# UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

LÍVIA MARIA RIBEIRO DA ROSA

EFEITO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÓXIDO DE LANTÂNIO NO CRESCIMENTO E DESENVOLVIMENTO DO Capsicum annuum

## LÍVIA MARIA RIBEIRO DA ROSA

# EFEITO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÓXIDO DE LANTÂNIO NO CRESCIMENTO E DESENVOLVIMENTO DO Capsicum annuum

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Geologia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Caroline Wagner

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Delia Del Pilar

Montecinos de Almeida

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

# R788e Rosa, Lívia Maria Ribeiro da

Efeito de Diferentes Concentrações de Óxido De Lantânio Crescimento e Desenvolvimento do *Capsicum Annuum /* Lívia Maria Ribeiro da Rosa. 62 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade Federal do Pampa, GEOLOGIA, 2024.

"Orientação: Caroline Wagner".

1. Terras Raras. 2. Capsicum annuum. 3. Crescimento Vegetal. I. Título.

# EFEITO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÓXIDO DE LANTÂNIO NO CRESCIMENTO E DESENVOLVIMENTO DO Capsicum annuum

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Geologia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 12 de novembro de 2024

Banca examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Caroline Wagner Orientador Universidade Federal do Pampa

Prof. Dr.<sup>a</sup> Quelen de Lima Barcelos Universidade Federal do Pampa

Prof. Dr. Thiago Henrique Lugokenski Universidade Federal do Pampa



Assinado eletronicamente por **QUELEN DE LIMA BARCELOS**, **PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/12/2024, às 14:59, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **CAROLINE WAGNER**, **PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/12/2024, às 15:06, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **THIAGO HENRIQUE LUGOKENSKI**, **PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/12/2024, às 15:22, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\_externo.php? acao=documento conferir&id\_orgao\_acesso\_externo=0, informando o código verificador 1616075 e o código CRC 84F1D31D.

Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul

Dedico este trabalho aos meus pais Dalva Ribeiro da Rosa e Manoel Domingos da Rosa pelos ensinamentos de integridade, resiliência e ética que conservo na vida. Ao meu irmão, Mauro Cézar Ribeiro da Rosa, minha cunhada Rosilene da Silva Ferreira Rosa e as minhas amigas de vida por me incentivarem. As minhas amizades formadas nos corredores e salas da UNIPAMPA pela força conjunta de apoio e troca de informações durante todo o curso, consolidando as amizades que ficarão presentes em minha vida.

### **AGRADECIMENTO**

À Universidade Federal do Pampa pela oportunidade de aprendizado que me permitiu realizar um sonho de infância, me tornar uma geóloga. A orientadora Sra À Prof.ª Dr.ª Caroline Wagner que aceitou o desafio de orientar a elaboração dessa monografia, com dedicação, transmissão de conhecimento e paciência, para que a conclusão do mesmo fosse possível À Prof.ª Dr.ª Delia Del Pilar Montecinos de Almeida pela importante contribuição, auxílio e compreensão no desenvolvimento deste trabalho. Ao CNPq — Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e pelo apoio fornecido ao longo deste trabalho.

"Não se pode pensar em construir um mundo sem melhorar as pessoas. Cada um de nós deve trabalhar em nossa própria melhora". Marie Curie

#### RESUMO

A importância dos Elementos Terras Raras (ETRs) vem aumentando consideravelmente na indústria de alta tecnologia como matéria prima de diversos produtos como catalisadores, tubos de raios catódicos e materiais luminescentes devido às suas características: de baixa dureza, altamente magnetizáveis, dúcteis, maleáveis e bons condutores de calor e eletricidade. Além disso, nas esferas agronômicas e zootécnicas, as práticas de fertilizar solos ou suplementar a dieta animal com ETRs estão se tornando bem estabelecidas e oferecem desafios sugestivos e estimulantes em todo o mundo em termos de alcançar melhor rendimento de colheitas ou na criação de gado. O pimentão (Capsicum annuum L.) é uma angiosperma que pertence à classe Magnoliopsida, da família Solanaceae A. Juss e do gênero Capsicum é uma das dez hortaliças de maior importância econômica no mercado brasileiro. Características químicas e físicas do solo são aspectos de bastante exigência desta planta, com boa resposta e maior produtividade à combinação de adubação orgânica e mineral. Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito do óxido de lantânio no crescimento do Capsicum annuum L. Para análise da exposição, foi analisado o tempo de germinação, o comprimento do caule e folhas, avaliadas as características gerais da planta e quantificadas as massas secas das mudas após o desbaste para pimentões expostos a cinco diferentes concentrações de óxido de lantânio (1, 15, 60, 240 e 480 ppm). Para taxa de germinação foi observado que em 2 semanas após o plantio o grupo controle e 1 ppm apresentaram as melhores taxas de germinação (2 sementes germinadas), sendo o grupo 15 ppm o com pior desempenho (1 semente germinada ao final na 3ª semana) e ao final de 6 semanas o grupo 240 ppm foi estatisticamente diferente do grupo controle. Quando avaliados os índices de crescimento (número e tamanho de folhas e crescimento do caule) não foi possível observar diferença visual significativa entre os grupos em 32 semanas de exposição, porém, com relação ao caule foi observado diferença estatística entre os grupos 1 ppm e 240 ppm na 17<sup>a</sup> semana com p < 0,04. Com relação as folhas, foi observada diferença estatística entre os grupos controle e 240 ppm com p < 0,0001 e 0,0007 (respectivamente para quantidade e comprimento da folha maior). Ainda, observou-se uma leve tendência de aumento na produção de matéria seca da parte aérea das plantas, para as concentrações de óxido de lantânio de 15 ppm, 60 ppm, 240 ppm e 480 ppm (0,095; 0,095; 0,082; 0,069 g respectivamente) quando comparado ao controle (0,058g). Conclui-se que a exposição ao óxido de lantânio não apresentou influência estatisticamente significativa no crescimento de pimentões em 32 semanas, porém mais estudos devem ser feitos para melhor compreender o efeito dos ETRs no desenvolvimento da estrutura reprodutiva e frutos para melhor avaliação do uso destes minerais como fertilizantes em pimentões.

Palavras-Chave: *Capsicum annuum L.*, Elementos Terras Raras e Crescimento Vegetal.

#### **ABSTRACT**

The importance of Rare Earth Elements (REEs) has been increasing considerably in the high-tech industry as raw materials for various products such as catalyst, cathode ray tubes and luminescent materials due to their characteristics: low hardness, highly magnetizable, ductile, malleable and good conductors of heat and electricity. Furthermore, in the agronomic and zootechnical spheres, soil fertilization practices or supplementing animals diets with REEs are becoming quite conditional and offer suggestive and stimulating challenges worldwide in terms of achieving better crop yields or in livestock breeding. Bell pepper (Capsicum annuum L.) is an angiosperm that belongs to the Magnoliopsida class, of the Solanaceae A. Juss family and of the Capsicum genus, and it is one of the ten most economically important vegetables in the Brazilian market. Chemical and physical characteristics of the soil are quite demanding aspects of this plant, with good response and greater productivity to the combination of organic and mineral fertilization. This study aims to evaluate the effect of lanthanum oxide on the growth of Capsicum annuum L. For exposure analysis, germination time, stem and leaf length were analyzed, general plant characteristics were evaluated and dry weights of seedlings after thinning were quantified for peppers exposed to five different concentrations of lanthanum oxide (1, 15, 60, 240 and 480 ppm). For germination rates, it was shown that in 2 weeks after planting, the control group and 1 ppm had the best germination rates (2 germinated seeds), with the 15 ppm group having the worst performance (1 germinated seed at the end of the 3rd week) and at the end of 6 weeks, the 240 ppm group was statistically different from the control group. When evaluating the growth indices (number and size of leaves and stem growth), it was not possible to observe a significant visual difference between the groups in 32 weeks of exposure, however, in relation to the stem, a statistical difference was observed between the 1 ppm and 240 ppm groups in the 17th week with p < 0.04. In relation to the leaves, a statistical difference was observed between the control and 240 ppm groups with p < 0.0001 and 0.0007 (respectively for quantity and length of the largest leaf). Even so, a slight tendency of increase in the production of dry matter of the aerial part of the plants was observed, for the lanthanum oxide concentrations of 15 ppm, 60 ppm, 240 ppm and 480 ppm (0.095; 0.095; 0.082; 0.069 g respectively) when compared to the control (0.058 g). It is concluded that exposure to lanthanum oxide did not present a statistically significant influence on the growth of peppers in 32

weeks, but further studies should be carried out to better understand the effect of REEs on the development of the reproductive structure and fruits to better evaluate the use of these minerals as fertilizers in peppers.

Keywords: Capsicum annuum L., Rare Earth Elements and Plant Growth.

# **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Ilustração botânica do Capsicum annuum L
Figura 2 - Fundo do pote apresentando o padrão dos furos
Figura 3 - Solo não-exposto sendo peneirado para facilitar a mescla posterior de solo
com La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Figura 4 - Óxido de Lantânio em formato de pó branco previamente pesado e
armazenado em papel de alumínio etiquetado40
Figura 5 - Solo sendo exposto ao óxido de lantânio40
Figura 6 - Solo sendo remexido por 5 minutos para melhorar a mescla com o óxido de
lantânio41
Figura 7 - Solo após umidificação com água deionizada aclimatando por 24 horas. 41
Figura 8 - Placa de petri emborcado para baixo formando um sulco em formato de
"anel" onde as sementes de pimentão serão posicionadas42
Figura 9 - Placa de petri de vidro e espátula de aço que foram utilizadas na semeadura
42
Figura 10 - Sementes de pimentão que medem em média 0,3 cm43
Figura 11 - Solo semeado com sementes de pimentão
Figura 12 - Estufa da marca Alpha Life Science contendo as mudas desbastadas de
pimentão secando dentro dos envelopes de papel pardo45
Figura 13 - Gral com pistilo de porcelana contendo a amostra 1 ppm - 3 da 21ª
Semana45
Figura 14 - Amostra de raiz da concentração 240 ppm - 2 da 32ª Semana sendo
pesada na balança analítica sem leitura
Figura 15 - Eppendorf contendo a amostra 15 ppm - 3 da muda 1 da parte aérea da
32 <sup>a</sup> Semana
Figura 16 - Apresenta a germinação em unidades em diferentes tempos (2, 3, 4, 5 e 6
semanas) em plantas expostas a diferentes concentrações de La2O3 (1, 15, 60, 240
e 480 ppm)
Figura 17 - Apresenta o crescimento do caule em cm em diferentes tempos (8, 11, 17
e 32 semanas) em plantas expostas a diferentes concentrações de La2O3 (1, 15, 60,
240 e 480 ppm)
Figura 18 - Apresenta a quantidade de folhas em unidades em diferentes tempos (8,
11, 17 e 32 semanas) em plantas expostas a diferentes concentrações de La2O3 (1,

15, 60, 240 e 480 ppm)	. 49
Figura 19 - Apresenta o crescimento da maior folha em cm em diferentes tempos	(8,
11, 17 e 32 semanas) em plantas expostas a diferentes concentrações de La2O3	(1,
15, 60, 240 e 480 ppm)	49
Figura 20 - Apresenta o peso total da matéria seca para 21 semanas e o peso	da
matéria seca da parte aérea para 32 semanas em g em plantas expostas a diferen	ites
concentrações de La2O3 (1, 15, 60, 240 e 480 ppm)	.51

# LISTA DE ABREVIATURAS

Ag – prata
Mton – Megatonelada
Ton – tonelada
Co – cobalto
Hg – mercúrio
Sn – estanho
Pb – chumbo
B – boro
Ca – cálcio
C – Celsius
Ce – cério
CI – Cloro
cm – centímetro
Cu – cobre
Cr – cromo
Eh – potencial redox
Er – érbio
Eu – európio
g – grama
ha – hectares
Ho – hólmio
kg – kilograma
kton - kilotonelada
L – Litro
La – lantânio
Ln – qualquer elemento do grupo dos lantanídeos
Lu – lutécio
M1, M2 e M3 – manejo 1, 2 e 3
mg – miligrama
Mg – magnésio

MG - Minas Gerais

µg – micrograma

ml – mililitro

μM – micro-molar

mmol – milimole (peso atômico)

Mn – manganês

Mo - molibdênio

Nd – neodímio

Pm – promécio

PR – Paraná

Pr – praseodímio

RS - Rio Grande do Sul

Sc - escândio

Sm – samário

Tb – térbio

Tm – túlio

W – tungstênio

Zn – zinco

Y – ítrio

Yb – itérbio

Gd – gadolínio

Dy – disprósio

#### **LISTA DE SIGLAS**

CBMM - Cia. Brasileira de Mineração e Metalurgia

CCTA – Centro de Ciência e Tecnologia Ambiental

CILS - Complexo Intrusivo de Lavras do Sul

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

EDTA – Ácido Etilenodiamino Tetra-acético

ETR - elementos terras raras

ETRL - elementos de terras raras leves

ETRP - elementos de terras raras pesados

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MAP - fosfato monoamônico

MO - matéria orgânica

NPK - Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K)

PD&I - Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

pH - potencial hidrogeniônico

ppm - partes por milhão

S/A - sociedade anônima

SSP - superfosfato simples

TSP - superfosfato triplo

USGS - United States Geological Services

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	. 19
2	OBJETIVOS	21
2.1	Geral	. 21
2.2	Específico	21
3	JUSTIFICATIVA	. 22
4	ESTADO DA ARTE	23
4.1	Elementos Terras Raras (ETRs)	23
4.1.1	Histórico e uso	24
4.1.2	Geoquímica dos ETRs	25
4.1.3	Prospecção de ETRs	26
4.1.4	Uso de ETRs como Fertilizantes	27
4.2	Pimentão	34
5	METODOLOGIA	38
5.1	Exposição da Capsicum annuum a diferentes concentrações de lantânio	38
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	. 47
7	CONCLUSÃO	52
	REFERÊNCIAS	53

# 1 INTRODUÇÃO

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) compreende os ETRs como um grupo abrangendo os 15 elementos lantanídeos (La-Lu), escandido (Sc) e ítrio (Y), totalizando 17 elementos químicos (Connelly et al., 2005). Apesar de seu nome, estes elementos são relativamente comuns na crosta terrestre, ocorrendo em várias litologias e dispersos em minerais acessórios de gnaisses, granitos e pegmatitos (Haxel, 2002). Diversos depósitos como os de cobre (Cu), cromo (Cr), molibdênio (Mo), tungstênio (W) e zinco (Zn) possuem concentrações similares aos ETRs, porém estes são mais incomuns de se achar em depósitos rentáveis devido a sua característica de ocorrerem dispersamente (Brooks, 1983 apud Saldanha, 2017 p. 15). Segundo Tyler (2004), estes metais são encontrados principalmente em granitóides, pegmatitos, entre outras rochas ígneas ou metamórficas relacionadas como diversos minerais acessórios: carbonatos, fluoretos, fosfatos e silicatos por terem afinidade com o oxigênio. Isso faz com que corpos de minérios contínuos raramente sejam formados por ETRs. O fato dos ETRs formarem depósitos dispersos não impediu o crescente interesse por esses metais nas últimas décadas, assim, a demanda de 210 mil toneladas de óxidos foi alcançada no final de 2018 (United States Geological Services (USGS)). De acordo com Peak Resources Limited (2018), em 2010 a demanda por ETRs representava ao mercado mundial US\$1 bilhão e em 2021 o preço apenas do Nd-Pr para produção de alto-falantes foi de US\$117.300 por tonelada.

Há relevantes estudos sobre interações de tipo planta-ETRs atualmente sendo realizados por pesquisadores chineses, como por exemplo: a acumulação de ETRs nas raízes de determinadas espécies de samambaias (Tyler, 2004); ETRs em concentração ocasionaram efeitos inibitórios e estímulo de crescimento (hormese) em plantas (Poschenrieder 2013; Morkunas et al. 2018; Nascarella e Calabrese 2016; Liu et al. 2016a, b; Xu et al. 2002); administração de um fertilizante à base de ETRs (lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr) e neodímio (Nd)) demonstrou aumentar o rendimento da cultura e a acumulação de ETRs no trigo (*Triticum aestivum*) (Zhang e Shan, 2001); crescimento em leitões suplementados apresentou aumento de ganho de peso para dosagens de uma mistura contendo cloretos de La, Ce e Pr de ETRs>300 mg/ kg (He e Rambeck 2000; He et al. 2001); um relatório inicial de Drobkov (1941) apresentou aumento do rendimento de ervilha pela adição de 2–10 g

de lantânio por vaso entre outros.

O pimentão (*Capsicum annuum L.*) é originário da América Central, em regiões de clima tropical, pertencendo a família *Solanaceae* (Albuquerque et al., 2011) e possui sistema radicular pivotante e profundo, atingindo até 120 cm de profundidade (Carvalho et al., 2011). Esta planta arbustiva é uma das dez hortaliças de maior importância econômica no mercado brasileiro (Ribeiro et al., 2000), sendo cultivada, de forma protegida, em aproximadamente 13 mil ha no Brasil (Blat et al., 2007) e seus frutos são utilizados na fabricação de condimentos, conservas, molhos e com alto teor de vitamina C (Carvalho et al., 2011).

Características químicas e físicas do solo são aspectos de bastante exigência desta planta, com boa resposta e maior produtividade à combinação de adubação orgânica e mineral (Horino et al., 1986; Souza, et al., 1991). Suprimento regular de água se faz essencial durante todo o ciclo da cultura do pimentão, contudo o apodrecimento do colo e raízes, o abortamento e queda de flores e o surgimento de doenças que podem ocorrer caso a água se acumule no solo (Carvalho et al., 2011). Segundo Siviero e Gallerani (1992), a faixa entre mínima de 16°C e máxima de 30°C é a temperatura ideal para seu cultivo. Devido às exigências de manejo, a maior produtividade com melhor qualidade é alcançada em cultivo de ambiente protegido (Carvalho et al., 2011).

Segundo Tommasi et al. (2020), as esferas agronômicas e zootécnicas chinesas estão bem estabelecidas nas práticas de correção de solos ou suplementar a dieta animal com ETRs. Estes metais possuem potencial para alcançar importância na agronomia em um mundo com crescentes problemas de segurança alimentar devido a ofereceram desafios sugestivos e estimulantes em termos de melhor rendimento de colheitas ou gado, para tal é preciso mais investigações e tomadas de decisão qualificadas com base nos dados de pesquisa atualmente disponíveis e futuros.

Ainda, este trabalho está inserido no projeto "Apoio a projetos de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I) para o desenvolvimento integral das cadeias produtivas de Minerais Estratégicos" (Chamada CNPq/CT-Mineral/CT-Energ Nº 27/2022 – Minerais Estratégicos Nº 407805/2022-2) - Geoquímica de Elementos Terras Raras e Correlatos na Região Central do Estado do Rio Grande do Sul: Uma Abordagem Exploratória Multidisciplinar, contando desta forma com auxílio financeiro para a sua execução.

# **2 OBJETIVOS**

# 2.1 Geral

Avaliar o efeito do óxido de lantânio no crescimento e desenvolvimento do Capsicum annuum L.

# 2.2 Específico

- Avaliar o efeito de diferentes concentrações do óxido de lantânio na germinação, no crescimento e no desenvolvimento de sementes, caules e folhas do pimentão.
- Verificar o potencial do uso do óxido de lantânio como fertilizante.

#### **3 JUSTIFICATIVA**

As pesquisas sobre o potencial uso de ETRs como fertilizantes e aditivos alimentares têm estado em constante crescimento por auxiliarem em maior produção de alimentos, devido a possíveis modificações de suas composições químicas ou funções vitais. Em relação à sua distribuição natural nos solos, os ETR apresentam regularidade e seguem a regra de Oddo-Harkins, na qual elementos de número atômico ímpar (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu) apresentam teores decrescentes com o aumento da massa atômica e os elementos de número atômico par (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb) são mais abundantes. Essa regra de Oddo-Harkins se refere a um padrão "zigzag" em diagramas de composição-abundância, nos quais os ETR são normalmente apresentados. Apesar de o Brasil ser o segundo país em reserva de ETRs do mundo, sua exploração e produção são extremamente baixas. Desta forma, é de grande interesse nacional o fortalecimento de sua indústria, bem como, uma maior expressividade na explotação destes é a necessidade da indústria agrotecnológica por ETRs gera uma busca por mais conhecimento sobre o poder de fertilização destes elementos. Assim, se faz útil a existência deste trabalho que visa avaliar os efeitos do ETR Lantânio no crescimento e desenvolvimento da Capsicum annuum L.

#### **4 ESTADO DA ARTE**

# 4.1 Elementos Terras Raras (ETRs)

Os ETRs são um grupo compostos por ítrio (Y), escândio (Sc) e mais 15 lantanídeos (Henderson, 1984). Os lantanídeos incluem 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). Dentre estes, apenas um não ocorre em minérios e minerais naturais, o promécio (Kabata-Pendias, 2010). E são divididos em dois grupos: os elementos terras raras leves (ETRL - La a Eu) com números atômicos de 57 a 63, e os elementos de terras raras pesados (ETRP - Gd a Lu) variando de 64 a 71 (Walters e Lusty, 2011). Os ETRs, por serem metais traços, terem número atômico crescente (57 a 71) na tabela periódica e possuírem propriedades marcantes (por exemplo: eletrocondutividade, luminescência, magnetismo e resistência à corrosão), são únicos na natureza (IUPAC, 2005). Estão em diversos minerais na forma de carbonatos, fosfatos, haletos, óxidos e silicatos presentes maiormente na crosta terrestre (Dushyantha et al., 2020), sendo como produtos químicos litofílicos, foram encontrados até o momento em 270 minerais (Ryder e Nowak, 2015). Íons metálicos que ocorrem em organismos vivos (especialmente íons Ca<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup>) possuem semelhança com íons ETRs3+ e acordo com fato revelado por técnicas de luminescência (Ozturk et al., 2023). Justamente por causa dessa semelhança na estrutura, íons Ca<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup> e íons ETRs<sup>3+</sup> podem sofrer reações de deslocamento entre si (Prieto et al., 2017). Em relação à sua distribuição natural nos solos, os ETRs apresentam regularidade e seguem a regra de Oddo-Harkins, na qual elementos de número atômico ímpar (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu) apresentam teores decrescentes com o aumento da massa atômica, porém, elementos de número atômico par (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb) são mais abundantes que (Hu et al., 2004). Essa regra de Oddo-Harkins se refere a um padrão "zigzag" em diagramas de composição-abundância, nos quais os ETR são normalmente apresentados. As concentrações variáveis desses elementos ocorrem devido à inconstância em seus núcleos atômicos e, por isso, apresentam este padrão onde os elementos de número atômico par, por apresentarem um par de prótons em sua distribuição química, são mais estáveis que seus vizinhos periódicos ímpares (Nikanorov, 2009).

#### 4.1.1 Histórico e Uso

Segundo Ramos et al. (2016), há muitas versões com controvérsias e complexidades com relação à descoberta dos ETRs. Uma delas é a da descoberta do itérbio, nomeado assim pelo químico sueco Anders Gustav Ekeberg a partir de uma amostra de mineral negro encontrado por Carl Axel Arrhenius em 1787 próximo a vila de Ytterby (em ilha ao leste de Estocolmo) e analisada pelo professor de mineralogia e química, o finlandês Johan Gadolin. Outra versão relatada no mesmo artigo, é a versão da descoberta do cério, nomeado assim por Jons Jacob Berzelius, Martin Heinrich Klaproth e Wilhelm Hisinger, a partir de uma amostra de rocha encontrada pelo químico sueco Axel Frederik Cronstedt na Suécia em 1751. Ainda segundo Ramos et al. (2016), hoje sabe-se que os dois elementos citados acima são uma complexa mistura de 17 metais de transição do grupo 3 na tabela periódica. Por fim, em 1988, foi publicado um livro intitulado "Rare Earths" que contou com a participação de diversos cientistas e editado por Regino Saez-Puche e Paul Caro (Sousa Filho et al., 2019).

Um dos primeiros estudos sobre a relação entre ETRs e plantas foi realizado por Evans (1913) que verificou se carbonatos de Ce, La e Y influenciam na divisão celular de jacintos. Em 1917, Chien e Ostenhout publicaram um estudo que analisava os efeitos de Ba, Ce e Sr em uma espécie de algas verdes (*Spirogyra*). Desde então esses elementos foram alvo de diversos estudos relacionando aumento de produtividade e toxicidade em plantas, entre eles estão os estudos realizados na década de 60 sobre aumento no rendimento de beterraba, trigo e soja a partir da aplicação de CeCl<sub>3</sub> (Horovitz, 1974).

Segundo Guo et al. (1988), o Estado Chinês iniciou em 1972 a aplicação de ETRs na agricultura comercial aliada a uma contínua pesquisa sobre o assunto. Liu et al. (2012), em sua revisão sobre os efeitos de ETRs e proteínas de ligação nas respostas fisiológicas em plantas concluíram que: 1- Os ETRs podem ser acumulados em plantas e influenciar seu crescimento. 2- A taxa fotossintética e as atividades da clorofila podem ser reguladas pelos ETRs. 3- ETRs promovem a função protetora da membrana celular e aumentam a capacidade de resistência da planta contra o estresse. 4- ETRs afetam o mecanismo fisiológico da planta regulando o nível de Ca2+ nas células vegetais. No entanto, os resultados de ensaios de campo e estudos de laboratório ainda são contraditórios e a concentração de ETRs não é consistente

(Diatloff et al., 1995; He e Loh, 2000; von Tucher e Schmidhalter, 2005). 5- Os efeitos fisiológicos e bioquímicos dos ETRs nas plantas ainda são incertos até os dias atuais.

Os ETRs têm sido utilizados em diversos setores da indústria de alta tecnologia, como automotivo (veículos híbridos e elétricos), da cerâmicas e vidros, eletrônico, energia renovável, metalúrgico, militar, nuclear e petrolífero e em variadas tecnologias modernas, como discos rígidos, fibra óptica, monitores, smartphones, televisores entre outros, por serem dúcteis, excelentes condutores elétricos, macios, maleáveis e propriedades luminescentes (Massari e Ruberti, 2013; Sousa Filho et al., 2019; Linnen et al., 2013). Sendo também utilizados na agricultura como fertilizantes (Tyler, 2004). Na indústria petrolífera, os ETRs leves são empregados como catalisadores de craqueamento durante o refino de petróleo, transformando moléculas pesadas em óleo diesel refinado e gasolina (Linnen et al., 2013). Segundo Sousa Filho et al. (2019), a União Europeia, com a participação de Argentina, Brasil, Itália, Polônia e Peru, desenvolveu o projeto RECOLA em 2016, devido ao fornecimento restrito de ETRs vindos da China.

Novamente, de acordo com Ramos et al. (2016), o Brasil consumiu aproximadamente 1,8 milhão de toneladas de superfosfato triplo (TSP), 4,2 milhões de toneladas de fosfato monoamônico (MAP) e 5,2 milhões de toneladas de superfosfato simples (SSP) somente no ano de 2014, sendo estes três fertilizantes para ecossistemas agrícolas a base de fosfatos de Ce, o que corresponde a 12.000 ton de Ce aos solos brasileiros. Macronutriente mais importantes, como B, Cu, Mn e Zn, possuem quantidades estimadas similares aos fosfatos no consumo anual da agricultura nacional.

#### 4.1.2 Geoquímica dos ETRs

Apesar de serem denominados Elementos Terras Raras, estes não são de fato raros, sendo encontrados em praticamente todas as rochas (Hurst, 2010). A crosta terrestre, seu conteúdo médio equivale ao de Cu, Pb e Zn, que é aproximadamente 0,015% e são muito maiores do que a % de Ag, Co, Hg e Sn (Wang et al., 1989). Por exemplo, Lu e Tm, que são os lantanídeos de menor conteúdo, ainda são mais abundantes que o Ca e o Se (Tyler, 2004). Na posição de 25º elemento mais abundante está o Ce (Migaszewski e Gałuszka, 2014), que é o ETR de número atômico 58. Segundo Hu et al. (2004), os ETRs são bastantes semelhantes em seus

aspectos físicos e químicos, possuindo geralmente oxidação em estado +3, porém há exceções como o Ce +4, o qual em solução aquosa é um agente oxidante poderoso, Pr e Tb +5 e Eu e Yb +2, sendo as mais estáveis espécies dispositivas (Kabata-Pendias, 2010). A valência e raio iônico dos ETRs são diretamente proporcionais ao conteúdo mineral, sendo assim, os mais pesados ocupam sítios no sistema cristalino com números menores de coordenação, enquanto os mais leves ocupam sítios no sistema cristalino com números maiores de coordenação (Kanazawa e Kamitani 2006).

De acordo com Tyler (2004), estes metais são encontrados em diversos minerais acessórios como: carbonatos, fluoretos, fosfatos e silicatos por terem afinidade com o oxigênio e pertencendo principalmente a granitóides, pegmatitos, entre outras rochas ígneas ou metamórficas relacionadas. Isso faz com que corpos de minérios contínuos raramente sejam formados por ETRs.

Contudo, apenas bastnasite, monazita e xenotime (em inglês) concentram 95% de todos os recursos minerais de ETRs no mundo (Gupta e Krishnamurthy, 2005). Quando certo mineral possui ETRs em sua constituição, eles tendem todos a serem encontrados, em proporções diferentes, sendo o Ce e o La os mais predominantes (Gupta e Krishnamurthy, 2005). O material de origem, assim como os processos geoquímicos e biológicos influenciam na disponibilidade de ETRs no ambiente em condições naturais (Hu et al. 2006). Segundo Linnen et al. (2013), 30 minerais são responsáveis pela produção atual de todos os ETRs e há outros minérios com potencial de serem extraídos no futuro. Um destes minérios ricos em Fe-ETRs é a apatita proveniente de rochas peralcalinas, carbonatitos ou foscoritos do tipo Kiruna, pois contém entre 103-104 ppm (partes por milhão) de ETRs que substituíram Ca em seu sistema cristalino.

## 4.1.3 Prospecção de ETRs

Segundo o Serviço Geológico dos EUA (USGS), há no mundo aproximadamente 120 Mton de ETRs, sendo a China o maior detentor com 44 Mton e em segundo lugar estão o Brasil e o Vietnã com 22 Mton cada. Contudo a Austrália e seus 3,66 Mt é o segundo maior produtor com 19 kton anuais e a China é de longe o maior produtor com 120 kton anuais, mesmo com a participação global reduzida de 97,7% em 2010 para 62,9% em 2019.

Ainda que o processamento dos minerais, que mais possuem esses elementos traços em seus sistemas cristalinos, seja complexo ou não estabelecido, há alguns outros, como a monazita, com maior facilidade de prospecção com beneficiamento e se encontra relacionada com o início da explotação de ETRs no Brasil (Sousa Filho et al., 2019). Ainda de acordo com Sousa Filho et al. (2019), na década de 1880 teve início a exploração de ETRs no Brasil, mais especificamente em Prado, na Bahia, com a retirada das areias monazíticas. Segundo reportagem da The Brazilian Review (1899), esta remoção ilegal realizada por navios provenientes da Europa e América do Norte se iniciou em 1885, como desculpa, as autoridades brasileiras eram informadas que a areia seria necessária como lastro devido ao risco dos navios de viajarem vazios. Quando os governos da época proibiram a remoção da areia, em 1890, é provável que aproximadamente 15.000 ton desta areia já haviam sido embarcadas irregularmente à Europa. Nos anos seguintes, a retirada das areias monazíticas se legaliza, porém com preços muito baixos que não influenciam a economia nacional e com o passar das décadas houve declínios e ascensões do interesse mundial pela monazita que nos trouxe ao momento atual com a China como maior produtor destes metais (Sousa Filho et al., 2019). Segundo o site "In the Mine", o projeto da Mineração Serra Verde, em Minaçu - GO, com recursos de 991 Mt de terras raras associadas a argilas iônicas, entraria em produção a partir de 2022. E em Araxá – MG, um novo projeto da CBMM (Cia.Brasileira de Mineração e Metalurgia) estuda a prospecção de ETRs em Morro do Ferro (Poços de Caldas - MG) juntamente com a Mineração Terras Raras S/A.

### 4.1.4 Uso de ETRs como Fertilizantes

Segundo Tommasi et al. (2020), ETRs possuem potencial para alcançar importância na agronomia em um mundo com crescentes problemas de segurança alimentar, oferecendo assim desafios sugestivos e estimulantes em todo o mundo em termos de melhor rendimento de colheitas ou gado. A difusão deste potencial está relacionada ao crescente investimento Chinês em estudos acerca das esferas agronômicas e zootécnicas bem estabelecidas nas práticas de correção de solos ou suplementar a dieta animal com estes metais, para tal é preciso mais investigações e tomadas de decisão qualificada com base nas pesquisas atualmente disponíveis e futuras. As atividades antioxidante induzidas por ETRs podem explicar mudanças na

produção agrícola (ou seja, atividade da peroxidase e superóxido dismutase) (Emmanuel et al. 2010).

Para plantas, os trabalhos de SUN et al., 1994; e XU et al., 2003 demonstraram que a superfície das folhas de certas espécies de plantas pode absorver ETRs pulverizados no ar, contudo, a principal forma de absorção parece acontecer pelas raízes. Em sua pesquisa, Xu (2003) utilizou uma mistura agrícola de ETRs, que foram quimicamente manipulados para serem convertidos de nitratos para óxidos e também do elemento lantânio (La) sozinho na concentração de 2146 (mg l<sup>-1</sup>), ambos tiveram seus pH ajustados e foram diluídos em água destilada em concentrações finais específicas para expor mudas de milho (Zea mays). Como resultado, foi encontrado nas raízes e no topo das plantas uma acumulação dose-dependente de ETRs sendo maior nas raízes do que nas partes aéreas. As anomalias de cério podem ser quantificadas comparando o conteúdo medido (Ce) com um conteúdo esperado obtido pela interpolação de condrito de La e Pr (Ce\*), no caso das anomalias de gadolínio. Da mesma forma, Gd/Gd\* também pode ser expresso como conteúdo medido (Gd) em comparação com Eu e Tb. Uma anomalia positiva para bioconcentração de Gd de razão Gd/Gd\* 2.28 e 9.15 e negativa de cério (Ce) de razão Ce/Ce\* 0.99 e 0.85, respectivamente, foi observado nas raízes e nas copas das plantas. No entanto, o transporte do La absorvido das raízes para as copas das plantas foi substancialmente reduzido após o tratamento com elemento sozinho, em comparação com misturas de terras raras.

Já Lihong et al. (1999) estudou o efeito do ligante orgânico EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) na biodisponibilidade de ETRs no solo a partir do cultivo de mudas de trigo em dois tipos de solos tratados e contendo concentrações idênticas de 25 mg de cada um dos ETRs La, Ce, Sm, Gd e Y que foram misturadas e adicionadas a cada quilograma de solo e aplicado no solo por 30 dias consecutivos. A aplicação de EDTA resultou na melhora da disponibilidade de ETRs para as plantas tanto no solo amarelo amarronzado quanto no solo preto. Assim, observou-se que a presença de EDTA fez com que as plantas acumulassem maior quantidade de ETRs nas raízes e topo das plantas. Também foi ressaltado que fatores como pH, Eh e a quantidade de matéria orgânica (MO) do solo teve papel fundamental para o aumento da biodisponibilidade de ETRs no solo.

Em adição, Ding et al. (2005) em seu experimento, utilizou sementes de trigo (*Triticum aestivum L.*) semeadas em solo enriquecido em ETRs, que foi umedecido

por solução com ligante inorgânico de fosfato ou ligante orgânico de citrato. Esta solução de 2,1 mmol/L é composta por 14 lantanídeos, exceto Pm, tendo cada elemento idêntica concentração (ou seja, [Ln³+]= 0,15 mmol/L, com Ln representando qualquer lantanídeo), e a cada 10 mmol/L da solução 1 mol/L de HCl foi adicionado para dissolução dos óxidos de ETRs, exceto pelo Ce que foi feito de CeCl₃. Como resultado, foi observado um notável enriquecimento no padrão e distribuição de ETRs (principalmente európio (Eu) e samário (Sm)) nas raízes das plantas em ambos os tratamentos com ligantes, embora o fosfato tenha reduzido o fracionamento de ETRs em órgãos vegetais. Em outro estudo, Ding et al. (2007) analisou o fracionamento de ETRs em plantas usando mudas de soja, para isso usou os metais em concentrações exatamente iguais às do estudo de 2005. A exposição às ETRs levou a um aumento significativo nas concentrações de ETRs pesados em raízes, caules e folhas.

Wen et al. (2001) investigaram a influência de fertilizantes à base de ETRs na distribuição e bioacumulação de ETRs nas plantas em campos de plantação. Para tal, o fertilizante foi utilizado em quatro cidades com diferentes plantas: trigo de primavera (Triticum aestivum L.), arroz (Oryza sativa), pepino (Cucumis sativus), tomate (Lycopersicoum), couve chinesa (Brassica pekinensis), repolho (Brassica oleracea var. capitata), rabanete (Raphanus) e feijão (Phaseolus vulgaris). Os ETRs avaliados foram La, Ce, praseodímeo (Pr) e neodímio (Nd) em suas formas de nitrato e em porcentagens diferentes em cada cidade: - Em Pequim, foram utilizadas as seguintes concentrações: La (23,95%), Ce (41,38%), Pr (4,32%) e Nd (13,58%), todos em suas formas de nitrato, e como resultados foi observada que as concentrações aumentaram 125, 24, 85 e 101 vezes nas raízes de rabanete, respectivamente para cada ETR, quando comparadas ao controle sem adição de ETR. No feijão, pepino, repolho, repolho chinês e tomate, também foi observado aumento significativo na acumulação de ETRS médios e pesados quando comparado aos seus similares que não foram expostos aos metais. Em Heilongjiang, sob as mesmas concentrações que em Pequim, foi encontrado resultados similares e um provável acúmulo de ETRs pesados em sementes de trigo. Em Anhui, foi utilizado 113 g La/ha e 209 g Ce/ha em uma área e 1130 g La/ha e 2090 g Ce/ha em outra, e em Jiangxi foi utilizado La na forma de nitrato foi usado a 113 e 2260 g La/ha em 2 áreas distintas, e como resultado em ambas as cidades as concentrações de ETRs na raiz, caule e folha de arroz foram maiores do que nos controles, que está de acordo com a ordem de acumulação observada anteriormente de raiz>folha>caule> grão.

Diatloff et al. (2008) analisaram os efeitos de La e Ce no crescimento e nutrição mineral em milho e feijão-musgo utilizando soluções dos ETRs: os nitratos de La ou Ce em concentrações de 2 mmol/L foram adicionados a cada cultura para impor tratamentos de aprox. 0,2, 1,0 ou 5,0 mmol/L La ou Ce. Como resultado, obtiveram que raízes de milho e do feijão-musgo continham concentrações de La ou Ce 25 a 200 vezes maiores do que de seus brotos respectivamente. Além disso, o lantânio e o cério não favoreceram o crescimento do milho ou feijão-musgo, o também Ce em concentração de 0,2 μM foi mais prejudicial do que o La na absorção de cálcio (Ca) e sódio (Na) pelo milho. E descobriram que a concentração de 5 μM de Ce reduziu o peso seco da parte aérea dos brotos de milho em 32% e as concentrações de 1 μM de La e 5 μM diminuíram em 75 ou 95% o peso seco da parte aérea do feijão-mungo.

Thomas et al. (2014) investigaram os efeitos de ETRs (La, ítrio (Y) e Ce) na germinação e crescimento de cinco plantas nativas do Canadá: serralha comum (Asclepias syriaca L.), carrapato vistoso, (Desmodium canadense (L.) DC.) e switchgrass (Panicum virgatum L.) e duas espécies de cultivo: rabanete (Raphanus sativus L.) e tomate (Solanum lycopersicum L.). Tendo estas plantas sido cultivadas em solo enriquecido por ETRs e com variação no pH do solo com as seguintes concentrações de ETRs: Para La, foram testadas oito concentrações: 4,4, 8,4, 16,0, 30,4, 57,8, 109,8, 208,7 e 396,5 mg La por kg<sup>-1</sup> de solo seco, com base no fato de que La compreende 56,6% de LaCl<sub>3</sub>, oito concentrações de YCl<sub>3</sub>: 10,2, 19,4, 36,8, 69,6, 132,8, 252,2, 479,0 e 910,6 mg Y por kg<sup>-1</sup> de solo seco (Y compreende 45,5% de YCl<sub>3</sub>). E sete concentrações de Ce: 25,7, 48,9, 92,8, 176,4, 335,2, 636,8 e 1209,9 mg Ce por kg<sup>-1</sup> solo seco. Todas as cinco espécies citadas acima apresentaram níveis mais elevados de Ce em suas raízes em solos com pH baixo e alto, com aumento considerável em condições de pH baixo. Verificou-se ainda, que La e Ce (pH alto) não teve impacto em na porcentagem total de germinação das cinco espécies de plantas nativas do Canadá testadas dentro da faixa de concentrações aplicadas nos experimentos, Y, por sua vez, pareceu influenciar negativamente na porcentagem total de germinação de D. canadense e S. lycopersicum enquanto Ce (pH baixo) teve efeito prejudicial em A. syriaca, P. virgatum, R. sativus e S. lycopersicum.

Zhang et al. (2002) pesquisaram as características de distribuição de ETRs em plantas localizadas em uma área mineralizada com esses metais. Na área de estudo foram coletadas uma espécie de grama (*Cymbopogon tortilis*), seis espécies de samambaias (*Dicranopteris dichotoma, Stenoloma chusana, Pteris Cyclosorus* 

dentatus) e duas árvores (*Pinus massoniana* e *Rhododenron simsii*), além de amostra do solo local. A diferença mais significativa entre as raízes e o solo é que as raízes mostram anomalias negativas para Ce, enquanto o solo exibe anomalia positiva que pode ser explicada pela mudança na valência do Ce de +3 a +4 sob condições oxidantes e ácidas. Ao se comparar os teores finais de ETRs (em μg/g de peso seco) do solo com os das plantas, observou-se que a *Cymbopogon tortilis*, a *Pinus massoniana*, e a *Rhododenron simsii* absorveram menor quantidade que o solo, enquanto as outras espécies absorveram maior quantidade. Com destaque para a *Dicranopteris dichotoma*, que obteve os maiores valores de absorção, por exemplo, no caso do teor de La, as folhas continham 502, as raízes 106 e no solo 18.4 em μg/g de peso de solo seco.

He et al. (2023) estudaram se a aplicação foliar de lantânio promove o crescimento e potencial fitorremediador da erva-moura (Solanum nigrum L), assim ETRs foram pulverizados nas folhas com objetivo de analisar o aumento na endocitose das raízes da planta. Concluíram que o La tem um efeito hormético óbvio na erva-moura. Em 10 µM La, a biomassa da erva-moura atingiu o máximo, que foi 89% maior do que o controle. Após a pulverização foliar de La foi primeiramente observada a endocitose aumentada na célula da raiz da planta em comparação com a pulverização de água deionizada. O fator de translocação e o valor do fator de bioacumulação da erva-moura para cádmio aumentaram em 15% e 21% respectivamente ao pulverizar 10 µM de La. Estas descobertas fornecem uma referência para melhorar o crescimento e a biomassa de plantas hiperacumuladoras, o que melhora a eficiência da fitorremediação.

Cheng et al. (2022) pesquisaram o processo de enriquecimento de lantânio como um oligoelemento não essencial em células foliares de alface (Lactuca sativa L.) usando técnicas interdisciplinares. A concentração de exposição a La foi de 0,5–5 µmol/L enriquecido fora da membrana plasmática (MP). La se liga à proteína semelhante à vitronectina (VN) para formar complexos La–VN e as proteínas arabinogalactanas (AGPs) para formar complexos La–AGPs nesta zona. Quando a concentração de exposição, além da zona externa e na MP, de La é de 20–140 µmol/L, houve enriquecimento dentro da MP. O conteúdo de malondialdeído (um importante indicador de danos invisíveis) aumenta significativamente quando a concentração de exposição a La é de 60–140 µmol/L. Concui-se que à medida que a concentração de exposição a La aumenta, La migra e enriquece gradualmente de fora

da MP para a MP e para dentro da MP. Danos invisíveis às células das folhas de alface são causados pelo enriquecimento de La.

Zhu et al. (2018) verificaram os efeitos do La no crescimento e nos componentes do óleo essencial da lavanda (Lavandula Angustifolia Mill, Variedade 701) sob estresse osmótico por meio de solução de polietilenoglicol 6000 (PEG-6000). Para tal, mudas bem desenvolvidas e homogêneas de lavanda foram fornecidas pela Anhui Han Fang Biotechnology Co., Ltd. que foram cultivadas em solução de Hoagland 1/2 e substituída por uma nova solução de mesma concentração em condições de iluminação natural com estresse hídrico foi simulado por 15% PEG-6000 e, por fim, foram tratados com 0, 0,04, 0,08, 0,12 mmol/L LaCl3. Os resultados mostram que a taxa de crescimento da lavanda e o aumento no teor de SSC (concentração de açúcar solúvel) podem reduzidas pelo estresse osmótico. A altura das mudas de lavanda aumentou em 45,3% no grupo de controle, naquelas sob estresse osmótico induzido por 15%PEG-6000 a altura aumentou em 10,7% e com relação as mudas tratadas com 0,04, 0,08 e 0,12 mmol/L LaCl3, a altura aumentou em 21,3%, 33,4% e 22,5%, respectivamente. Comparado com o grupo de controle no mesmo estágio de crescimento, a taxa de crescimento das mudas de lavanda foi diminuída pelo o estresse hídrico e após o tratamento com diferentes concentrações de LaCl3, o crescimento das plantas de lavanda mostrou diferença positiva. Os teores de óleo essencial em flores e folhas aumentam respectivamente em 45,6% e 48,3% no grupo de estresse osmótico induzido por 15% de PEG-6000 comparado com o grupo controle. Contudo, a presença de La pode elevar os teores de óleo essencial nas flores e folhas de plantas de lavanda estressadas em 19,4% e 18,6%, respectivamente. Em conclusão, o tratamento com concentrações adequadas de LaCl3 poderia melhorar significativamente a tolerância das mudas de lavanda ao estresse hídrico.

Jiang et al. (2023) estudaram os efeitos tóxicos do La no desempenho fotossintético de mudas de arroz (*Oryza sativa L. cv. Nipponbare*): fluorescência combinada da clorofila, estrutura do cloroplasto e avaliação da proteína da membrana do tilacoide. Mudas de arroz foram colocadas em uma solução nutritiva de Hoagland deficiente em fósforo foi usada para cultivo hidropônico e, posteriormente, 1 mM KH2PO4 foi pulverizado nas folhas de arroz todos os dias. As mudas foram cultivadas em uma câmara de crescimento [28 °C/ 25 °C (dia/noite), fotoperíodo de 16/8 h (dia/noite), intensidade de luz de 500 μmol m- 2 s - 1 e umidade relativa de 60% e

tratadas com diferentes concentrações (0, 0,1, 1, 2, 5 mM) de La (LaCl3·7 H2O; Sigma-Aldrich, 262072) em uma solução nutritiva de Hoagland deficiente em fósforo por 7 dias. Observou-se que a exposição ao La reduziu o crescimento das mudas de arroz por meio das mudanças na altura da planta, comprimento da raiz, número de raízes laterais e peso fresco mostraram uma diminuição dose-dependente conforme a concentração de La aumentou. Apesar de 0,1 mM de La não ter efeito significativo no comprimento da raiz, este metal suprimiu significativamente a altura da planta, o número de raízes laterais e a biomassa. A altura da planta, o comprimento da raiz, o número de raízes laterais e o peso fresco foram reduzidos em 19,8%, 11,4%, 38,5% e 34,2%, respectivamente, quando a concentração de La foi aumentada para 5 mM. A biomassa das mudas de arroz, por meio da inibição da altura da planta e do número de raízes laterais, pode ser reduzida por altas concentrações de La. Conclui-se que a concentração elevada de La danifica gravemente a fotossíntese das mudas de arroz, e o grau de dano aumenta com a concentração deste metal.

Oliveira et al (2015) avaliaram a bioacumulação e efeitos do La no crescimento e índice mitótico em plantas de soja (Glycine max (L.) Merrill). As sementes de soja Cv. BRSMG760SRR foram semeadas em substrato de vermiculita, cultivadas em estufa e regadas diariamente com água bidestilada. 14 dias após brotarem, foram transplantadas para vasos de 2 L contendo solução nutritiva de Hoagland (Hoagland e Arnon, 1950) com força iônica de 50%. Uma solução nutritiva contendo tratamentos de La nas concentrações de 0, 5, 10, 20, 40, 80 e 160 mM (La(NO3)3 6H2O-Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) foi adicionada semanalmente a partir da primeira semana após o transplante. A solução nutritiva passou por aeração constante, e o pH foi monitorado e ajustado para 6,070,2 pela adição de 0,1 M de NaOH ou HCl durante todo o período experimental de 28 dias. Com relação ao efeito do La no crescimento de plantas de soja, observou-se que a biomassa da raiz foi ligeiramente maior em 5 mM de La do que em plantas não tratadas. O rendimento da biomassa da raiz caiu a partir da concentração de 20 mM de La devido a menor quantidade de folhas em plantas de soja. Quando havia 5 mM de La na solução nutritiva, a biomassa da parte aérea permaneceu inalterada, e houve um ligeiro aumento de 3% em 10 mM. Podese concluir que concentrações crescentes de La na solução nutritiva levaram a respostas bifásicas. Em baixas concentrações (5 mM e 10 mM), houve um ligeiro aumento do crescimento da raiz e do caule, a taxa fotossintética foi estimulada, o conteúdo total de clorofila foi maior e houve uma maior incidência de células

binucleares. Em níveis mais altos, o La reduziu o crescimento, causou modificações ultraestruturais nas paredes celulares e tilacóides, e os cloroplastos perderam seu formato original.

Tommasi et al. (2020), em sua revisão dos ETRs como fertilizantes e aditivos alimentares, analisaram diversos artigos sobre o tema e concluíram: 1-ETRs em diferentes concentração ocasionaram efeitos inibitórios ou estímulantes de crescimento (hormese) (Poschenrieder 2013; Morkunas et al. 2018; Nascarella e Calabrese 2016; Liu et al. 2016a, b; Xu et al. 2002); 2- Um relatório inicial de Drobkov (1941) apresentou aumento do rendimento de ervilha pela adição de 2-10 g de lantânio por vaso; 3- A administração de um fertilizante à base de ETRs (La, Ce, Pr and Nd) demonstrou aumentar o peso até 0,9 g do broto seco do trigo (Triticum aestivum) para concentrações de 0 para 2 mg ETRs/kg de solo, peso permaneceu quase constante na faixa entre 8,0 e 20 e houve redução gradual conforme as concentrações de ETRs aumentaram ainda mais de 40 para 80 mg. Por fim, danos às plantas por concentrações excessivas de fertilizante a base de ETRs reduziram o peso no estágio final do experimento (Zhang e Shan, 2001); 4- Concentrações maiores que 100 mM de La ou uma mistura de ETRs (contendo La, Ce, Pr, Nd e Gd) foram causadores de efeitos inibitórios de crescimento T. atroviride e T. harzianum (Tang et al. 2004); 5- acumulação mínima foi encontrada em órgãos comestíveis de plantas e animais (Xu et al. 2002; Tariq et al. 2020); 6- Não observaram aumento de ganho de peso em pintinhos de corte, enquanto galinhas poedeiras que recebiam aditivos alimentares à base de ETRs (Durmuş e Bölükbaşı 2015; Bölükbaşı et al. 2016; Cai et al. 2016); 7- O crescimento em leitões suplementados apresentou ganho de peso para dosagens de uma mistura contendo cloretos de lantânio (La), cério (Ce) e praseodímio (Pr) de ETRs>300 mg/ kg (He e Rambeck 2000; He et al. 2001). Em conclusão, pouco se pode afirmar sobre suplementação de ETRs em ruminantes, exceto em ovelhas, resultando em aumento de ganho de peso.

#### 4.2 Pimentão

O Capsicum annuum L. (pimentão) é uma planta arbustiva, originária do Continente Americano (Filgueira, 2003), mais especificamente do sul do México (Lana, 2010) e América Central, em regiões de clima tropical (Albuquerque et al., 2011) (Figura 1). Esta angiosperma pertence à classe *Magnoliopsida*, da família

Solanaceae A. Juss e do gênero Capsicum (Flora e Funga do Brasil e plantnet).

Sendo uma solanácea com bom teor de vitaminas do complexo B, razoável teor de vitamina A, rica em vitamina C. Possui valor culinário com aroma, coloração e sabor que aprimoram os pratos, além do seu valor nutritivo (Filgueira, 2003). Esta planta possui sistema radicular pivotante e profundo, atingindo até 120 cm de profundidade (Carvalho et al., 2011).

O cultivo do pimentão exige bastante atenção quanto à fertilidade do solo, sendo necessário o uso de adubações mineral e orgânica em caso de solos com baixa fertilidade, como o solo brasileiro (Sediyama et al., 2009). Devido à alta exigência do pimentão, um ambiente protegido é o mais indicado para sua cultura (Takazaki, 1991) e isso ocorre em aproximadamente 13 mil ha no Brasil (Blat et al., 2007).

Suprimento regular de água se faz essencial durante todo o ciclo da cultura do pimentão, contudo o apodrecimento do colo e raízes, o abortamento e queda de flores e o surgimento de doenças que podem ocorrer caso água se acumule no solo (Carvalho et al., 2011). Segundo Siviero e Gallerani (1992), a faixa entre mínima de 16°C e máxima de 30°C é a temperatura ideal para seu cultivo. Devido às exigências de manejo, a maior produtividade com melhor qualidade é alcançada em cultivo em ambiente protegido (Carvalho et al., 2011).

Apesar do Nordeste brasileiro possuir condições propícias para a produção dessa olerícola, principalmente o estado do Ceará que é autossuficiente nesta hortaliça, a região de maior destaque como produtora nacional é o Sudeste (Muniz et al., 1987). Possui importância econômica estando no grupo das dez hortaliças mais consumidas do mercado brasileiro (Ribeiro et al., 2000).

Formato do fruto, textura da epiderme e cor do fruto imaturo e maduro são características qualitativas avaliadas pelo mercado consumidor. Os pimentões imaturos, de coloração verde (não amadurecidos), são os mais comercializados. Apesar dos vermelhos, laranjas, amarelos, cremes e até roxos (frutos maduros) possuírem demanda (Filgueira, 2000). Estes frutos são utilizados na fabricação de condimentos, conservas, molhos e com alto teor de vitamina C (Carvalho et al., 2011).

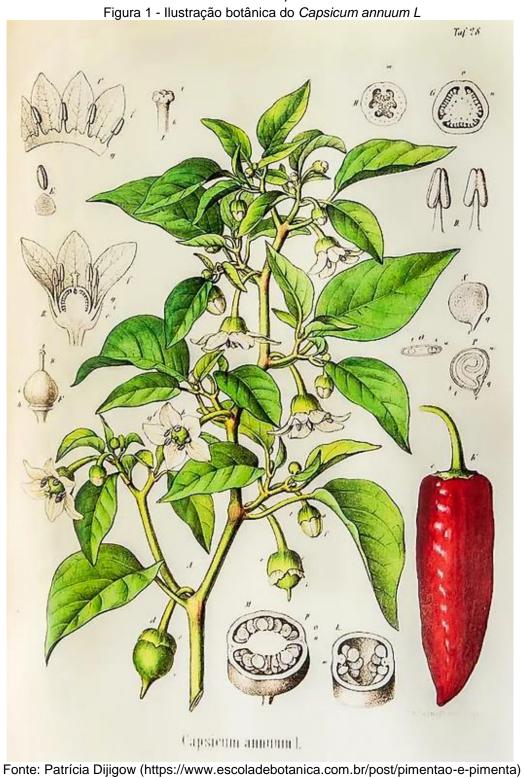
Araújo et al. (2009), estudaram o cultivo do pimentão em condições protegidas sob diferentes doses de nitrogênio via fertirrigação. Este cultivo ocorreu em pares duplos de linhas paralelas com 18 plantas transplantadas em cada parcela. Dez dias antes do transplante, o solo foi adubado com esterco bovino contendo N: 14,53; P: 4,52 e K: 15,86 g kg-1. Aplicações de doses de 100, 200, 300 e 400 kg ha-1 de

nitrogênio via fertirrigação ocorreram em sete aplicações a cada 10 dias. Concluíram que houve um incremento de aproximadamente 200% no rendimento de frutos comerciais na dose máxima de nitrogênio (400 kg ha-1).

Oliveira et al. (2015), estudaram a nutrição mineral do pimentão submetido a diferentes manejos de fertirrigação, totalizam 18 tratamentos e com quatro repetições. Três manejos constituem o tratamento fertirrigação (M1 = fertirrigação a partir marcha de absorção recomendada por Fontes et al. (2005); M2 = fertirrigação a partir do monitoramento da condutividade da solução do solo; M3 = fertirrigação a partir do monitoramento da concentração de íons de N e K na solução do solo); com cinco níveis proporcionais de N e K (N0/K0, N50/K50, N100/K100, N150/K150, N200/K200 e N300/K300). As máximas produções de frutos de 1.842, 2.488 e 2.119 g/planta foram proporcionadas por 127, 222 e 214% de NK para os manejos M1 , M2 e M3 , respectivamente, assim foi observado que o incremento na produção foi acompanhado pelo o aumento nos teores de N e K.

Sediyama et al. (2009) estudaram o rendimento de pimentão em função da adubação orgânica e mineral. Quinze dias antes do plantio, o composto orgânico foi incorporado nos sulcos de plantio e no momento do transplante das mudas a adubação mineral foi aplicada. Foram coletadas as folhas produzidas em cada parcela, as quais foram secas em estufa e os teores de Ca encontrados foram entre 13,8-17,3 g kg-1, sendo o valor médio estimado igual a 15,4 g ha-1. 1.500 kg ha-1 do adubo mineral NPK associado à aplicação de 84,43 t ha-1 de adubo orgânico apresentou efeito aditivo na produção de frutos total, comercial e das classes extra (45,93%, 34,29% e 19,78% respectivamente).

Por fim, vale ressaltar que não foram encontrados artigos e pesquisas relacionando pimentões e ETRs no Brasil e no mundo.



#### **5 METODOLOGIA**

Este trabalho foi realizado em três etapas: (1) revisão da literatura, (2) exposição do pimentão ao óxido de lantânio em ambiente controlado e (3) análise estatística dos resultados.

#### 5.1 Exposição do Capsicum annuum a diferentes concentrações de lantânio

Com o objetivo de avaliar possíveis modificações morfológicas em pimentões expostos ao ETR óxido de lantânio, experimentos *in vivo* foram conduzidos no Laboratório de Preparo de Amostras, prédio CCTA (Centro de Ciência e Tecnologia Ambiental) da Universidade Federal do Pampa campus Caçapava do Sul (RS). Para tanto, um solo previamente adubado de origem comercial (Mecplant) foi pesado e dividido em seis grupos experimentais: (1) controle - não exposto ao óxido de La; (2) solo contendo 1 ppm de óxido de La; (3) 15 ppm; (4) 60ppm; (5) 240 ppm e (6) 480 ppm que foram pesados em uma balança de balança analítica da marca Mettler Toledo e modelo FA2204C.

Para confecção dos grupos experimentais foi utilizado 800g de solo na ausência ou presença de óxido de La, conforme descrito acima colocados, em potes de plástico com 12,5 cm de diâmetro e 13,5 cm de altura, da marca cristalcopo e com capacidade de 1500 ml, que por sua vez receberam furos na sua base com lâmina de aço perfurocortante (Figura 2) e higienizados conforme o padrão utilizado no laboratório supracitado que consiste em ensaboar seis vezes e enxaguar 12 vezes cada recipiente e depois mais um enxágue com água deionizada.



Figura 2 - Fundo do pote apresentando o padrão dos furos.

As concentrações de óxido de La usadas neste experimento foram definidas a partir do resultado da pesquisa de Saldanha (2017), que identificou na região do município de Lavras do Sul, mais especificamente no Complexo Intrusivo de Lavras do Sul (CILS), concentrações de La em rocha que variam entre 16 e 64 ppm e em plantas que variam entre 5 e 125 ppm de óxido de lantânio

Os tratamentos foram conduzidos em triplicatas com cada parcela recebendo três sementes. Em bandejas de plástico de 45 cm de comprimento, 10 cm de altura e 30 cm de profundidade, cada porção de solo foi peneirado, remexida e exposta à concentração específica de óxido de La. Esta ação foi iniciada com o solo controle (não exposto ao óxido de La) que foi peneirado usando uma peneira de 2 mm da marca GRANUTEST (Figura 3) e posteriormente remexido por cinco minutos de forma aleatória com o uso de espátula de aço descontaminada, o mesmo se seguiu para outras duas partes de solo controle. A exposição ao óxido de La ocorreu de forma crescente, iniciada com a de 1 ppm a qual o solo dentro da bandeja citada acima recebeu o óxido de La em formato de pó (Figura 4 e 5) e a mistura foi remexida também por cinco minutos (Figura 6). A bandeja e todos os acessórios usados foram lavados e descontaminados entre uma exposição e outra.



Figura 3 - Solo não-exposto sendo peneirado para facilitar a mescla posterior de solo com La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 4 - Óxido de Lantânio em formato de pó branco previamente pesado e armazenado em papel de alumínio etiquetado.



Fonte: Autora.





Figura 6 - Solo sendo remexido por 5 minutos para melhorar a mescla com o óxido de lantânio.

Fonte: Autora.

Após umidificação com água deionizada e aclimatação por 24 horas (Figura 7), três sementes de *Capsicum annuum* (origem comercial – empresa Lindos Jardins, Curitiba, PR) foram semeadas, para tal foi utilizada uma placa de petri de vidro com 5,5 cm de diâmetro que foi posicionada no centro do pote e emborcada para baixo de modo que um sulco em formato "anel" fosse formada com uma profundidade de 1,5 cm (Figura 8 e 9). Dentro deste sulco foram posicionadas três sementes equidistantes, sendo utilizadas pinças e espátulas de aço (Figura 10 e 11).



Figura 7 - Solo após umidificação com água deionizada aclimatando por 24 horas.



Figura 8 - Placa de petri emborcado para baixo formando um sulco em formato de "anel" onde as sementes de pimentão serão posicionadas

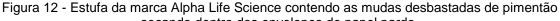
Fonte: Autora.







O acompanhamento das mudas de pimentão ocorreu de forma regular com anotações sobre o que era feito e características visuais das mudas, assim como eventuais aparecimentos de fungos no solo superficial. A irrigação utilizando água destilada de acordo com a umidade residente em cada solo uma, duas ou três vezes na semana. Semanas foram selecionadas para que as medidas sejam feitas, contudo algumas precisaram ser postergadas devido a aparência frágil das mudas e uma manipulação menos delicada poderia causar danos irreversíveis às plantas. Nas semanas de número 8, 11, 17 e 32 foram medidos o comprimento em centímetros do caule, a quantidade de folhas e o comprimento em centímetros da folha maior de cada parcela. Para medir o caule, foi utilizado um escalímetro de ferro de 15 cm (Figura 10) que foi posicionado na superfície do solo do pote e a leitura da altura foi feita na primeira folha viva. Com relação ao comprimento da folha, o escalímetro foi levemente posicionado abaixo da folha a ser medida de modo que a marcação do zero estivesse quase tocando o caule. A contagens das folhas foi feita de forma visual a olho nu e usando lupas de mão para procurar surgimento de novas folhas. Todas as sementes germinaram, exceto 1 no pote 480 ppm parcela de número 2. Porém algumas mudas cresceram defeituosas mantendo a ponta das folhas presas dentro da casca que envolvia a semente, isto ocorreu nos potes: 1 ppm (2), 60 ppm (2), 60 ppm (3), e 480 ppm (1). Na 11<sup>a</sup> semana após a germinação, 1 muda no pote 240 ppm (1) morreu e outras 2 mudas morreram na 17<sup>a</sup> semana nos potes 1 ppm (2) e 480 ppm (1 e 3). Na 21ª semana, foi realizado o desbaste da terceira muda de cada parcela mantendo assim 2 mudas por pote. Porém, devido à perda dessas quatro mudas citadas acima, os potes que sofreram as perdas não tiveram nenhuma muda desbastada. Por fim, todas as mudas restantes foram desbastadas na 32ª semana. As mudas de ambos os desbastes foram colocadas em envelopes de papel pardo identificados e colocados em estufa para secarem a 50°C por uma semana (Figura 12).



secando dentro dos envelopes de papel pardo.



Fonte: Autora.

Após estarem totalmente secas, as mudas foram maceradas em gral com pistilo de porcelana até se tornarem pó (Figura 13). A maceração foi iniciada nas mudas controle até a de maior concentração com intervalos para lavagem de todo o material utilizado segundo o protocolo de descontaminação. As mudas do primeiro desbaste eram tão leves que a maceração foi feita de toda a planta: caule, folhas e raízes. As mudas do último desbaste foram maceradas em 2 etapas: primeiro a parte aérea e depois a raiz. O pó contendo toda a planta do primeiro desbaste e o pó contendo a parte aérea do último desbaste, por sua vez, foram pesados em uma balança analítica da marca Mettler Toledo e modelo FA2204C (Figura 14), obtendo assim o peso total da planta seca para as amostras da semana 21 e o peso da parte aérea das amostras da semana 32. Todas as amostras foram acondicionadas em eppendorfs de 2,0 ml transparentes (Figura 15). OBS: Foram feitas tentativas para pesar as raízes, porém seu peso é tão irrisório que a balança não informava nenhuma leitura (Figura 14).

Figura 13 - Gral com pistilo de porcelana contendo a amostra 1 ppm (3) da 21ª Semana.

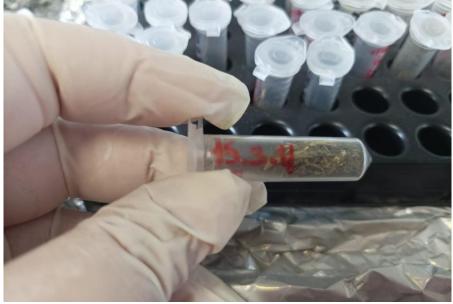




Figura 14 - Amostra de raiz da concentração 240 ppm (2) da 32ª Semana sendo pesada na balança analítica sem leitura

Fonte: Autora.





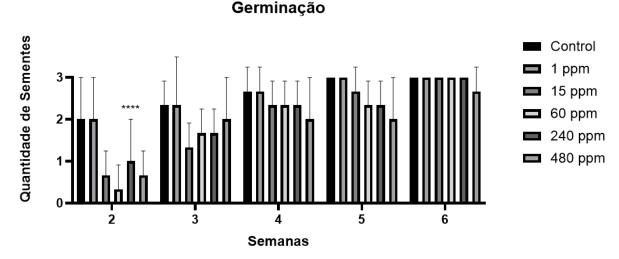
Fonte: Autora.

Para este trabalho, testes estatísticos ANOVA de duas vias e delineamento inteiramente completo (two way ANOVA) foram feitos utilizando o programa GraphPadPrism10. Estes testes ocorreram em duas vias porque há primeiramente a comparação do controle com os outros grupos e posteriormente a comparação entre as semanas. Assim, dois efeitos foram realizados a partir de uma análise estatística de múltiplas comparações ANOVA de "two way" seguido de pós teste de Tukey.

# **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O primeiro resultado avaliado foi a taxa de germinação das sementes expostas a diferentes concentrações de óxido de lantânio. Foi possível observar que na as primeiras sementes à germinarem foram dos grupos controle e 1 ppm (ambas na semana 2), sendo o grupo 1 ppm o de melhor desempenho e o grupo 15 ppm foi o único a só ter uma semente germinando na semana 3 (Figura 16). Foi observado uma alteração na germinação à medida que as concentrações aumentaram, situação similar verificada por Thomas et al. (2014), na qual as plantas nativas do Canadá: serralha comum, carrapato vistoso, (*Desmodium canadense* (L.) DC.) e switchgrass e duas espécies de cultivo: rabanete e tomate foram cultivadas em solos contendo as seguintes concentrações de La equivalente a 56,6% de LaCl<sub>3</sub> 4,4, 8,4, 16,0, 30,4, 57,8, 109,8, 208,7 e 396,5 mg kg-1 solo seco, juntamente com concentrações de Y e Ce que por sua vez apresentaram efeito limitador na porcentagem total e na velocidade de germinação das cinco espécies de plantas.

Figura 16 - Apresenta a germinação em unidades em diferentes tempos (2, 3, 4, 5 e 6 semanas) em plantas expostas a diferentes concentrações de La2O3 (1, 15, 60, 240 e 480 ppm).



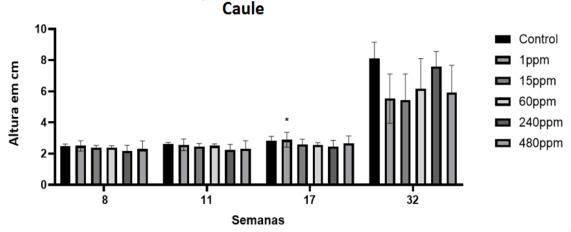
Os dados foram analisados por análise estatística de múltiplas comparações "two way" ANOVA seguido de pós teste de Tukey. \*\*\*\* Significa diferença estatística entre o grupo controle e o grupo 240 ppm, com p < 0,0001.

Fonte: Autora.

Como medidas de acompanhamento do crescimento das plantas, foram utilizados os parâmetros de crescimento do caule, tamanho e número de folhas. Ao analisarmos o crescimento do caule, grupos expostos ao lantânio nas concentrações

de 1 ppm, 15 ppm e 480 ppm apresentaram os piores desempenhos (5,53 cm, 5,43 cm e 5,92 cm respectivamente), todos os grupos tratados com óxido de lantânio apresentaram crescimento menor que o grupo controle (Figura 17). Com relação ao método de múltiplas comparações de Tukey (Figura 17), foi observada diferença significativa apenas entre os grupos 1 ppm e 240 ppm na semana 17 (p<0,0444).

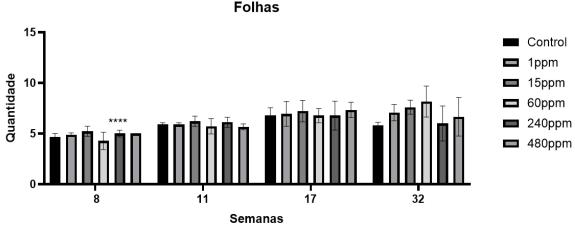
Figura 17 - Apresenta o crescimento do caule em cm em diferentes tempos (8, 11, 17 e 32 semanas) em plantas expostas a diferentes concentrações de La2O3 (1, 15, 60, 240 e 480 ppm).



Os dados foram analisados por análise estatística de múltiplas comparações "two way" ANOVA seguido de pós teste de Tukey. \* Significa diferença estatística entre o grupo 1 ppm e o grupo 240 ppm, com p < 0,04. Fonte: Autora.

Com relação ao número de folhas, observamos que após 32 semanas os grupos 15 e 60 ppm apresentaram maior quantidade de folhas (7,6 e 8,17 unidades respectivamente). Os grupos que apresentaram menor quantidade de folhas foram os de controle e 240 ppm (5,83 e 6,0 unidades respectivamente) (Figura 18). Com relação ao método de múltiplas comparações de Tukey (Figura 18), foi observada diferença significativa apenas entre os grupos controle e 240 ppm na semana 8 (p<0,0001). Durante o desenvolvimento do trabalho não foi observado a formação de flores e frutos, o que atribuímos a época do ano (inverno) e falta de incidência solar nas plantas.

Figura 18 - Apresenta a quantidade de folhas em unidades em diferentes tempos (8, 11, 17 e 32 semanas) em plantas expostas a diferentes concentrações de La2O3 (1, 15, 60, 240 e 480 ppm).

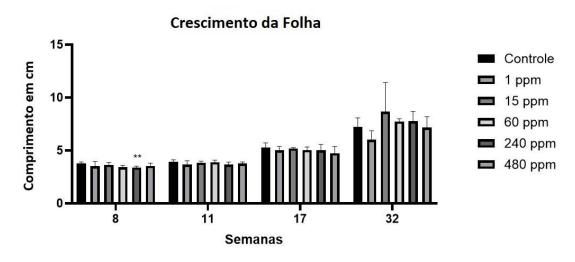


Os dados foram analisados por análise estatística de múltiplas comparações "two way" ANOVA seguido de pós teste de Tukey. \*\*\*\* Significa diferença estatística entre o grupo controle e o grupo 240 ppm, com p < 0,0001.

Fonte: Autora.

Com relação ao crescimento da folha, escolhemos apresentar o dado de comprimento da maior folha. Observamos que em 32 semanas o grupo 15 ppm apresentou o melhor desempenho no crescimento da folha maior (8,67 cm) (Figura 19). Com relação ao método de múltiplas comparações de Tukey (Figura 19), foi observada diferença significativa apenas entre os grupos Controle e 240 ppm na semana 8 (p<0,0007).

Figura 19 - Apresenta o crescimento da maior folha em cm em diferentes tempos (8, 11, 17 e 32 semanas) em plantas expostas a diferentes concentrações de La2O3 (1, 15, 60, 240 e 480 ppm).



Os dados foram analisados por análise estatística de múltiplas comparações "two way" ANOVA seguido de pós teste de Tukey. \*\* Significa diferença estatística entre o grupo controle e o grupo 240 ppm, com p < 0,0007.

Fonte: Autora.

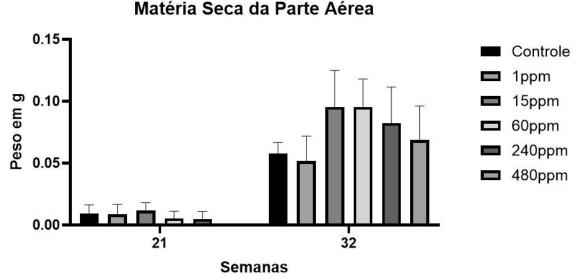
Em 21 semanas de exposição observa-se possível efeito inibitório do óxido de lantânio no crescimento do caule, pois todos os grupos expostos ao metal apresentaram crescimento menor que o grupo controle (Figura 20). Porém, esse efeito não foi sustentado em 32 semanas (Figura 20). Pelo contrário, é possível observar que as concentrações de óxido de lantânio à partir de 15 ppm apresentaram os melhores resultados (Figura 20). Contudo, Diatloff et al. (2008) percebeu que as concentrações aproximadas de 0,2, 1,0 ou 5,0 mmol/L de La ou Ce não favoreceram o crescimento do milho ou feijão-musgo. Por sua vez, Tang et al. (2004), detectou efeitos inibitórios no crescimento de *T. atroviride e T. harzianum* em testes com La em concentrações maiores que 100 mM.

Conforme o gráfico para 21 semanas (Figura 20), observou-se um acréscimo da produção de matéria seca da parte aérea das plantas, para a concentração de óxido de lantânio de 15 ppm quando comparado ao controle. Nessa semana, os grupos 15 ppm e 60 ppm apresentaram valores idênticos e uma tendência de crescimento maior (0,095 g +- 0,03263) do que os demais grupos experimentais na semana 32 após a germinação. Os grupos expostos ao lantânio nas concentrações de controle, 1 ppm e 480 ppm apresentaram os piores desempenhos (0,058 g +-0,03263; 0,052 g +- 0,03263 e 0,069 g +- 0,03263 respectivamente). Algo similar foi observado por Drobkov (1941) em um relatório inicial que a adição de 10−2 g de La por vaso demonstrou aumento do rendimento de plantas de ervilha. Assim como Zhang e Shan (2001), demonstraram que a administração de um fertilizante à base de La nas concentrações 0; 0,4; 2.0 mg/kg, Ce, Pr e Nd aparentaram aumentar o rendimento da cultura do trigo, porém nas concentrações de 40 e 80 mg/kg o efeito foi o oposto. Contudo, Diatlof et al. (2008), verificaram que as concentrações de 1 e 5 mM La ou Ce diminuíram significativamente o peso seco da parte aérea do milho e feijão-mungo. Com relação ao método de múltiplas comparações de Tukey (Figura 20), não foi observada diferença significativa entre os grupos.

Para uma melhor compreensão sobre o óxido de lantânio possivelmente ser um fertilizante, seria necessária a produção dos frutos de pimentão, visto que Araújo et al. (2009) observaram que aplicações de doses de 100, 200, 300 e 400 kg ha-1 de nitrogênio via fertirrigação produzia um incremento de aproximadamente 200% no rendimento de frutos comerciais na dose máxima de nitrogênio (400 kg ha-1). Em estudos similares, Oliveira et al. (2015) verificaram que as máximas produções de

frutos de 1.842, 2.488 e 2.119 g/planta foram proporcionadas por 127, 222 e 214% de NK para os três manejos realizados, assim foi observado que o incremento na produção foi acompanhado pelo o aumento nos teores de N e K e Sediyama et al. (2009) também estudaram que 1.500 kg ha-1 do adubo mineral NPK associado a 84,43 t ha-1 de adubo orgânico associado apresentaram efeito aditivo na produção de frutos total, comercial e das classes extra (45,93%, 34,29% e 19,78% respectivamente). Além disso, foram coletadas as folhas recém maduras em cada parcela e foram secas em estufa com circulação de ar, à temperatura de 65-70° C por 72 h, os teores de Ca encontrados situam-se entre 13,8-17,3 g kg-1, sendo o valor médio estimado igual a 15,4 g ha-1.

Figura 20 - Apresenta o peso total da matéria seca para 21 semanas e o peso da matéria seca da parte aérea para 32 semanas em g em plantas expostas a diferentes concentrações de La2O3 (1, 15, 60, 240 e 480 ppm).



Os dados foram analisados por análise estatística de múltiplas comparações "two way" ANOVA seguido de pós teste de Tukey.

Fonte: Autora.

### 7 CONCLUSÃO

Neste trabalho concluiu-se que:

A exposição ao óxido de lantânio, apesar de ocorrer diferença no final do experimento, não apresentou influência estatisticamente significativa nas etapas de germinação do pimentão, seu crescimento e desenvolvimento e produção de matéria seca. Porém mais análises geoquímicas do solo no qual o pimentão foi semeado e bioquímicas das amostras secas das plantas podem ser realizadas por meio de absorção atômica, espectrometria de massas totais ou outro método de quantificação de elementos químicos para avaliar as concentrações de lantânio absorvido pela planta para melhor entender a capacidade de bioconcentração este ETR pelo Capsicum annuum L. Além disso, mais experimentos estão sendo conduzidos para avaliar a capacidade do lantânio em influenciar a produção de flores e frutos.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, F. DA S.; SILVA, Ê. F. DE F. E; ALBUQUERQUE FILHO, J. A. C. DE; NUNES, M. F. F. N. Crescimento e rendimento de pimentão fertigado sob diferentes lâminas de irrigação e doses de potássio. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v.15, n.7, p.686–694, 2011.

ARAÚJO, J. S.; ANDRADE, A. P. D.; RAMALHO, C. I.; DE AZEVEDO, C. A. Cultivo do pimentão em condições protegidas sob diferentes doses de nitrogênio via fertirrigação. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 13, p. 559-565, 2009.

BLAT, S. F.; BRAZ, L. T.; ARRUDA, A.S. **Avaliação de híbridos duplos de pimentão.** Horticultura Brasileira 25: 350-354, 2007.

CAI, L.; NYACHOTI, C. M.; HANCOCK, J. D.; LEE, J. Y.; KIM, Y. H.; LEE, D. H.; KIM, I. H. Rare earth element- enriched yeast improved egg production and egg quality in laying hens in the late period of peak egg production. Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition, v. 100, n. 3, p. 492-498, 2016.

CARVALHO, J. DE A.; REZENDE, F. C.; AQUINO, REINALDO F.; FREITAS, W. A. DE; OLIVEIRA, E. C. **Análise produtiva e econômica do pimentão-vermelho irrigado com diferentes lâminas, cultivado em ambiente protegido.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v.15, n.6, p.569–574, 2011

CHENG, M.; WANG, X.; BEN, Y.; ZHANG, S.; WANG, L.; ZHOU, Q.; HUANG, X. Enrichment process of lanthanum as a nonessential trace element in leaf cells of lettuce (Lactuca sativa L.). Journal of Rare Earths, v. 40, n. 12, p. 1969-1976, 2022.

CHIEN, S. Q.; OSTENHOUT, W. J. Physiological function of Ba, Sr, and Ce on water-floss (spirogyra). Baranical Gazette, 63, 406–409, 1917.

CONNELLY, N. G.; DAMTUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T.;

Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005, RSC Publishing: Cambridge, 2005.

DIATLOFF, E.; SMITH, F. W.; ASHER, C. J. Effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean. J. Plant Nutr., 18(10), p. 1963-1976, 1995.

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

DIJIGOW, P. **Pimentão e pimenta: um grande grupo de cultivares.** Disponível em: <a href="https://www.escoladebotanica.com.br/post/pimentao-e-pimenta">https://www.escoladebotanica.com.br/post/pimentao-e-pimenta</a> Acesso em: 29 outubro 2024.

DING, S.; LIANG, T.; YAN, J.; ZHANG, Z.; HUANG, Z.; XIE, Y. Fractionations of rare earth elements in plants and their conceptive model. Science in China Series C: Life Sciences, v. 50, n. 1, p. 47-55, 2007.

DING, S.; LIANG, T.; ZHANG, C.; YAN, J.; ZHANG, Z.; SUN, Q. Role of ligands in accumulation and fractionation of rare earth elements in plants: examples of phosphate and citrate. Biological trace element research, v. 107, p. 73-86, 2005.

DROBKOV, A. A. Influence of cerium, lanthanum and samarium on development of peas. Doklady Akademii nauk SSSR, 1941, Vol. 32, 669-70, 1941.

DURMUŞ, O.; BÖLÜKBAŞI, Ş. C. **Biological activities of lanthanum oxide in laying hens.** Journal of Applied Poultry Research, v. 24, n. 4, p. 481-488, 2015.

DUSHYANTHA, N; BATAPOLA, N; ILANKOON, I; ROHITHA S; PREMASIRI, R; ABEYSINGHE, B; RATNAYAKE, N; DISSANAYAKE, K. The story of rare earth elements (REEs): occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. Ore Geol Rev 122:103521, 2020.

EMMANUEL, E. C.; ANANDKUMAR, B.; NATESAN, M.; MARUTHAMUTHU, S.

Efficacy of rare earth elements on the physiological and biochemical characteristics of Zea mays L. Australian Journal of crop science, v. 4, n. 4, p. 289-294, 2010.

EVANS, W. H. The influence of the carbonates of the rare earths (cerium, lanthanum, yttrium) on growth and cell-division in hyacinths. Biochemical Journal, v. 7, n. 4, p. 349, 1913.

FILGUEIRA, F. A. R. Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças. Viçosa: UFV. 402 p., 2000.

FILGUEIRA, F. A. R. Solonáceas: agrotecnologia modernana produção de tomate, batata, pimentão, pimenta, berinjela e jiló. Viçosa: UFV, 333 p, 2003.

FLORA E FUNGA BRASIL. *Capsicum annuum L.* Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <a href="https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB88044">https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB88044</a>. Acesso em: 04 nov. 2024

FONTES, P. C. R; DIAS, E. N; GRAÇA, R. N. **Acúmulo de nutrientes e método** para estimar doses de nitrogênio e de potássio na fertirrigação do pimentão. Horticultura Brasileira 23: 275-280, 2005.

GUO, B. S.; ZHU, W. M.; XIONG, P. K.; JI, Y. J.; LIU, Z.; WU, Z. M. Rare Earths in Agriculture (in Chinese). Agricultural Scientific Technological Press: Beijing, China, 23–208, 1988.

GUPTA, C.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. Florifa: CRC Press; 2005.

HAXEL, G. B. Rare earth elements: critical resources for high technology. 2002.

HE, D.; GUO, T.; PENG, C.; LI, J.; WANG, F. Foliar application of lanthanum promotes growth and phytoremediation potential Solanum nigrum L. Journal of Environmental Management, v. 334, p. 117259, 2023.

HE, M. L.; RAMBECK, W. A. Rare earth elements- a new generation of growth promoters for pigs?. Archives of Animal Nutrition, v. 53, n. 4, p. 323-334, 2000.

HE, M. L.; RANZ, D.; RAMBECK, W. A. **Study on the performance enhancing effect of rare earth elements in growing and fattening pigs.** Journal of animal physiology and animal nutrition, v. 85, n. 7- 8, p. 263-270, 2001.

HE, Y.; LOH, C. Cerium and lanthanum promote floral initiation and reproductive growth of *Arabidopsis thaliana*. Plant Sci159(1), 117-124., 2000.

HENDERSON, P. **About rare earth elements.** In: Henderson P, ed. Rare Earth Element Geochemistry. New York: Elsevier, 1984.

HORINO, Y.; LIMA, J. A.; CORDEIRO, C. M. T.; ROSSI, P. E. Influência da matéria orgânica e níveis de fósforo na produção de pimentão. Horticultura Brasileira, Brasília, v. 4, n. 1, p. 58., 1986.

HOROVITZ, C.T. The content of scandium, thorium, silver, and other trace elements in different plant species. Plant Soil, 40, 397–403, 1974.

HU, Z.; RICHTER, H.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. Journal of plant nutrition, v.22, n.1, p. 183-220, 2004.

HURST, C. A. **China's ace in the hole.** U.S. Geological Survey National Minerals Information Center. Jt Force Q, 59:121–6, 2010.

https://www.inthemine.com.br/site/geopolitica-das-terras-raras-artigo-na-integra/ Acesso em: 24 maio 2023.

IUPAC, Team. **Nomenclature of Organic Chemistry.** Chemické listy, v. 99, n. 3, 2005.

JIANG, D.; GAO, W.; CHEN, G. Toxic effects of lanthanum (III) on photosynthetic

performance of rice seedlings: Combined chlorophyll fluorescence, chloroplast structure and thylakoid membrane protein assessment. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 267, p. 115627, 2023.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. CRC Pres, 2010.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. J Alloys Compd Lausanne, 408–412:1339–43, 2006.

LANA, M. M.; TAVARES, S. A. 50 Hortaliças: como comprar, conservar e consumir. 2. ed. rev. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 209 p. il. color, 2010.

LIHONG, Y.; XIAORONG, W.; HAO, S.; HAISHI, Z. **The effect of EDTA on rare earth elements bioavailability in soil ecosystem.** Chemosphere, v. 38, n. 12, p. 2825-2833, 1999.

LINNEN, R. L.; SAMSON, I. M.; WILLIAMS-JONES, A. E.; CHAKHMOURADIAN, A. R. **Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits.** In: Treatise on Geochemistry: Second Edition, p. 543-568, 2013.

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

LIU, D.; ZHENG, S.; WANG, X. Lanthanum regulates the reactive oxygen species in the roots of rice seedlings. Scientific reports, v. 6, n. 1, p. 31860, 2016(a).

LIU, Y. Y.; WANG, R. L.; ZHANG, P.; SUN, L. L.; XU, J. Involvement of reactive oxygen species in lanthanum-induced inhibition of primary root growth. Journal of Experimental Botany, v. 67, n. 21, p. 6149-6159, 2016(b).

MASSARI, S.; RUBERTI, M. Rare earth elements as critical raw materials: focus on international markets and future strategies. Resour Policy. 38:36-43, 2013.

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. Crit Rev Environ Sci Technol, 45:429–71, 2014.

MORKUNAS, I.; WOŹNIAK, A., MAI, V. C.; RUCIŃSKA-SOBKOWIAK, R.; JEANDET, P. **The role of heavy metals in plant response to biotic stress.** Molecules, v. 23, n. 9, p. 2320, 2018.

MUNIZ, I. O. L.; SILVA, L. A.; GOMES, A. N. D. A. **Olericultura no Estado do Ceará.** Fortaleza, EPACE/EMATERCE, 17 p., 1987.

NASCARELLA, M. A.; CALABRESE, E. J. Hazard assessment and the evaluation of rare earth element dose–response relationships. In: Rare earth elements in human and environmental health: At crossroads between toxicity and safety. Singapore: Pan Stanford Ltd., p. 184-194, 2016.

NIKANOROV, A. M. The Oddo-Harkins rule and distribution of chemical elements in freshwater ecosystems. Dokl Earth Sci, 426: 600–4, 2009.

OLIVEIRA, C. DE; RAMOS, S. J.; SIQUEIRA, J. O.; FAQUIN, V.; DE CASTRO, E. M.; AMARAL, D. C.; TECHIO, V. H.; COELHO, L. C.; SILVA, P. H.P. E; SCHNUG, E.; GUILHERME, L. R. G. **Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants.** Ecotoxicology and environmental safety, v. 122, p. 136-144, 2015.

OLIVEIRA, F. A.; DUARTE, S. N.; MEDEIROS, J. F.; DIAS, N. S.; OLIVEIRA, M. K.; SILVA, R. C.; LIMA, K. S. **Nutrição mineral do pimentão submetido a diferentes manejos de fertirrigação.** Horticultura Brasileira, v. 33, n. 2, p. 216-223, 2015.

OZTURK, M.; METIN, M.; ALTAY, V.; PRASAD, M. N. V.; GUL, A.; BHAT, R. A.; DARVASH, M. A.; HASANUZZAMAN, M.; NAHAR, K; UNAL, D.; TURKYILMAZ, B.; GARCÍA-CAPARRÓS, P.; KAWANO, T.; TODERICH, K; SHAHZADI, A. Role of Rare Earth Elements in Plants. *Plant Molecular Biology Reporter*, 1-24, 2023.

PEAK RESOURCES LIMITED. Markets and pricing: rare earth markets West Perth, Western Australia. 2018. Disponível em: https://peakrareearths.com/rare-earth-prices-set-to-rise-off-the-back-of-ndpr-magnet-demand/. Acesso em: 31 outubro 2024.

PLANTNET. *Capsicum annuum L* Disponível em: <a href="https://identify.plantnet.org/pt-br/k-world-flora/species/Capsicum%20annuum%20L./data">https://identify.plantnet.org/pt-br/k-world-flora/species/Capsicum%20annuum%20L./data</a>. Acesso em: 04 de novembro 2024.

POSCHENRIEDER, C.; CABOT, C.; MARTOS, S., GALLEGO, B.; BARCELÓ, J. **Do** toxic ions induce hormesis in plants?. Plant science, v. 212, p. 15-25, 2013.

PRIETO, K. R.; ECHAIDE-AQUINO, F.; HUERTA-ROBLES, A.; VALÉRIO, H. P.; MACEDO-RAYGOZA, G.; PRADO, F. M.; MEDEIROS, M. H.; BRITO, H. F.; SILVA, I. G. DA; FELINTO, M. C. C. **Endophytic bacteria and rare earth elements; promising candidates for nutrient use efficiency in plants.** In: Hossain MA, Kamiya T et al (eds) Plant Macronutrient Use Efficiency. Academic Press, pp 285–306, 2017.

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. Rare earth elements in the soil environment. Current Pollution Reports, v. 2, p. 28-50, 2016.

RECOLA. Disponível em: <a href="https://recola.fbk.eu/">https://recola.fbk.eu/</a>. Acesso em: 24 maio 2023.

RIBEIRO, L.G.; LOPES, J.C.; MARTINS FILHO, S.; RAMALHO, S.S. **Adubação orgânica na produção de pimentão.** Horticultura Brasileira, Brasília, v. 18, n. 2, p. 134-137, julho 2000.

RYDER, P; NOWAK, M. **Review of the major minerals of rare earth elements -** Gold of the 21st century 63:348–362, 2015.

SALDANHA, A. I. B. Comportamento biogeoquímico de elementos traços com ênfase nas terras raras no sistema planta-rocha-Lavras do Sul/RS. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pampa, 2017.

SEDIYAMA, M. A. N.; VIDIGAL, S. M.; SANTOS, M. R. D.; SALGADO, L. T. **Rendimento de pimentão em função da adubação orgânica e mineral.** Horticultura Brasileira, v. 27, p. 294-299, 2009.

SIVIERO, P.; GALLERANI, M. La coltivazione del peperone. Orticolture Professionale, 217 pp., 1992.

SOUSA FILHO, P. C. de; GALAÇO, A. RBS; SERRA, O. A. **Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações.** Química Nova, v. 42, p. 1208-1224, 2019.

SOUZA, W. P.; BRUNO, G. B. **Efeito da adubação organomineral sobre a produção de pimentão.** Horticultura Brasileira, Brasília, v. 9, n. 1, p. 60., 1991.

SUN J.; ZHAO, H; WANG Y. Study of the contents of trace rare earth elements and their distribution in wheat and rice samples. J. Radioanal. Nucl. Chem. 179, 377–383, 1994.

TAKAZAKI, P. E. **Produção de sementes adaptadas ao ambiente protegido.** In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE PLASTICULTURA, 1. Jaboticabal Anais. Jaboticabal: FUNEP, 1991. p. 63-70., 1989

TANG, X.; SUN, Y.; XIA, M.; WEN, C.; ZHANG, Z. Ecological efects of low dosage mixed rare earth elements accumulation on major soil microbial groups in a yellow cinnamon soil. Ying Yong Sheng Tai Xue Bao 15:2137–2141, 2004.

TARIQ, H.; SHARMA, A.; SARKAR, S.; OJHA, L.; PAL, R. P.; MANI, V. **Perspectives** for rare earth elements as feed additive in livestock—A review. Asian-Australasian journal of animal sciences, v. 33, n. 3, p. 373, 2019.

THE BRAZILIAN REVIEW, Vol. 2, nº26, Rio de Janeiro, 27 de junho de 1899. Disponível em: http://memoria.org.br/. Acesso em: 24 maio 2023.

THOMAS, P. J.; CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E. Rare earth elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species. Chemosphere, v. 96, p. 57-66, 2014.

TOMMASI, F.; THOMAS, P. J.; PAGANO, G.; PERONO, G. A.; ORAL, R.; LYONS, D. M.; TOSCANESI, M.; TRIFUOGGI, M. Review of rare earth elements as fertilizers and feed additives: a knowledge gap analysis. Archives of environmental contamination and toxicology, p. 1-10, 2021.

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

USGS— United States Geological Survey. **Statistics and information on the worldwide supply of, demand for, and flow of the mineral commodity group** *rare earths - scandium, yttrium, and the lanthanides.* Disponível em: <a href="https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/rare-earths-statistics-and-information.">https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/rare-earths-statistics-and-information.</a> Acesso em: 24 maio 2023.

USGS. Mineral Commodity Summaries: rare earths, 2018.

von TUCHER, S.; SCHMIDHALTER, U. Lanthanum uptake from soil and nutrient solution and its effects on plant growth. J. Plant Nutr. Soil Sci., 168(4), 574-580, 2005.

WALTERS, A.; LUSTY, P. Rare earth elements commodity profile. British geol. Survey 2011: 1-54, 2011.

WANG, Z. G.; YU, X. Y.; ZHAO, Z. H. In Rare Earth Elements Geochemistry (in Chinese); Scientific Publishing Company: Beijing, China, 1–16, 1989.

WEN, B.; YUAN, D. A.; SHAN, X. Q.; LI, F. L.; ZHANG, S. Z. The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions. Chemical Speciation & Bioavailability, v. 13, n. 2, p. 39-48, 2001.

XU, X.; ZHU, W.; WANG, Z.; WITKAMP, G. J. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. Science of the total environment, v. 293, n. 1-3, p. 97-105, 2002.

XU, X.; ZHU, W.; WANG, Z.; WITKAMP, G. J. Accumulation of rare earth elements in maize plants (Zea mays L.) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum. Plant and Soil, v. 252, p. 267-277, 2003.

ZHANG, S.; SHAN X. Q. Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. Environ Pollut 112:395–405, 2001.

ZHANG, Z.; Wang, Y.; Li, F.; Xiao, H.; Chai, Z. **Distribution characteristics of rare earth elements in plants from a rare earth ore area.** Journal of radioanalytical and nuclear Chemistry, v. 252, n. 3, p. 461-465, 2002.

ZHU, L.; SONG, L.; GAO, Y.; QIAN, J.; ZHANG, X.; LI, S. Effects of lanthanum on the growth and essential oil components of lavender under osmotic stress. Journal of Rare Earths, v. 36, n. 8, p. 891-897, 2018.