,9±0,28	2,8	97
Nd	19,1±2,2	19,2	100

#### 3.2 Elementos terras raras em solos cultivados com algodão

Os teores médios e os comportamentos dos ETR nos solos estão apresentados na figura 1. Dentre os 17 ETR existentes, foi possível identificar apenas quatro destes, La, Ce, Dy e Nd, sendo Ce e La aqueles que apresentaram os maiores teores médios, 30,0 e 11,0 mg kg<sup>-1</sup>,

respectivamente, após os anos de aplicação dos fertilizantes no solo. Os demais elementos apresentaram seus teores ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) abaixo do limite de quantificação do método empregado para análises no equipamento ICP-MS, utilizado nos processos analíticos: Er = 1,5; Eu = 1,5; Gd = 2,0; Ho = 1,5; Lu = 1,5; Pr = 5,5; Sm = 6,5; Tb = 3,0; Tm = 1,5; Yb = 1,5 e Y = 2,0. Já o elemento Sc não foi analisado. No solo de mata nativa, tomado como referência, foi possível detectar somente Ce ( $20,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e La ( $5,83 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Os demais elementos do grupo ETR ficaram abaixo do limite de quantificação.

De maneira geral, os teores de ETR encontrados no presente estudo estão menores que os descritos por Kabata-Pendias (2011) que relatam médias de ( $\text{mg kg}^{-1}$ ): La = 27; Ce = 56,7; Pr = 7,0; Nd = 26; Sm = 4,6; Eu = 1,4; Gd = 3,9; Dy = 3,6 e Y = 12. Oliveira et al. (2012) analisaram ETR em Latossolos de textura arenosa e argilosa, amostrados a uma profundidade de 0 a 20 cm, ambos na região de cerrado do estado de Minas Gerais, Brasil. O solo arenoso apresentou teores de Ce e La, na ordem de 21 e  $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Já no solo argiloso, os teores foram 148 e  $62 \text{ mg kg}^{-1}$ , para Ce e La, respectivamente. Em solos do Japão, os teores médios de La e Ce são de 15 e  $33 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente (UCHIDA; TAGAMI; HIRAI, 2007). Na China, por outro lado, os teores médios são bem mais elevados para La e Ce, 34,7 e  $74,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente (LIANG et al., 2005). Através dos resultados obtidos no estudo e das citações supracitadas, observa-se que há uma variação nos teores de ETR em função do local amostrado. Segundo Tyler (2004), as concentrações de ETR em solo variam de acordo com as propriedades da rocha de origem, clima, grau de

intemperismo do solo, teores de matéria orgânica, minerais de argila, dentre outros fatores.

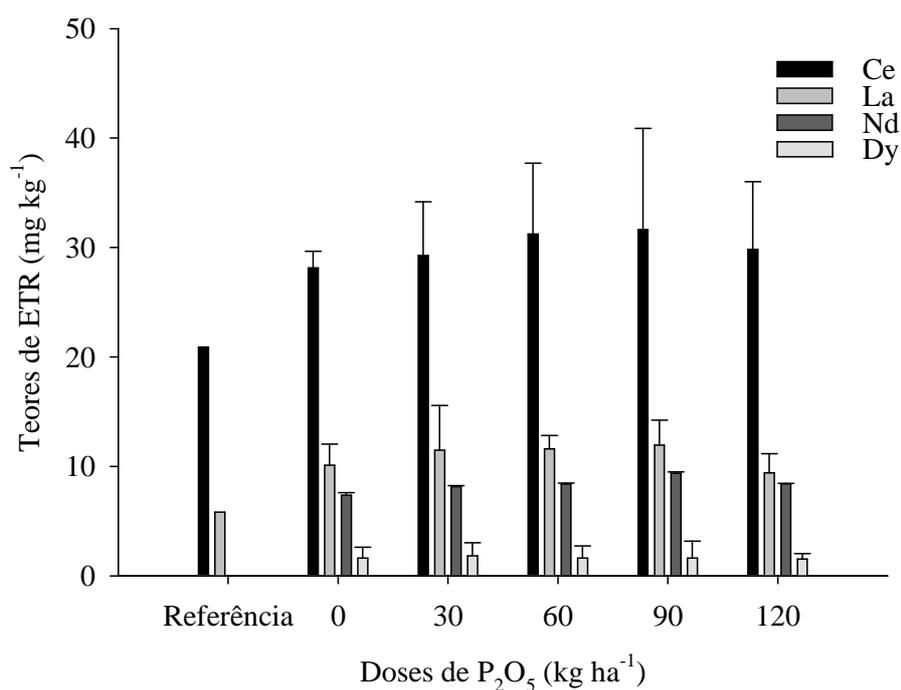


Figura 1 - Teores de ETR em solo de referência e em solo submetido à aplicação de doses de fertilizantes fosfatados e cultivado com algodão

Ao se compararem os teores de dois elementos, Ce e La, com os dos mesmos presentes no solo de referência, fica evidente que a aplicação de fertilizantes fosfatados por um longo período de tempo acarretou um aumento de até 89% na concentração de La e de até 44% na concentração Ce no solo. Quanto aos teores de ETR no solo cultivado, não foi

observado um acréscimo significativo com o aumento das doses de  $P_2O_5$  aplicadas (Figura 1). Turra et al. (2011), ao analisarem teores de ETR em fertilizantes agrícolas no Brasil, evidenciaram que La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc estão presentes em uma ampla faixa de concentração de fertilizantes contendo fosfato e que em função das doses recomendadas e do uso em longo prazo, os fertilizantes NPK, superfosfato simples e termofosfatos podem elevar a concentração dos ETR no solo. Os resultados do presente estudo mostram que a aplicação de fertilizantes fosfatados por um extenso período de tempo alterou os teores de ETR no solo.

### **3.3 Elementos terras raras em solos cultivados com batata**

Na figura 2 encontram-se os teores médios de ETR e seus comportamentos nos solos cultivados com batata sob aplicações de alta dose de fertilizante fosfatado, e nos solos de mata nativa referentes a cada área cultivada nos municípios de Minas Gerais. Nota-se que em cada área foram identificados e quantificados diferentes ETR, sendo, no geral, o Ce e o La, os elementos mais abundantes.

Na área I, somente os elementos Ce e Y foram quantificados, tanto no solo de referência (Ce  $38,6 \text{ mg kg}^{-1}$  e Y  $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ), como no solo cultivado (Ce  $34,4 \text{ mg kg}^{-1}$  e Y  $3,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Essa área I está localizada no “Complexo Campos Gerais”, que é de idade arqueana e possui o solo formado a partir das rochas matrizes granitos, tonalitos, trondhjemitos e migmatitos. Nas áreas II e III, as quais estão localizadas no mesmo município de Ipuiúna, sobre o “Complexo Pinhal-Ipuiúna” que foi

formado na era Neoproterozoica e constituído pelas rochas matrizes monzogranitos e sienogranitos, foram identificado Ce e Y, além dos elementos La e Nd. O solo de mata nativa, referente a ambas as áreas II e III, tiveram os teores de Ce e Y próximos dos encontrados no solo de mata nativa na área I. Somente o teor de La ( $16,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foi maior. Já nas áreas IV e V, os solos de mata nativa apresentaram teores muito mais elevados em comparação aos teores dos solos nativos das demais áreas. Nota-se que os teores dos elementos Ce e Y do solo de mata nativa da área V foram  $286,3 \text{ mg kg}^{-1}$  (841%) e  $15,9 \text{ mg kg}^{-1}$  (497%), respectivamente, maiores em relação aos mesmos elementos no solo de referência da área I.

A área IV está localizada sobre o “Corpo Granito Gonçalves” formado na era neoproterozoica e possui solos formados a partir das rochas matrizes biotita-granito. Já a área V está localizada sobre o “Complexo Varginha-Guaxupé” formado também na era neoproterozoica e possui o solo formado a partir das rochas matrizes anatexistas, gnaisse-granitos, gnaisse-tonalíticos e migmatitos. Com isso, a formação geológica, os tipos de rochas matrizes e o intemperismo dessas áreas IV e V podem ter favorecido a formação de solos com altas concentrações de ETR.

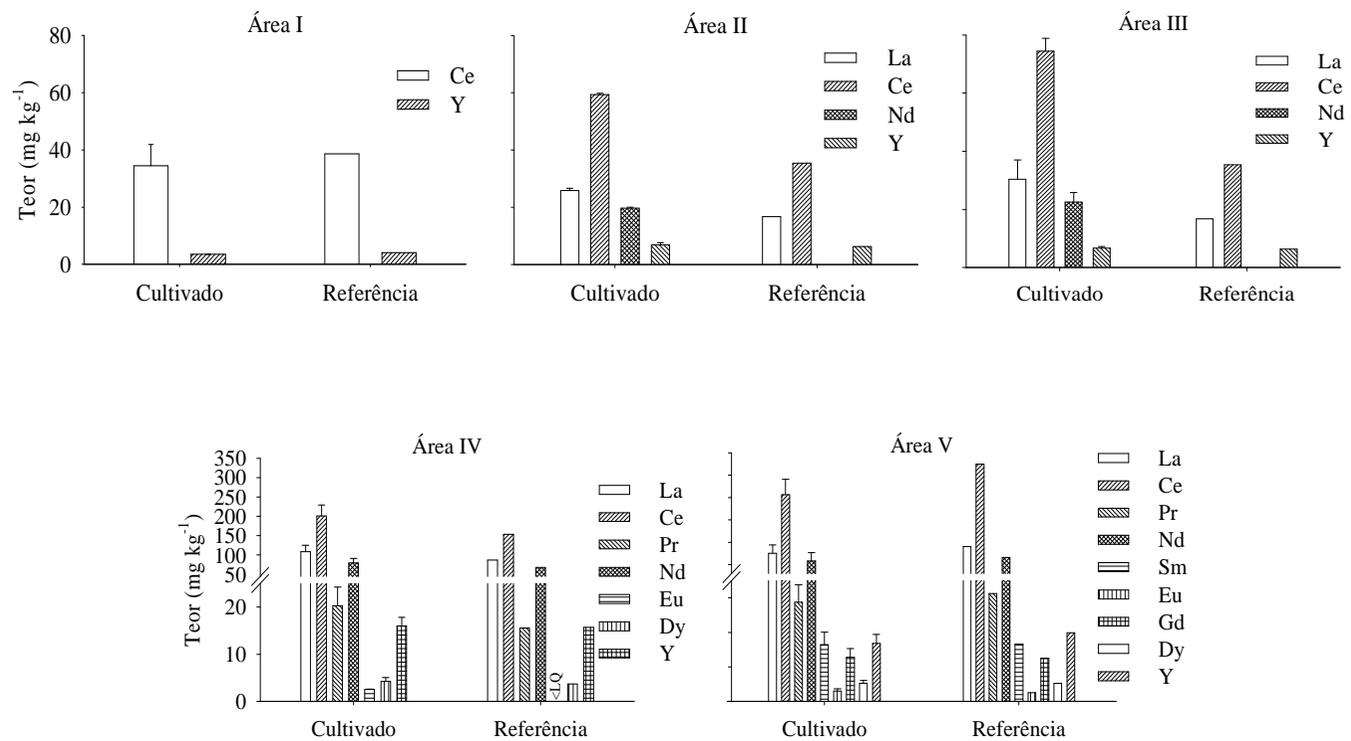


Figura 2 - Teores de ETR em solos submetidos à adubação com P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e cultivados com batata em diferentes áreas de Minas Gerais, Brasil

Ao se observar os teores de ETR encontrados em solos cultivados com batata, percebe-se que houve um incremento de La, Ce e Nd nas áreas II e III, e de La, Ce, Pr e Eu na área IV quando comparados com os mesmos elementos, nos solos de mata nativa (referência) das suas respectivas áreas (Figura 2). Os maiores incrementos absolutos foram de La e Ce na ordem de  $21,7 \text{ mg ha}^{-1}$  e  $47,0 \text{ mg ha}^{-1}$ , respectivamente, no solo da área IV. No entanto, em se tratando de porcentagem, os maiores incrementos dos elementos La e Ce, foram da ordem de 81% e 111%, respectivamente, no solo da área III. Já o elemento Eu apresentou um acréscimo de 73% no solo da área IV, ao passo que o elemento Nd teve seu teor nativo acrescido em 375% ao solo da área III. Em termos de  $\Sigma\text{ETR}$ , os aumentos nas áreas II, III e IV foram 95,7%, 129,5% e 25%, respectivamente.

Todorovsky, Minkova e Bakalova(1997) avaliaram teores de ETR em solo da Bulgária, o qual recebeu uma quantidade média de  $300 \text{ kg ha}^{-1}$  de superfosfato durante 30 anos e chegaram à conclusão que houve um aumento de 19% nos teores desses elementos no solo ao se comparar com outro solo que não recebeu adubação fosfatada. Já Lijun et al.(2004) chegaram à conclusão que, ao realizarem aplicações regulares de “Fertilizantes ETR” (Changle), as concentrações de ETR em solos chineses podem ser dobradas em 159 anos.

Nas áreas I e V não foi observado acréscimo dos ETR no solo cultivado em comparação ao solo da mata nativa. Na área V, antes da ação antrópica, o solo nativo (solo referência) já apresentava elevadas concentrações desses elementos. Uma vez que os ETR são aplicados no solo, indiretamente, através do fertilizante fosfatado, a dose desse insumo

usada no experimento não foi suficiente para incrementar, significativamente, os teores desses elementos no solo, dessa área. Outro fato, também importante, é a possibilidade de os fertilizantes fosfatados utilizados como fonte de P para produzir o fertilizante formulado NPK apresentarem diferentes concentrações de ETR, visto que o material de origem pode ter diferentes concentrações e os processos industriais influenciarem perdas desses elementos. Essa diferença de concentrações de ETR nos fertilizantes formulados NPK é demonstrada no trabalho de Turra et al. (2011) que, ao analisarem fertilizante formulado NPK 04-14-08, o qual foi utilizado nos experimentos do presente estudo, encontraram uma concentração total de ETR na ordem de  $2370 \text{ mg kg}^{-1}$ , e também pelo trabalho de Dinali (2014), o qual encontrou um total de ETR na ordem de  $1986 \text{ mg kg}^{-1}$ , também em fertilizante com a mesma formulação NPK.

A tabela 4 apresenta os teores de P correlacionados com os ETR nos solos cultivados com batata. Foram correlacionados, dentre os ETR, somente os elementos La, Ce, Nd e Y. Os demais não foram analisados por se encontrarem abaixo do limite de quantificação do método analítico. Como podem ser observadas, todas as correlações foram significativas ( $p < 0,01$ ) e os coeficientes de correlação variaram, positivamente, de 0,802 a 0,873, o que fez as suas classificações de correlações serem todas muito fortes. Isso demonstra que os teores de La, Ce, Nd e Y podem ser influenciados, positivamente, com uma correlação muito forte pelo teor de P nos solos cultivados.

Tabela 4 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de P e ETR nos solos cultivados com batata.

	La	Ce	Nd	Y	$\sum$ ETR
P	0,85**	0,873**	0,861**	0,802**	0,873*

\*\*  $p < 0,01$  ; n = 15 (Ce, Y e  $\sum$  ETR); n = 12 (La e Nd)

A figura 3 apresenta as correlações em forma de modelos lineares ( $y = a + bx$ ) entre os teores de P e os ETR quantificados nos solos. Dentre os ETR, o Ce é o elemento que mais sofreu influência, uma vez que o teor de  $1 \text{ mg dm}^{-3}$  de P pode influenciar em aproximadamente  $32,36 \text{ mg kg}^{-1}$  no teor de Ce no solo. Já o Y foi o elemento menos influenciado, sendo cada  $1 \text{ mg dm}^{-3}$  de P para  $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$  de Y no solo.

Isso pode ser explicado pelo fato de que as rochas fosfáticas, como a apatita e monazita, matérias-primas para a fabricação dos fertilizantes fosfatados, muitas das vezes, possuem ETR em sua constituição, uma vez que a substituição isomórfica entre os íons  $\text{Ca}^{+2}$  e os íons  $\text{ETR}^{+3}$  ( $2\text{Ca}^{+2} \leftrightarrow \text{ETR}^{+3} + \text{Na}^{+}$ ) ocorrem nas estruturas dos minerais de apatita, assim como de outros fosfatados (JORJANI; SHAHBAZI, 2012; KANAZAWA; KAMITANI, 2006). Segundo Li et al. (2006), a apatita é a principal matéria-prima para o beneficiamento de fertilizantes fosfatados, possuindo, em média, 0,1 a 0,8% de óxidos de ETR. Ao analisarem ETR em rocha fosfática, amostrada na jazida da cidade brasileira de Catalão, Santos et al. (2006) observaram os seguintes elementos: La, Sm, Nd, Ce, Tb, Eu, Lu e Tb e seus respectivos teores, 1655; 254; 1555; 4114; 10; 62; 0,5 e  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Assim, com a finalidade de fornecer P para as culturas agrícolas através do manejo da adubação fosfatada, de forma indireta, esses elementos podem ser carreados para o

solo por meio do uso desses fertilizantes. Logo, ao aumentar os teores de P através de adubações fosfatadas, conseqüentemente, existe a possibilidade de elevar os teores de ETR nos solos agrícolas.

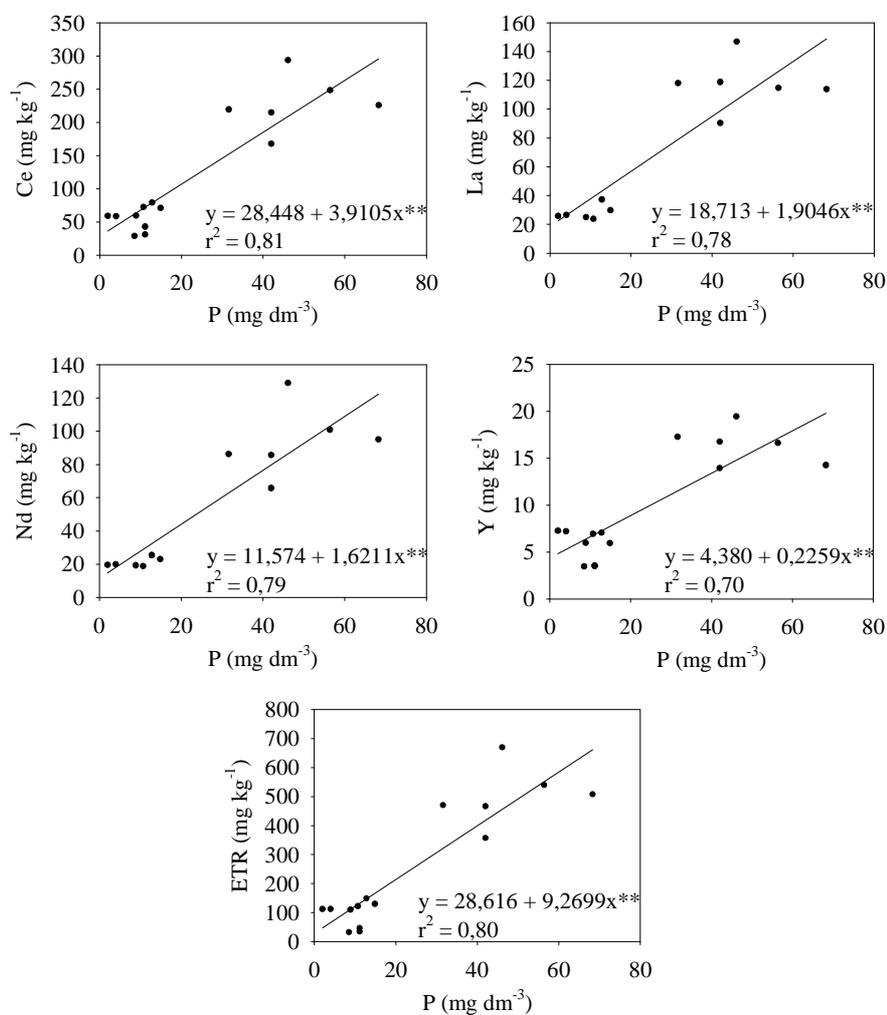


Figura 3 - Correlação dos teores de La, Ce, Nd, Y e  $\Sigma$ ETR com os teores de P quantificados nos solos cultivados com batata. \*\*  $p < 0,01$

## 4 CONCLUSÃO

Nas áreas agrícolas que receberam altas doses de fertilizantes fosfatados, foi observada a presença dos elementos La, Ce, Nd e Dy no solo cultivado com algodão e La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy e Y nos solos cultivados com batata.

As aplicações de fertilizantes fosfatados no solo cultivado com algodão por um período de 8 anos, independentemente da dose, foram suficientes para elevar os teores de La e Ce em 89% e 44%, respectivamente, quando comparados com os solos não cultivados. Já nos solos cultivados com batata, os maiores incrementos, dentre as diferentes áreas estudadas, foram da ordem de 81% e 111% para os elementos La e Ce, respectivamente.

Solos agrícolas cultivados com batata e que receberam altas doses de adubações fosfatadas possuem os teores de ETR correlacionados, positivamente, com teor de fósforo do solo.

Os teores de ETR nos solos de mata nativa, os quais não sofreram diretamente ação antrópica, apresentaram uma variabilidade em se tratando de diferentes localidades, e no geral, o Ce e o La são os elementos mais abundantes.

Ainda que não exista uma legislação brasileira específica quanto aos limites de ETR, em específico, no solo, os resultados obtidos neste trabalho podem ser vistos como um banco de dados para possíveis tomadas de decisões futuras quanto ao aporte de ETR em solos

cultivados, uma vez que a aplicação de fertilizantes fosfatados elevou os teores de ETR no solo.

### **Rare earth elements in oxidic soils with high inputs of phosphate fertilizers**

#### **ABSTRACT**

Rare earth elements (REE) are a set of 17 chemical elements with similar physical and chemical characteristics. These elements are present in phosphate fertilizers and phosphogypsum, which are both derived from phosphate rocks, a raw material known for having appreciable quantities of REE in its composition. With the advancement of agriculture in Brazil, especially in the Cerrado soils, phosphate fertilizers and phosphogypsum have been used in large quantities, thus carrying REE indirectly to agricultural soils. To ensure the sustainability of farming systems and the protection of soil quality, this study aimed to analyze and quantify REE in soils receiving high doses of phosphate fertilizers. With that, we expect to generate a database for characterizing the current scenario regarding the content of REE in agroecosystems and for providing basic information that will support a future legislation regulating the limits of these elements in Brazilian soils. Soil samples were collected in experimental field plots cultivated with potato and cotton. The experiments with potato were set in five different regions of Minas Gerais state, with a basal application of 4000 kg ha<sup>-1</sup> of a NPK fertilizer (04-14-08), i.e., 560 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup>. Cotton experiments were conducted in Mato Grosso state and consisted of a 8-years old trial testing crop response to increasing doses of band-applied phosphorus (0, 30, 60, 90, and 120 kg ha<sup>-1</sup> of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) combined with a single addition of broadcasted P applied at the beginning of the experiment (200 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup>). The content of REE of these soils samples was quantified by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), after samples digestion by alkaline fusion. Applications of phosphate fertilizers in soils cultivated with cotton for a long period (minimum 8 years) increased the concentrations of La and Ce by 89% and 44%, respectively. For soils cultivated with potatoes, the largest observed increases at the different areas studied were of the order of 81% and 111% for La and Ce, respectively. Soils receiving high doses of

phosphate fertilizers and cultivated with potato have their REE contents correlated positively with soil P. The content of REE in soils of native forests were quite variable, with Ce and La being the most abundant elements.

Keywords: Lanthanides. Phosphate. Agriculture inputs. ICP-MS.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS.

**Principais indicadores do setor de fertilizantes.** Disponível em:

<[http://www.anda.org.br/estatistica//Principais\\_Indicadores\\_2013.pdf](http://www.anda.org.br/estatistica//Principais_Indicadores_2013.pdf)>.

Acesso em: 20 dez. 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>.

Acesso em: 10 jan. 2014.

DINALI, G. S. **Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil.** 2014. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo.** 2. ed. Rio de Janeiro, 2011. 230 p.

FENG, L. et al. Neurotoxicological consequence of long-term exposure to lanthanum. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 165, n. 2, p. 112-20, Aug. 2006.

HEDRICK, J. B. The global rare-earth cycle. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 225, n. 1/2, p. 609-618, July 1995.

HONG, F. et al. Effect of Ce<sup>+3</sup> on spectral characteristic of D1/D2/Cytb559 complex from spinach. **Science in China**, Beijing, v. 46, n. 1, p. 42-50, Dec. 2003.

HU, X. et al. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, n. 6, p. 621-629, Aug. 2002.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Nomenclature of inorganic chemistry**. Geneve, 2005. 366 p.

JORJANI, E.; SHAHBAZI, M. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. **Arabian Journal of Chemistry**, Riad, v. 5, p. 1-8, Apr. 2012.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4<sup>th</sup> ed. New York: CRC, 2011. 520 p.

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

KAWAGOE, M. et al. Orally administrated rare earth element cerium induces metallothionein synthesis and increases glutathione in the mouse liver. **Life Sciences**, Elmsford, v. 77, n. 8, p. 922-937, July 2005.

LI, H. et al. A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P350. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 408/412, p. 995-998, Feb. 2006.

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

LIJUN, W. et al. Biogeochemical cycle and residue of extraneous rare earth elements in agricultural ecosystem. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 22, n. 5, p. 701-706, Oct. 2004.

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

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: UFV, 2007. p. 1-64.

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

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

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R**: a language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2013. Disponível em: <<http://www.R-project.org/>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

RODRIGUES, G. B. et al. Seleção para duração do ciclo vegetativo em batata e relação com a produtividade de tubérculos. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 27, n. 3, p. 280-285, set. 2009.

SANTOS, A. J. G. et al. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 87, n. 1, p. 52-61, Jan. 2006.

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.

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

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems: a review. **Plant and Soil**, The Hague, v. 267, n. 1/2, p. 191-206, Dec. 2004.

UCHIDA, S.; TAGAMI, K.; HIRAI, I. Soil-to-plant transfer factors of stable elements and naturally occurring radionuclides: 1., upland field crops collected in Japan. **Journal of Nuclear Science and Technology**, Tokyo, v. 44, n. 4, p. 628-640, Apr. 2007.

XU, X. et al. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 293, n. 1/3, p. 97-105, July 2002.