

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

CHRISTIAN TURRA

Impacto dos elementos terras raras no agroecossistema citrícola

Piracicaba
2010

CHRISTIAN TURRA

Impacto dos elementos terras raras no agroecossistema citrícola

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear
na Agricultura da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e
no Ambiente

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete A. De Nadai
Fernandes

Piracicaba

2010

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Turra, Christian

Impacto dos elementos terras raras no agroecossistema citrícola / Christian Turra; orientadora Elisabete A. De Nadai Fernandes. - - Piracicaba, 2010.
142 p.: fig.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Análise por ativação neutrônica 2. Citricultura 3. Composição química
4. Espectrometria de massas 5. Fertilizantes 6. Lantanóides 7. Porta-enxertos
I. Título

CDU 546.65:634.3

Aos meus pais, Antonio e Lenise, pelo amor, carinho e compreensão

Ao meu irmão Marco, pelo incentivo, companheirismo e cumplicidade

À Isabela S. Turra, pela compreensão, carinho e amor

Dedico

AGRADECIMENTOS

Como não conseguimos nada sozinhos nessa vida, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos

- À Universidade de São Paulo (USP)
- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP)
- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela irradiação das amostras
- Ao Laboratório de Radioisótopos (LRi), pelo suporte técnico-científico
- À Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto (FCFRP/USP)
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)
- À Comissão de Pós-Graduandos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CPG)
- Especialmente à Profa. Dra. Elisabete A. De Nadai Fernandes, pela orientação, pelas oportunidades oferecidas, pela confiança, incentivo e amizade
- Ao Dr. Márcio Arruda Bacchi, pela contribuição essencial na realização desse trabalho, pelo incentivo e amizade
- Ao Dr. Fábio Sileno Tagliaferro, pelas sugestões no trabalho e pela amizade
- Ao Prof. Dr. Gabriel Adrián Sarriés e Andrés Enrique Lai Reyes pelo apoio estatístico e amizade
- Ao Prof. Dr. Peter Bode, da *Delft University of Technology* (TUDelft), Delft, Holanda, pelo incentivo e pela amizade

- À Profa. Dra. Siu Mui Tsai, pelo incentivo e pela amizade

- Ao Dr. Pedro Takao Yamamoto, pela contribuição e amizade

- Ao Dr. Alexandre de Sene Pinto, pela contribuição e amizade

- Ao Prof. Dr. Fernando Barbosa Júnior, pela contribuição e amizade

- Ao meu amigo Luciano Mário Ramelli, pela amizade e companheirismo de longa data

- Ao meu amigo André Acreste, pelo apoio à pesquisa, pelo companheirismo e pela amizade

- Aos amigos e colegas do Laboratório de Radioisótopos: Adriana de Angelis Fogaça, Adriano Di Piero Filho, Aline Paladini, André Luis Lima de Araújo, Angela Aparecida Ferrari, Camila Elias, Cássio Franco Moreira, Claudinei Bardini Júnior, Cláudio Luiz Gonzaga, Elvis Joacir de França, Felipe Biguzi, Felipe Yamada Fonseca, Gabriela de Matuoka Chiocchetti, Gisele Gonçalves Bortoleto, Henrique Takuji Fukuma, José Flávio Macacini, Júlio César Marson, Leandro Camilli, Lucimara Blumer, Lígia Maria de Aquino, Lilian Seiko Kato, Mariana Bossi Esteves, Paula Sancinetti Modolo, Silvana Regina Vicino Sarriés, Tassiane Cristina G. Martins, Vanderlei Antonio Stefanuto, Vanessa Santos Rodrigues, pelos momentos agradáveis de convivência e pela amizade

- Aos amigos Luís Gustavo Cofani dos Santos e Simone Cofani dos Santos, pelo apoio, pela contribuição e amizade

- À Iolanda Aparecida Rufini (Tatinha), pela amizade e contribuição no preparo de amostras

- Aos produtores de citros da região de Borborema pela oportunidade

- Aos motoristas e funcionários do CENA

- À bibliotecária Sra. Marília R. Garcia Henyei, pelo auxílio na revisão das referências bibliográficas

"Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já têm a forma do nosso corpo e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia e se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos."

Fernando Pessoa

SUMÁRIO

RESUMO	10
SUMMARY	11
1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Elementos terras raras (ETR).....	16
2.2 Elementos terras raras na agricultura e no ambiente.....	20
2.3 Elementos terras raras na saúde.....	28
2.4 Citricultura.....	30
2.4.1 Morfologia e fisiologia dos citros.....	34
2.4.2 Porta-enxertos.....	38
2.4.3 Variedades copas.....	41
2.4.4 Produto principal da cadeia citrícola.....	43
2.5 Agricultura orgânica.....	44
2.6 Análise por ativação neutrônica instrumental.....	47
2.7 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.....	50
3 MATERIAL E MÉTODOS	52
3.1 Experimento de campo.....	52
3.1.1 Área de estudo.....	52
3.1.2 Delineamento experimental e amostragem.....	55
3.1.3 Solos.....	56
3.1.4 Folhas.....	57
3.1.5 Partes do fruto.....	58
3.1.6 Insumos.....	59
3.2 Experimento em casa-de-vegetação com superfosfato simples.....	62

3.2.1 Delineamento experimental.....	67
3.2.2 Preparo das amostras	69
3.3 Experimento em casa-de-vegetação com cloreto de lantânio	70
3.3.1 Delineamento experimental.....	71
3.4 Análise de solo e substrato para fins de fertilidade	74
3.5 Delineamento estatístico	75
3.5.1 Amostras oriundas do campo.....	75
3.5.2 Amostras dos experimentos de casa-de-vegetação.....	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 Qualidade do processo analítico	77
4.2 Representatividade amostral.....	81
4.3 Variabilidade inter- e intra-amostral.....	83
4.4 Solos	86
4.5 Folhas.....	94
4.6 Partes do fruto.....	101
4.7 Insumos.....	107
4.8 Experimento em casa-de-vegetação com superfosfato simples	112
4.9 Experimento em casa-de-vegetação com cloreto de lantânio	125
5 CONCLUSÕES	128
REFERÊNCIAS.....	131

RESUMO

TURRA, C. **Impacto dos elementos terras raras no agroecossistema citrícola**. 2010. 142 p. Doutorado (Tese) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

A cultura de citros exige aplicações constantes de fertilizantes para atingir níveis satisfatórios de produtividade. Fertilizantes contêm outros elementos químicos além daqueles de interesse, como, por exemplo, os elementos terras raras (ETR). Estudos mostram que aplicações de ETR podem aumentar o crescimento e a produtividade das plantas como também causar efeitos nocivos ao ambiente e ao homem. No Brasil, não é prática comum a adição de ETR em fertilizantes, porém alguns insumos contêm em sua composição. Os objetivos deste trabalho foram quantificar os ETR nos compartimentos planta, solo e insumos de agroecossistemas citrícolas, avaliar o modelo de distribuição, identificar as principais fontes de ETR e estudar os efeitos desses elementos na planta cítrica. Para determinação dos ETR, utilizou-se da análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Foram feitos experimentos no campo e em casa-de-vegetação. O experimento de campo foi realizado em quatro propriedades de citros, sendo duas sob sistema de produção orgânico e duas sob o sistema de produção convencional, na região de Borborema, SP, com a variedade Valência (*Citrus sinensis* L. Osbeck) enxertada sobre limão cravo (*Citrus limonia* Osbeck). Amostraram-se 15 plantas em cada propriedade, sendo coletados folhas, frutos, solos e os principais insumos empregados. As concentrações de ETR nas folhas bem como o fator de transferência solo-planta foram semelhantes aos de plantas bioacumuladoras. As folhas assim como as partes do fruto apresentaram depleção de Ce. Na fruta cítrica, a concentração dos ETR apresentou a seguinte distribuição: casca > polpa > sementes = suco. As maiores concentrações de ETR nos insumos foram observadas para os fertilizantes fosfatados. O delineamento experimental utilizado nos dois experimentos em casa-de-vegetação foi em blocos ao acaso. Nos experimentos em casa-de-vegetação com superfosfato simples e cloreto de lantânio realizou-se a semeadura de sementes de limão cravo em tubetes de polipropileno. Para o experimento com superfosfato simples, as plantas de limão cravo permaneceram nos tubetes por 6 meses e, a partir desse período, iniciou-se o transplante para sacos plásticos. Os tratamentos constituíram-se de diferentes doses de superfosfato simples (50 g, 100 g, 200 g, 400 g) aplicadas ao substrato. Após 2 meses, coletaram-se as plantas de limão cravo e analisaram-se as folhas e o caule. No experimento com cloreto de lantânio, a aplicação dos tratamentos (50 mg, 100 mg, 200 mg, 400 mg) deu-se após 98 dias da semeadura. Três semanas após, coletaram-se as plantas. A planta de citros do estudo pode ser considerada uma bioacumuladora de ETR. Houve discriminação entre os sistemas de produção em 2005, 2006 e 2007 para Eu, Tb, Yb e Sc nos compartimentos solo e folha, com uma concentração significativamente ($p < 0,05$) maior no sistema de produção orgânico. O limão cravo absorve ETR do fertilizante superfosfato simples. A planta de citros teve sua fisiologia alterada com a aplicação de lantânio, isto é, dependendo da dose pode haver um efeito benéfico ou prejudicial no crescimento, sugerindo seu potencial uso como fertilizante na citricultura.

Palavras-chave: Elementos terras raras. Citros. Laranja. Fertilizantes.

SUMMARY

TURRA, C. **Impact of rare earth elements in citrus agroecosystem**. 2010. 142 p. Thesis (Doctoral) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

The citrus crop requires repeated application of fertilizer to achieve satisfactory levels of productivity. Fertilizers contain other chemical elements in addition to those of interest, such as the rare earth elements (REE). Some studies show that applications of REE may increase plant growth and productivity, but it can also be harmful to both the environment and man. In Brazil, adding REE to fertilizers is not a common practice, however it may be found in the composition of some inputs. The objectives of this study were to quantify the REE in plant, soil and inputs in citrus agroecosystems, to identify the inputs acting as REE sources to the citrus plant, to study the effects of REE in citrus and to evaluate the REE distribution model. The instrumental neutron activation analysis (INAA) and the mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) were performed to determine the REE. Field and greenhouse experiments were conducted. The field experiment was performed in four citrus properties, with Valencia variety (*Citrus sinensis* L. Osbeck) grafted onto 'Rangpur' lime (*Citrus limonia* Osbeck), two under an organic production system and two under the conventional production system in the region of Borborema, SP. Fifteen plants were sampled in each property and leaves, fruits, soils and the main input used in these properties. REE concentrations in leaves as well as the REE soil-plant transfer factor were similar to those of bioaccumulator plants. Likewise the fruit parts, the leaves showed Ce depletion. The REE concentration in the citrus fruit was distributed as follows: skin > pulp > seeds = juice. The higher concentrations of REE in the inputs were determined for the phosphate fertilizers. The greenhouse experiments with simple superphosphate and lanthanum chloride included the sowing of 'Rangpur' lime seeds in polypropylene tubes. Both greenhouse experiments had a randomized block design. For the simple superphosphate the 'Rangpur' lime plants remained in the tubes for 6 months and then were transplanted into plastic bags. The treatments comprised different doses of simple superphosphate (50 g, 100 g, 200 g, 400 g) applied into the substrate. Two months later the 'Rangpur' lime plants were collected and their leaves and stalk were analyzed. In the experiment with lanthanum chloride heptahydrate the application of the treatments (40 mg, 100 mg, 200 mg, 400 mg) occurred 98 days following sowing. Three weeks following the application of the lanthanum chloride the plants were collected. It can infer that this citrus plant can be considered a REE bioaccumulator. There was discrimination between the production system in 2005, 2006 and 2007 for Eu, Tb, Yb and Sc in the soil and leaves compartments, with a concentration significantly ($p < 0.05$) higher in the organic production system. The 'Rangpur' lime uptakes REE from the simple superphosphate fertilizer. The citrus plant physiology had changed with the application of lanthanum, *ie* depending on the dose may be a beneficial or harmful effect on growth, suggesting its potential use as fertilizer in citriculture.

Keywords: Rare earth elements. Citrus. Orange. Fertilizers.

1 INTRODUÇÃO

Barreiras técnicas têm sido impostas com frequência aos países exportadores de alimentos e commodities agrícolas. São adotadas visando impedir ou dificultar o livre fluxo de mercadorias entre países, principalmente como forma de proteção de mercado. Neste contexto, há maior exigência em relação à qualidade dos produtos, como o estabelecimento de níveis máximos de substâncias potencialmente tóxicas em plantas e alimentos.

É fundamental que o Brasil disponha de meios necessários para rastrear e controlar a qualidade dos alimentos que disponibiliza aos mercados consumidores interno e externo, especialmente pelo potencial de se tornar o celeiro mundial de produção e exportação de alimentos.

O agronegócio como um todo envolve mais de 1/3 do PIB brasileiro, tendo apresentado saldo comercial setorial positivo da ordem de US\$ 40 bilhões em 2006 e de US\$ 50 bilhões em 2007 (LOURENÇO; LIMA 2009). A liderança na exportação de açúcar, café, suco de laranja e soja contribui significativamente para esse saldo positivo.

O Brasil é o maior produtor mundial de laranja (40%) e o maior exportador de suco de laranja (59%). O agronegócio citrícola movimenta no país mais de US\$ 2 bilhões anuais, sendo responsável por aproximadamente 400 mil empregos diretos e indiretos (SAMPAIO, 2008).

A citricultura moderna está baseada em um sistema intensivo de produção altamente dependente da utilização de insumos. Esta cultura consome grande quantidade (451 kg) de fertilizante por hectare (NEVES et al. 2004), equiparando-se às culturas de café e de cana-de-açúcar. Em contrapartida a essa produção

intensiva, a citricultura orgânica visa um sistema agrícola sustentável. Motivada por restrições impostas pelo comércio internacional e por apresentar um mercado diferenciado, a citricultura orgânica está crescendo no país. Fundamenta-se na otimização da capacidade produtiva do solo e na redução do uso de insumos. A propriedade e seus constituintes, homem, animal e planta, são vistos sob um enfoque holístico.

A citricultura exige aplicações constantes de fertilizantes para atingir níveis satisfatórios de produtividade. Esses insumos fornecem nutrientes para as plantas, mas podem conter em sua composição impurezas como metais tóxicos e outros elementos como, por exemplo, os elementos terras raras (ETR). Segundo a IUPAC (2005), os elementos terras raras compreendem escândio (Sc), ítrio (Y) e lantanóides (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). Por possuírem propriedades químicas e físicas semelhantes, formam um grupo químico coeso (EVANS, 1990). Considerando a versatilidade e a diversidade de uso agrícola, industrial e médico, tem aumentado significativamente a importância econômica e ambiental dos elementos terras raras.

Aplicações de elementos terras raras em plantas têm sido reportadas há quase 100 anos. Fertilizantes enriquecidos com ETR vêm sendo utilizados na agricultura da China para melhorar a nutrição de plantas há mais de 20 anos (HU et al., 2004). Entretanto, a essencialidade desses elementos para as plantas ainda não foi demonstrada. Recentemente, aspectos agronômicos e ambientais dos ETR na agricultura foram reportados, sendo enfatizada a necessidade de mais pesquisas na área (HU et al. 2006). Alguns estudos mostram que aplicações de ETR podem aumentar o crescimento e a produtividade das plantas, mas este mecanismo não está bem esclarecido (TYLER, 2004). Por outro lado, aplicações excessivas de ETR

na agricultura podem causar efeitos nocivos ao ambiente e ao homem pela bioacumulação na cadeia alimentar. A constante exposição do homem aos elementos terras raras ocasiona danos nos sistemas circulatório, imunológico e digestivo e no processo metabólico (ZHANG et al. 2000; ZHU et al. 2005), como também desencadeiam arteriosclerose e pneumoconiose (SABBIONI et al. 1982).

No Brasil, não é prática comum a adição de elementos terras raras aos fertilizantes e corretivos, porém há produtos potencialmente ricos nesses elementos, como as rochas fosfatadas e o calcário, bastante utilizados na agricultura convencional e também na orgânica por serem permitidos pela Lei de Orgânicos no Brasil (Decreto nº 6323). Assim, a quantificação de ETR nos principais fertilizantes e corretivos pode contribuir para a utilização racional desses insumos, minimizando possíveis impactos nos agroecossistemas.

Diversos trabalhos têm relatado efeitos benéficos (HU et al. 2004 e TYLER, 2004) e indesejáveis (DIATLOFF et al. 1995; BARRY; MEEHAN, 2000 e ZENG et al. 2005) dos ETR às plantas. As concentrações encontradas nas diversas partes da planta cítrica (TURRA, 2005) indicam possível relação desses elementos com a fisiologia (SQUIER et al. 1990; WANG et al. 2003; HE et al. 2005). Sendo assim, há a hipótese de que os ETR interferem no desenvolvimento da planta.

O suco de laranja é o principal produto da cadeia citrícola brasileira. Turra (2005) observou a presença de lantânio em sucos comerciais de laranja, com concentração média de $3,3 \pm 1,2 \mu\text{g L}^{-1}$. Contudo, o Codex Alimentarius não tem limites estabelecidos para elementos terras raras em sucos. De Boer et al. (1996) propuseram um limite de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para água potável.

Em face do conhecimento incipiente que se tem acerca do comportamento dos elementos terras raras no agroecossistema citrícola, buscam-se alcançar os seguintes objetivos:

- Quantificar os elementos terras raras nos compartimentos planta, solo e insumos dos agroecossistemas citrícolas convencional e orgânico
- Identificar insumos que atuem como fontes de elementos terras raras à planta cítrica
- Estudar os efeitos dos elementos terras raras na planta cítrica
- Avaliar o modelo de distribuição dos elementos terras raras no agroecossistema citrícola

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Elementos terras raras

Segundo Christie, Brathwaite e Tulloch (1998), o termo “terras raras” foi sugerido por Johann Gadolin (1794): “terras” porque como óxidos têm aparência de terra; “raras” porque quando o primeiro dos elementos terras raras (ETR) foi descoberto achava-se que estava presente na crosta terrestre em pequenas concentrações. Atualmente, não são considerados raros (IUPAC, 2005; HU et al., 2006). A concentração de alguns ETR na crosta terrestre, como cério, por exemplo, é semelhante à de cobre e de zinco (TYLER, 2004). O elemento lutécio (0,8 ppm), um dos ETR menos abundantes na crosta terrestre, é mais abundante que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984).

De acordo com a definição da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 2005), os elementos terras raras compreendem os elementos químicos escândio (Sc), ítrio (Y) e lantanóides (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). São divididos também em elementos terras raras leves, de baixa massa atômica (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) e os elementos terras raras pesados, de alta massa atômica (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, e Lu) (TYLER, 2004; HU et al. 2006). Por possuírem propriedades químicas e físicas semelhantes, formam um grupo químico coeso (EVANS, 1990). Diferentemente dos outros ETR, promécio (Pm) não ocorre naturalmente na crosta terrestre (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Devido à versatilidade e à diversidade de uso agrícola, industrial e médico, tem aumentado significativamente a importância econômica e ambiental dos ETR. Entre as aplicações dos compostos de terras raras, citam-se composição e polimento de vidros e lentes especiais, catalisadores de automóveis, craqueamento

de petróleo, fósforo para tubos catódicos de televisor em cores, ímãs permanentes para motores miniaturizados, ressonância magnética nuclear, refrigeração magnética, cristais geradores de laser, supercondutores, absorvedores de hidrogênio (KILBOURN, 1993; HEDRICK, 1995). Têm sido usados também como traçadores em processos pedogenéticos (LAVEUF; CORNU, 2009). Na área da saúde, os ETR têm sido aplicados como traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos no homem e em animais como marcadores em imunologia e também como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de ressonância magnética nuclear (PUCHE; CARO, 1998).

Em muitas aplicações industriais, os ETR são vantajosos porque são considerados de baixa toxicidade. Como exemplo, baterias recarregáveis que continham cádmio ou chumbo têm sido substituídas por baterias de lantânio-níquel-hidrogênio (La-Ni-H) (HAXEL; HEDRICK; ORRIS, 2002).

As reservas de óxidos de ETR são estimadas em 100 milhões de toneladas métricas, sendo que as maiores reservas estão na China (58%), Comunidade dos Estados Independentes (CEI) (14%), Estados Unidos (9,3%), Austrália (3,9%), Índia (1,0%), Canadá (0,7%), África do Sul (0,3%) e Brasil (0,08%). Os principais óxidos de ETR estão nos minerais bastnesita (fluorcarbonato de terras raras), monazita (fosfato de terras raras e tório), loperita e laterita (HEDRICK, 1995). As principais reservas de monazita no Brasil estão distribuídas nos estados de Minas Gerais (11.730 t), Bahia (5.950 t), Espírito Santo (2.527 t) e Rio de Janeiro (2.454 t). (ANUÁRIO MINERAL BRASIL, 2006).

Em condições de estado oxidativo, a valência dos ETR é +3. Porém, cério, praseodímio e térbio têm dois estados de oxidação +3 e +4 (HEDRICK, 1995) e európio +2 e +3 (TAYLOR; McLENNAN, 2003).

O Eu pode ser reduzido para Eu^{+2} e o Ce pode ser oxidado para Ce^{+4} . O raio iônico do Eu é aproximadamente 17% maior que o Eu^{+3} e quase idêntico ao Sr^{+2} (TAYLOR; McLENNAN, 2003). Williams (1970) propôs que Eu^{+2} deve ter uma função como a do Ca (raio iônico = 99 pm). Eu^{+2} é potencialmente mais móvel do que os outros lantanóides, enquanto o Ce^{+4} é o menos solúvel (BULMAN, 2003). Ce^{+4} é 15% menor que Ce^{+3} e tende a formar complexos de hidróxidos altamente insolúveis (TAYLOR; McLENNAN, 2003).

O Y^{+3} possui raio iônico situado entre Dy^{+3} e Ho^{+3} , então pode entrar no grupo dos ETR pesados. O Sc^{+3} é muito menor que os outros ETR (Figura 2.1), estando geralmente associado na natureza com elementos de transição como Fe, Co, Mg e Cr (TAYLOR; McLENNAN, 2003).

A comparação dos tamanhos relativos dos íons ETR com aqueles de outros cátions mostra que existem poucos íons de tamanho similar. Na^{+} e Ca^{2+} têm tamanho similar aos ETR mais leves no estado trivalente (Figura 2.1). Eu^{2+} tem um raio similar ao Sr^{2+} , K^{+} , Rb^{+} , Cs^{+} e Ba^{2+} , que são maiores que alguns íons ETR trivalentes (FONSECA, 2007).

O tamanho relativamente grande dos ETR, especialmente os leves, reduz as interações covalentes e eletrostáticas. Em solução, os ETR trivalentes podem formar associações com Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , NO_3^{-} e SO_4^{2-} (FONSECA, 2007).

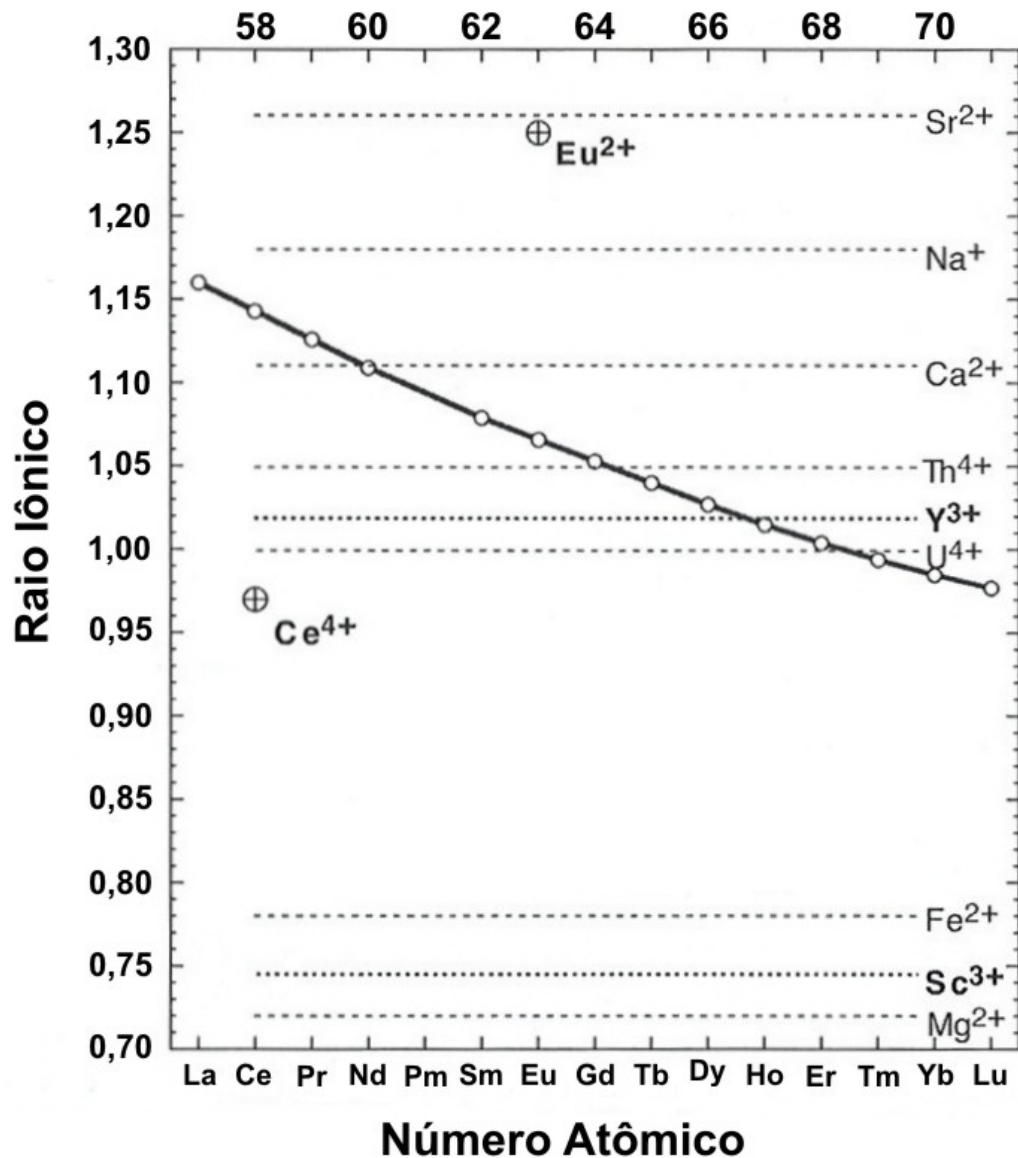


Figura 2.1 Raio iônico e número atômico dos ETR
 Fonte: Taylor e McLennan, 2003

A estabilidade dos ETR na crosta terrestre está correlacionada com sua configuração eletrônica, tamanho atômico e estrutura mineral com que se formam (HEDRICK, 1995). Geoquimicamente, são classificados como litófilos, que apresentam como características a afinidade por rochas, tendência a formar óxidos e silicatos como também possuir alta afinidade com o oxigênio (ANDRADE, 2009).

De acordo com Rollinson (1985), as concentrações dos ETR em rochas são geralmente normalizadas com um padrão de referência comum. O padrão pode ser

descrito como um diagrama linear em escala logarítmica que diminui com o número atômico. Os meteoritos condríticos foram escolhidos por serem considerados amostras relativamente não fracionadas do sistema solar, datando da nucleossíntese original (FONSECA, 2007). Elementos terras raras com números atômicos pares são mais estáveis, e também mais abundantes, que os números atômicos ímpares (MARKERT et al. 1989), produzindo um padrão zigue-zague num diagrama composição-abundância. Este padrão de abundância é também encontrado em amostras naturais. Assim, a normalização condrítica tem duas funções importantes: 1º) eliminar a variação de abundância entre elementos de números atômicos par ou ímpar e 2º) permitir a identificação de qualquer fracionamento dos ETR relativo aos meteoritos condríticos.

Os ETR são normalmente apresentados num diagrama concentração versus número atômico, no qual as concentrações são normalizadas a um valor de referência condrítico, expresso como o logaritmo para a base dez do valor (ROLLINSON, 1985). As concentrações dos ETR no diagrama são ligadas por linhas.

2.2 Elementos terras raras na agricultura e no ambiente

Em relação à distribuição dos ETR no planeta, eles estão em concentrações maiores na crosta terrestre (Tabela 2.1) e significativamente menores na água do mar, na atmosfera e nas diferentes formas de vida (HEDRICK, 1995). A concentração média dos ETR em rochas da crosta terrestre é de 60 g ton^{-1} para Ce, 33 g ton^{-1} para Y e menor do que 5 g ton^{-1} para Lu (HEDRICK, 1995).

Tabela 2.1 - Concentração média (mg kg^{-1}) dos ETR na crosta terrestre

ETR	Evans (1990)	Taylor and McLennan (1985)
La	18,0	16,0
Ce	46,0	33,0
Pr	5,5	3,9
Nd	24,0	16,0
Pm	–	–
Sm	6,5	3,5
Eu	1,1	1,1
Gd	6,4	3,3
Tb	0,9	0,9
Dy	4,5	3,7
Ho	1,2	0,8
Er	2,5	2,2
Tm	0,2	0,3
Yb	2,7	2,2
Lu	0,8	0,3
Y	28,0	20,0
Sc	-	30,0

A deposição atmosférica é uma das rotas dos ETR no meio ambiente. Na parte ocidental da Holanda, a concentração total dos ETR em material particulado atmosférico variou de 0,22 a 33,0 ng m^{-3} (WANG et al. 2001). De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), os ETR no ar da região do Pólo Sul apresentaram a seguinte distribuição (pg m^{-3}): 0,2 – 110 de La; 0,8 – 4,9 de Ce; 0,004 – 0,02 de Eu; 0,03 – 12 de Sm e 1 – 5 de Tb. Em algumas cidades da Europa, as concentrações dos ETR no ar variaram de 2 a 9 ng m^{-3} (SABBIONI; GOETZ; BIOGNOLI, 1982). As concentrações desses elementos no ar de áreas urbanas ou industriais aumentaram por um fator de 10 a 10000, o que indica o enriquecimento antrópico (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

A concentração dos ETR na água do mar é extremamente baixa e varia com a profundidade. Os valores encontrados estão na faixa de $\mu\text{g ton}^{-1}$ ou partes por trilhão (ppt) (HEDRICK, 1995). Goldstein e Jacobsen (1988) determinaram a concentração dos ETR nos rios Amazonas (Brasil), Great Whale (Canadá), Indus (Paquistão), Mississippi (Estados Unidos), Murray-Darling (Austrália), Ohio (Estados Unidos), Pampanga (Filipinas) e Shinano (Japão) como também no lago Isua (Groenlândia). As maiores concentrações dos ETR em partículas dissolvidas foram encontradas no lago Isua com $1220 \mu\text{g ton}^{-1}$ de Ce e as menores concentrações foram encontradas no rio Pampanga - $9,48 \mu\text{g ton}^{-1}$ de Ce.

Fertilizantes fornecem nutrientes para as plantas, mas podem conter impurezas como metais tóxicos e outros elementos como os ETR. Na agricultura chinesa, fertilizantes enriquecidos com ETR têm sido aplicados para melhorar a nutrição das plantas há mais de 20 anos (XU et al. 2002). Hu et al. (2004) fizeram uma revisão fundamentada dos ETR na agricultura, apresentando uma síntese histórica de sua aplicação como fertilizantes. Esses autores citam que o primeiro estudo envolvendo ETR em plantas foi publicado em 1917 por Chien e Ostnhout, que relataram os efeitos de Ba, Sr e Ce na alga *Spirogyra* sp.. Em 1972, começou a aplicação comercial de ETR na agricultura chinesa, país que possui as maiores reservas mundiais desses elementos. A primeira aplicação de ETR reportada nos Estados Unidos foi em 1979 e na Inglaterra em 1983. Em 1986, foi registrado o primeiro fertilizante comercial com ETR na China, o produto chamado "Changle", que tem em sua composição La_2O_3 (25 - 28%), CeO_2 (49 - 51%) e Nd_2O_3 (15 - 17%). Em 1998, na China, uma área de 2,7 milhões de hectares com diferentes culturas foi tratada com ETR e mais de 100 culturas responderam à aplicação desses elementos com incrementos de produtividade variando de 5% a 10% (Hu et al. 2004).

Os elementos terras raras estão presentes em todas as plantas, mas não são tidos como essenciais nem tóxicos (WYTTENBACH et al. 1998a). Têm sido aplicados em folhas, sementes e raízes (DIATLOFF et al. 1996). Podem ser absorvidos pela superfície das folhas depois de pulverizadas ou por contaminação atmosférica (CHUA, 1998), mas a absorção normalmente ocorre pelas raízes das plantas (WYTTENBACH et al. 1998a).

As concentrações de ETR em plantas são bastante variáveis. Dados coletados por Bowen (1979) indicam que a concentração natural de La e Ce mobilizados em plantas raramente excede 1 a 2 mg kg⁻¹. Como exemplo, o lantânio aparece em concentrações 0,062 ± 0,038 mg kg⁻¹ em folhas de milho *Zea mays* L. (WANG et al. 2001), 0,042 mg kg⁻¹ e 0,39 mg kg⁻¹, respectivamente em folhas de arroz *Oryza sativa* e trigo *Triticum aestivum* L (WEN et al. 2001), 0,15 a 0,25 mg kg⁻¹ em folhas de *Betula*, *Pinus sylvestris*, *Vaccinium vitis-idaea*, *V. myrtillus*, *Deschampsia flexuosa*, *Polytrichum*, *Sphagnum* (MARKERT & LI, 1991), 0,014 - 0,114 mg kg⁻¹ em folhas de repolho *Brassica oleracea* var. *Capitata* (BIBAK et al. 1999), 0,59 mg kg⁻¹ em folhas de coco (WAHID et al. 2000), 10 - 78 mg kg⁻¹ em folhas de citros *Citrus sinensis* L. Osbeck nos Estados Unidos (WUTSCHER; PERKINS, 1993). Wyttenbach et al. (1998b) reportaram a concentração de ETR em 6 espécies de plantas, sendo que La variou de 76 ng g⁻¹ (folhas de amora) a 637 ng g⁻¹ (caule da samambaia) na Suíça.

Algumas plantas são conhecidas como acumuladoras de ETR, como as pteridófitas (WYTTENBACH et al. 1994; TAKADA et al. 1998). Em um estudo realizado no Japão compreendendo 96 espécies de samambaias (OZAKI et al. 2000), o tecido foliar apresentou concentrações de 10 a 40 mg kg⁻¹ de La e de 3 a 30 mg kg⁻¹ de Ce, enquanto em outras plantas a concentração de La e Ce

variou de 0,003 a 2,7 e de 0,076 a 3,6 mg kg⁻¹, respectivamente. Geralmente, a distribuição de ETR nas partes das plantas segue a ordem raízes > folhas > caule > flores > frutos.

Em plantas, normalmente a concentração de Ce é a maior dos ETR. No entanto, algumas plantas apresentam uma concentração de Ce menor do que outros ETR (WYTTENBACH et al. 1998a). Uma redução na absorção de Ce comparada com os ETR trivalentes pode ser considerado uma anomalia. Somente Ce, entre os ETR, pode ser oxidado para Ce⁺⁴ sob condições naturais produzindo CeO₂ insolúvel. A anomalia de Ce varia muito entre as espécies de plantas (FU et al. 2001). Porém, a anomalia de Ce têm sido evidenciada em plantas depois da aplicação de altas doses de ETR como relatam os trabalhos de Wang et al. 2001 e Xu et al. 2002.

Em um experimento de vasos com a cultura do milho, onde aplicou-se diferentes doses de ETR ao solo Luvisol (segundo classificação da FAO), houve acúmulo dos ETR em diferentes partes da planta quando a aplicação foi maior do que 1 mg de ETR/kg de solo. A concentração dos ETR nas partes superiores da planta foram similares para a testemunha e os tratamentos, apresentando a seguinte ordem: Ce > La > Nd > Pr > Sm. Porém, quando foram aplicadas doses mais elevadas de ETR, a ordem da concentração mudou para La > Ce > Nd > Pr > Sm, o que indica uma incorporação exógena de ETR no tecido das plantas (WANG et al. 2001).

Xu et al. (2002), em um estudo de campo com a cultura do milho em que se aplicaram diferentes doses de fertilizantes (2, 10, 20 e 100 kg de ETR/ha), observaram que a partir da dose de 2 kg de ETR/ha houve significativa acumulação da maioria dos ETR leves (La, Ce, Pr e Nd) e Gd nas partes superiores das plantas em comparação com a testemunha. Durante um curto período de aplicação dos

ETR, houve um aparente enriquecimento de La quando comparado com a absorção de Ce. Nas partes superiores das plantas a razão La/Ce chegou a mais de 3 para a dosagem de 100 kg de ETR/ha, enquanto a razão La/Ce no solo e nos fertilizantes aplicados foram de 0,5 e 0,6, respectivamente.

Um mecanismo de regulação homeostática tem sido sugerido para o controle do excesso de ETR absorvidos pela planta (WANG et al. 2001; DIATLOFF; SMITH; ASHER, 1995).

A resposta das culturas aos ETR depende de uma série de fatores, como propriedades do solo (pH, matéria orgânica, materiais constituintes), taxa e período de aplicação e condições de cultivo (variedade, tipo, estágio de crescimento) (ZHANG et al. 1988).

Evidências sugerem que aplicações de ETR podem beneficiar a produção de biomassa e o crescimento vascular das plantas (TYLER, 2004). Entretanto, efeitos tóxicos desses elementos no desenvolvimento e produção das culturas foram também reportados (DIATLOFF; SMITH; ASHER 1995; BARRY; MEEHAN, 2000; ZENG et al. 2005).

Análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) foi utilizada na determinação de ETR em rochas fosfáticas e fertilizantes (PANTELICA et al. 1997; ISKANDER, 1994).

Markert e Li (1991) determinaram ETR por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio (ICP-AES) e espectrometria de massas com plasma induzido (ICP-MS) em várias espécies de plantas (*Betula alba*, *Pinus sylvestris*, *Vaccinium vitis-idaea*, *Vaccinium myrtillus*, *Deschampsia flexuosa*, *Polytrichum sp.* e *Sphagnum sp.*) do ecossistema natural de floresta da região nordeste da Alemanha. A concentração de lantanóides acumulados em *Sphagnum*

sp. foi 3 vezes maior que a concentração média em outras plantas investigadas. França et al. (2002) estudaram na porção central da Mata de Santa Genebra, Estado de São Paulo, a distribuição de ETR em folhas de mata-olho (*Pachystroma longifolium*) e guarantã (*Esenbeckia leiocarpa*). A concentração desses elementos foi 32 vezes maior nas amostras de folhas de *Pachystroma longifolium*. A razão folha/solo de La em *Pachystroma longifolium* (0,69) foi 3 vezes maior que em *Sphagnum* sp. (0,21), classificada como bioacumuladora de ETR (MARKERT; LI, 1991).

A concentração de ETR em solos varia de acordo com o material de origem e o estágio de intemperismo, o conteúdo de matéria orgânica e o tipo de argila (TYLER, 2004). Embora algumas exceções tenham sido encontradas, as concentrações de ETR em plantas são geralmente menores daquelas dos solos. Interessante lembrar que a razão planta/solo é um indicador utilizado para avaliar a disponibilidade dos elementos no solo para a planta (TYLER, 2004).

A concentração dos ETR solúveis nos solos da China foi classificada em 5 níveis: muito baixa < 5 mg kg⁻¹; baixa de 5 – 10 mg kg⁻¹; média de 10 – 15 mg kg⁻¹; alta de 15 – 20 mg kg⁻¹ e muito alta > 20 mg kg⁻¹ (ZHU; LIU, 1992). De acordo com Asher et al. (1990), as culturas respondem à aplicação de fertilizantes com ETR quando os solos contêm concentrações menores que 10 mg kg⁻¹ de ETR solúveis.

A concentração total dos ETR em diferentes solos (1225 amostras) da China variou de 68 a 629 mg kg⁻¹, com média de 181 mg kg⁻¹. Os ETR leves representaram 87% a 91% (mediana de 90%) da concentração total dos ETR em 9 diferentes solos na China (HU et al. 2006), sendo que, em todos os solos, o Ce (média de 33% do total dos ETR) apresentou as maiores concentrações. As concentrações dos ETR em solos da China estão acima da média dos valores obtidos na crosta terrestre.

A concentração total média dos ETR em diferentes solos da Austrália foi de 105 mg kg^{-1} , sendo 98 mg kg^{-1} (94% do total) correspondente aos ETR leves (DIATLOFF; ASHER; SMITH 1996). YOSHIDA et al. (1998) determinaram a concentração dos ETR em diferentes solos no Japão. A concentração total média foi de $97,6 \text{ mg kg}^{-1}$, com $84,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (87%) correspondendo aos ETR leves.

Solos da bacia hidrográfica da região do Ceveiro no Brasil apresentaram uma concentração total de ETR que variou de 51 mg kg^{-1} (Podzólico vermelho amarelo) a 182 mg kg^{-1} (Terra roxa estruturada). As áreas de reserva e pastagem apresentaram concentrações significativamente maiores de ETR (145 e 107 mg kg^{-1} , respectivamente) do que as áreas cultivadas com cana-de-açúcar e milho (72 e 68 mg kg^{-1} , respectivamente) (HU et al. 2006). As concentrações de La, Ce, Sm e Eu foram inferiores às determinadas em diferentes solos da China (482 amostras), respectivamente, 41 , 74 , 28 e 6 mg kg^{-1} (HU et al. 2006).

Todos os lantanóides são pouco móveis no solo, sendo que os ETR leves são mais móveis que os lantanóides pesados (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Elementos terras raras em solos são predominantemente concentrados nos minerais, tais como fluorcarbonatos, fosfatos, silicatos e óxidos (HU et al. 2006).

Durante o processo de intemperismo, os lantanóides são fracionados, ocorrendo maior concentração dos lantanóides leves em relação aos pesados (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Baseados em dados experimentais, Hu et al. (2006) concluíram que o risco de poluição de águas subterrâneas por lixiviação dos ETR é extremamente baixo.

Tyler e Olsson (2001) estudaram os efeitos de 55 elementos químicos em solução do solo e plantas influenciados pela acidez do solo e pela calagem. A

concentração dos 14 lantanóides estava correlacionada inversamente com o pH da solução do solo. Diatloff, Asher e Smith (1996) observaram que a concentração de lantanóides na solução do solo decresceu com a adição de CaCO_3 em solos ácidos da Austrália.

Escórias e fertilizantes aplicados na agricultura para suprir as plantas com Si podem conter ETR em quantidades consideráveis. Silício e ETR são elementos que se associam à rocha e estão concentrados na superfície da terra (FU et al. 2001). Estudos de cristalização-diferenciação do magma indicam que muitos minerais silicatados são ricos em ETR (HENDERSON, 1984).

2.3 Elementos terras raras na saúde

Nas últimas décadas, os ETR têm sido empregados amplamente na indústria, agricultura, floresta, criação animal e medicina. Muitas atividades antrópicas disponibilizam ETR que podem facilmente entrar no ambiente e serem transportados ao homem pela cadeia alimentar. Os ETR entram no corpo humano, principalmente, por ingestão de alimentos e por inalação de poeira carregada pelo ar (CHUA, 1998). Embora a maior parte dos ETR seja excretada, uma parte pode entrar na corrente sanguínea e ser depositada em vários órgãos (KOEBERL; BAYER, 1992). O potencial patogênico de inalar lantanóides está relacionado com o tipo e a forma físico-química destes elementos como também com a dose e a duração de exposição (NEMERY, 1990).

Em relação aos efeitos dos ETR em seres humanos, há estudos que mostram resultados benéficos (KETRING, 1987; SHI; HUANG, 2005) enquanto outros relatam efeitos nocivos (YANG; JI; ZHANG, 1998; ZHU et al. 2005). São, geralmente, considerados de baixa toxicidade em testes com doses aguda, subaguda e crônica

em experimentos com animais (SEISHIRO; KAZUO, 1996). Trabalhos reportam LD50 oral de 2 g kg⁻¹ a mais de 10 g kg⁻¹ de peso corporal para compostos de terras raras (óxidos, cloretos, nitratos, sulfatos, acetatos, etc) (EVANS, 1990).

Índices bioquímicos anormais de proteína do soro, albumina, beta-globulina, triglicérides, imunoglobulina e maiores índices de colesterol no sangue foram encontrados em pessoas da região sul de Jiangxi, uma importante região de depósitos de ETR da China, em comparação com pessoas de outras regiões do país. Essas diferenças podem estar relacionadas com a concentração e a deposição de ETR na cadeia alimentar dessa região (ZHANG et al. 2000). Um teste realizado em Jiangxi, China com crianças de 7 a 10 anos mostrou que o QI de crianças que vivem perto de uma área de minério de ETR foi significativamente menor do que as que estão em regiões normais (FAN et al. 2004). Sintomas de pneumoconiose (pneumonia causada por inalação de poeira) e arterioesclerose foram verificados em grupos com grande exposição aos ETR em áreas poluídas ou enriquecidas com esses elementos (SABBIONI et al. 1982). Estudo de longo prazo com a utilização de carbonato de lantânio aplicado por via oral no sistema nervoso central provocou efeitos adversos em humanos (JONES; WEBSTER; DAMMENT, 2004).

He et al. (2008) observaram efeitos neurotóxicos com aplicação oral das dosagens de 2 e 40 mg kg⁻¹ de cloreto de lantânio em ratos. Liu et al. (2002) relataram que ingestão de água potável com ETR por longo período pode afetar o metabolismo e distribuição de alguns elementos traços no cérebro de ratos. Yang et al. (2006) observaram que a exposição ETR mudou a expressão de alguns genes no cérebro do rato e sugeriu que isso poderia ser responsável pela neurotoxicidade dos ETR.

Day et al. (2002) observaram que, em certas concentrações, compostos com ETR podem inibir o crescimento de células leucêmicas. Ji, Zhong e Chen (2000), estudando os efeitos dos elementos terras raras leves em células cancerígenas, observaram uma supressão na proliferação destas células. Jiang et al. (2004) relataram que baixa dose de nitrato de lantânio pode inibir a progressão das lesões pré-neoplásicas em estudos de ratos com carcinoma hepatocelular. De acordo com McGinnis (2009), as nano-partículas de óxido de cério inorgânico previnem a degeneração da retina induzida por espécies de oxigênio reativo em ratos. Os resultados sugerem que essas partículas também podem preservar a visão e prevenir a cegueira em humanos. Wei, Rui e Tian (2009) relataram que as altas concentrações de ETR em *Hypericum japonicum* Thunb podem auxiliar no tratamento de doenças do fígado.

2.4 Citricultura

O gênero *Citrus* é representado por plantas de porte médio (arbóreo/arbustivo), flores brancas e aromáticas e frutos do tipo baga, contendo vesículas preenchidas por suco (ARAÚJO; ROQUE, 2005). As plantas do gênero *Citrus* e outros gêneros relativos à subfamília Aurantioideae, família Rutaceae, são nativas do sudeste do continente asiático (SWINGLE; REECE, 1967). A laranja doce [*C. sinensis* (L.) Osbeck] originou-se da Indochina e do sul da China, com possível extensão até o sul da Indonésia (WEBBER; REUTHER; LAWTON, 1967). A China, por longo período, dominou parte do que é atualmente o Vietnã e, como a Índia, também esteve presente nessa região chamada Indochina. Nesse local, as culturas dos dois países trocaram animais e plantas e, dentre elas, provavelmente, os citros (DONADIO; MOURÃO FILHO; MOREIRA, 2005).

No continente norte-americano, a introdução de espécies cítricas deu-se em 1518, no México. No Estados Unidos, na Flórida, os primeiros citros chegaram entre 1513 e 1565 (WEBBER; REUTHER; LAWTON, 1967).

No Brasil, a introdução dos citros foi feita pelos portugueses, no começo do século XVI, talvez a partir de 1530, no início da colonização, na região de Cananéia, SP (DONADIO; MOURÃO FILHO; MOREIRA, 2005). Somente no século XX, começou o plantio de citros em larga escala, estimulado pela crise do café no final da década de 1920. Nesta época, o Brasil já era o quinto maior produtor mundial, superado apenas pelos Estados Unidos, Espanha, Japão e Itália. Desde a fase inicial, a citricultura paulista e a carioca já eram voltadas para atender o mercado externo e, a partir de 1926, iniciaram-se as exportações para a Europa, antes concentrada para a Argentina (BOTEON; NEVES, 2005).

Com a decadência do café na década de 1930, o setor citrícola acabou desenvolvendo-se mais no Estado de São Paulo. O crescimento do mercado externo foi interrompido com a Segunda Guerra Mundial (1939-1945), que causou a primeira crise de preços no setor. Além dos preços baixos, surgiram as doenças causadas pelo vírus da tristeza na década de 1940 e pelo cancro cítrico na década de 1950 (BOTEON; NEVES, 2005).

A citricultura carioca não conseguiu superar a crise causada pela Segunda Guerra Mundial, enquanto a citricultura paulista ganhou impulso na década de 1960. A partir desse período, a produção de matéria prima voltou-se para a indústria. A motivação foi a forte geada que, em 1962, destruiu grande parte da citricultura dos Estados Unidos (ABECITRUS, 2002). Na década de 80, o Brasil se tornou o maior produtor mundial de laranja, superando os Estados Unidos, posição que vem mantendo até hoje. Atualmente, as plantas cítricas são cultivadas em uma ampla

faixa ao redor do mundo, compreendida entre os paralelos 44°N e 41°S (AGUSTÍ, 2000).

As laranjas doces [*C. sinensis* (L.) Osbeck] predominam na maioria dos países citrícolas com, aproximadamente, dois terços dos plantios, com exceção da China e alguns países da Europa. De acordo com a Tabela 2.2, a produção mundial de laranja pouco se alterou nos últimos anos, como também o ranking dos maiores produtores com exceção da China que superou o México.

Atualmente, o agronegócio citrícola é altamente competitivo no mercado internacional e alguns fatores contribuem para isso, como importantes instituições voltadas para a pesquisa, entre elas o Fundo de Defesa da Citricultura (Fundecitrus), Araraquara, SP e o Centro de Citricultura Sylvio Moreira, Cordeirópolis, SP do Instituto Agrônomo de Campinas, menor custo de produção comparativamente com os principais países produtores, clima favorável, oferta abundante da fruta *in natura*, proximidade do setor produtivo com o canal de escoamento e indústrias de grande porte, com boa penetração no mercado exterior.

Tabela 2.2 - Produção mundial de laranja [*C. sinensis* (L.) Osbeck] em mil toneladas

País	2003/04	2004/05	2005/06	2007/08
Brasil	19054	16565	17993	15912
Estados Unidos	11734	8419	8196	9237
China	4036	4250	4450	5450
México	3901	4000	4157	4000
Espanha	3052	2691	2376	2700
Itália	1835	2105	2261	-
Egito	1740	1775	1800	-
Turquia	1250	1300	1445	1472
África do Sul	1113	1038	1167	1280
Argentina	750	770	840	800

Fonte: USDA, 2009

Nos últimos anos, o Brasil aumentou sua área de cultivo com laranja, mas a produção praticamente manteve-se estável, 18700 mil toneladas em 2007 e previsão de 18500 mil toneladas em 2009 (Tabela 2.3), o que significa uma pequena redução na produtividade.

Tabela 2.3 – Área cultivada e produção de laranja no Brasil

	Safra 2006	Safra 2007	Safra 2008	Safra 2009*
Área (mil ha)	806	821	833	842
Produção (mil t)	18.032	18.684	18.390	18.531

Fonte: Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias - GCEA/IBGE, DPE, COAGRO - Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, Agosto 2009. *previsão

O estado de São Paulo, desde a década de 1940, vem mantendo a liderança em relação à área cultivada e a produção de citros. Bahia é o segundo estado brasileiro em termos de área e produtividade, seguido por Sergipe com valores próximos. Em seguida, vêm os estados de Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Paraná (Figuras 2.2 e 2.3).

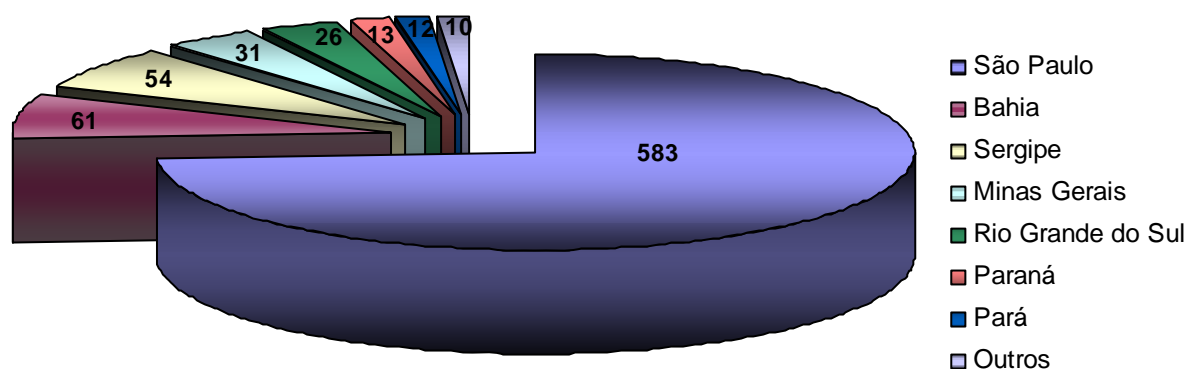


Figura 2.2 Área de citros (mil hectares) no Brasil em 2008
Fonte: IBGE/CEPAGRO, 2009

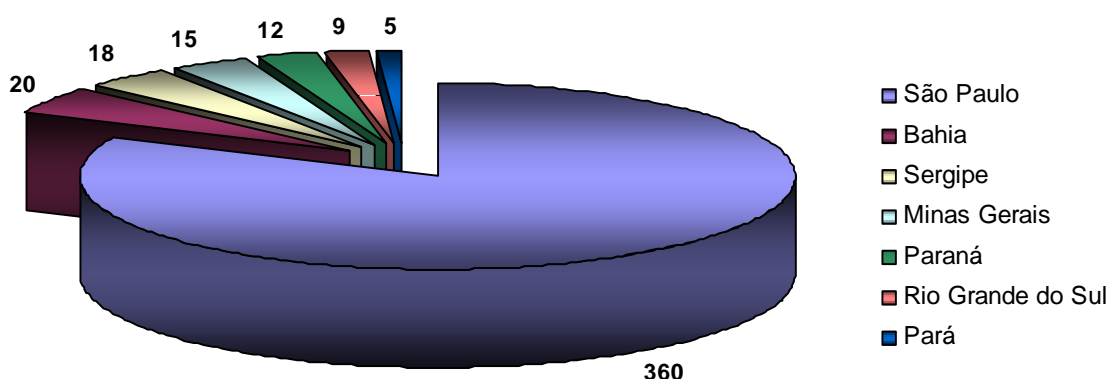


Figura 2.3 Produção de laranja (mil caixas de 40,8 kg) no Brasil em 2008
 Fonte: IBGE/CEPAGRO, 2009

2.4.1 Morfologia e fisiologia dos citros

As plantas de citros são verdes durante o ano todo (persistentes), não apresentando período de repouso (SMITH, 1966). As folhas podem persistir durante 1 a 3 anos, havendo, então, num mesmo ramo folhas de ciclos diferentes. Uma planta adulta apresenta de 50 a 100 mil folhas, produzindo na primavera aproximadamente 10 mil flores, das quais somente 1000 a 2000 podem chegar à maturação (MALAVOLTA; NETTO, 1989).

Plantas e frutos cítricos são suscetíveis a danos em condições extremas de calor e frio. Os danos dependem da intensidade e duração das condições desfavoráveis e também da espécie de citros. A taxa de crescimento máximo da maioria das espécies de citros é obtida entre as temperaturas de 25° C e 31° C. Acima de 31° C, a taxa de crescimento decresce gradativamente até 36° C e, praticamente, cessa entre os limites de 38° C a 40° C (REUTHER, 1973). Os citros

são cultivados em regiões de clima tropical e subtropical, que abrigam os pomares mais produtivos, resultantes de uma citricultura estruturada.

A germinação dos citros é do tipo hipógea, em que os cotilédones permanecem sob a superfície do solo. A plântula produz inicialmente uma raiz primária (pivotante) e as secundárias formam-se após a raiz pivotante atingir 8 a 10 cm e surgir o primeiro par de folhas (MEDINA et al. 2005). As sementes de citros são recalcitrantes, devido ao elevado teor de lipídeos, sendo muito sensíveis à desidratação (DAVIES; ALBRIGO, 1994).

No período juvenil, as plantas crescem exponencialmente, desenvolvendo várias estruturas morfológicas características (espinhos, folhas etc.) e são incapazes de reprodução sexuada, ou seja, de florescer (TAIZ; ZIEGER, 1998). Em geral, os citros apresentam um longo período juvenil, que depende da espécie, da cultivar e das condições edafoclimáticas, variando normalmente de 5 a 13 anos para laranjas, tangerinas e pomelos (DAVIES; ALBRIGO, 1994) e de, aproximadamente, 2 anos para limas e limões. Entretanto, em plantios comerciais, esse período raramente é um problema, pois emprega-se a enxertia para a formação da copa da planta (MEDINA et al. 2005).

A morfologia das raízes de citros foi denominada bimórfica por Castle (1987), consistindo de uma raiz primária e de derivadas, chamadas secundárias. A planta cítrica apresenta uma raiz pivotante característica e profunda (MEDINA et al. 2005). Porém, após certo crescimento, a raiz pivotante é substituída por raízes pioneiras que se ramificam muitas vezes para formar o sistema radicular (SPIEGEL-ROY; GOLDSCHMIDT, 1996). Das raízes pioneiras, originam-se as raízes laterais que permitem a exploração de camadas mais profundas do solo. O crescimento radicular ocorre ininterruptamente desde que existam condições adequadas de temperatura,

umidade e arejamento do solo (SPIEGEL-ROY; GOLDSCHMIDT, 1996). O crescimento das raízes ocorre em surtos de crescimento de forma semelhante ao da parte aérea, mas nem sempre de forma simultânea aos surtos dos ramos (BEVINGTON; CASTLE, 1985).

O sistema radicular se modifica de acordo com a espécie e a combinação copa/porta-enxerto, podendo ser alterado por outros fatores como idade da planta, quantidade de frutos, densidade do plantio, clima, pragas, doenças, método de cultivo e condições edafoclimáticas (MEDINA et al. 2005).

Os citros, de um modo geral, apresentam um só tronco até a altura de 50 a 80 cm, quando se formam de duas a quatro hastes principais.

As folhas começam a se expandir antes do término do alongamento do ramo e alcançam 80% do seu tamanho máximo entre um e dois meses; são, inicialmente, verde-claras e, ao final, tornam-se verde-escuras e coriáceas. O teor de matéria seca é de cerca de 29% na folha jovem, aumentando para 45% após um ano de idade quando a folha está completamente expandida (MEDINA et al. 2005). As folhas podem permanecer saudáveis e metabolicamente ativas por dois ou mais anos, quando, por fim, caem (GOREN, 1993). Embora os citros permaneçam sempre verdes, há uma contínua reposição de folhas durante seu desenvolvimento (RODRIGUES, 1987).

Os frutos cítricos são classificados como hesperídeos, um tipo especial de baga, formada de exocarpo ou flavedo (parte externa visível), mesocarpo ou albedo (tecido normalmente branco esponjoso) e endocarpo ou polpa (Figura 2.4).

O exocarpo, também denominado flavedo, possui células colenquimatosas e corresponde à parte colorida da casca. O mesocarpo ou albedo, corresponde à parte branca da casca, enquanto o endocarpo é a camada interna onde se originam as vesículas de suco (QUEIROZ-VOLTAN; BLUMER, 2005).

O crescimento dos frutos cítricos é do tipo sigmoide simples, crescendo todas as partes do fruto até a maturação, mas com taxas diferenciadas (GUARDIOLA; LÁZARO, 1987).

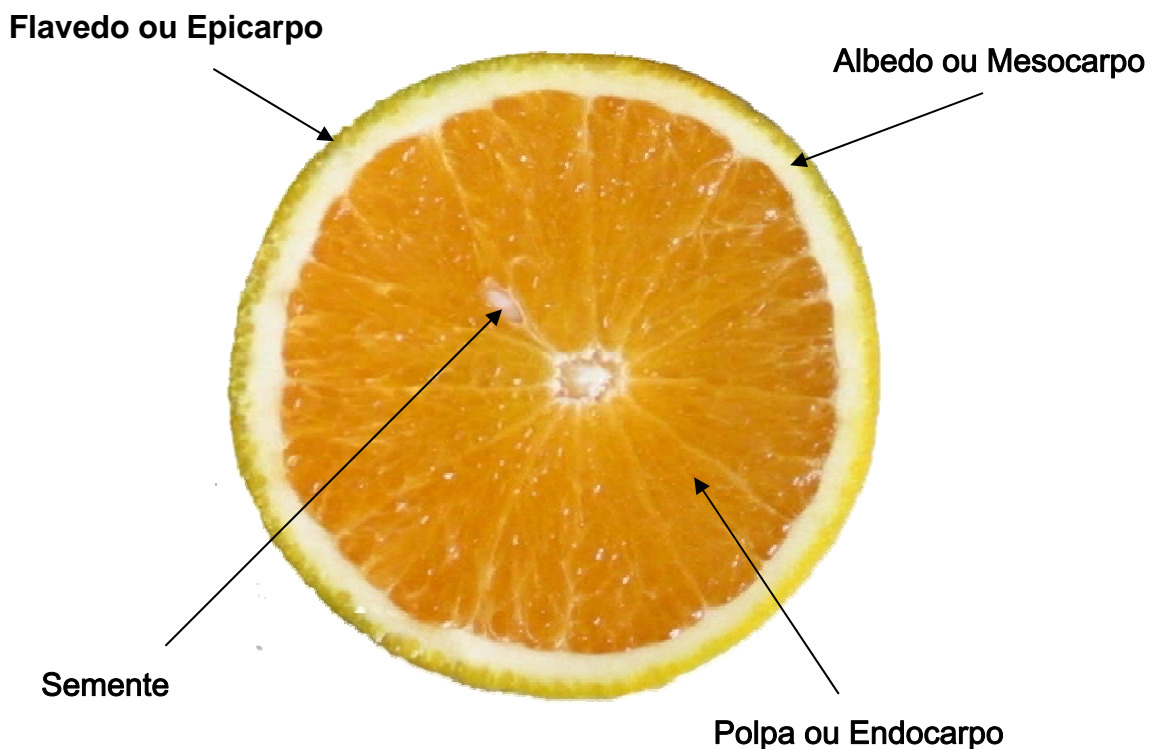


Figura 2.4 Partes do fruto cítrico

O processo de maturação dos frutos é, tipicamente um processo de senescência (LEOPOLD; KRIEDEMANN, 1975). Os frutos cítricos são classificados como não climatéricos, em que a respiração declina nos últimos estádios do desenvolvimento e a evolução do etileno é extremamente lenta durante a

maturação. Durante esse período, não ocorrem variações drásticas na composição química, sendo as modificações mais evidentes referentes ao conteúdo de sólidos solúveis totais (SST), acidez total (AT) e coloração da casca.

O conteúdo de açúcares nos frutos depende de vários fatores como cultivar, copa, porta-enxerto, tratamentos culturais e clima. Os ácidos se acumulam durante o desenvolvimento do fruto e se reduzem durante a maturação (GUARDIOLA, 1999).

A semente cítrica possui duas camadas, uma externa denominada testa, que é rígida e lenhosa de coloração branco-creme, e uma camada mais interna denominada tegumento, constituída de uma fina membrana (SPIEGEL-ROY; GOLDSHMIDT, 1996).

2.4.2 Porta-enxertos

A enxertia é o método mais empregado na propagação dos citros. Visa utilizar as características do porta-enxerto para melhorar a produção e a qualidade dos frutos, aumentar a longevidade das plantas, reduzir a altura da árvore e o tempo necessário para início da produção bem como aumentar a resistência das plantas a doenças e estresses (deficiência hídrica e nutricional). A enxertia consiste na inserção de uma gema ou borbulha do ramo do clone (variedade copa) no porta-enxerto desejado.

As laranjas doces [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck] foram os primeiros porta-enxertos utilizados na citricultura. O uso desse tipo de porta-enxerto tem duas limitações, ou seja, baixa resistência à seca e alta suscetibilidade à gomose. São moderadamente tolerantes ao frio e a solos salinos, mas não são a solos calcáreos (FORD, 1973). De um modo geral, as laranjas doces são consideradas bons enxertos para laranjas e tangerinas apresentando frutos de boa qualidade.

A laranja azeda (*Citrus aurantium* L.) foi um dos principais porta-enxertos da citricultura de quase todos os países até o surgimento do vírus da tristeza dos citros. Apresenta boa adaptação a solos argilosos e arenosos, resultando alta produtividade com frutos de boa qualidade. Tem boa resistência à gomose de *Phytophthora* e é moderadamente tolerante à salinidade e à alcalinidade (WUTCHER et al. 1970).

A lima da Pérsia (*Citrus limettiodes* Tanaka), conhecida como Palestine sweet lime, é considerada um híbrido de quatro espécies, incluindo *C. limon* e *C. aurantiifolia*. Foi um dos principais porta-enxertos da citricultura de todos os países, tendo perdido importância devido à suscetibilidade à tristeza.

O limão cravo (*Citrus limonia* Osbeck) é um híbrido natural de limão (*C. limon*) e uma tangerina (*C. reticulata*) (SWINGLE, 1948) originado na região de Cantão, no sul da China, onde é conhecido como limão Canton. Na classificação de Tanaka (1954), o limão cravo é conhecido como uma espécie (*C. limonia*) nativa da Índia, onde é conhecido pelo nome de Jamir.

Há diversas seleções de limão cravo semelhantes quanto às características de crescimento, vigor e produção de plantas, mas que diferem no formato dos frutos, coloração e aderência da casca, acidez e aroma do suco.

Atualmente, o limão cravo tem sido amplamente utilizado no Brasil, exceto no Rio Grande do Sul, onde predomina o trifoliata, e no Sergipe, onde divide espaço com o limão rugoso. No exterior, está presente na citricultura da Argentina, China e Índia. Em São Paulo, vem sendo utilizado comercialmente desde a década de 1920, porém seu uso foi ampliado a partir da década de 1950, vindo substituir a laranja azeda suscetível ao vírus da tristeza. Há muitas razões para seu uso comercial como, por exemplo, tolerância à tristeza, resistência à seca, facilidade de obtenção

de sementes, grande vigor no viveiro e depois da enxertia, bom pegamento das mudas, rápido crescimento, produção precoce, produção regular de frutos, compatibilidade com as cultivares copas, média resistência ao frio e bom comportamento em solos arenosos (POMPEU JÚNIOR, 2005).

Muitas tangerinas mostram-se promissoras como porta-enxertos, mas poucas têm sido adotadas comercialmente. As principais limitações ao seu uso são o início de produção mais tardio, menor resistência à seca e à gomose de *Phytophthora* quando comparados com outros porta-enxertos (POMPEU JÚNIOR, 2005).

O trifoliata [*Poncirus trifoliata* (L.) Raf.] é considerado um porta-enxerto com potencial ananicante, que pode ser expresso com maior ou menor intensidade dependendo das condições edafoclimáticas, da variedade copa, presença de viroses e irrigação (POMPEU JÚNIOR, 2005). Apresenta maior sensibilidade à seca que os demais porta-enxertos.

De modo geral, o trifoliata e seus híbridos proporcionam a produção de frutos com melhores características comerciais do que as obtidas por outros porta-enxertos.

Há outros porta-enxertos de menor utilização comercial como Citranges [*Poncirus trifoliata* (L.) Raf. x *Citrus sinensis* (L.) Osbeck], Citromelos [*Citrus paradisi* Macfad. x *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.], Citrandarins, Limão Volkameriano (*Citrus volkameriana* V. Ten. & Pasq.), Alemow (*Citrus macrophylla*), Limão Rugoso (*Citrus jambhiri*) (POMPEU JÚNIOR, 2005).

2.4.3 Variedades copas

Existe um número muito grande de variedades cítricas cultivadas comercialmente nos países produtores de todo o mundo, tais como laranjas, tangerinas, limões, limas, pomelos, cidras e cunquates. No Brasil, as principais variedades comerciais são Valência, Pêra, Natal e Hamlin.

A laranja Pêra está entre as principais variedades de citros do país. Seus frutos de meia estação apresentam excelente qualidade para os mercados interno e externo de fruta fresca e para a industrialização. Teve uma participação de 38% das plantas em 2000 (POMPEU JÚNIOR, 2001). Sua participação já atingiu 50% na década de 1990 (FIGUEIREDO, 1991). A diminuição do interesse por essa variedade tem como hipóteses a presença de 3 a 4 floradas no ano, o que encarece a produção e requer maior mão-de-obra, e o fato de apresentar menor produtividade do que outras variedades, como Valência e Natal (PIO et al. 2005). Atualmente, tem perdido espaço nos novos plantios para a variedade Valência.

Em 2000, a variedade Natal representava aproximadamente 24% dos plantios de laranjas doces (POMPEU JÚNIOR, 2001). É uma variedade de maturação tardia. Seus frutos apresentam excelente qualidade para o consumo como fruta fresca e também para a industrialização (FIGUEIREDO, 1991). A participação dessa variedade nos viveiros comerciais diminuiu para 12,2% em 2003 e 11,1% em 2004 (POMPEU JÚNIOR, 2001).

A Valência é uma variedade de grande aceitação pelos produtores devido à boa produtividade e ao tamanho satisfatório dos frutos. Os frutos dessa variedade são aceitos para o consumo de fruta fresca como também para a indústria. Em 2000, representava 21% do total das laranjeiras do país. Em 2003 e 2004, representou a maior participação nos viveiros paulistas com 34% e 33% do total de mudas, seguida pela variedade Pêra (28% em 2004) (PIO et al. 2005). Atualmente, é a variedade mais utilizada na citricultura. A maioria dos países cítricos cultiva essa variedade.

Em 2000, a variedade Hamlin ocupava o quarto lugar em número de plantas no Estado de São Paulo, o que correspondia a 6% em relação ao total (POMPEU JÚNIOR, 2001). Seus frutos se destinam principalmente ao mercado externo e à industrialização, não tendo boa aceitação no mercado de fruta fresca por não agradar o paladar do brasileiro (FIGUEIREIDO, 1991). Apresentam maturação precoce e boa produtividade (PIO et al. 2005). Em 2003, representava 13,7% da produção de mudas no Estado de São Paulo, decrescendo para 11,6% em 2004.

Outras variedades merecem destaque na citricultura nacional como Bahia, Baianinha, Westin, Rubi e Folha Murcha. Novas variedades de laranja doce têm sido estudadas por mais de vinte anos no Centro de Citricultura Sylvio Moreira, Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) em Cordeirópolis, SP, sendo as mais promissoras as variedades Homossassa, João Nunes, Seleta Vermelha, Mangaratiba, Westin, Rosa e Rubi (PIO et al. 2005).

2.4.4 Produto principal da cadeia citrícola

O principal produto da cadeia citrícola brasileira é o suco de laranja. A indústria de suco produz diversos subprodutos da laranja. Eles possuem diferentes aplicações no mercado interno e externo, dentre as quais incluem-se a fabricação de produtos químicos, solventes, aromas, fragrâncias, tintas, cosméticos e complementos para ração animal (BOTEON, 2002).

A safra 2008/2009 deve consolidar, ainda, o redirecionamento do processamento para a produção cada vez maior de suco de laranja fresco (SLF), apesar de ainda predominar do suco de laranja concentrado e congelado (SLCC).

O suco de laranja concentrado congelado (SLCC) é pasteurizado, acondicionado sob vácuo e resfriado até 10° C negativos, temperatura na qual será armazenado. Preliminarmente à concentração, efetua-se a pasteurização do suco fresco. Esse tratamento térmico tem como objetivo a destruição de microrganismos, além de provocar a inativação das enzimas responsáveis pela clarificação e geleificação do suco. O tempo de pasteurização é variável em função da vazão dos evaporadores, em geral, situando-se entre 5 e 15 segundos. As temperaturas variam entre 90° C e 98° C (BARBOSA; CURTOLO, 2005).

O suco concentrado possui um diferencial competitivo, menor custo de transporte e estocagem em relação aos sucos prontos para beber.

O suco de laranja pasteurizado reconstituído é o SLCC diluído em água até o teor de sólidos solúveis ficar próximo do suco natural, ao redor de 11,5° Brix. A fim de evitar a presença de ar no produto, é normalmente realizada a etapa de desaeração, que consiste da passagem do suco através de uma câmara de vácuo. Após esse processo, o suco reconstituído é pasteurizado antes de ser envasado com finalidade de inativar enzimas e estabilizar o suco microbiologicamente.

O suco de laranja integral pasteurizado (SLI) é extraído da fruta sem passar pelas etapas de concentração e reconstituição. O SLI tem como característica um teor de sólidos solúveis semelhante ao da própria fruta, em torno de 11,5º Brix. A grande vantagem desse tipo de suco é o sabor que se assemelha à fruta fresca. Apresenta a desvantagem de possuir maior concentração de água, o que torna o custo de transporte mais alto em relação ao SLCC.

2.5 Agricultura orgânica

A agricultura orgânica é resultado de um movimento em que várias correntes estabeleceram formas diferentes de manejo do sistema solo/planta e da criação de animais (NEVES, 2004). Segundo Ehlers (1999), esses movimentos podem ser agrupados em quatro grandes vertentes. Na Europa, surgiram a agricultura biodinâmica, iniciada por Rudolf Steiner em 1924, a agricultura orgânica, cujos princípios foram estabelecidos entre os anos de 1925 e 1930 pelo pesquisador inglês Sir Albert Howard, e a agricultura biológica, inspirada nas idéias do suíço Hans Peter Müller. No Japão, surgiu a agricultura natural, a partir de 1935, baseada nas idéias de Mokiti Okada. O ponto comum entre as diferentes correntes que formam a base da agricultura orgânica é a busca de um sistema de produção sustentável no tempo e no espaço, mediante o manejo e a proteção dos recursos naturais, sem a utilização de produtos químicos agressivos à saúde humana e ao meio ambiente, mantendo a fertilidade e a vida dos solos, favorecendo a diversidade biológica e respeitando a integridade cultural dos agricultores (DAROLT, 2003).

Segundo a definição do Codex Alimentarius (2004):

“A agricultura orgânica é um sistema de gerenciamento total da produção agrícola com vistas a promover e realçar a saúde do meio ambiente, preservar a

biodiversidade, os ciclos e as atividades biológicas do solo. Nesse sentido, a agricultura orgânica enfatiza o uso de práticas de manejo em oposição ao uso de elementos estranhos ao meio rural. Isso abrange, sempre que possível, a administração de conhecimentos agronômicos, biológicos e até mesmo mecânicos. Exclui a adoção de substâncias químicas ou outros materiais sintéticos que desempenhem no solo funções estranhas às desempenhadas pelo ecossistema.”

Os princípios da agricultura orgânica baseiam-se em um sistema de produção sustentável, economicamente viável e socialmente justo. O sistema de manejo de produção orgânica apresenta particularidades do local tais como solo, clima, fauna, flora e recursos hídricos. Essas particularidades muitas vezes exigem soluções específicas para o tipo de cultivo e tratos culturais.

Em relação à produção de orgânicos, a Austrália continua a representar a maior área orgânica certificada, 12 milhões de hectares, seguida por Argentina (2,8 milhões de hectares) e Brasil (1,8 milhões de hectares). A maior parte da área continental mundial de orgânicos está na Oceania (37,6%), seguida pela Europa (24,1%) e América Latina (19,9%). Em termos de terras certificadas sob manejo orgânico, como proporção da área agrícola nacional, estão os países alpinos, como Áustria (13,4%) e Suíça (11%) (WILLER; KILCHER, 2009). O mercado global para produtos orgânicos atingiu um valor de mais de 46 bilhões dólares em 2007, com a grande maioria dos produtos a serem consumidos na América do Norte e Europa, segundo a Organic Monitor.

O Brasil exporta 80% de sua produção. Os principais mercados consumidores de orgânicos são Estados Unidos, Alemanha, França e Japão. Em 2008, o Brasil exportou US\$ 58 milhões para 70 países. O mercado interno representa apenas 1% da produção nacional (ORGANICS BRASIL, 2009).

O Brasil é líder na exportação de açúcar orgânico como também na produção e exportação de suco de laranja orgânico.

A inserção de alimentos cultivados organicamente no mercado formal é dependente da certificação orgânica, que é o instrumento formal utilizado para assegurar a produção de acordo com especificações pré-estabelecidas (MACHADO, 2005). A certificação, em seu conceito amplo, é a definição de atributos de um produto, processo ou serviço e a garantia de que eles se enquadram em normas predefinidas (NASSAR, 2003).

Existem normas para a certificação de empresas da agroindústria e produtores rurais que adotam a produção orgânica. Essas normas foram pioneiramente elaboradas na década de 80 por uma entidade europeia, a International Federation of Organic Agriculture Movements (IFOAM). Esta entidade é uma organização mundial para o desenvolvimento orgânico que tem como objetivo liderar, unir e ajudar o movimento orgânico na sua diversidade. Reúne mais de 750 organizações membros em 108 países. A partir das normas da IFOAM, vários países desenvolveram suas próprias normas de produção orgânica (HOFFMANN, 2004).

O Instituto Biodinâmico (IBD), de Botucatu-SP, fundado em 1982, foi a primeira entidade certificadora orgânica nacional, reconhecida internacionalmente. Conquistou a acreditação IFOAM em 1995, a acreditação pelo German Accreditation Council - DAR em 1999 e a acreditação do United States Department of Agriculture – USDA em 2002, além de possuir convênio com Japan Agriculture Standard - JAS (IBD, 2005). Atualmente, há mais de 12 certificadoras atuando no país.

As certificadoras verificam todos os procedimentos adotados no sistema de produção, tais como preparo do solo, adubação e controle biológico ou cultural das principais doenças. Atualmente, com a aprovação da Lei de Orgânicos no Brasil

(Decreto nº 6323), as certificadoras terão que obter acreditação pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). A acreditação reconhece a competência do certificador, ou seja, que ele demonstrou ser capaz de avaliar a conformidade do produto, obedecendo às regras estabelecidas pelo Inmetro. Pauta-se em uma relação de confiança.

Todos os insumos utilizados devem ser permitidos pela legislação nacional e pela certificadora. Além disso, são observadas as legislações ambientais e as relações trabalhistas. A verificação é realizada mediante auditorias externas periódicas e visitas para monitorar a implantação e a efetividade do sistema certificado. Com a conquista do selo, o produtor tem maior facilidade para vender sua safra tanto no mercado interno quanto no externo, no qual vem aumentando a demanda por produtos orgânicos.

2.6 Análise por ativação neutrônica instrumental

A análise por ativação neutrônica (NAA) é uma técnica analítica isotópica específica para determinação quantitativa e qualitativa dos elementos químicos (BODE; De GOEIJ; 1988). Dependendo da existência ou não de tratamentos químicos, a técnica pode ser dividida em três categorias. Se ocorrer tratamento químico antes da irradiação, tem-se análise por ativação neutrônica química (CNAA - *chemical neutron activation analysis*). Não havendo qualquer tratamento químico, é chamada análise por ativação neutrônica instrumental (INAA - *instrumental neutron activation analysis*). Se o tratamento for após a irradiação, tem-se análise por ativação neutrônica radioquímica (RNAA - *radiochemical neutron activation analysis*) (EHMANN; VANCE, 1991). Outra

classificação da NAA seria de acordo com a energia dos nêutrons utilizados (ALFASSI, 1994).

A análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), por ser um método multielementar e não destrutivo, permite que sejam realizadas determinações simultâneas e puramente instrumentais. Pelas características de elevado rigor metrológico, foi considerado inicialmente por Bode, Fernandes, Greenberg (2000) como um método de razão primário. De acordo com o *Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry* (CCQM), um método primário é definido como um método de medição que possui a mais alta qualidade metrológica, cuja operação pode ser totalmente descrita e compreendida, onde a incerteza de medição pode ser apresentada em termos do Sistema Internacional de Unidades SI, e os resultados são aceitos sem estarem referenciados a um padrão da grandeza medida. A NAA foi reconhecida oficialmente como método primário de medição na 13^a Reunião Anual do CCQM (BIPM, 2007) e discutida pormenorizadamente por Bode, Greenberg, Fernandes, 2009.

A INAA é frequentemente utilizada para validação de outras técnicas analíticas e é fundamental em processos de certificação de materiais de referência. Tem como característica propiciar poucas fontes de erro quando comparada com a maioria das outras técnicas analíticas e permite determinar a qualidade dos resultados pelo cruzamento de informações e avaliações internas (GREENBERG, 2008).

A NAA é baseada na conversão de núclídeos estáveis em radionúclídeos pela irradiação com nêutrons e a subsequente detecção da radiação gama emitida durante o decaimento desse radionúclídeo. Há diferentes tipos de reações que ocorrem pelo bombardeamento com nêutrons, sendo o mais comum a captura de um nêutron pelo núclídeo alvo. A irradiação pode ocorrer em reatores nucleares de

pesquisa ou mediante fonte de nêutrons, sendo o fluxo de nêutrons mais elevado o que possibilita menores limites de detecção (BACCHI, 1993). A atividade produzida de um dado radionuclídeo depende do número de átomos do nuclídeo alvo presente na amostra, da intensidade do fluxo de nêutrons, do tempo de irradiação, da meia-vida do radionuclídeo formado e da probabilidade de ocorrência da reação (seção de choque).

Os radionuclídeos produzidos têm meias-vidas variando desde frações de segundos até vários anos, sendo a radioatividade medida por espectrometria de radiação gama, geralmente utilizando detectores semicondutores de germânio. Cada radionuclídeo emite raios gama com energias características, possibilitando a sua identificação. Os espectros produzidos são analisados por um software que localiza, identifica e calcula a área de cada pico (BACCHI; FERNANDES, 2003). A quantidade de eventos acumulados em um fotopico do radionuclídeo de interesse é utilizada para obter a concentração do elemento na amostra.

Existem diversas formas de padronização, sendo mais comum o uso de método comparativo, em que se irradia um padrão para cada elemento a ser determinado. Uma opção bastante empregada é o método k_0 , que permite determinações multielementares pela irradiação de padrão para um único elemento. Esse método necessita de caracterização do fluxo de nêutrons e de calibração da eficiência de detecção. Esse método apresenta como principais vantagens o baixo custo da análise e a diminuição de operações laboratoriais (DE CORTE, 2001; INGELBRECHT et al. 1991). O método é descrito pela seguinte equação:

$$\rho_a = \frac{\left(\frac{N}{WtSDC}\right)_a}{A_{Au}} \frac{I}{k_{0,Au}(a)} \left(\frac{f + Q_{0,Au}(\alpha)}{f + Q_{0,a}(\alpha)} \right) \frac{\varepsilon_{Au}}{\varepsilon_a}$$

onde:

ρ = fração de massa de um elemento

a = índice que representa o analito

Au = índice que representa o comparador (ouro)

N = área do fotopico de interesse

W = massa da amostra

t = tempo de medição da amostra

S = fator de saturação

D = fator de correção de decaimento radioativo para tempo zero

C = fator de correção de decaimento durante a contagem

A = taxa de contagem específica

ε = eficiência de detecção para o fotopico

f = razão entre fluxos térmico e epitérmico

Q_0 = integral de ressonância

α = parâmetro de distribuição de energia dos nêutrons epitérmicos

2.7 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

O espectrômetro de massas é um instrumento que separa ions em movimento, com base em suas razões massa-carga (m/z).

A espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica bastante sensível para análise multielementar e isotópica (DATE; GRAY, 1989). Os limites de detecção são baixos para a maioria dos elementos, variando de 1 a 100 g/L. Uma das maiores vantagens desta técnica é a rapidez na obtenção dos resultados, que pode ser de 30 segundos, consumindo, no geral, menos do que 1 mL de solução das amostras (BRADFORD; COOK, 1997).

No ICP-MS, podem ser introduzidas amostras líquidas, sólidas e gases, porém é mais comum a introdução de amostras líquidas pela facilidade de manipulação e preparo como também disponibilidade de soluções de referência para calibração (SANTOS, 2007). O sistema típico de introdução consiste de uma bomba peristáltica, um nebulizador e uma câmara de nebulização. A amostra é bombeada até o nebulizador que transforma a amostra líquida em um aerosol fino (GINÉ-ROSIAS, 1999). Quando o aerosol, resultante da nebulização de uma solução, atravessa um plasma de argônio ocorre a separação e a contagem de íons formados (CINTRA, 2004). A ionização da amostra é essencial por ser necessário acelerar a massa no analisador que, por sua vez, faz a deflexão de íons em função da massa, da velocidade e da intensidade de campos elétricos e/ou magnéticos. A técnica produz com maior eficiência o feixe de íons que são analisados por meio de espectrometria de massas. Outra vantagem do ICP-MS, comparando com outras formas de ionização, refere-se ao mecanismo de introdução da amostra, que se dá pelo processo clássico de nebulização ou injeção de átomos ou moléculas liberados por abrasão a laser. Em ambos os casos, as amostras são introduzidas em condições de pressão ambiental (SATO; KAWASHITA, 2002).

O ICP-MS não dispõe de um modelo físico que descreva quantitativamente a resposta do equipamento com suficiente precisão, o que requer a construção de curvas de calibração diárias, que servirão como referência para converter as intensidades registradas nas análises das soluções nas concentrações dos respectivos elementos. A resposta do ICP-MS deve ser linear à concentração elementar (SANTOS, 2007).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Experimento de campo

3.1.1 Área de estudo

O experimento de campo foi desenvolvido em quatro propriedades de citros na região de Borborema, SP. O município de Borborema possui uma área rural de 547 km² e faz divisa com Novo Horizonte, Itápolis, Ibitinga e Itajobi.

Segundo dados da EMBRAPA (2005), a região situa-se no Planalto Centro Ocidental, onde predominam as formas de relevo denudacionais, marcadamente formadas por colinas amplas e baixas com topos convexos, aplanados ou tabulares. As altitudes variam entre 400 m e 700 m e as declividades médias das vertentes entre 2% e 10%. As altitudes das propriedades são 456 m, 451 m, 456 m e 417 m para as propriedades orgânica 1 (Org1), orgânica 2 (Org2), convencional 1 (Conv1) e convencional 2 (Conv2), respectivamente.

O solo da região de Borborema é classificado como argissolo. Esse solo é constituído por material mineral, apresentando horizonte B textural com argila de atividade baixa imediatamente abaixo do horizonte A ou E. O acréscimo de argila em profundidade e a capacidade de troca de cátions é inferior a 27cmol/kg de argila (EMBRAPA, 2006a).

De acordo com a classificação de Köppen, o clima é do tipo Aw com precipitações anuais que variam de 1300 mm a 1400 mm, sendo 25 mm a média do mês mais seco (agosto) e 223 mm a média do mês mais chuvoso (janeiro). A temperatura média anual é de 19,7° C.

Duas propriedades adotam o sistema de produção orgânico e duas, o sistema de produção convencional. Pelas Figuras 3.1 e 3.2, observa-se que as propriedades estão próximas entre si. Em todas as propriedades, tem-se a variedade de laranja Valência (*Citrus sinensis* L. Osbeck) enxertada sobre limão cravo (*C. limonia* Osbeck) com espaçamento de 7,0 m x 4,0 m e idades que variaram de 12 a 14 anos em 2005. As plantas selecionadas foram identificadas (Figura 3.3) para amostragem em anos sucessivos (3 anos).

As propriedades que adotam o sistema de produção orgânico são certificadas pelo Instituto Biodinâmico – IBD. É interessante frisar que o IBD é acreditado pela IFOAM, com selo aceito nos mercados da Europa, Estados Unidos e Japão. O manejo dessas propriedades é caracterizado pela utilização de adubos verdes, esterco de origem animal curtido e preparado com micronutrientes permitidos pela certificadora e legislação nacional, calda sulfocálcica para o controle de ácaros e outras pragas, roçadeira e capina manual para o controle de plantas daninhas. O uso de calcário é permitido na agricultura orgânica mas, limitado à dose de 2 toneladas por hectare.

As propriedades convencionais utilizam, como manejo, fertilizantes sintéticos solúveis (NPK) e micronutrientes aplicados via foliar, agrotóxicos para o controle de pragas e doenças, roçadeira e grade na entrelinha e herbicida na linha de cultivo. O calcário foi utilizado pela propriedade convencional.



Figura 3.1 Localização das propriedades no município de Borborema, SP

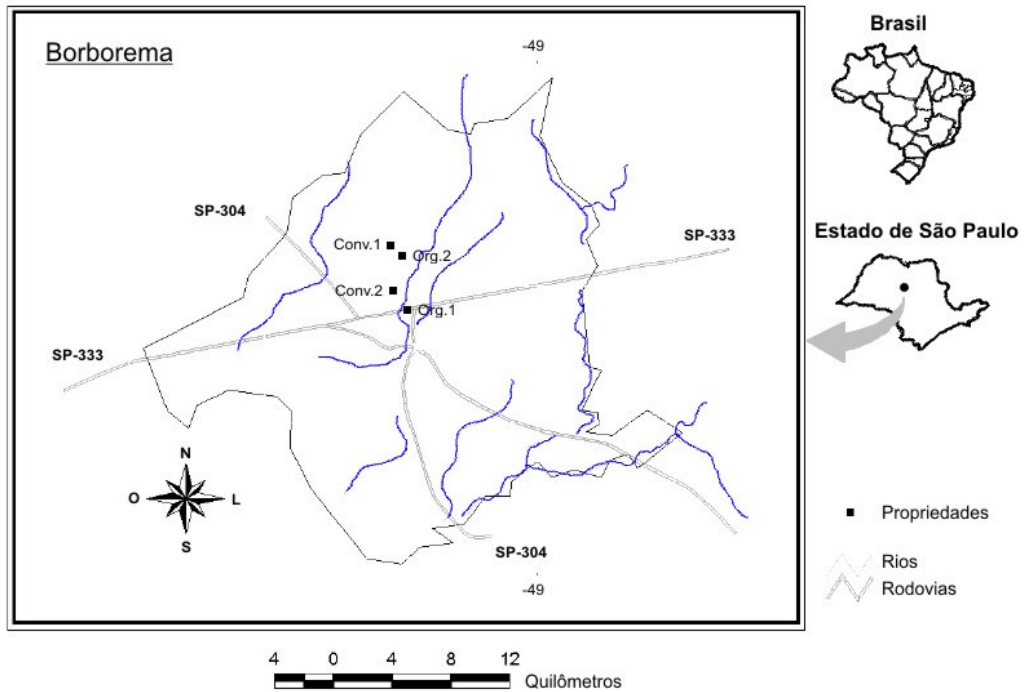


Figura 3.2 Mapa do Município de Borborema, SP, em coordenadas geográficas com escala 1:250.000 baseada em carta do IBGE com Datum SAD-69 (carta com escala 1:1.000.000)



Figura 3.3 Identificação das plantas cítricas no campo

3.1.2 Delineamento experimental e amostragem

O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso com 2 tratamentos (orgânico e convencional) e 2 propriedades para cada sistema de produção.

A coleta de amostras nas quatro propriedades foi realizada nos anos de 2005, 2006 e 2007, tomando-se como critério o período de colheita (maturação) dos frutos. As datas de coletas nas quatro propriedades foram:

- Em 2005, foi realizada entre os dias 16 a 18 de setembro
- Em 2006, foi realizada entre os dias 24 a 27 de setembro
- Em 2007, foi realizada entre os dias 08 a 10 de outubro

Realizou-se amostragem sistemática, isto é, amostrava-se uma planta ao acaso na primeira rua do talhão e, andando em ziguezague, pulavam-se 2 ruas amostrando-se outra planta. A coleta foi realizada em talhões homogêneos com relação a variedade, porta-enxerto, idade, declividade e textura do solo.

Amostraram-se 15 plantas em cada propriedade, sendo coletados folhas, frutos e também o solo sob a projeção das árvores (Figura 3.4).



Figura 3.4 Coleta de amostras de solo, folhas e frutos

3.1.3 Solos

Coletou-se 1 amostra composta de solo (1 sub-amostra a 50 cm para dentro da área de projeção da copa e 1 sub-amostra a 50 cm para fora da área de projeção da copa) de 500 g por planta, de 0 a 20 cm de profundidade. A coleta de 2 sub-amostras de solo foi realizada para melhor representar o solo das propriedades, já que a distribuição de insumos é realizada em área total (linha e entre linha de cultivo).

É importante salientar que o solo da propriedade CONV 2 estava compactado, o que dificultou a coleta de amostras nessa propriedade.

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos identificados e encaminhadas ao Laboratório de Radioisótopos (CENA/USP), onde o solo foi seco em estufa a 80°C até atingir peso constante. A seguir, as amostras foram moídas em

gral de porcelana, peneiradas (1 mm) e acondicionadas em frascos de polietileno vedados.

Porções analíticas de 250 mg foram transferidas para cápsulas de polietileno de alta pureza (6 mm de altura e 9 mm de diâmetro) fabricadas pela Posthumus Plastics, Holanda, apropriadas para a irradiação. Para controle da qualidade analítica, utilizaram-se dos materiais de referência certificados Soil-7, produzido pela International Atomic Energy Agency (IAEA), Áustria, e SRM-2711 Montana Soil, produzido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), Estados Unidos.

3.1.4 Folhas

Coletaram-se 25 folhas por planta, o que representa de 0,3 % a 1% da quantidade de folhas, sendo 5 folhas em cada quadrante e 5 folhas na parte interna da planta na altura mediana. Amostrou-se a terceira ou quarta folha do ramo. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos identificados e encaminhadas ao Laboratório de Radioisótopos (CENA/USP).

A presença de partículas exógenas eleva a concentração de elementos químicos em folhas das plantas. Os resultados podem ficar comprometidos principalmente para determinação dos ETR que são de origem geológica. Elementos como Fe, Hf, Sc, Th e lantanóides mostraram-se enriquecidos nos compartimentos vegetais de ecossistemas tropicais (FRANÇA et al., 2002). Assim, as folhas foram lavadas com detergente aniônico de baixo nível de impurezas (Alconox), solução de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e água destilada para a retirada de qualquer partícula de terra aderida à folha, segundo procedimento preconizado por Markert (1995). Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 60°C até atingir

peso constante, moídas em moinho orbital de alumina (partículas reduzidas a 0,5 mm) e acondicionadas em frascos de polietileno vedados.

Porções analíticas de 250 mg foram transferidas para cápsulas de polietileno de alta pureza (12 mm de altura e 9 mm de diâmetro), fabricadas pela Posthumus Plastics, Holanda, apropriadas para a irradiação. Os materiais de referência certificados SRM-1515 Apple Leaves, produzido pelo NIST, Estados Unidos, e TL-1 Tea Leaves, produzido pelo Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT), Polônia, foram analisados juntamente com as amostras para controle da qualidade analítica.

3.1.5 Partes do fruto

Coletaram-se 5 frutos (massa média 180 g por fruto) por planta, sendo 1 fruto por quadrante (norte, sul, leste e oeste) e 1 fruto na parte interna da planta em uma altura mediana.

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos identificados e encaminhadas ao Laboratório de Radioisótopos (CENA/USP), onde os frutos foram lavados comalconox, EDTA e água de torneira. Depois de lavados, os frutos foram descascados e separados em casca, semente, polpa e suco. O suco de laranja foi extraído com espremedor elétrico, acondicionado em ultra-freezer (- 80°C). A seguir, porções de 100 mL foram imersas por 15 minutos em nitrogênio líquido e liofilizadas por 96 h. A semente, casca e polpa foram secas em estufa a 60°C até atingir peso constante e moídas em moinho orbital de alumina atingindo tamanho de partícula inferior a 1 mm.

Porções analíticas de 150 mg de suco de laranja liofilizado foram transferidas para cápsulas de polietileno (12 mm de altura e 9 mm de diâmetro), fabricadas pela

Posthumus Plastics, Holanda. A amostra ocupou aproximadamente 50% do volume da cápsula, como medida de segurança devido à temperatura atingida pelo material durante a irradiação. Para controle da qualidade analítica, foram analisados juntamente com as amostras os materiais de referência certificados V-10 Hay Powder, produzido pela International Atomic Energy Agency (IAEA), Áustria, e TL-1 Tea Leaves, produzido pelo Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT), Polônia.

Porções analíticas de 300 mg das amostras de casca, polpa e semente foram transferidas para cápsulas de polietileno (9 mm de altura e 9 mm de diâmetro), fabricadas pela Posthumus Plastics, Holanda. Para controle da qualidade analítica, foram analisados juntamente com as amostras os materiais de referência certificados V-10 Hay Powder, produzido pela International Atomic Energy Agency (IAEA), Áustria, e TL-1 Tea Leaves, produzido pelo Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT), Polônia.

3.1.6 Insumos

Coletaram-se 500 g dos insumos utilizados pelos produtores rurais das quatro propriedades selecionadas. Os principais insumos utilizados nas propriedades agrícolas estão descritos na Tabela 3.1.

Outros insumos foram coletados em propriedades citrícolas da região de Araraquara, Jaboticabal e Ribeirão Bonito, no Estado de São Paulo, como também adquiridos no varejo com o objetivo de conhecer as principais fontes de ETR utilizadas na citricultura. A Tabela 3.2 descreve a composição química dos insumos e sua utilização.

Tabela 3.1 - Principais insumos utilizados nas propriedades agrícolas amostradas

Propriedade	Insumos
Org 1	enxofre, esterco de gado e esterco de galinha
Org 2	cal hidratada, calcário dolomítico 1, esterco de gado e esterco de galinha
Conv 1	oxicloreto de cobre, NPK 25 5 20, NPK 12 6 12
Conv 2	fertilizante foliar, calcário dolomítico 2, NPK 20 5 15

As amostras de esterco de gado e esterco de galinha tiveram suas partículas reduzidas para 0,5 mm em moinho criogênico. As amostras de NPK, silicato de cálcio e magnésio, termofosfato e fertilizante foliar tiveram suas partículas reduzidas para 0,5 mm em cadinho de porcelana. Os demais fertilizantes já se apresentavam com tamanho de partículas menores que 0,5 mm, não necessitando de moagem.

Porções analíticas de 300 mg das amostras foram transferidas para cápsulas de polietileno de alta pureza (9 mm de altura e 9 mm de diâmetro), fabricadas pela Posthumus Plastics, Holanda, apropriadas para a irradiação. Para controle da qualidade analítica, utilizaram-se dos materiais de referência certificados Soil-7, produzido pela International Atomic Energy Agency (IAEA), Áustria, e SRM-2711 Montana Soil, produzido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), Estados Unidos.

Table 3.2 - Composição química e utilidade dos insumos coletados

Insumos	Composição química	Utilização
Calcário dolomítico 1	25 – 35% CaO, 12 - 15% MgO	Corretivo
Calcário dolomítico 2	25 – 35% CaO, 12 - 15% MgO	Corretivo
Cálcio	22 % Ca	Fertilizante
Cal hidratada	40 % Ca, 17% Mg	Fertilizante e fungicida
Cloreto de potássio	60 - 62% de K ₂ O	Fertilizante
Enxofre	30 – 40 % S	Fertilizante
Esterco de gado	1-2% N, 0,8-1,4% P ₂ O ₅ , 1-1,8% K ₂ O	Fertilizante
Esterco de galinha	2-3,5% N, 2-4% P ₂ O ₅ , 1-2% K ₂ O	Fertilizante
Ferro	6 % Fe	Fertilizante
Fertilizante foliar	2 – 4% Mn, 3 – 5% Zn	Fertilizante
Fosfato reativo	24 – 27% total P ₂ O ₅	Fertilizante
NPK	%N, %P ₂ O ₅ , %K ₂ O variável	Fertilizante
Nitrato de cálcio	24% Ca, 17% N, 59% O	Fertilizante
Nitrato de magnésio	10,7% N, 15,5% Mg	Fertilizante
Oxicloreto de cobre	48 – 52 % Cu	Fertilizante e fungicida
Silicato de cálcio e magnésio	36% CaO, 9% MgO, 23% SiO ₂	Corretivo
Sulfato de magnésio	9,4% Mg, 12% S	Fertilizante
Superfosfato simples	18% P ₂ O ₅ , 18-20% Ca, 12-20% S	Fertilizante
Termofosfato	16-18% P, 16-18% Ca, 6-7% Mg	Fertilizante

3.2 Experimento em casa-de-vegetação com superfosfato simples

O experimento em casa-de-vegetação com superfosfato simples foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a absorção dos ETR e a distribuição desses elementos na planta cítrica. O limão cravo foi selecionado por ser o porta-enxerto mais utilizado na citricultura e também por ser o mesmo do experimento de campo.

O experimento em casa-de-vegetação (cobertura de vidro e plástico) foi desenvolvido em uma propriedade de citros na região de Rio Claro, SP. A casa-de-vegetação apresenta como vantagens maior proteção contra intempéries climáticas, maior facilidade e controle na irrigação e fertirrigação, maior controle de pragas e doenças, enfim por proporcionar maior controle em relação a um experimento desenvolvido no campo.

O experimento teve início em 09/05/08, com a semeadura de 2 sementes de limão cravo (*Citrus limonia* Osbeck) por tubete de polipropileno de 50 cm³. Foram utilizados 456 tubetes distribuídos em 2 bandejas plásticas com 228 células (12X19) (Figuras 3.5 e 3.6) que ficaram em bancadas de hastes de ferro. Trinta dias após a germinação, eliminou-se uma planta por tubete e iniciou-se a irrigação com solução nutritiva (Tabela 3.3) na concentração de 10 mL or planta. A solução nutritiva foi utilizada com frequência de 2 dias e a água diariamente desde da germinação. Semanalmente, coletaram-se 500 mL de amostras da água de irrigação e da solução nutritiva aplicada.

Tabela 3.3 - Concentração de sais utilizados no preparo da solução nutritiva aplicada em plantas de limão cravo

Insumo	Concentração (g/1000L)
Cobre	40*
Quelato de ferro	20
Monofosfato de amônio (MAP)	300
Nitrato de amônia	100
Nitrato de cálcio	670
Nitrato de potássio	200
Solução de micronutrientes	40*
Sulfato de magnésio	250

*Concentração em mL/1000L

O substrato utilizado na semeadura foi o Plantmax, cuja composição química está apresentada na Tabela 3.4. Foi adicionado ao substrato de plantio a proporção de 50 g do fertilizante Osmocote (NPK 19 6 10) para 25 kg de substrato, o que representa 2 g de Osmocote por kg de substrato.

Os substratos utilizados na semeadura (Plantmax) e no transplante (Vida Verde) no experimento de casa-de-vegetação eram compostos de:

- Plantmax: casca de pinus compostada, vermiculita expandida, perlita expandida, turfa, corretivo e fertilizante químico
- Substrato Vida Verde: casca de pinus compostada, carvão, espuma fenólica e corretivo

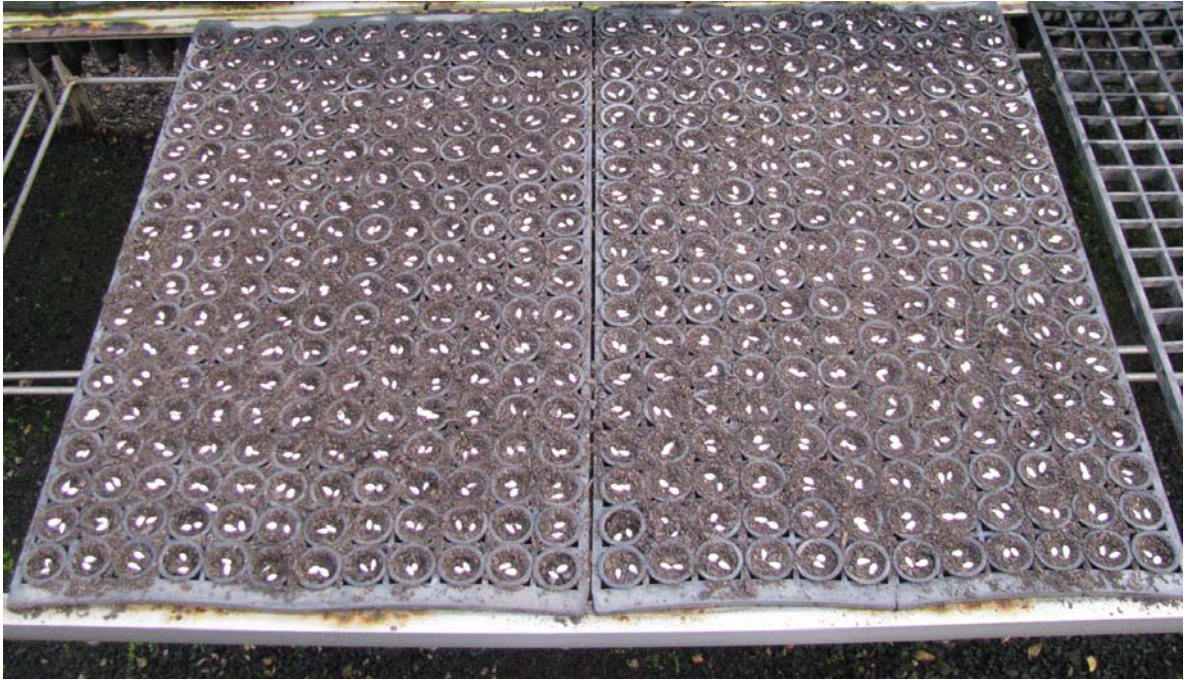


Figura 3.5 Semeadura das sementes de limão cravo em 09/05/08

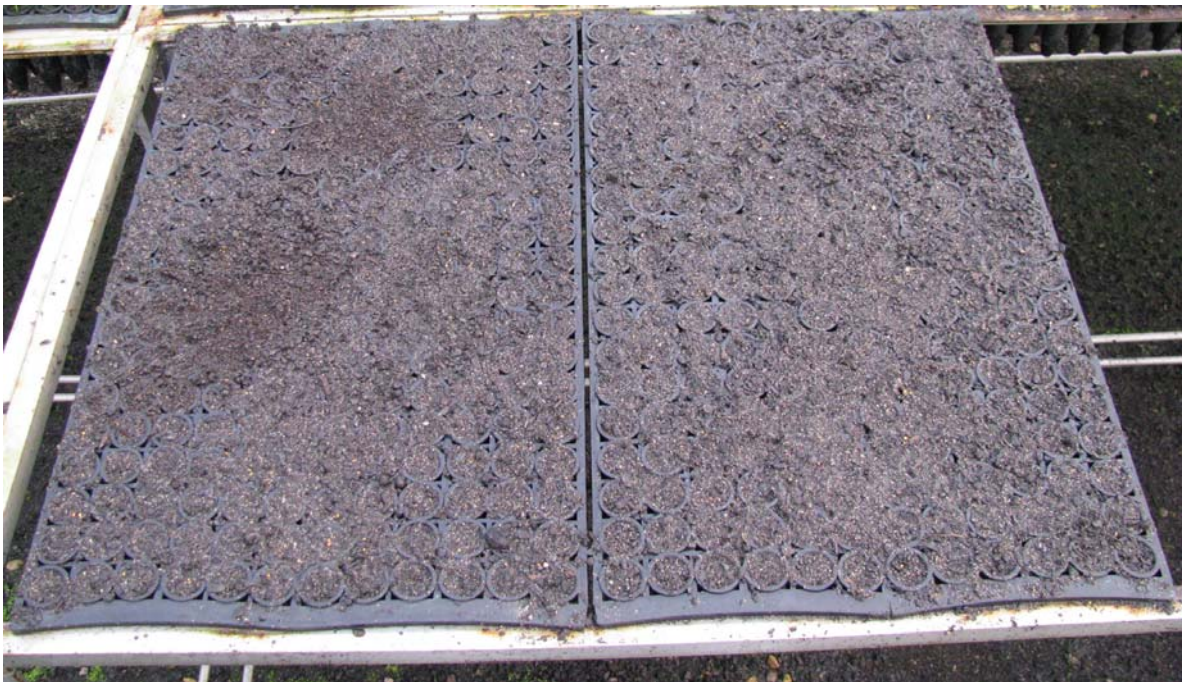


Figura 3.6 Cobertura das sementes de limão cravo em 09/05/08

Em 14/07/08, 66 dias após o início do experimento, coletaram-se plantas que foram divididas em parte aérea (caule e folhas), cotilédone e raiz.



Figura 3.7 Plantas de limão cravo coletadas 66 dias após o início do experimento

As plantas de limão cravo com 6 meses de idade foram transplantadas para sacos plásticos de 5,8 L com o substrato Vida Verde. Em cada saco plástico, foram colocados 1,9 kg do substrato Vida Verde (Figura 3.11).



Figura 3.8 Mudas de limão cravo com 3 meses e uma semana



Figura 3.9 Mudas de limão cravo com 6 meses após o plantio (data de transplante)

3.2.1 Delineamento experimental

O delineamento experimental (Figura 3.10) foi em blocos ao acaso, consistindo de 4 tratamentos, 1 testemunha e 9 repetições. Utilizou-se de uma bordadura em todo o contorno do experimento. Os tratamentos constituíram-se da testemunha e 4 diferentes doses de superfosfato simples (T1 = 50 g, T2 = 100 g, T3 = 200 g, T4 = 400 g) aplicado no substrato Vida Verde (1,9 kg).

Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda
Borda	T4	T2	Test	T1	T3	Borda
Borda	T2	T4	T3	Test	T1	Borda
Borda	Test	T1	T3	T2	T4	Borda
Borda	T1	T3	test	T2	T4	Borda
Borda	T2	T1	T4	Test	T3	Borda
Borda	T1	T4	T2	T3	Test	Borda
Borda	Test	T2	T1	T4	T3	Borda
Borda	T3	T4	test	T2	T1	Borda
Borda	T2	T3	T1	T4	test	Borda
Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda

Figura 3.10 Delineamento experimental de plantas de limão cravo sob diferentes doses de superfosfato simples



Figura 3.11 Vasos plásticos com testemunha e diferentes tratamentos



Figura 3.12 Plantas de limão cravo transplantadas em sacos plásticos



Figura 3.13 Mudas de limão cravo dois meses após o transplante (término do experimento)

3.2.2 Preparo das amostras

As sementes foram lavadas com alconox, EDTA e água corrente e secas em estufa (60° C) até atingirem peso constante e moídas em moinho orbital de alumina atingindo tamanho de partícula inferior a 1 mm.

O NPK e os substratos Plantmax e Vida Verde tiveram suas partículas reduzidas para 0,5 mm em cadinho de porcelana. A seguir, as amostras foram secas em estufa a 50° C até atingirem peso constante.

O fertilizante líquido e a água foram preparados para serem analisados por ICP-MS. Porções analíticas de 250 mg da solução nutritiva e dos materiais de referência certificados Soil-7 e SRM-2711 Montana Soil foram adicionados em

recipientes de Teflon PFA, juntamente com 4 mL de ácido nítrico (HNO_3) a 20% (v/v) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% (v/v). Posteriormente, os recipientes foram inseridos em forno de microondas (Milestone ETHOS 1600) e a digestão realizada de acordo com o método proposto por Nardi et al (2009). Após essa operação, adicionou-se água deionizada de alta pureza, obtida pelo sistema de purificação Milli-Q, até completar 25 mL. Por fim, Rh foi adicionado como um padrão interno para a concentração final de 10 $\mu\text{g/L}$. As amostras de água foram analisadas diretamente no ICP-MS.

As análises foram realizadas no ICP-MS modelo Elan DRC II (PerkinElmer) do Laboratório de Toxicologia e Essencialidade de Metais, Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto (FCFRP), da Universidade de São Paulo (USP).

3.3 Experimento em casa-de-vegetação com cloreto de lantânio

O experimento em casa-de-vegetação com cloreto de lantânio foi desenvolvido com o objetivo de avaliar os efeitos do La sobre o desenvolvimento do limão cravo.

O experimento com sementes de limão cravo realizado em casa-de-vegetação (cobertura de vidro e plástico) teve início em 24 de março de 2009, com a semeadura de 2 sementes de limão cravo por tubete de polipropileno de 50 cm^3 . Foram utilizados 456 tubetes distribuídos em 2 bandejas plásticas com 228 células (12X19) (Figura 3.14) que ficaram sobre bancadas de hastes de ferro. As sementes de citros foram irrigadas diariamente com água desde a semeadura, germinação e durante e após a aplicação dos tratamentos. Um mês após a germinação, selecionou-se uma planta de limão cravo por tubete.



Figura 3.14 Germinação das sementes de limão cravo no experimento com cloreto de lantânio

3.3.1 Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado foi em blocos ao acaso, consistindo de 4 tratamentos, 1 testemunha e 8 repetições. Utilizaram-se de duas bordaduras em todo o contorno dos tratamentos, como pode ser observado pela Figura 3.15. Os tratamentos constituíram-se de testemunha e 4 diferentes doses de cloreto de lantânio (T50 = 50 mg, T100 = 100 mg, T200 = 200 mg, T400 = 400 mg).

O cloreto de lantânio heptahidratado ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 99 % de La), marca Vetex, foi escolhido por ser um produto de fácil comercialização e solúvel em água, diferente do óxido de lantânio que é insolúvel.

O cloreto de lantânio foi colocado em frascos plásticos de 5,5 cm de altura por 1 cm de diâmetro. A seguir, adicionou-se água até completar o volume do frasco deixando 0,5 cm da altura máxima do frasco.

Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda
Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda
Borda	Borda	T 50 C	TEST H	T 200 C	T 400 E	T 100 A	Borda	Borda
Borda	Borda	TEST A	T 100 G	T 50 H	T 200 E	T 400 B	Borda	Borda
Borda	Borda	T 400 A	T 200 A	T 100 H	T 50 A	TEST B	Borda	Borda
Borda	Borda	T 200 H	T 100 B	T 50 D	TEST G	T 400 C	Borda	Borda
Borda	Borda	T 100 D	T 50 E	TEST C	T 200 G	T 400 D	Borda	Borda
Borda	Borda	TEST D	T 400 H	T 50 B	T 100 C	T 200 D	Borda	Borda
Borda	Borda	T 100 E	T 200 B	T 400 G	T 50 G	TEST E	Borda	Borda
Borda	Borda	T 400 F	T 100 F	T 200 F	TEST F	T 50 F	Borda	Borda
Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda
Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda	Borda

Figura 3.15 Delineamento experimental de plantas de limão cravo com diferentes doses de cloreto de lantânio

Em 01/05/2009, aplicaram-se as diferentes doses de cloreto de lantânio nos tubetes de 50 cm⁻³. Três semanas após a aplicação dos tratamentos, coletaram-se as plantas de limão cravo e mediram-se a altura e a massa seca das amostras.



Figura 3.16 Delineamento experimental com cloreto de lantânio em mudas de limão cravo



Figura 3.17 Testemunha e tratamentos com diferentes doses de cloreto de lantânio

3.4 Análise de solo e substrato para fins de fertilidade

Realizou-se análise química dos solos (experimento de campo) e dos substratos dos experimentos de casa-de-vegetação no Laboratório de Análises Químicas, do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

Para determinação do pH em água, utilizou-se da medição eletroquímica da concentração efetiva de íons H^+ na solução do solo, por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão solo:água na proporção de 1:2,5. Para determinação do pH em KCl 1 mol L^{-1} , utilizou-se do mesmo método sendo que o eletrodo combinado foi imerso em suspensão solo:solução de KCl 1 mol L^{-1} na proporção de 1:2,5. O alumínio trocável foi determinado pela extração com solução de KCl e determinação volumétrica com solução de NaOH.

Para determinação da matéria orgânica, foi utilizado o método titulométrico, cujo princípio baseia-se na oxidação da matéria orgânica via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico, empregando-se como fonte de energia o calor despreendido do ácido sulfúrico e/ou aquecimento. O excesso de dicromato após a oxidação é titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr).

Para determinação de fósforo, potássio, cálcio e magnésio, foi utilizado o método de resina trocadora de íons IAC, sendo esses elementos extraídos com resina trocadora de íons, de acordo com Raij et al. (1987). A determinação de Ca e Mg foi feita por espectrofotometria de absorção atômica e de K por fotometria de emissão atômica. O fósforo foi determinado por fotolorimetria, utilizando soluções de molibdato de amônio e tartarato de antimônio e potássio.

3.5 Delineamento Estatístico

3.5.1. Amostras oriundas do campo

Utilizou-se do modelo linear de Gauss-Markov, por meio de ANOVA em delineamento em parcelas subdivididas no tempo (MONTGOMERY, 2005). Os fatores foram:

- tempo: anos 2005, 2006 e 2007
- local: Orgânico 1 (Org1), Orgânico 2 (Org2), Convencional 1 (Conv1), Convencional 2 (Conv2).

Foram empregados os testes estatísticos F de Snedecor e Testes de Comparações Múltiplas de Tukey com variâncias complexas calculadas para o delineamento adotado. Os programas estatísticos utilizados foram o Winstat (MACHADO; CONCEIÇÃO, 2006) e o *Statistical Analysis System* (SAS INSTITUTE, 1996).

Os dados foram testados quanto às pressuposições do modelo de Gauss e Markov: normalidade, homocedasticidade, independência dos erros e presença de outliers. As variáveis que apresentaram problemas foram transformadas e reanalisadas.

3.5.2 Amostras dos experimentos de casa-de-vegetação

Para avaliar se os tratamentos (diferentes doses de superfosfato simples e diferentes doses de cloreto de lantânio) diferiram da testemunha no experimento em casa-de-vegetação, realizou-se um teste de caráter univariado. Os dados de concentração foram normalizados e realizou-se a análise de variância (ANOVA) pelo programa PROC GLM do SAS (SAS INSTITUTE, 1996). Para efetuar comparações

entre as médias aritméticas dos ETR para os experimentos com diferentes dosagens de superfosfato simples e cloreto de lantânio, utilizou-se da técnica de Regressão Polinomial e do Teste de Comparações Múltiplas de Tukey. Os programas estatísticos utilizados foram o Winstat (MACHADO; CONCEIÇÃO, 2006) e o *Statistical Analysis System* (SAS INSTITUTE, 1996).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Qualidade do processo analítico

A qualidade do procedimento analítico para a determinação de elementos químicos em matrizes geológicas e vegetais foi avaliada por meio da utilização de materiais de referência em todos os lotes analíticos. Para o controle e liberação dos resultados, foram calculados os valores E_n para cada elemento químico, pela seguinte fórmula:

$$E_n = (x - \hat{X}) / \sqrt{U_x^2 + U_{\hat{x}}^2}$$

onde,

x é o valor obtido na análise

\hat{X} é o valor de referência

U_x é a incerteza expandida do valor obtido

$U_{\hat{x}}$ é a incerteza expandida do valor de referência

No processo de controle de qualidade dos resultados gerados, os valores de E_n foram obtidos individualmente para cada repetição do material de referência, ao longo do processamento dos lotes de amostras. Para demonstrar a qualidade do procedimento analítico de uma maneira sumarizada, aqui são apresentados os valores E_n calculados para as médias dos resultados de cada material de referência utilizado.

A Figura 4.1.1 mostra os valores de E_n para os materiais de referência de origem geológica, IAEA Soil 7 e SRM 2711 Montana Soil, calculados para a média de 8 repetições de cada material de referência para os elementos As, Ba, Br, Ca,

Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Na, Nd, Sc, Sm, Th e Zn. Esses materiais de referência foram analisados em diferentes lotes de amostras de solo e insumos processados no período de março de 2006 a setembro de 2009. Observa-se que, para ambos os materiais, todos os valores estão entre -1 e 1, intervalo considerado satisfatório, demonstrando que o nível de exatidão alcançado foi bom.

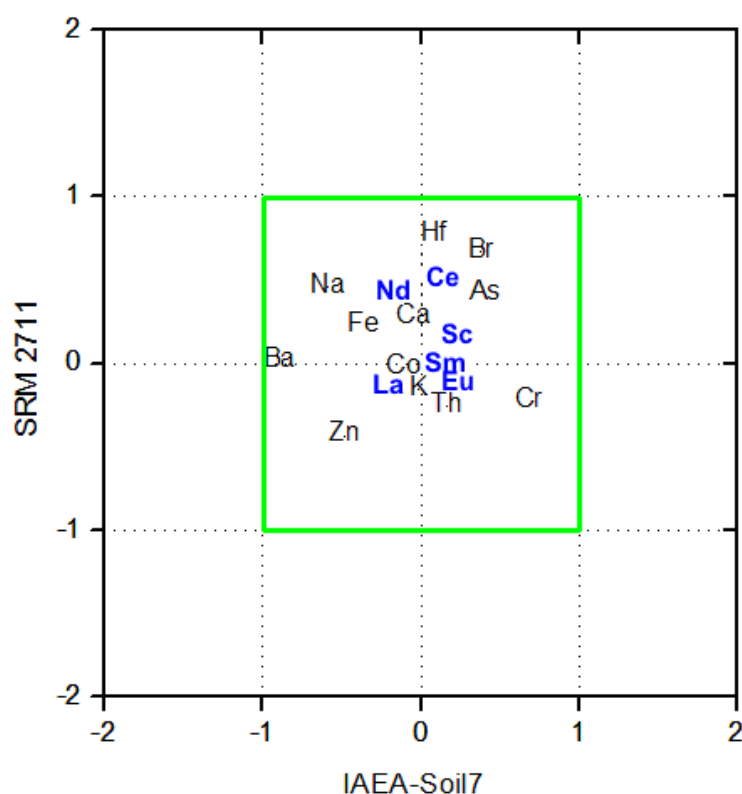


Figura 4.1.1 E_n -scores calculados pela média das concentrações de As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Na, Nd, Sc, Sm, Th e Zn nos materiais de referência IAEA Soil 7 e SRM 2711 Montana Soil

Valores de E_n consistentemente abaixo de zero para ambos os materiais de referência, como obtidos para Zn, mostram que o procedimento analítico apresenta tendência de produzir resultados menores do que os valores reais, ainda que as diferenças observadas estejam dentro do intervalo das incertezas analíticas

($E_n > -1$). Em materiais geológicos, a presença do fotopico 1120 keV do ^{46}Sc , em geral, causa dificuldade na determinação da área do fotopico 1115 keV do ^{65}Zn , o que provavelmente explica esses resultados mais baixos. De maneira análoga, E_n consistentemente acima de zero para ambos os materiais de referência mostra tendência de produzir resultados maiores do que os valores reais. As e Br apresentam essa situação, mas não tão evidente como para Zn. Valores mais altos para As e Br poderiam ser causados, por exemplo, por uma correção inapropriada da contribuição do fluxo de nêutrons epitérmicos.

A Figura 4.1.2 mostra os valores de E_n para os materiais de referência de origem biológica Tea Leaves INCT-TL-1 e Mixed Polish Herbs INCT-MPH-2, calculados a partir da média de 7 repetições de cada material para os elementos Br, Ca, Ce, Co, Eu, Fe, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Tb, Yb e Zn. As repetições foram realizadas em diferentes lotes de amostras de folha e partes do fruto analisados no período de março de 2006 a setembro de 2009. Todos os valores se apresentaram no intervalo de aceitação, entre -1 e 1, comprovando o bom nível de exatidão alcançado pelo procedimento analítico.

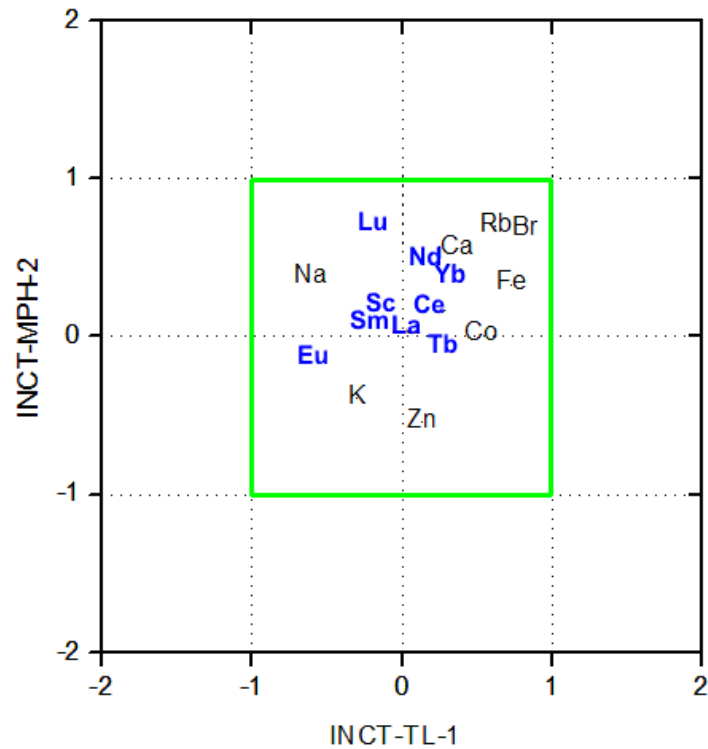


Figura 4.1.2 E_n -scores calculados pela média das concentrações de Br, Ca, Ce, Co, Eu, Fe, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Tb, Yb e Zn nos materiais de referência Tea Leaves INCT-TL-1 e Mixed Polish Herbs INCT-MPH-2

Rb e Br apresentaram valores de E_n consistentemente acima de zero para ambos os materiais vegetais, demonstrando a tendência do procedimento analítico produzir resultados maiores do que os valores reais para esses elementos, embora os valores estejam dentro do intervalo coberto pela incerteza analítica. Uma possível diferença na determinação da contribuição do fluxo de nêutrons epitérmicos parece ser a causa mais provável para obtenção desses resultados ligeiramente maiores.

4.2 Representatividade amostral

Para avaliar a representatividade das amostras de solo oriundas do campo foi utilizada a metodologia baseada em Cochran (1977), para amostragem aleatória simples, conforme a equação:

$$n = \left(\frac{tS}{D} \right)^2$$

onde:

n = tamanho da amostra

t = valor “t” de Student, com $n-1$ graus de liberdade e uma confiança especificada

S = estimativa do desvio padrão

D = margem de erro ou precisão escolhida

Neste trabalho, utilizou-se do valor t igual a 2,145 (confiança de 97,5%) e aceitou-se uma margem de erro (valor D) de 20%. Com essas condições, o número de amostras para a determinação dos ETR nas amostras de solo está apresentado na Tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1 Número de amostras (n) de solo necessárias para gerar resultados representativos dos ETR, em cada sistema de produção orgânico (Org1 e Org2) e convencional (Conv1 e Conv2), admitindo desvio (D) de 20%

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Sc
Org1	14	12	14	13	21	12	9	9
Org2	4	4	4	4	6	4	4	2
Conv1	2	1	2	1	3	3	3	1
Conv2	1	1	2	1	1	1	3	1

Na propriedade conduzida sob o sistema de produção orgânico (Org1), algumas amostras apresentaram valores discrepantes, fazendo com que o

coeficiente de variação fosse elevado e, conseqüentemente, necessitando maior número de amostras.

O número de amostras a serem coletadas foi definido com base em dois critérios - número mínimo de amostras determinado como representativo (n) e capacidade de preparo e análise de amostras durante o desenvolvimento da tese. De acordo com esses critérios, o número de amostras considerado adequado foi 12 para as quatro propriedades.

Os coeficientes de variação (CV%) foram diferentes nas quatro propriedades e também variaram de acordo com os ETR. Os menores CV% foram obtidos nas propriedades convencionais. As propriedades que adotam o sistema de produção convencional de citros são mais tecnificadas, o que pode resultar em maior homogeneidade na utilização de insumos e, conseqüentemente, na composição química do solo. As propriedades que adotam sistema orgânico apresentam maior utilização de mão-de-obra nos tratos culturais, tendendo a gerar desuniformidade na distribuição de insumos. Ainda mais, são usados insumos orgânicos em grande quantidade, contribuindo para modificar a composição do solo.

Além da uniformidade de distribuição no solo, outros dois fatores são importantes para um elemento apresentar resultados com baixo CV%, a concentração do elemento (quanto maior a concentração, espera-se um menor CV% – HORWITZ, 1997) e o limite de detecção alcançado (quanto mais próxima a concentração estiver do limite de detecção, espera-se diminuição da precisão e um maior CV%). A maior proximidade ao limite de detecção explica em parte os maiores valores de CV% notados para Nd, Eu, Tb e Yb no sistema convencional.

4.3 Variabilidade inter- e intra-amostrai

A variabilidade intra-amostrai está ligada à uniformidade de distribuição do elemento na amostra e às etapas posteriores à coleta da amostra, que no caso do solo, envolvem secagem, redução granulométrica, homogeneização e o procedimento analítico propriamente dito. Para se estimar a variabilidade intra-amostrai, utilizaram-se dos resultados de 9 repetições de uma amostra da propriedade Conv 1 (Tabela 4.3.1).

Os menores coeficientes de variação foram determinados para os ETR leves (La, Ce e Sm) e Sc, enquanto os maiores foram obtidos para os ETR pesados (Tb, Nd e Lu). Essas diferenças nos coeficientes de variação são explicadas principalmente pelas incertezas analíticas. Maiores incertezas analíticas significam um menor grau de precisão, gerando maiores coeficientes de variação.

Além da precisão analítica, o grau de homogeneidade na distribuição do elemento na amostra também contribui para o coeficiente de variação. Coeficiente de variação maior que a repetitividade esperada denota heterogeneidade na distribuição do elemento. Tomando-se a incerteza padrão média da Tabela 4.3.1 como uma estimativa razoável da repetitividade, observam-se indícios de heterogeneidade para La e Lu. Porém, para La e Lu, as diferenças entre coeficiente de variação e incerteza média foram pequenas, 2,1% para 1,4% e 6,4 % para 4,8 %, respectivamente. Maiores valores de CV% foram encontrados no campo (variação inter-amostrai) quando comparados com o CV% intra-amostrai, indicando que há uma maior variabilidade do solo (Figura 4.3.1). Os menores CV% intra-amostrai e inter-amostrai foram obtidos para Sc.

Tabela 4.3.1 Concentração (mg kg^{-1}) e incerteza expandida (%) de cada resultado individual, acompanhado da média das nove repetições e respectivo desvio padrão, além de coeficiente de variação (%) e incerteza padrão média (%)

Repetições	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
1	12,1	46,8	11,3	1,63	0,32	0,24	1,17	0,37	5,44
	2,8	6,4	28	6,2	7,4	14	6,9	9,2	2,8
2	11,7	44,9	10,8	1,62	0,33	0,23	1,19	0,34	5,57
	2,8	5,4	25	6,6	7,0	14	6,6	9,2	2,6
3	11,6	44,0	11,6	1,57	0,31	0,24	1,16	0,33	5,38
	3,0	5,6	23	7,0	9,2	19	6,8	8,2	2,8
4	11,4	43,5	9,3	1,54	0,30	0,22	1,12	0,31	5,36
	2,8	6,6	33	6,8	8,2	18	8,4	9,0	2,8
5	11,8	43,6	9,9	1,58	0,32	0,26	1,19	0,35	5,46
	2,8	5,4	31	6,6	7,2	13	7,6	10,6	2,6
6	12,0	44,7	10,0	1,56	0,32	0,21	1,12	0,34	5,49
	2,8	4,8	41	6,4	7,2	14	6,6	8,2	2,8
7	11,5	45,2	10,5	1,56	0,30	0,24	1,18	0,37	5,35
	3,0	6,8	25	6,6	9,8	10	9,5	8,6	2,8
8	11,7	44,5	10,5	1,54	0,31	0,20	1,09	0,32	5,37
	2,8	5,6	33	7,0	9,0	20	8,8	11,8	2,8
9	11,6	44,7	9,9	1,60	0,32	0,24	1,08	0,38	5,42
	2,8	5,4	29	6,6	8,4	14	7,4	10,6	2,6
Média	11,73	44,6	10,4	1,58	0,313	0,23	1,15	0,34	5,43
DP	0,24	1,0	0,75	0,03	0,011	0,02	0,04	0,02	0,07
CV	2,1	2,2	7,2	2,2	3,6	7,4	3,8	6,4	1,4
Inc	1,4	2,9	15	3,3	4,1	7,8	3,8	4,8	1,4

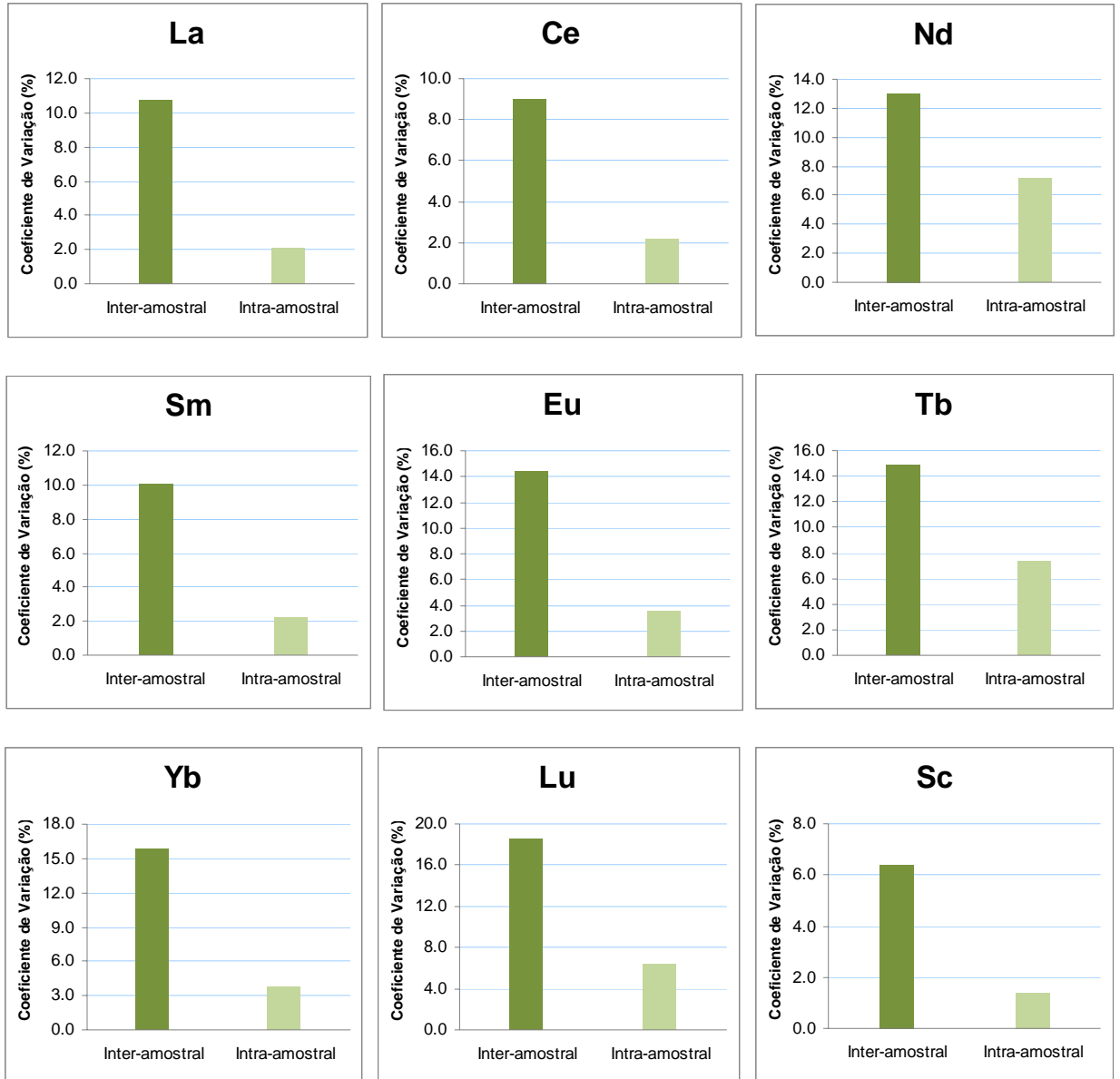


Figura 4.3.1 Coeficiente de variação (CV%) de La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc para 15 amostras (variabilidade inter-amostrai) e 9 repetições (variabilidade intra-amostrai) de uma amostra de solo

4.4 Solos

A Tabela 4.4.1 mostra as concentrações médias de Ce, La, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc nas amostras de solo das quatro propriedades sob sistema de produção orgânico e convencional. As maiores concentrações obtidas em todos os solos foram para Ce, que variaram de $38,8 \pm 3,53 \text{ mg kg}^{-1}$ (Org1 – 2007) a $56,6 \pm 9,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Org2 – 2006).

As concentrações dos ETR nos solos sob sistema de produção orgânico e convencional foram menores do que aquelas encontradas na crosta terrestre (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984). As concentrações de Nd no solo foram inferiores às concentrações de La, padrão diferente da crosta terrestre em que a concentração de Nd foi superior à de La. As concentrações de lantânio obtidas neste trabalho foram inferiores às concentrações consideradas críticas na China, em termos de segurança ambiental, para a cultura do arroz nos acrisolos e cambissolos ($42,1 \text{ mg kg}^{-1}$ e $83,3 \text{ mg kg}^{-1}$), respectivamente (ZENG et al. 2006).

A concentração total dos ETR, que situou-se entre 72 e 101 mg kg^{-1} , apresentou valores inferiores à concentração média de 181 mg kg^{-1} obtida para diferentes solos na China (HU et al. 2006). Contudo, aproximou-se aos valores médios de 105 mg kg^{-1} da Austrália (DIATLOFF et al. 1996) e $97,6 \text{ mg kg}^{-1}$ do Japão (YOSHIDA et al. 1998). Também enquadrou-se na faixa de valores da bacia hidrográfica de Ceveiro, Brasil, cuja concentração de ETR variou de 51 mg kg^{-1} (Podzólico vermelho amarelo) a 182 mg kg^{-1} (Terra roxa estruturada) (HU et al. 2006).

Tabela 4.4.1 - Concentração média e desvio padrão (n=15; mg kg⁻¹) dos ETR determinados em solos sob sistema orgânico e convencional de citros

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc	ΣETR
2005										
Org1	15,1 5,17	49,0 15,7	12,8 4,4	1,90 0,64	0,37 0,16	0,26 0,08	1,45 0,40	0,41 0,10	7,09 1,60	88,1
Org2	18,7 3,34	53,3 9,4	13,8 2,6	1,95 0,36	0,39 0,09	0,23 0,04	1,25 0,21	0,36 0,05	5,19 0,64	94,8
Conv1	12,3 1,31	43,4 3,9	10,3 1,3	1,51 0,15	0,30 0,04	0,21 0,03	1,32 0,21	0,38 0,07	6,46 0,41	76,1
Conv2	13,6 1,2	47,0 4,3	10,8 1,5	1,64 0,16	0,33 0,03	0,21 0,02	1,13 0,16	0,31 0,04	5,52 0,44	80,7
2006										
Org1	13,0 2,0	41,7 4,5	11,7 1,1	1,91 0,19	0,35 0,03	0,25 0,03	1,30 0,23	0,38 0,07	6,11 0,53	77
Org2	19,6 3,5	56,6 9,0	14,5 2,2	2,26 0,39	0,44 0,08	0,26 0,03	1,33 0,14	0,39 0,06	5,53 0,45	101
Conv1	12,2 1,6	45,9 6,1	10,4 2,3	1,73 0,17	0,33 0,04	0,24 0,03	1,31 0,15	0,38 0,05	6,70 0,67	79
Conv2	13,3 1,1	47,8 5,2	11,3 1,4	1,77 0,13	0,34 0,03	0,23 0,02	1,23 0,17	0,35 0,04	5,95 0,46	83
2007										
Org 1	11,9 1,10	38,8 3,53	10,9 1,65	1,69 0,18	0,36 0,04	0,23 0,03	1,38 0,15	0,41 0,05	6,05 0,31	72
Org 2	17,4 2,45	54,2 7,18	13,9 1,99	1,99 0,28	0,41 0,07	0,25 0,03	1,23 0,17	0,36 0,04	5,00 0,32	95
Conv1	11,5 0,84	41,5 2,74	10,4 1,56	1,54 0,10	0,30 0,02	0,22 0,03	1,24 0,13	0,36 0,04	6,23 0,36	73
Conv2	12,4 2,77	47,1 9,43	10,7 2,75	1,63 0,36	0,32 0,08	0,22 0,05	1,19 0,32	0,32 0,08	5,39 1,29	79
Crosta terrestre^a	35	66	40	7,0	2,1	1,2	3,1	0,8	-	

^aGreenwood e Earnshaw (1984)

Houve variação na concentração total dos ETR durante os períodos avaliados (Tabela 4.4.2). Contudo, a proporção de ETR leves em relação ao total, nas 4 propriedades durante os 3 anos de coleta, manteve-se praticamente inalterada, variando de 89% a 93%, situando-se na mesma faixa dos solos da China - 87 a 91% (HU et al. 2006), da Austrália - 94% (DIATLOFF et al. 1996) e do Japão - 87% (YOSHIDA et al. 1998).

Tabela 4.4.2 - Concentração total média ($n=15$, mg kg^{-1}) dos ETR e proporção dos ETR leves em amostras de solos sob sistema de produção orgânico e convencional

	2005		2006		2007	
	Σ ETR	LETR	Σ ETR	LETR	Σ ETR	LETR
Org1	88,1 (100%)	79,1 (90%)	77 (100%)	68,7 (90%)	72 (100%)	64 (89%)
Org2	94,8 (100%)	88,1 (92,4%)	101 (100%)	93,5 (93%)	95 (100%)	88 (93%)
Conv1	76,1 (100%)	67,7 (89,4%)	79 (100%)	70,5 (89%)	73 (100%)	65 (89%)
Conv2	80,7 (100%)	73,5 (91%)	83 (100%)	74,5 (91%)	79 (100%)	72 (91%)

Σ ETR = concentração total de ETR

LETR = concentração total de ETR leves

O padrão de distribuição dos ETR no solo (Figura 4.4.1) assemelhou-se ao da condrita. Porém, a concentração de Nd nos solos esteve um pouco abaixo da concentração de La, diferenciando-se da condrita. Este fato pode indicar um possível enriquecimento de La.

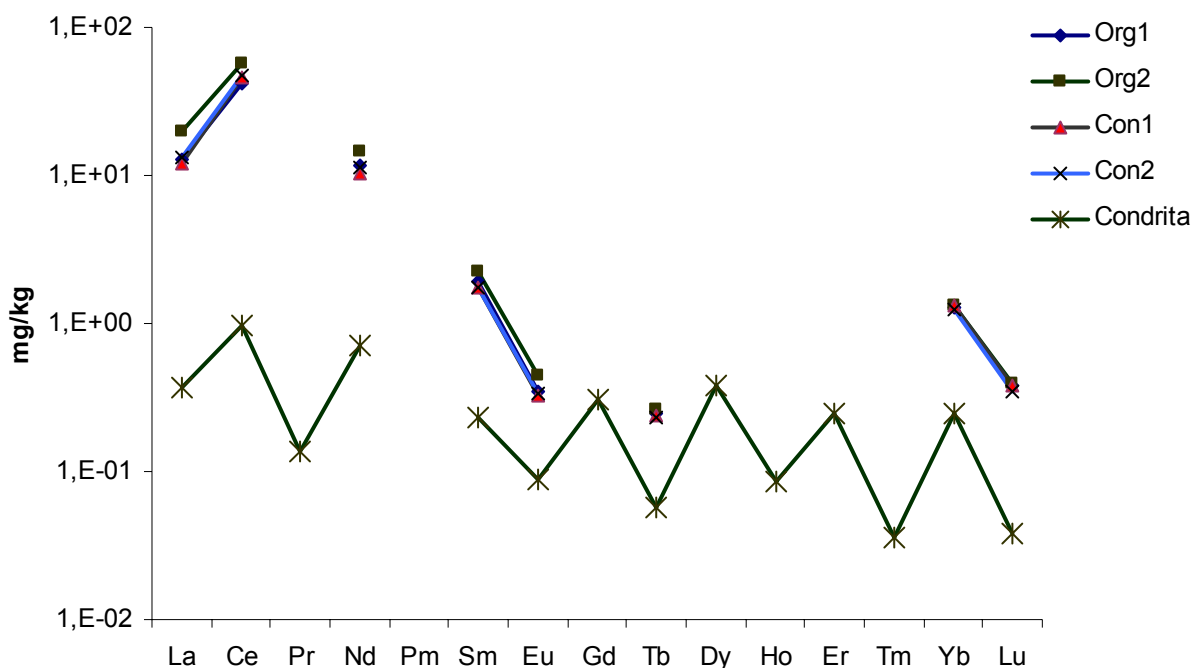


Figura 4.4.1 Padrão de distribuição dos ETR em solos dos sistemas de produção orgânico e convencional

Uma vez em solução, o pH parece ser um dos principais fatores na absorção dos ETR. A solubilidade desses elementos tende a aumentar com a diminuição do pH (GOLDSTEIN & JACOBSEN, 1988). Segundo Cao et al. (2001), a disponibilidade de La, Ce, Gd e Y no solo aumentou gradualmente com a diminuição do pH de 7,5 para 3,5. Com o aumento do pH do solo, ocorre um aumento na adsorção dos íons dos ETR devido à formação de compostos (ZHU; XING, 1992). De acordo com a Tabela 4.4.3, o pH dos solos das quatro propriedades esteve entre 5,0 e 6,0, faixa que não favorece a absorção dos ETR.

A variação temporal do pH e da concentração da matéria orgânica nas propriedades não foi significativa. Segundo o Boletim Técnico 100 (1997), com valores de matéria orgânica (MO) de até 15 g dm^{-3} , o solo pode ser considerado

arenoso. Os solos analisados apresentaram baixa concentração de MO quando comparados com solos argilosos, cuja concentração de MO varia de 31 a 60 g dm⁻³ (RAIJ et al. 1991). A matéria orgânica do solo tem uma elevada capacidade de adsorver ou quelatizar cátions divalentes e trivalentes como os ETR (WU et al. 2001). Zhu e Xing (1992) reportaram que cerca de 4,5% do total dos ETR estavam ligados a formas orgânicas.

Entretanto, outros fatores influenciam a absorção dos ETR, como capacidade de troca catiônica (CTC) do solo e microrganismos. A CTC ou T refere-se à capacidade que o solo tem de adsorver cátions e trocá-los por quantidades equivalentes de outros cátions. Quanto maior a CTC, maior a quantidade de cátions disponíveis no solo. A soma de bases (SB) é a somatória da concentração de Ca, Mg, e Na no solo. A saturação de bases (V%) considerada adequada para a cultura de citros está entre 60% a 70% (GRUPO PAULISTA DE ADUBAÇÃO E CALAGEM PARA CITROS, 1997). Todos os solos atingiram um V% considerado adequado. No geral, o solo mais fértil em termos de nutrientes, CTC, V% e MO foi o da propriedade ORG1. Pode-se concluir que o solo da propriedade CONV 2 é o mais pobre das propriedades estudadas em termos de nutrientes, CTC e matéria orgânica.

Tabela 4.4.3 – Média das análises químicas das amostras (n=5) de solos oriundas dos sistemas de produção orgânico e convencional para os anos de 2005, 2006 e 2007

Ano	Propriedade	pH CaCl ₂	MO g dm ⁻³	SB	T	V%
2005	Org 1	5,7 0,2	15 1	45,2 3,5	66 3	80 3
	Org2	5,0 0,4	14 0,6	38,9 2,4	51 6	70 4
	Conv1	6,0 0,5	14 1	60,5 1,9	70 1	88 4
	Conv2	5,2 0,1	12 0,6	24,5 3,2	39 2	62 3
2006	Org 1	5,7 0,1	15,5 0,4	68,4 1,3	78 1	86 3
	Org2	4,9 0,1	14,5 0,7	50,8 3,9	67 7	76 5
	Conv1	6,2 0,1	15,3 0,3	53,3 2,8	61 4	82 2
	Conv2	5,5 0,7	12,1 0,5	24,2 2,1	37 2	64 2
2007	Org 1	5,7 0,2	15,5 0,2	65,3 2,1	77 3	85 2
	Org2	5,1 0,3	14,5 0,4	52,2 4,8	70 6	77 6
	Conv1	6,2 0,2	15,0 0,3	54,2 2,2	64 5	83 2
	Conv2	5,3 0,3	12,2 0,5	25,1 3,1	38 3	64 3

A Tabela 4.4.4 mostra as concentrações médias dos ETR nos solos das propriedades em estudo, durante os 3 anos de produção. No geral, houve variação dos ETR entre as propriedades. As maiores concentrações para todos os ETR leves (La – Eu) ocorreram na propriedade Org2. Não houve variação temporal significativa ($p < 0,05$) na concentração de Nd para todas as propriedades. Para Tb, Yb e Lu não houve diferença significativa ($p < 0,05$) para os anos 2006 e 2007 entre as quatro propriedades.

Tabela 4.4.4 - Concentração média (n=12; mg kg⁻¹) dos ETR nos solos das propriedades dos sistemas de produção orgânico e convencional em solos

		Org 1	Org 2	Conv 1	Conv 2
La	2005	B 13,2 a	A 19,3 a	B 12,5 a	B 13,5 a
	2006	B 12,9 a	A 19,8 a	B 12,5 a	B 13,3 a
	2007	BC 12,2 a	A 17,8 a	C 11,5 a	B 13,3 a
Ce	2005	B 43,1 a	A 54,9 a	B 44,2 ab	B 47,0 a
	2006	C 41,7 a	A 57,3 a	B 47,1 a	B 47,8 a
	2007	B 39,8 a	A 54,6 a	B 41,7 b	A 50,1 a
Nd	2005	B 11,4 a	A 14,2 a	B 10,5 a	B 10,8 a
	2006	B 11,5 a	A 14,2 a	B 10,8 a	B 11,1 a
	2007	B 11,3 a	A 14,0 a	B 10,3 a	B 11,7 a
Sm	2005	B 1,67 b	A 2,02 b	B 1,55 b	B 1,64 a
	2006	B 1,90 a	A 2,31 a	B 1,77 a	B 1,77 a
	2007	B 1,74 b	A 2,01 b	C 1,55 b	B 1,75 a
Eu	2005	B 0,31 b	A 0,41 b	B 0,31 a	B 0,32 a
	2006	B 0,35 a	A 0,45 a	B 0,33 a	B 0,34 a
	2007	B 0,36 a	A 0,41 b	C 0,31 a	B 0,35 a
Tb	2005	AB 0,23 a	A 0,24 a	AB 0,22 a	B 0,21 a
	2006	A 0,25 a	A 0,26 a	A 0,23 a	A 0,23 a
	2007	A 0,24 a	A 0,25 a	A 0,23 a	A 0,24 a
Yb	2005	AB 1,27 a	AB 1,28 a	A 1,34 a	B 1,12 b
	2006	A 1,30 a	A 1,33 a	A 1,24 a	A 1,33 a
	2007	A 1,38 a	A 1,22 a	A 1,24 a	A 1,30 a
Lu	2005	AB 0,36 a	AB 0,36 a	A 0,38 a	B 0,31 a
	2006	A 0,37 a	A 0,39 a	A 0,38 a	A 0,35 a
	2007	A 0,41 a	A 0,36 a	A 0,36 a	A 0,35 a
Sc	2005	A 6,33 a	B 5,37 ab	A 6,55 ab	B 5,52 b
	2006	B 6,22 a	C 5,56 a	A 6,76 a	BC 5,97 a
	2007	A 6,13 a	B 5,02 b	A 6,24 b	A 5,84 ab

Médias com a mesma letra minúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey (p<0,05) no tempo. Médias com a mesma letra maiúscula na linha não diferem pelo teste de Tukey (p<0,05) para propriedades

Para comparar os ETR nos dois sistemas de produção de citros orgânico e convencional, realizou-se teste de Tukey considerando os 3 anos de coleta e duas propriedades para cada sistema de produção. Conforme observa-se na Tabela 4.4.5, onde houve discriminação entre os sistemas de produção orgânico e convencional para todos os ETR, com exceção de Ce. As maiores concentrações de ETR no solo foram obtidas no sistema de produção orgânico.

Tabela 4.4.5 - Concentração total ($n=72$, mg kg^{-1}) dos ETR nos solos dos sistemas de produção orgânico e convencional

ETR	Org	Conv
La	15,8 a	12,8 b
Ce	48,6 a	46,3 a
Nd	12,7 a	10,8 b
Sm	1,94 a	1,67 b
Eu	0,38 a	0,33 b
Tb	0,25 a	0,23 b
Yb	1,30 a	1,26 b
Lu	0,38 a	0,36 b
Sc	6,15 a	5,77 b

Médias com a mesma letra na linha não diferem pelo teste de Tukey ($p<0,05$)

4.5 Folhas

As concentrações de ETR obtidas nas amostras de folhas de laranjeira das quatro propriedades estudadas estão apresentadas na Tabela 4.5.1. La apresentou as maiores concentrações médias, que variaram de $8,5 \pm 1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Org1, 2007) a $15,7 \pm 12,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Org2, 2006), em folhas oriundas de ambos os sistemas de produção, situando-se na faixa de concentração (10 a 78 mg kg^{-1}) observada por Wutscher e Perkins (1993).

É importante ressaltar que quatro plantas de citros da propriedade orgânica 2 apresentaram concentrações significativamente mais altas em relação às demais plantas dessa propriedade, o que resultou em um alto desvio padrão. Como todas as plantas foram devidamente identificadas, percebeu-se que essas quatro plantas situavam-se próximas entre si. Como exemplo, a concentração média de La nessas quatro plantas no ano de 2005 foi de $23,9 \pm 2,4 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto a média das amostras não considerando essas plantas foi de $7,0 \pm 1,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Em 2006, a concentração média de La nessas plantas foi de $35 \pm 7 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto a média das amostras nessa propriedade foi de $8,7 \pm 1,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Em 2007, a concentração de La nessas plantas foi de $19,6 \pm 2,6 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto a média das amostras foi de $5,9 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Os resultados confirmam que não houve erro analítico que justifique o alto desvio padrão para a propriedade Org 2, mas sim que essas plantas acumularam mais ETR do que as demais.

Tabela 4.5.1 - Concentração e desvio padrão (n=15; mg kg⁻¹) dos ETR determinados em amostras de folhas oriundas de sistema de produção orgânico e convencional, nos anos de 2005, 2006 e 2007

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc	ΣETR
2005										
Org1	12,6 2,5	9,23 2,7	6,24 1,73	0,97 0,32	0,17 0,06	0,075 0,025	0,093 0,031	0,021 0,007	0,014 0,003	30
Org2	11,5 7,9	6,91 4,8	6,28 4,91	0,74 0,58	0,14 0,11	0,059 0,040	0,060 0,033	0,015 0,007	0,007 0,002	26
Conv1	13,3 4,4	10,7 3,1	6,22 2,91	0,74 0,23	0,13 0,04	0,051 0,018	0,048 0,019	0,013 0,004	0,009 0,003	31
Conv2	9,42 1,8	4,48 1,1	4,75 1,53	0,53 0,11	0,10 0,02	0,045 0,010	0,054 0,014	0,012 0,003	0,010 0,0012	19
2006										
Org1	12,3 2,52	8,94 2,11	7,44 2,53	1,05 0,28	0,21 0,06	0,069 0,038	0,11 0,03	0,022 0,008	0,011 0,003	30
Org2	15,7 12,6	10,2 8,68	7,46 4,44	0,99 0,84	0,19 0,14	0,064 0,065	0,068 0,033	0,014 0,007	0,011 0,003	35
Conv1	14,6 3,22	12,3 4,32	6,94 2,34	0,86 0,24	0,15 0,04	0,043 0,019	0,046 0,010	0,010 0,002	0,006 0,0012	35
Conv2	8,92 2,13	4,92 2,59	4,33 1,11	0,51 0,11	0,10 0,02	0,031 0,013	0,048 0,007	0,010 0,002	0,007 0,0014	19
2007										
Org1	8,54 1,52	4,92 1,21	5,53 1,15	0,58 0,17	0,10 0,03	0,043 0,012	0,052 0,015	0,013 0,009	0,010 0,002	20
Org2	10,9 7,61	6,92 5,1	7,33 4,98	0,74 0,53	0,13 0,09	0,049 0,030	0,064 0,041	0,010 0,004	0,009 0,002	26
Conv1	14,6 2,83	10,7 1,84	8,33 2,41	0,91 0,28	0,15 0,05	0,055 0,019	0,051 0,018	0,010 0,004	0,012 0,003	35
Conv2	8,64 1,32	4,14 0,77	5,24 0,83	0,51 0,10	0,09 0,02	0,037 0,007	0,046 0,014	0,009 0,002	0,008 0,002	19

Como demonstrado na Tabela 4.5.2, as concentrações de La obtidas foram superiores às de plantas reportadas na literatura (BIBAK et al. 1999; MARKERT; LI, 1991; TYLER; OLSSON, 2001; TYLER, 2004; WAHID et al. 2000), estando na mesma faixa de plantas consideradas bioacumuladoras de ETR, como as espécies de samambaias, que apresentaram concentrações de 10 a 40 mg kg⁻¹ (OZAKI et al. 2000). Essas samambaias bioacumuladoras apresentaram anomalia para Ce. Para todas as plantas constantes da Tabela 4.5.2, a concentração de Ce foi maior que a de La. As concentrações de todos os ETR em citros foram maiores do que em outras plantas.

Tabela 4.5.2 - Concentração de ETR (mg kg⁻¹) em diferentes plantas

	Citros Org	Citros Conv	Repolho Dinamarca ^c	Musgo Suécia ^d	Coco Índia ^e	Floresta Alemanha ^a	Grama Suécia ^b
La	12,1±2,8	11,5±3,7	0,014 - 0,114	0,248 -0,285	0,59	0,15 -0,25	0,110
Ce	8,02±1,6	7,89±4,3	0,028 - 0,081	0,466 -0,519	1,32	0,25 -0,55	0,150
Nd	6,83±1,43	5,81±1,64	0,0054 - 0,033	0,373 -0,431	0,78	0,10 -0,25	0,091
Sm	0,86±0,33	0,67±0,21	0,0006 - 0,0054	0,035-0,037		0,02 -0,04	0,011
Eu	0,16±0,06	0,12±0,04	0,020	0,0093-0,0106		0,005 -0,015	0,026
Yb	0,077±0,032	0,047±0,018	0,0002 - 0,0016	0,0107-0,0120		0,015 -0,030	0,0019
Lu	0,016±0,004	0,011±0,003	0,0001 - 0,0005	0,0015-0,0017		0,0025-0,005	0,0003

^a*Betula, Pinus sylvestris, Vaccinium vitis-idaea, V. myrtillus, Deschampsia flexuosa, Polytrichum, Sphagnum* (MARKERT & LI, 1991)

^bFolhas de grama *Agrostis capillaris* (TYLER; OLSSON, 2001)

^c*Brassica oleracea var. capitata* (BIBAK et al. 1999)

^dTYLER, 2004

^eWAHID et al. 2000

O padrão de distribuição dos ETR em folhas é apresentado na Figura 4.5.1, Observa-se que Ce mostrou um padrão de distribuição diferente quando comparado com a condrita. Esta mudança no padrão de distribuição de ETR em folhas de citros pode ser considerada como uma depleção de Ce. Somente Ce, entre os ETR, pode

ser oxidado para Ce^{+4} sob condições naturais produzindo CeO_2 insolúvel. A anomalia de Ce varia muito entre as espécies de plantas (FU et al. 2001).

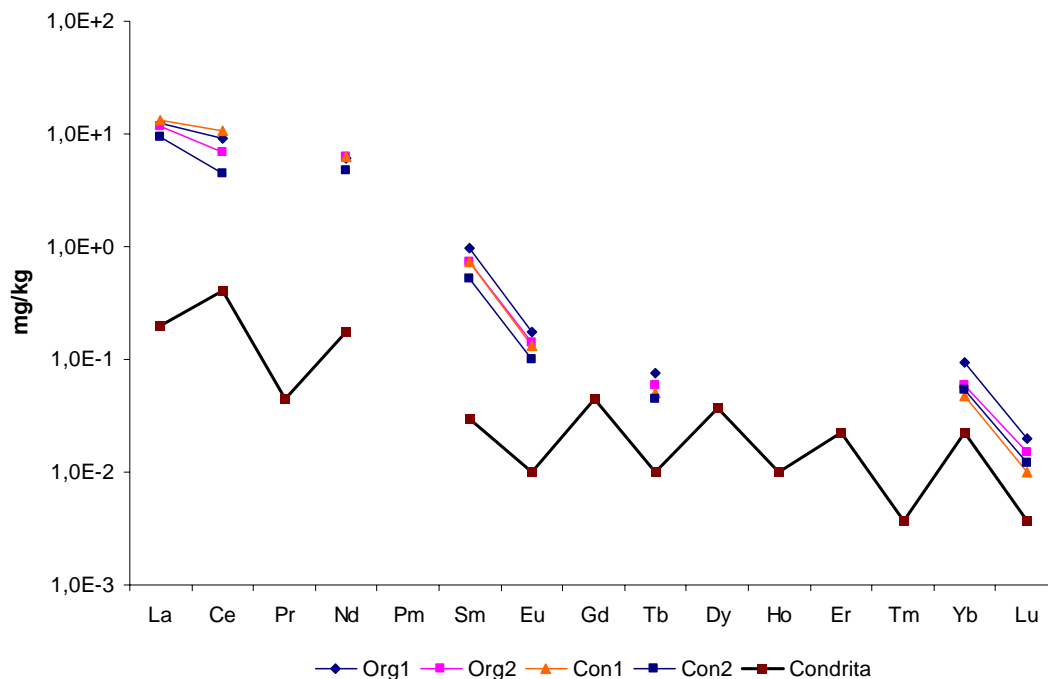


Figura 4.5.1 Padrão de distribuição dos ETR em folhas (média dos 3 anos) de citros oriundas dos sistemas de produção orgânico e convencional

Geralmente, é baixo o fator de transferência solo-planta (0,04 - 0,09) reportado para os ETR (TYLER, 2005). Conforme se observa na Figura 4.5.2, La apresentou os maiores valores de transferência solo/planta para as plantas cítricas, de 0,6 (Org2 - 2007) a 1,3 (Conv1 - 2006). Esses valores são superiores aos de plantas consideradas bioacumuladoras, ou seja, 0,69 para *Pachystroma longifolium* (FRANÇA et al. 2002) e 0,21 para *Sphagnum* sp. (MARKERT; LI, 1991).

A tendência natural é de que os ETR leves apresentem maiores valores de transferência do que os ETR pesados. Os valores de transferência solo/planta para Ce foram menores que para Nd, Sm e Eu, o que confirma a depleção para este

elemento. Sc apresentou os menores valores de transferência, que variaram de 0,0009 a 0,0023.

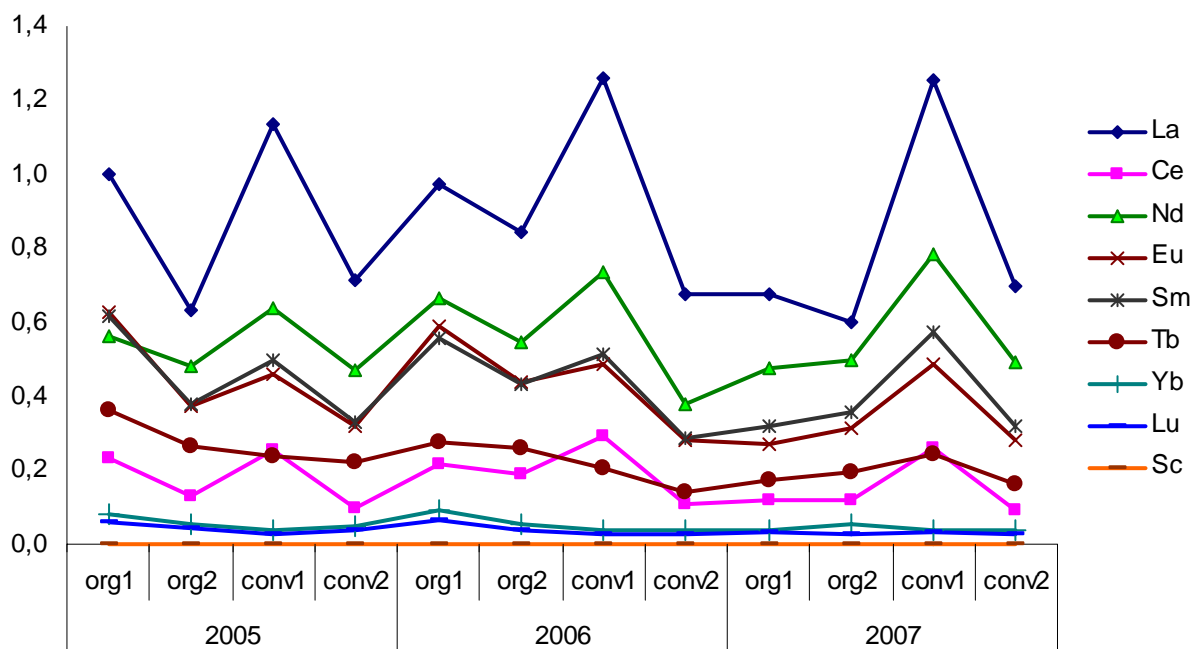


Figura 4.5.2 Fator de transferência solo/planta dos ETR no agroecossistema citrícola

As quatro plantas da propriedade Org2 apresentaram maior concentração de ETR em folhas que as demais. O fator de transferência de La dessas plantas foi de 0,85 a 1,82 (média $1,23 \pm 0,42$) em 2005, de 2,28 a 1,26 (média $1,57 \pm 0,48$) em 2006 e de 0,9 a 1,4 (média $1,11 \pm 0,21$) em 2007. Esses valores obtidos confirmam que essas plantas estão acumulando mais La do que as demais.

Houve diferenças significativas ($p < 0,05$) para os ETR entre as propriedades, com exceção para Tb e Lu em 2007 e Nd em 2005 e 2007 (Tabela 4.5.3). Não houve diferença significativa ($p < 0,05$) temporal para La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu para as propriedades convencionais.

Tabela 4.5.3 - Concentração média (n=12; mg kg⁻¹) anual dos ETR nas propriedades dos sistemas de produção orgânico e convencional em folhas de citros

		Org 1	Org 2	Conv 1	Conv 2
La	2005	AB 12,6 a	AB 11,3 b	A 14,1 a	B 9,5 a
	2006	AB 12,6 a	A 15,95 a	A 14,5 a	B 9,25 a
	2007	B 8,45 b	A 11,9 b	A 13,8 a	B 8,28 a
Ce	2005	AB 9,1 a	BC 6,72 b	A 11,1 a	C 4,45 a
	2006	B 9,3 a	AB 10,4 a	A 12,2 a	C 5,31 a
	2007	BC 4,97 b	AB 7,75 b	A 10,3 a	C 3,94 a
Nd	2005	A 6,20 ab	A 6,38 a	A 6,85 a	A 4,90 a
	2006	A 7,43 a	A 7,44 a	A 6,52 a	B 4,2 a
	2007	B 5,46 b	A 8,10 a	A 7,58 a	B 4,96 a
Sm	2005	A 0,92 a	AB 0,73 b	A 0,78 a	B 0,53 a
	2006	A 1,10 a	A 1,01 a	B 0,84 a	C 0,52 a
	2007	B 0,57 b	A 0,83 ab	A 0,83 a	B 0,50 a
Eu	2005	A 0,17 a	AB 0,14 b	AB 0,14 a	B 0,11 a
	2006	A 0,21 a	A 0,20 a	B 0,15 a	C 0,098 a
	2007	B 0,12 b	A 0,15 b	A 0,14 a	C 0,088 a
Tb	2005	A 0,075 a	AB 0,058 a	B 0,055 a	B 0,044 a
	2006	A 0,079 a	A 0,068 a	B 0,047 a	B 0,035 a
	2007	A 0,054 b	A 0,050 a	A 0,043 a	A 0,037 a
Yb	2005	A 0,091 b	B 0,058 a	B 0,048 a	B 0,053 a
	2006	A 0,12 a	B 0,070 a	C 0,045 a	C 0,048 a
	2007	B 0,052 c	A 0,071 a	C 0,046 a	C 0,043 a
Lu	2005	A 0,018 b	B 0,013 a	B 0,012 a	B 0,011 a
	2006	A 0,024 a	B 0,015 a	BC 0,011 a	C 0,0099 a
	2007	A 0,012 c	A 0,011 a	A 0,010 a	A 0,0087 a
Sc	2005	A 0,014 a	C 0,0077 b	B 0,0096 b	B 0,011 a
	2006	A 0,011 b	A 0,011 a	B 0,0057 c	B 0,0069 b
	2007	B 0,010 b	BC 0,0083 b	A 0,013 a	C 0,0075 b

Médias com mesma letra minúscula (direita da média) na coluna não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) no tempo. Médias com a mesma letra maiúscula na linha não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) para propriedades

Para comparar os ETR nos dois sistemas de produção de citros orgânico e convencional, realizou-se teste de Tukey considerando os três anos de coleta e duas propriedades para cada sistema de produção (Tabela 4.5.4). Houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os sistemas de produção orgânico e convencional para Eu, Tb, Yb, Lu e Sc.

Tabela 4.5.4 - Concentração média e desvio padrão ($n = 72$; mg kg^{-1}) dos ETR em folhas dos sistemas de produção de citros orgânico e convencional

	Org	Conv
La	12,1 a	11,5 a
Ce	8,02 a	7,89 a
Nd	6,83 a	5,81 a
Sm	0,86 a	0,67 a
Eu	0,16 a	0,12 b
Tb	0,063 a	0,045 b
Yb	0,077 a	0,047 b
Lu	0,016 a	0,011 b
Sc	0,010 a	0,0088 b

Médias com a mesma letra na linha não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) para sistema de produção

4.6 Partes do fruto

A solubilidade dos ETR no solo é considerada baixa, então sua biodisponibilidade para as plantas também é baixa e, geralmente, pequenas quantidades dos ETR são determinadas nos frutos das plantas (WYTTENBACH et al. 1998; FU et al. 2001). Neste trabalho, verificou-se que os ETR estão em diferentes concentrações nas diferentes partes do fruto (Tabela 4.6.1). As maiores concentrações de ETR foram encontradas na casca de laranja, sendo que La apresentou as maiores concentrações.

Os maiores valores de ETR nas amostras de casca poderiam ser atribuídos à contaminação superficial por partículas de solo. Entretanto, as concentrações de Sc foram inferiores a $0,004 \text{ mg kg}^{-1}$, ou seja, menores do que a concentração normalmente determinada em plantas ($0,01 - 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$), conforme Schüürmann e Markert (1998). Considerando que o Sc é usado como indicador de contaminação por solo (FERNANDES, 1993), pode-se afirmar que o processo de lavagem dos frutos foi eficiente para a remoção de quaisquer partículas que, porventura, estivessem aderidas à casca.

A concentração dos ETR na polpa de laranja foi maior que nas sementes e no suco de laranja (Tabela 4.6.1). Nas sementes, somente La foi determinado acima do limite de detecção.

Segundo Bataglia (1977), a semente (matéria seca) foi a parte do fruto cítrico onde se encontraram as maiores concentrações dos macronutrientes, exceto o potássio, mais abundante na polpa e suco. A casca foi a parte do fruto que apresentou maiores concentrações de micronutrientes.

Tabela 4.6.1 - Concentrações médias e desvio padrão (n=12; mg kg⁻¹) dos ETR em casca, polpa, semente e suco de laranja nos sistemas de produção orgânico e convencional de citros

Casca								
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Sc
Org1	1,1b 0,47	0,51a 0,20	<0,71	0,03a 0,013	0,0066ab 0,0030	0,0051b 0,0024	<0,049	0,0036a 0,00058
Org2	1,4a 0,59	0,56a 0,22	<0,72	0,03a 0,018	0,0075a 0,0043	0,0046b 0,0005	<0,045	0,0025b 0,00049
Conv1	1,0b 0,17	0,58a 0,07	<0,63	0,02a 0,005	0,0053b 0,0004	0,0064a 0,0007	<0,048	0,0022b 0,0009
Conv2	1,0b 0,27	0,39b 0,04	<0,53	0,02a 0,004	0,0045c 0,0006	0,0037c 0,0006	<0,045	0,0023b 0,00049
Polpa								
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Sc
Org1	0,75b 0,24	0,39a 0,12	<0,82	0,022b 0,012	0,0056a 0,002	<0,0017	<0,0085	<0,0004
Org2	0,94a 0,44	0,41a 0,19	<0,82	0,022b 0,020	0,0056a 0,004	<0,0017	<0,0085	<0,0004
Conv1	0,71 b 0,32	0,46a 0,19	<0,82	0,030a 0,008	0,0040b 0,002	<0,0017	<0,0085	<0,0004
Conv2	0,74 b 0,15	0,30b 0,020	<0,82	0,030a 0,005	0,0039b 0,001	<0,0017	<0,0085	<0,0004
Sementes								
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Sc
Org1	0,058a 0,016	<0,048	<2,57	<0,0020	<0,0052	<0,0039	<0,013	<0,00045
Org2	0,051a 0,008	<0,045	<2,57	<0,0018	<0,0048	<0,0035	<0,012	0,00071 0,00035
Conv1	0,034b 0,011	<0,049	<2,57	<0,0021	<0,0050	<0,0035	<0,013	<0,00067
Conv2	0,049a 0,025	<0,046	<2,57	<0,0022	<0,0051	<0,0039	<0,012	<0,00081
Suco								
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Sc
Org1	0,059a 0,027	0,024a 0,013	0,019a 0,010	<0,002	<0,0046	<0,0036	<0,013	<0,00038
Org2	0,042a 0,021	0,014b 0,009	0,009b 0,005	<0,002	<0,0044	<0,0033	<0,011	<0,00041
Conv1	0,035a 0,011	0,016b 0,006	0,009b 0,004	<0,002	<0,0047	<0,0037	<0,014	<0,00036
Conv2	0,042a 0,013	0,013b 0,009	0,009b 0,006	<0,002	<0,0040	<0,0038	<0,011	<0,00040

A casca e a polpa apresentaram maiores concentrações de Ce e La, porém esses valores estão dentro da faixa de concentração de ETR considerada normal ($0,05 - 2,0 \text{ mg kg}^{-1}$) para vegetais e alimentos em geral (JI et al. 1985).

La, Ce e Nd foram determinados no suco de laranja, sendo que as maiores concentrações foram de La, que variaram de $7,7 \text{ } \mu\text{g/L}$ a $11 \text{ } \mu\text{g/L}$, para os sistemas de produção convencional e orgânico, respectivamente. De Boer et al. (1992) preconizaram, como limite seguro, o valor máximo de $2 \text{ } \mu\text{g/L}$ para a concentração de ETR em água potável. O risco associado com o consumo depende não somente da quantidade total ingerida, mas também da biodisponibilidade desses elementos ao metabolismo humano, fato este que merece estudos mais detalhados. Importante destacar que a ingestão de água potável com ETR afetou o metabolismo e a distribuição de alguns elementos traços no cérebro de ratos (LIU et al. 2002).

O padrão de distribuição dos ETR na casca e na polpa de laranja está representado na Figura 4.6.1.

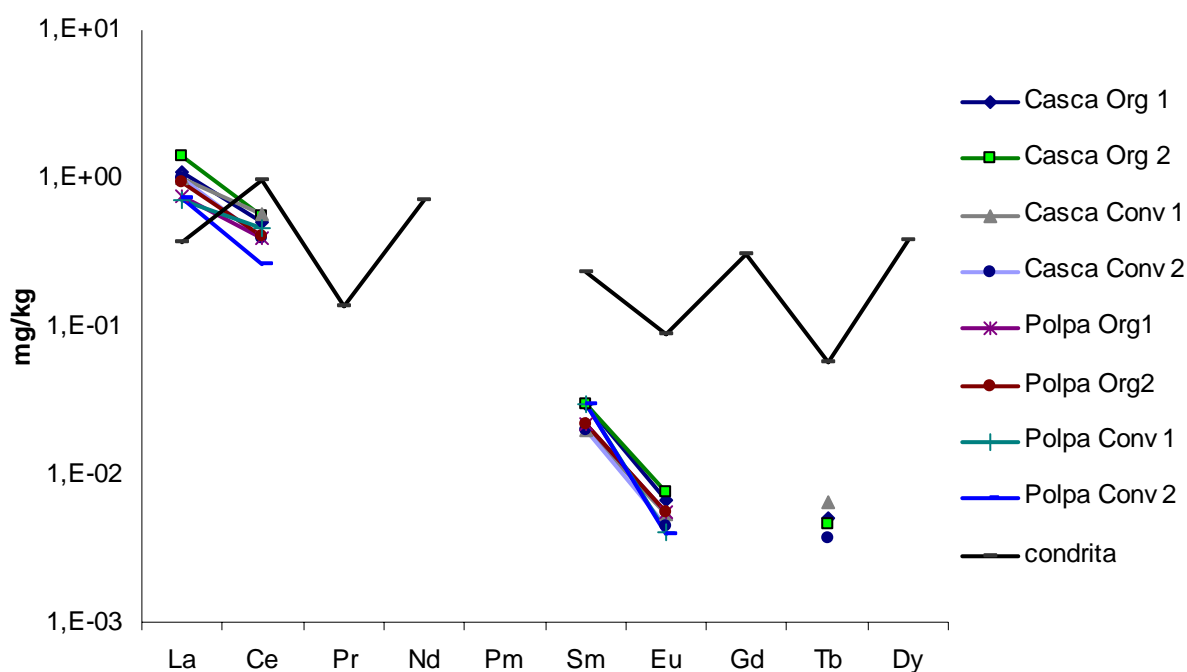


Figura 2. Padrão de distribuição dos ETR em amostras de casca e polpa de laranja

Para todas as amostras, Ce teve um padrão de distribuição diferente da condrita, o que evidencia sua depleção assim como ocorreu na folha.

Aqui cabe comentar acerca de outros elementos químicos que também foram determinados por INAA nas partes do fruto, ou seja, casca, polpa, suco e semente (Tabela 4.6.2). Br foi o elemento que apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os sistemas de produção orgânico e convencional para a casca, a polpa e a semente. Br não é considerado um elemento químico essencial para plantas e animais, entretanto o consumo excessivo pelo homem pode ser prejudicial à saúde. Concentrações de Br em plantas variam de 2 a 26 mg kg^{-1} , sendo maior nas folhas (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). As concentrações de Br nas partes comestíveis da laranja foram menores do que 2 mg kg^{-1} .

As concentrações de Br, Ca, Na e Rb foram significativamente ($p < 0,05$) maiores na casca. Fe e Zn foram significativamente ($p < 0,05$) maiores nas sementes. As concentrações de K foram significativamente ($p < 0,05$) maiores na casca e no suco.

Tabela 4.6.2 - Concentração média e desvio padrão (n=24; mg kg⁻¹) de elementos químicos determinados nas partes do fruto

		Br	Ca	Fe	K	Na	Rb	Zn
Semente	Org	0,91c 0,02	3769c 13	35,1a 13,2	7703c 703	6,56bc 4,00	11,7c 1,77	14,2a 0,86
	Conv	0,43d 0,17	3776c 482	32,2a 3,3	7445c 17	5,62c 0,81	11,1c 1,65	14,7a 1,01
Polpa	Org	1,84b 0,55	4668b 889	8,8c 0,5	9109b 1540	5,87c 2,81	12,8bc 2,87	11,2b 1,91
	Conv	0,93c 0,48	4524b 300	9,0c 0,9	8490b 1697	5,65c 2,30	10,8c 0,76	10,2b 0,06
Casca	Org	3,20a 1,03	5287a 157	20,7b 4,4	12407a 1006	14,7a 10,5	17,6a 1,42	5,94d 0,80
	Conv	1,87b 0,40	5246a 682	19,6b 0,9	13003a 3149	9,14b 2,50	16,3a 1,33	8,11c 0,43
Suco	Org	1,56b 0,89	765d 283	7,3d 0,5	13930a 1680	8,6b 1,1	15,9b 0,62	4,66d 0,33
	Conv	1,50b 0,70	654d 137	7,7cd 0,2	13360a 1490	9,3b 1,9	14,8b 1,76	4,83d 0,54

Médias com a mesma letra na coluna não diferem ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey

A Tabela 4.6.3 traz o coeficiente de correlação de Pearson nas partes do fruto. Rb e K mostraram correlação positiva em todas as partes do fruto, sendo os maiores coeficientes encontrados na polpa e na semente ($>0,6$). Rb tem propriedades similares ao K e pode substituí-lo em certos locais nas plantas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). K e Ca mostraram correlação negativa em todas as partes do fruto, sendo que os maiores coeficientes foram encontrados na casca e no suco ($>0,5$). La e Ca mostraram correlação positiva em todas as partes do fruto, sendo que o maior coeficiente foi determinado na polpa (0,6). La apresenta função similar ao Ca na absorção e translocação nas plantas (SQUIER et al. 1990).

Tabela 4.6.3 - Correlação de Pearson nas partes da laranja

	Semente	Polpa	Casca	Suco
Br-Ca	0,13	0,28	0,09	0,53
Br-Fe	0,05	0,06	-0,33	0,29
Br-K	0,48	-0,08	-0,12	-0,38
Br-La	0,44	0,52	0,34	0,19
Br-Na	0,00	-0,38	-0,30	0,09
Br-Rb	0,21	-0,06	0,01	0,22
Br-Zn	0,30	-0,05	-0,53	0,19
Ca-Fe	0,17	0,34	-0,12	-0,09
Ca-K	-0,13	-0,46	-0,56	-0,58
Ca-La	0,34	0,60	0,36	0,30
Ca-Na	0,16	-0,40	-0,10	-0,14
Ca-Rb	-0,33	-0,49	-0,43	0,09
Ca-Zn	0,32	0,56	0,00	-0,31
Fe-K	-0,37	-0,01	0,27	-0,29
Fe-La	0,18	0,44	-0,19	-0,17
Fe-Na	0,38	0,17	0,21	-0,17
Fe-Rb	-0,29	-0,24	-0,05	-0,21
Fe-Zn	0,17	0,19	0,47	-0,01
K-La	0,17	0,10	-0,21	-0,04
K-Na	-0,12	0,46	0,31	0,23
K-Rb	0,60	0,77	0,43	0,40
K-Zn	0,30	0,00	0,28	0,35
La-Na	0,15	-0,15	-0,17	-0,15
La-Rb	0,20	0,01	-0,18	0,06
La-Zn	0,36	0,24	-0,19	-0,06
Na-Rb	-0,30	0,26	0,06	0,44
Na-Zn	0,12	-0,26	0,40	0,38
Rb-Zn	0,06	0,00	-0,10	0,29

4.7 Insumos

As 10 amostras de insumos fornecidas pelos produtores de citros das quatro propriedades em estudo, foram analisadas para conhecer as principais fontes de ETR. Os fertilizantes NPK utilizados na citricultura convencional apresentaram concentrações de ETR significativamente superiores aos demais (Tabela 4.7.1).

Tabela 4.7.1 Concentração média e desvio padrão (n=3; mg kg⁻¹) dos ETR nos insumos utilizados nas quatro propriedades agrícolas do estudo

	Prop.	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc	ΣETR
Cal hidratada	Org 2	2,3 0,05	3,9 0,25	2,18 0,37	0,33 0,01	0,07 0,001	<0,028	0,15 0,001	0,011 0,0018	0,47 0,005	9,5
Calcário dolomítico 1	Org 2	7,92 0,078	16,4 0,28	7,5 0,29	1,22 0,007	0,22 0,007	0,25 0,046	0,67 0,007	0,12 0,006	2,01 0,057	37,5
Calcário dolomítico 2	Conv 2	6,99 0,071	12,1 0,28	6,40 0,028	1,35 0,064	0,24 0,001	0,15 0,005	0,55 0,003	0,11 0,003	0,72 0,004	30,3
Enxofre	Org 1	<0,50	<0,27	<2,8	<0,06	<0,02	<0,02	<0,06	<0,05	<0,01	-
Esterco de gado	Org 1 Org 2	6,91 0,38	23,6 0,56	6,57 1,16	0,86 0,09	0,28 0,013	0,25 0,017	0,66 0,001	0,14 0,003	3,02 0,037	42,4
Esterco de galinha	Org 1 Org 2	1,61 0,09	4,5 0,02	2,8 0,26	0,31 0,004	0,094 0,0007	0,065 0,004	0,18 0,015	0,024 0,004	0,48 0,002	10,1
Oxicloreto de cobre	Conv 1	0,50 0,02	0,60 0,011	<2,26	0,08 0,0008	0,02 0,002	<0,04	<0,2	<0,018	0,069 0,0004	1,3
Fertilizante foliar	Conv 2	0,46 0,09	<7,0	<30	0,30 0,028	<0,42	<0,74	<0,56	<0,23	<0,05	-
NPK 25 5 20	Conv 1	99 6,2	223 19	97,3 9,3	12 1,3	2,73 0,2	0,72 0,017	<0,09	0,14 0,046	3,54 0,28	430
NPK 20 5 15	Conv 2	380 10,2	835 15,3	375 10,8	45 0,9	10,8 0,072	2,45 0,05	1,71 0,11	0,27 0,02	6,8 0,043	1660
NPK 12 6 12	Conv 1	237 3,4	538 8,0	250 4,4	32 0,7	7,00 0,08	1,82 0,04	1,08 0,09	0,26 0,002	5,41 0,002	1080

Dos insumos utilizados nas propriedades orgânicas, as maiores concentrações totais de ETR foram encontradas para o esterco de gado (42,4 mg kg⁻¹) e calcário

dolomítico (37,5 mg kg⁻¹). Dentre os ETR determinados, Ce apresentou as maiores concentrações, enquanto as menores foram obtidas para Lu.

Outros insumos comumente utilizados na citricultura também foram analisados, permitindo ampliar o conhecimento das principais fontes de ETR para a cultura (Tabela 4.7.2).

Tabela 4.7.2 - Concentração e desvio padrão (n=3; mg kg⁻¹) dos ETR determinados em amostras de insumos agrícolas

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
Cálcio	2,10 0,02	2,74 0,10	<1,68	0,13 0,0017	0,03 0,0001	<0,029	<0,06	<0,012	<0,008
Cloreto de Potássio	<0,20	<0,31	<1,6	<0,004	<0,007	<0,018	<0,07	<0,016	<0,006
Ferro	<0,48	<0,68	<1,2	<0,022	<0,007	<0,036	<0,14	<0,023	0,042 0,0008
Fosfato Monoamônico (MAP)	0,97 0,10	7,3 0,43	<2,4	<0,21	<0,008	<0,03	<0,025	<0,028	0,69 0,01
Fosfato reativo	97 1,6	153 6,3	101 1,1	16 1,7	3,59 0,04	2,38 0,01	7,1 0,6	1,21 0,07	3,7 0,02
Nitrato de cálcio	2,17 0,001	3,10 0,02	<1,95	0,18 0,0025	0,033 0,001	<0,031	<0,077	<0,005	<0,007
Nitrato de magnésio	<0,31	<0,22	<1,8	<0,02	<0,008	<0,02	<0,023	<0,04	<0,04
NPK 10 10 10	370 8	760 18	354 14,4	47 0,86	10,6 0,14	3,04 0,064	1,78 0,071	0,23 0,018	8,18 0,071
NPK 20 0 10	0,31 0,02	0,45 0,06	<6,1	0,052 0,0009	0,008 0,0003	<0,04	<0,06	<0,03	0,040 0,001
NPK 4 20 20	420 0,02	865 12	436 7	70 1,4	18,3 0,43	6,32 0,03	5,21 0,06	0,70 0,04	23,1 0,09
NPK 4 14 8	530 17	1170 34	560 0,01	76 1	17,1 0,01	4,57 0,03	2,03 0,13	0,28 0,04	15,2 0,37
Silicato de cálcio e magnésio	9,6 0,41	77,0 1,6	13,5 0,82	1,54 0,12	0,34 0,01	0,06 0,005	1,13 0,007	0,19 0,024	3,55 0,001
Sulfato de magnésio	<0,61	<0,55	<1,57	<0,19	<0,007	<0,026	<0,020	<0,011	<0,01
Superfosfato Simples	675 5	1490 28	760 15	120 3,5	32,5 0,15	9,53 0,19	7,8 0,08	0,92 0,050	24,6 0,08
Termofosfato 1	790 4,1	1560 6,2	735 19	102 1	24,5 0,07	8,03 0,04	10,4 0,07	1,33 0,05	23,9 0,14
Termofosfato 2	710 11	1420 13	670 11	99 3,3	24,5 0,28	8,54 0,02	10,8 0,07	1,55 0,12	26,5 0,07

Os resultados mostram que há uma grande variação de concentração dos ETR entre os insumos analisados, com o termofosfato 1 apresentando as maiores concentrações de ETR, seguido do superfosfato simples. Dentre os ETR determinados, Ce apresentou as maiores concentrações.

A concentração dos ETR (mg kg^{-1}) observadas por Otero et al. (2005) em fertilizantes NPK na Espanha variaram de $<0,5 - 619$ (La), $<3 - 744$ (Ce), $<5 - 214$ (Nd), $<0,1 - 42,2$ (Sm), $0,2 - 12,1$ (Eu), $0,5 - 3,2$ (Tb), $0,2 - 5,5$ (Yb) e $0,16 - 0,85$ (Lu). No presente estudo, valores nestas faixas foram encontrados para os fertilizantes NPK 25 5 20, NPK 12 6 12 e NPK 10 10 10, enquanto maiores concentrações foram observadas para NPK 20 5 15, NPK 4 20 20 e NPK 4 18 8.

Os fertilizantes fosfatados e os NPK apresentaram valores de Sc entre $0,040 \pm 0,0012 \text{ mg kg}^{-1}$ e $26,5 \pm 0,07 \text{ mg kg}^{-1}$, similares àqueles para solos ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ a 45 mg kg^{-1}) reportados por Schüürmann e Markert (1998).

O termo “calcário” segundo Bigarella, Leprevost e Aurélio (1985) é empregado para caracterizar um grupo de rochas com mais de 50% em peso de minerais carbonáticos. Os resultados dos dois calcários analisados apresentaram concentrações superiores de La, Ce e Nd e menores de Eu (Tabela 4.7.1) quando comparadas com os resultados obtidos por Wutscher e Perkins (1993) para calcário dolomítico: $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sc); $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Y); $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (La); $5,8 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ce); $4,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (Nd) e $2,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Eu).

A Tabela 4.7.3 mostra a concentração total dos ETR em NPK e fertilizantes fosfatados. Os resultados evidenciam que as maiores concentrações dos ETR são normalmente encontradas em fertilizantes fosfatados com P_2O_5 em sua composição. Nos fertilizantes NPK sem P_2O_5 (“zero” de P_2O_5 na formulação NPK), a concentração dos ETR foi significativamente menor do que em fertilizantes NPK com

P_2O_5 . Os resultados sugerem que a concentração dos ETR em fertilizantes NPK depende da concentração de P_2O_5 , mas também está correlacionada com o processo industrial (ex: fosfato monoamônico que é purificado) e com a fonte de P_2O_5 usada na formulação. Considerando a dose recomendada de 300 a 1500 kg ha⁻¹ do termofosfato 1, a quantidade de Ce incorporada ao solo irá variar de 0,5 a 2,4 kg ha⁻¹. Da mesma forma, a quantidade total dos ETR irá variar de 1 – 5 kg ha⁻¹, isto é, valores superiores de ETR aos recomendados para solos na China. Conforme Asher et al. (1990), a dose recomendada de ETR em fertilizantes (e.g. Changle) é de 600 – 675 g ha⁻¹, o que representa uma taxa de aplicação de ETR de 150 – 170 g ha⁻¹. Entre os fertilizantes NPK, o de formulação 4 14 8, apresentou a maior concentração de ETR (2400 mg kg⁻¹), o que representa uma taxa de aplicação de ETR no solo de 0,24 a 1 kg ha⁻¹ com base na dose recomendada de 100 a 400 kg ha⁻¹.

Tabela 4.7.3 - Concentração total de ETR (mg kg⁻¹) em fertilizantes NPK e fosfatados

	% P_2O_5	Σ ETR
NPK 20 0 10	0	3
NPK 25 5 20	5	410
NPK 20 5 15	5	1650
NPK 12 6 12	6	1100
NPK 10 10 10	10	1600
NPK 4 14 8	14	2400
Superfosfato simples	18	3150
Termofosfato 1	18	3300
Termofosfato 2	18	3000
NPK 4 20 20	20	1800
Fosfato reativo	27	380
Fosfato monoamônico (MAP)	60	12

No presente trabalho, houve necessidade de correção de interferência do urânio para La, Ce, Nd e Sm. Para Lu, não houve interferência espectral. Esta interferência pode ser negligenciável quando a concentração de urânio não exceder 5 mg kg^{-1} (KULEFF; DJINGOVA, 1990). As maiores concentrações de U foram para termofosfato 2 ($49,3 \pm 1,7 \text{ mg kg}^{-1}$), termofosfato 1 ($46,2 \pm 1,4 \text{ mg kg}^{-1}$), NPK 4 20 20 ($39,4 \pm 1,1 \text{ mg kg}^{-1}$), fosfato reativo ($39,3 \pm 1,4 \text{ mg kg}^{-1}$) e superfosfato simples ($38,2 \pm 1,7 \text{ mg kg}^{-1}$).

Os maiores valores de correção foram observados para Sm (16%) na cal hidratada. Para Nd, a maior correção foi de 8% (cal hidratada). Os maiores valores de correção para Ce foram de 8% (cal hidratada e calcário dolomítico 2) e para La, de 2%. Pode-se considerar que o urânio pouco interferiu nas concentrações dos ETR.

Na Figura 4.7.1, observa-se o padrão de distribuição dos ETR em fertilizantes fosfatados e NPK. Pode-se afirmar que o padrão de distribuição, no geral, seguiu o mesmo padrão da condrita.

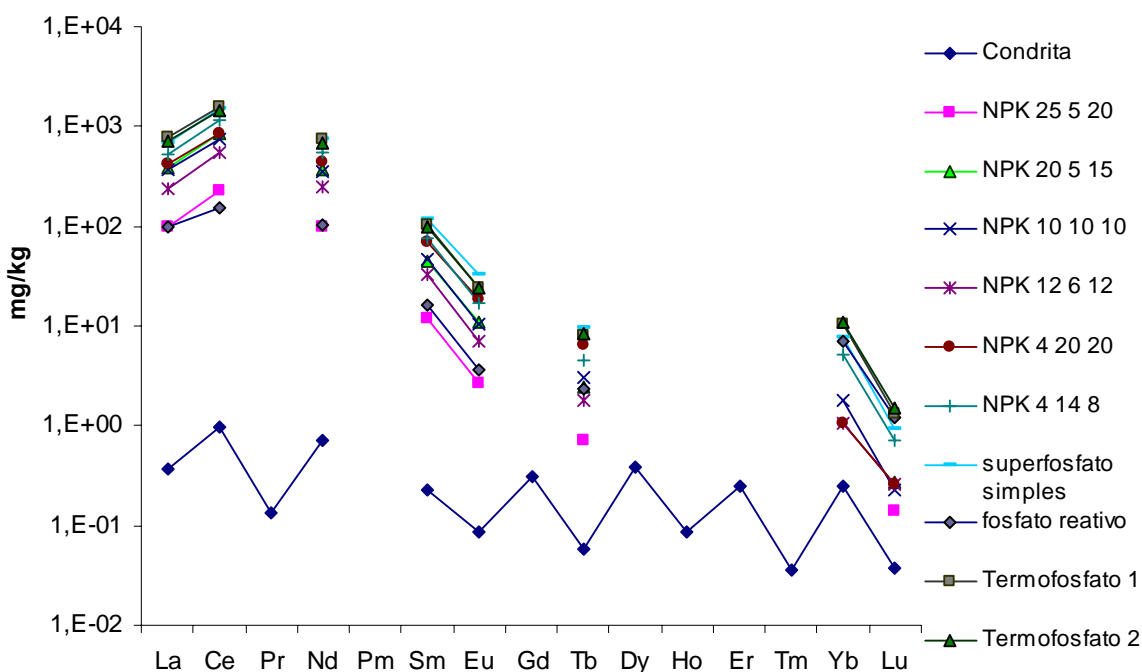


Figura 4.7.1 Padrão de distribuição dos ETR em fertilizantes fosfatados e NPK

4.8 Experimento em casa-de-vegetação com superfosfato simples

A Tabela 4.8.1 traz a concentração dos ETR determinados no Plantmax, substrato utilizado na sementeira, no fertilizante Osmocote e no substrato utilizado no plantio (Plantmax + Osmocote).

Tabela 4.8.1 Concentração média e desvio padrão (n=5; mg kg⁻¹) dos ETR no substrato Plantmax, fertilizante Osmocote e no substrato de plantio

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
Plantmax puro	23,5 3,2	53,7 5,3	23,7 2,7	3,47 0,48	0,55 0,00	0,36 0,09	0,99 0,10	0,25 0,06	4,93 0,25
Osmocote	282 4,0	458 8,2	257 14,7	23,1 0,17	5,53 0,07	1,96 0,02	1,59 0,05	0,26 0,01	0,13 0,001
Plantmax + Osmocote	24,5 5,6	54,9 9,7	25,6 5,1	3,58 0,74	0,71 0,08	0,38 0,06	1,11 0,10	0,25 0,04	5,43 0,40

Na Tabela 4.8.2, estão reportados os resultados de pH, matéria orgânica (MO), soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação de bases (V%). O pH do substrato está na faixa recomendável (pH entre 5 e 6) para a cultura de citros. A concentração de MO é alta, pois apresenta concentrações bem acima de solos argilosos (31 - 60 g dm⁻³), segundo RAIJ et al. (1997). A saturação de bases está adequada (acima de 70%) para a cultura.

Tabela 4.8.2 Análise química do substrato Plantmax + Osmocote (n = 3) usado no plantio

pH CaCl	MO (g dm ⁻³)	SB (mmolc/dm ³)	CTC (mmolc/dm ³)	V%
5,0 0,15	172 5,5	1834 27	242 42	78 1,5

SB = soma de bases (concentração de Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺ + Na⁺)

CTC = SB + H⁺ + Al³⁺

V% = (100 x S)/T

A Tabela 4.8.3 apresenta a concentração dos ETR nas sementes utilizadas na semeadura e nas diversas partes da planta de limão cravo, 66 dias após o início do experimento. Duas plantas constituíram uma amostra. O comprimento médio da parte aérea foi de $4,4 \pm 0,65$ cm e das raízes, $5,7 \pm 1,8$ cm.

As maiores concentrações de ETR foram obtidas no cotilédone das plantas. A raiz apresentou concentrações superiores dos ETR em relação à parte aérea (caule + folha). Entre os ETR determinados, Ce apresentou as maiores concentrações em todas as partes analisadas.

Tabela 4.8.3 - Concentração média e desvio padrão (n=8; mg kg⁻¹) dos ETR na semente, cotilédone, raiz e parte aérea de limão cravo

	Semente	Cotilédone	Raiz	Parte aérea
La	0,47 0,007	1,18 1,05	0,61 0,49	0,046 0,005
Ce	1,08 0,04	2,98 1,96	1,56 0,92	1,23 1,13
Sm	0,083 0,002	0,19 0,080	0,080 0,032	0,006 0,001
Eu	0,013 0,001	0,037 0,028	0,020 0,005	0,0014 0,0003
Sc	0,060 0,002	0,21 0,14	0,13 0,043	0,021 0,015

A Tabela 4.8.4 mostra que a concentração média dos ETR determinados por ICP-MS na água de irrigação estava abaixo do limite de detecção (LD). Na solução nutritiva, somente La e Ce estavam acima do limite de detecção.

Tabela 4.8.4 - Concentração média e desvio padrão (n=18; mg kg⁻¹) dos ETR determinados por ICP-MS na água de irrigação e na solução nutritiva

ETR	Água de irrigação	Solução nutritiva
La	< 0,0010	0,0012 ± 0,0009
Ce	< 0,0008	0,0015 ± 0,0012
Nd	< 0,0015	< 0,0028
Sm	< 0,0009	< 0,0018
Eu	< 0,0010	< 0,0016

As concentrações dos ETR nos substratos que receberam diferentes doses de superfosfato simples foram maiores do que na testemunha (Tabela 4.8.5). Houve um aumento na concentração de ETR de acordo com o aumento das doses utilizadas nos tratamentos.

Tabela 4.8.5 - Concentração média e desvio padrão (n=3; mg kg⁻¹) dos ETR nos substratos dos diferentes tratamentos com superfosfato simples

	Subst Test	Subst T1	Subst T2	Subst T3	Subst T4	Superf. Simples
La	18 0,9	50,4 0,7	105 2,9	187 1,5	395 7,3	1011 2,9
Ce	42 3,2	118 4,9	238 12	434 4,8	897 20	2240 29
Nd	19 1,1	54,6 2,1	115 0,73	206 5,1	434 15,3	1095 21,8
Sm	2,97 0,036	7,63 0,21	15,2 0,51	27,5 0,36	58,5 0,87	145 1,45
Eu	0,64 0,058	1,61 0,065	3,30 0,15	6,14 0,022	12,5 0,072	30,3 0,22
Tb	0,32 0,06	0,47 0,004	0,89 0,01	1,58 0,01	3,23 0,05	7,75 0,02
Yb	1,02 0,04	0,85 0,01	1,01 0,07	1,12 0,04	1,75 0,07	3,28 0,18
Lu	0,29 0,033	0,27 0,012	0,33 0,004	0,31 0,012	0,41 0,0006	0,69 0,021
Sc	5,1 0,10	6,0 0,23	8,0 0,09	8,9 0,09	10,9 0,29	20,3 0,15

A concentração de Ce foi maior do que os outros ETR na testemunha e em todos os tratamentos. As concentrações de Nd foram superiores às de La, seguindo o mesmo padrão da condrita.

Os resultados de folha e caule para o experimento de casa-de-vegetação estão apresentados na Tabela 4.8.6. Nesta Tabela, há dois testes de Tukey: o primeiro, representado pelas letras maiúsculas, refere-se à comparação entre tratamentos e testemunha para o compartimento folha ou caule (linha) e o segundo, representado pelas letras minúsculas, refere-se à comparação entre caule e folha (coluna) para o mesmo ETR.

Para as folhas, houve diferença significativa ($p < 0,05$) para todos os tratamentos em relação à testemunha para La, Ce (exceção do T 50) e Sc. Para Sm, somente o tratamento T 400 diferiu dos demais tratamentos e da testemunha. A maior concentração de La, Ce, Sm e Sc foi obtida para o tratamento T400. Entre os ETR avaliados, Ce apresentou a maior concentração.

Para o caule, houve diferença significativa ($p < 0,05$) para os tratamentos T 200 e T 400 em relação à testemunha para Ce. Para La, Sm e Sc, o T 400 diferiu dos outros tratamentos e da testemunha. Como na folha, Ce apresentou a maior concentração.

As maiores concentrações de ETR foram encontradas na folha. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) da concentração de La, Ce e Sc para todos os tratamentos na folha em relação ao caule. Para Sm, houve diferença da folha para o caule somente nos tratamentos T 50 e T 400. O padrão de distribuição dos ETR no caule foi semelhante ao da folha, isto é, $Ce > La > Nd > Sm > Eu$.

Tabela 4.8.6 - Concentração média (n=9; mg kg⁻¹) dos ETR determinados em folhas e caule de limão cravo com diferentes doses de superfosfato simples

		TEST	T 50	T 100	T 200	T 400
La	Folha	D 0,085 a 0,024	C 0,19 a 0,031	B 0,30 a 0,066	B 0,29 a 0,086	A 0,42 a 0,098
	Caule	B 0,061 b 0,068	B 0,08 b 0,047	B 0,06 b 0,031	AB 0,10 b 0,079	A 0,19 b 0,11
Ce	Folha	C 0,18 a 0,049	C 0,22 a 0,070	B 0,43 a 0,092	BC 0,36 a 0,047	A 0,75 a 0,32
	Caule	C 0,09 b 0,00024	BC 0,11 b 0,021	BC 0,13 b 0,025	B 0,29 b 0,093	A 0,55 b 0,19
Nd	Folha	<0,80	<0,65	<0,25	<0,20	<0,55
	Caule	<0,85	<0,83	<0,82	<0,82	<0,81
Sm	Folha	B 0,011 a 0,0010	B 0,015 a 0,0026	B 0,019 a 0,0051	B 0,019 a 0,0065	A 0,053 a 0,021
	Caule	B 0,0059 a 0,0014	B 0,0083 b 0,0022	B 0,012 a 0,0010	B 0,014 a 0,0032	A 0,031 b 0,015
Eu	Folha	<0,0015	0,0039 0,00077	0,0047 0,00033	0,0045 0,000694	0,011 0,0036
	Caule	<0,0019	<0,0032	<0,0031	<0,0038	<0,0045
Tb	Folha	<0,0028	<0,0036	<0,0043	<0,0048	<0,0065
	Caule	<0,0030	<0,0034	<0,0046	<0,0048	<0,0060
Yb	Folha	<0,018	<0,020	<0,022	<0,023	<0,040
	Caule	<0,021	<0,020	<0,023	<0,027	<0,035
Lu	Folha	<0,0057	<0,0060	0,0071	<0,0074	<0,0089
	Caule	<0,0062	<0,0062	0,0070	<0,0078	<0,0094
Sc	Folha	C 0,0024 a 0,00042	B 0,0041 a 0,0015	B 0,0043 a 0,0011	B 0,0041 a 0,0034	A 0,0092 a 0,00088
	Caule	B 0,0012 b 0,0002	B 0,0015 b 0,0010	B 0,0016 b 0,00043	B 0,0029 b 0,0013	A 0,0057 b 0,0005

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem ($p < 0,05$) da testemunha pelo teste de Tukey. Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem ($p < 0,05$) entre si pelo teste de Tukey.

Wang et al. (2001), em experimento com aplicação de ETR em vasos para a cultura do milho, observaram que para doses mais altas desses elementos houve alteração no padrão de distribuição, sendo que a concentração de La ficou maior que a de Ce. Xu et al. (2002), em experimento de campo com milho, verificaram um enriquecimento de La em relação ao Ce quando se aplicou a dose de 100 kg de ETR/ha.

Nas regressões polinomiais, utilizam-se dos modelos de tendência - linear e/ou quadrático significativos com maior grau de ajuste (R^2).

De acordo com a Figura 4.8.1, há uma tendência (regressão) linear simples com $R^2 = 0,8996$. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) para a concentração de La no caule em relação aos diferentes tratamentos apresentados.

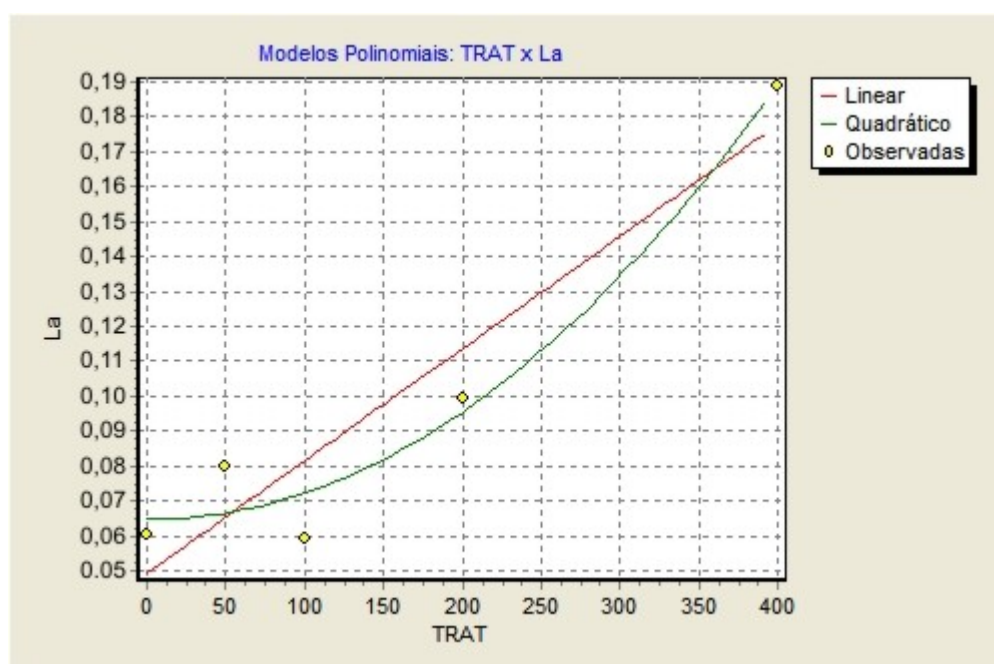


Figura 4.8.1 Regressão polinomial de La no caule de limão cravo em relação aos diferentes tratamentos com superfosfato simples

A Figura 4.8.2 apresenta modelo de regressão polinomial da concentração de La na folha em relação aos diferentes tratamentos de superfosfato simples. As médias aritméticas das concentrações de superfosfato simples apresentaram

tendência quadrática significativa ($p < 0,01$). O coeficiente quadrático negativo indica uma concavidade inferior que sugere uma tendência de saturação. O ponto máximo de absorção de La na folha foi determinado para a concentração de 397,3 g de superfosfato simples com um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9035$. Para essa mesma regressão polinomial, houve também uma tendência (regressão) linear simples significativa ($p < 0,01$), porém com o grau de ajuste menor do que a tendência quadrática, $R^2 = 0,8317$.

Utilizou-se da equação do modelo quadrático fornecida pelo programa WINSTAT para o cálculo do ponto máximo de absorção de La em relação à folha para os diferentes tratamentos:

$$Y = a + bx + cx^2, \text{ onde } x \text{ é a dosagem}$$

Derivando-se a equação:

$$Y' = 0 + b + 2cx$$

Igualando-se a primeira derivada a zero:

$$b + 2cx = 0$$

$$2cx = -b$$

Obtém-se a concentração de superfosfato simples que maximiza a absorção:

$$x = -b/2c$$

onde:

$$a = 0,11092325$$

$$b = 0,0015405645$$

$$c = -0,0000019389578$$

Pela equação, tem-se:

$$x = -0,0015405645/2(-0,0000019389578)$$

$$x = 397,3$$

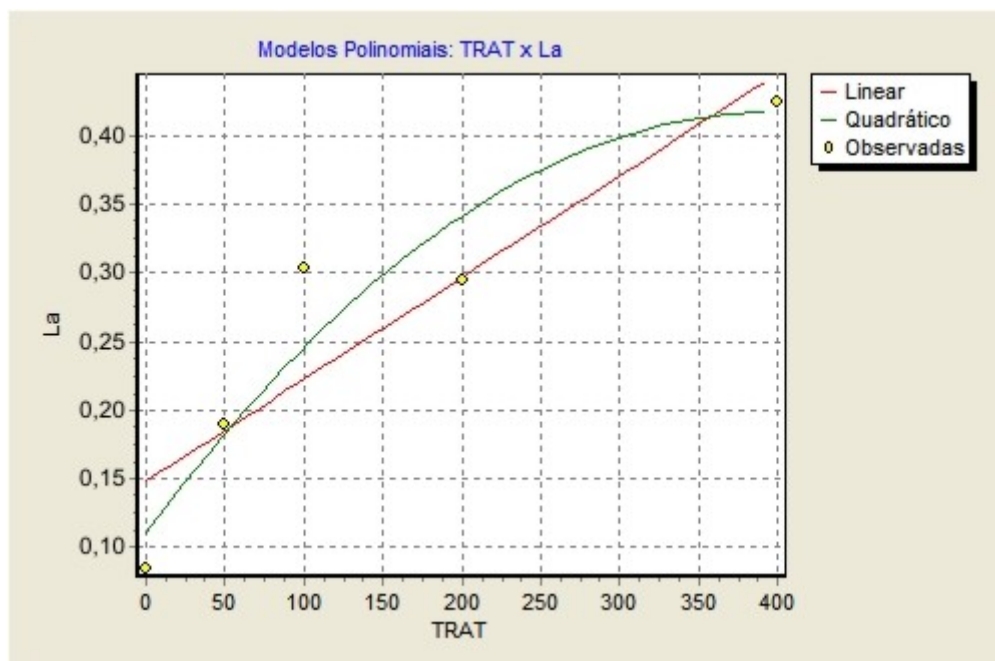


Figura 4.8.2 Regressão polinomial de La na folha de limão cravo em relação aos diferentes tratamentos com superfosfato simples

Como se observa na Figura 4.8.3, há uma tendência (regressão) linear simples com $R^2 = 0,9746$. Houve diferença significativa ($p < 0,01$) para a concentração de Ce no caule em relação aos diferentes tratamentos.

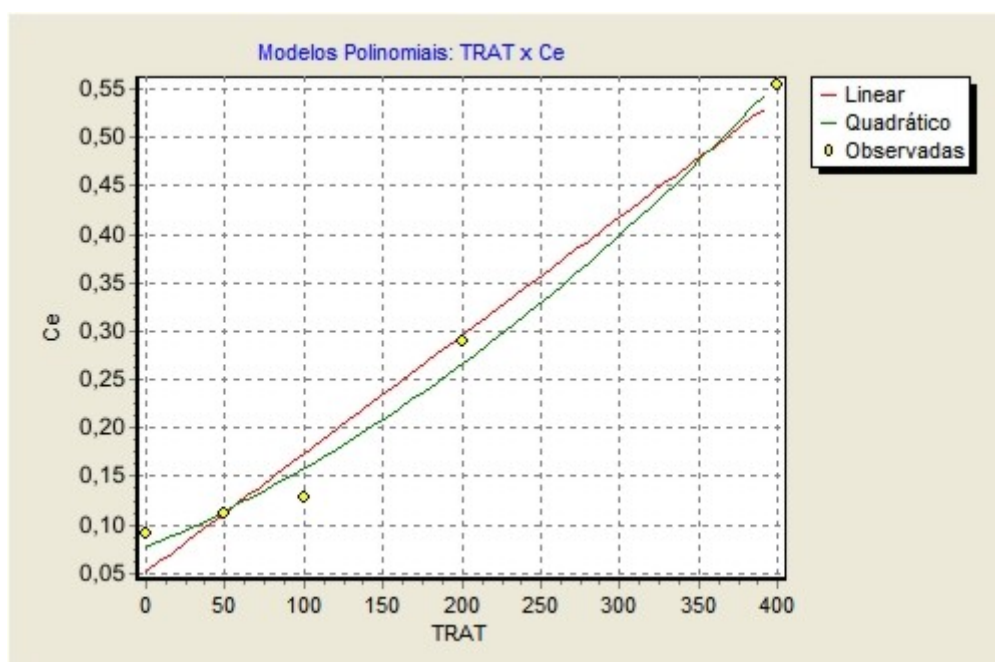


Figura 4.8.3 Regressão polinomial de Ce no caule de limão cravo em relação aos diferentes tratamentos com superfosfato simples

A Figura 4.8.4 mostra uma tendência (regressão) linear simples com $R^2 = 0,8895$, com diferença significativa ($p < 0,01$) para a concentração de Ce na folha em relação aos diferentes tratamentos.

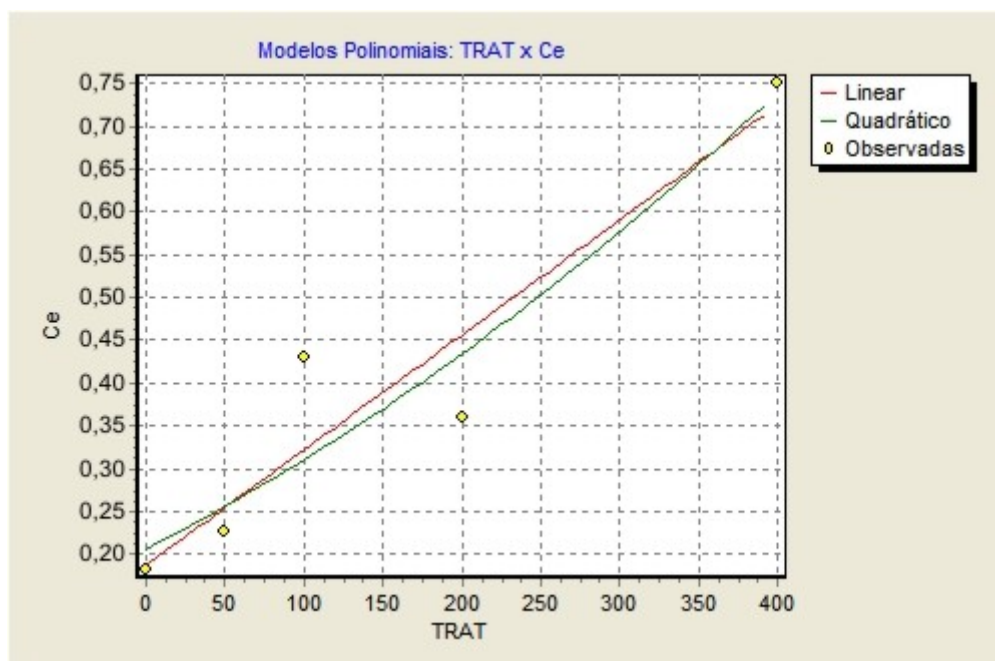


Figura 4.8.4 Regressão polinomial de Ce na folha de limão cravo em relação aos diferentes tratamentos com superfosfato simples

A Figura 4.8.5 mostra uma tendência (regressão) linear simples com $R^2 = 0,963$, com diferença significativa ($p < 0,01$) para a concentração de Sm no caule em relação aos diferentes tratamentos.

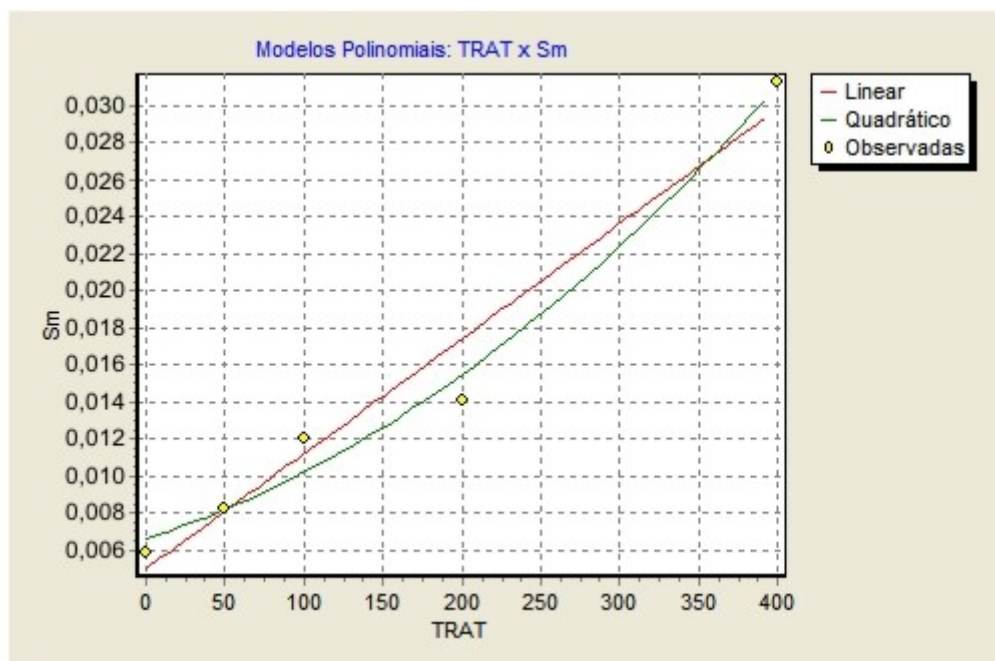


Figura 4.8.5 Regressão polinomial de Sm no caule de limão cravo em relação aos diferentes tratamentos com superfosfato simples

A Figura 4.8.6 apresenta modelo de regressão polinomial da concentração de Sm na folha em relação aos diferentes tratamentos de superfosfato simples. As médias aritméticas das concentrações de superfosfato simples apresentaram tendência quadrática significativa ($p < 0,01$). O coeficiente quadrático positivo indica uma concavidade superior que sugere uma tendência crescente de absorção, portanto, não há um ponto máximo de absorção. O coeficiente de determinação foi $R^2 = 0,972$.

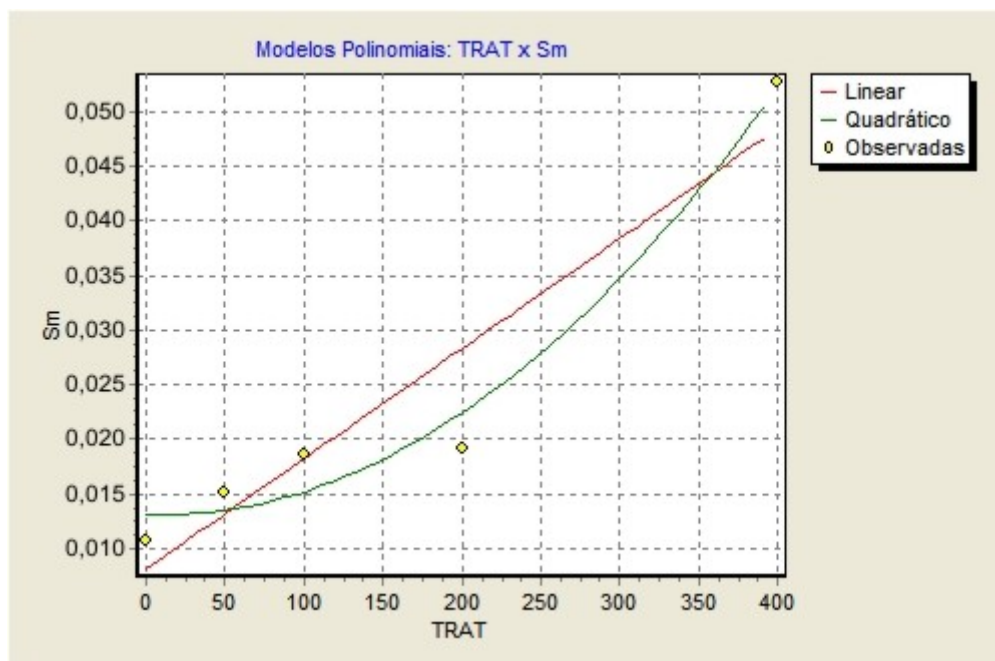


Figura 4.8.6 Regressão polinomial de Sm na folha de limão cravo em relação aos diferentes tratamentos com superfosfato simples

A Figura 4.8.7 mostra uma tendência (regressão) linear simples com $R^2 = 0,9719$, em que houve diferença significativa ($p < 0,01$) para a concentração de Sc no caule em relação aos diferentes tratamentos.

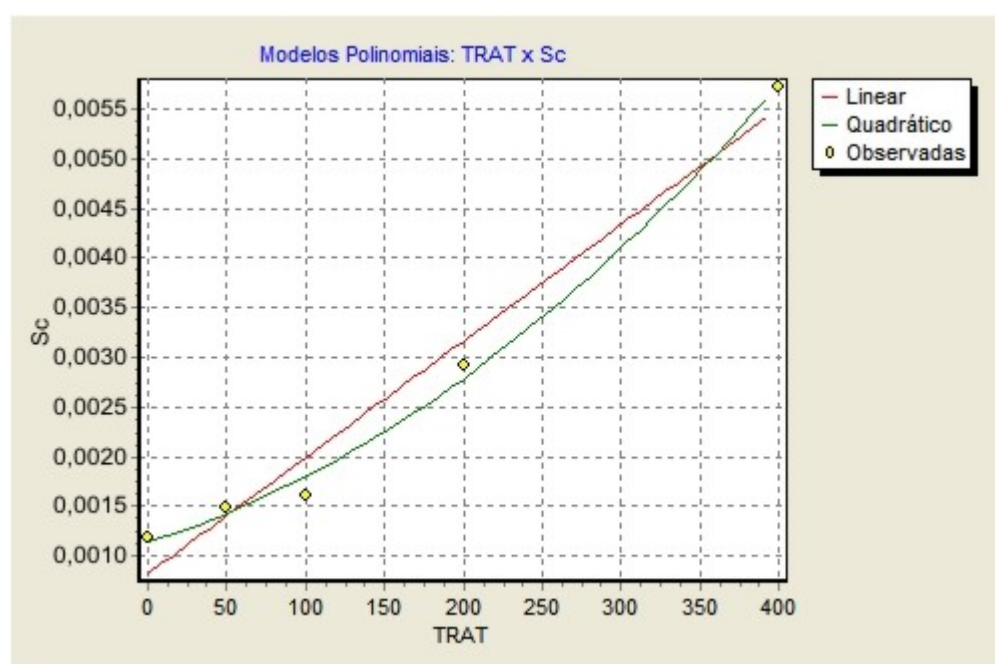


Figura 4.8.7 Regressão polinomial de Sc no caule de limão cravo em relação aos diferentes tratamentos com superfosfato simples

A Figura 4.8.8 apresenta modelo de regressão polinomial da concentração de S_c na folha em relação aos diferentes tratamentos de superfosfato simples. As médias aritméticas das concentrações de superfosfato simples apresentaram tendência quadrática significativa ($p < 0,01$). O coeficiente quadrático positivo indica uma concavidade superior que sugere uma tendência crescente de absorção, portanto, não há um ponto máximo de absorção. O coeficiente de determinação foi $R^2 = 0,9184$.

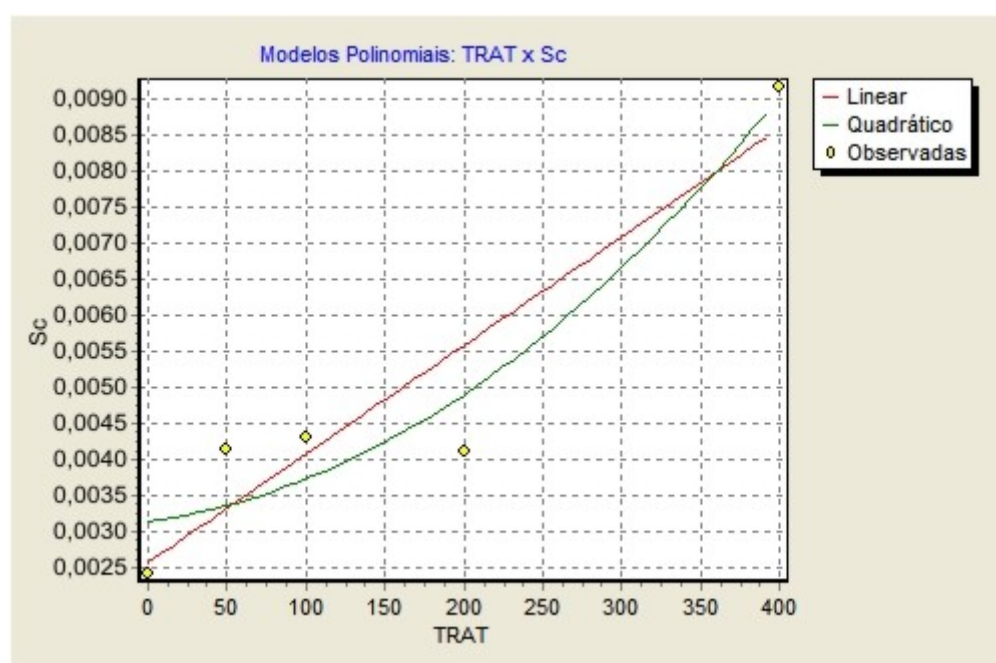


Figura 4.8.8 Regressão polinomial de S_c na folha de limão cravo em relação aos diferentes tratamentos com superfosfato simples

No presente estudo, o aumento da concentração de ETR no limão cravo não alterou o seu padrão de distribuição. Wang et al. (2001) e Diatloff, Smith e Asher (1995) sugerem que há um mecanismo de regulação homeostática para o controle do excesso de ETR na planta. Neste trabalho, houve tendência linear crescente de absorção dos ETR em função das dosagens de superfosfato simples, não atingindo um ponto de saturação (exceção de La na folha).

4.9 Experimento em casa-de-vegetação com cloreto de lantânio

A Tabela 4.9.1 apresenta a massa úmida das plantas de limão cravo na data de coleta em 22/05/2009 (término do experimento). Houve diferença significativa entre as massas das plantas de limão cravo. A maior massa foi encontrada para o tratamento T 50. A partir da dose T100, houve diminuição das massas em relação à testemunha.

Tabela 4.9.1- Massa úmida média e desvio padrão (n=8; g) das plantas de limão cravo dos diferentes tratamentos e testemunha

TEST	T 50	T 100	T 200	T 400
3,06 b 0,50	3,21 a 0,44	2,71 c 0,47	2,67 c 0,27	2,56 d 0,51

Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey

De acordo com a Figura 4.9.1, há uma tendência (regressão) linear simples com $R^2 = 0,6587$. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) para massas das plantas de limão cravo em relação aos tratamentos.

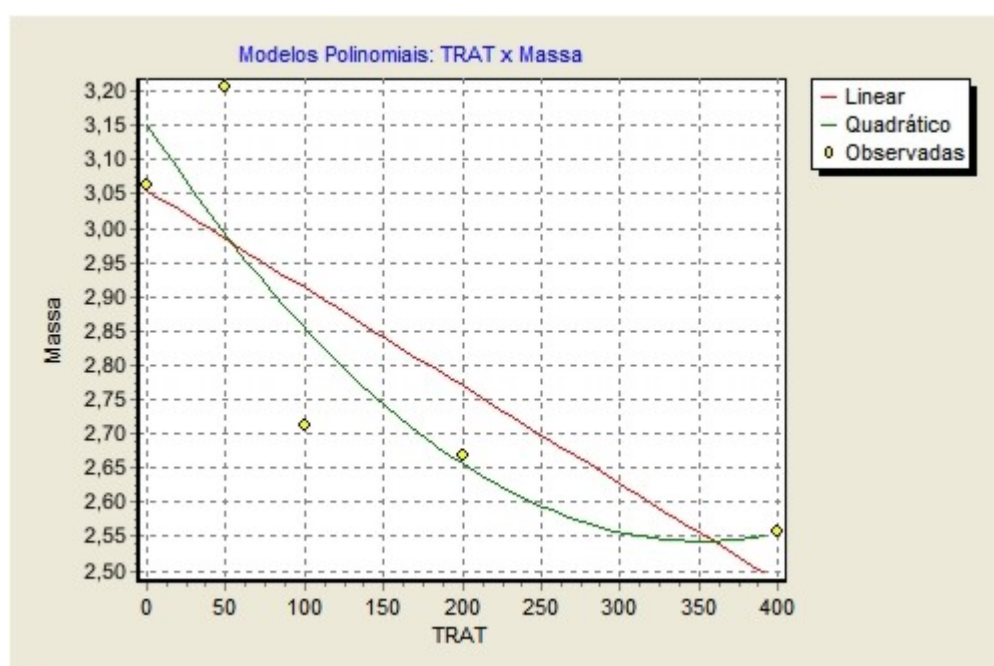


Figura 4.9.1 Regressão polinomial dos tratamentos com cloreto de lantânio em relação à massa das plantas na data de coleta

A Tabela 4.9.2 apresenta a altura média das plantas de limão cravo nos diferentes tratamentos com cloreto de lantânio na data de aplicação dos tratamentos (01/05/09) e de coleta (22/05/09). Como era esperado, houve diferença significativa entre essas datas para todos os tratamentos, indicando o crescimento da planta. Comparando-se os tratamentos na data de coleta, houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os tratamentos T50 e T 400.

Tabela 4.9.2 - Altura média e desvio padrão ($n=8$; cm) das plantas de limão cravo dos diferentes tratamentos e testemunha

Data	TEST	T 50	T 100	T 200	T 400	Média Geral
01/05/09	8,5b 0,78	8,7b 1,01	8,5b 0,85	9,0b 0,44	9,06b 0,77	8,7b
22/05/09	AB 11,3a 1,16	A 12,5a 1,71	AB 11,2a 1,20	AB 11,4a 0,67	B 10,4a 0,93	11,3a

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na linha não diferem ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna não diferem ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey

A Figura 4.9.2 mostra a regressão polinomial dos tratamentos em relação à altura das plantas de limão cravo na data de coleta. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) dos tratamentos em relação à altura das plantas, apresentando uma regressão linear decrescente ($R^2 = 0,5010$), o que indica uma saturação com o aumento das doses.

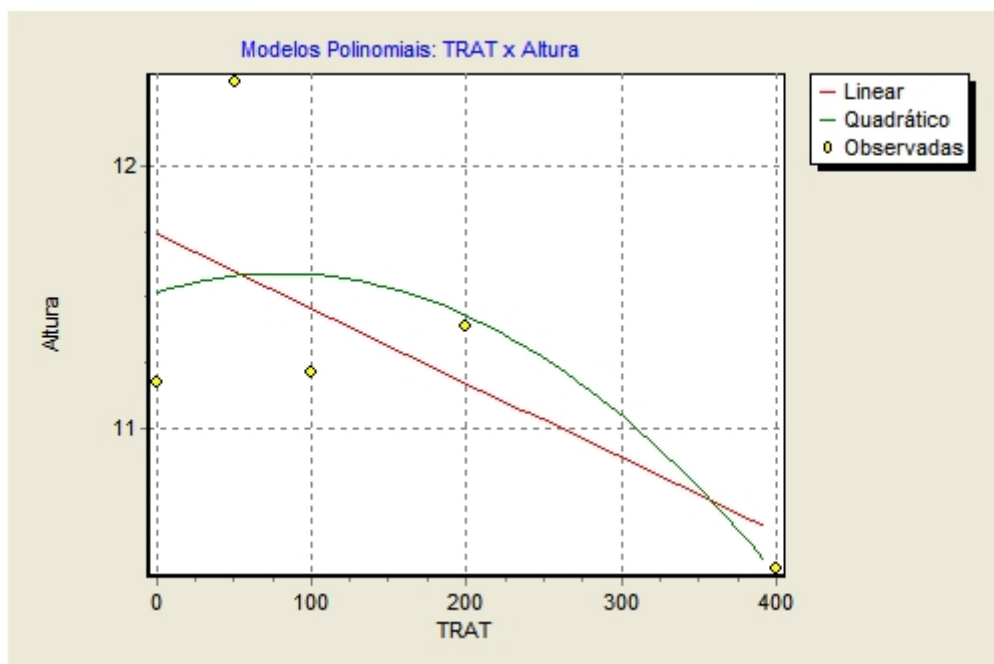


Figura 4.9.2 Regressão polinomial dos tratamentos com cloreto de lantânio em relação a altura das plantas na data de coleta

Os resultados do teste de Tukey e das regressões polinomiais mostram que a dose T 50 (50 mg de cloreto de lantânio) proporcionou um aumento na massa e na altura das plantas. A partir da dose de T 100, houve uma tendência de saturação com diminuição da massa e da altura das plantas. Chen et al. (2000) concluíram que a aplicação de cloreto de lantânio estimulou o crescimento de mudas de tabaco e acelerou a taxa fotossintética, sendo a concentração ótima para a planta de 20 mg L^{-1} de LaCl_3 .

5 CONCLUSÕES

Para o experimento de campo, realizado com a variedade de laranja Valência (*Citrus sinensis* L. Osbeck) enxertada sobre limão cravo (*C. limonia* Osbeck) em duas propriedades sob sistema de produção orgânico e duas propriedades sob o sistema de produção convencional na região de Borborema SP, conclui-se:

- Compartimento solo:

- Não houve alteração temporal em relação à proporção dos ETR leves/ETR totais
- O padrão de distribuição dos ETR nos solos dos agroecossistemas citrícolas é semelhante ao da condrita.
- Houve discriminação entre os sistemas de produção para todos os ETR, com exceção de Ce, sendo que as maiores concentrações de ETR foram obtidas no sistema orgânico.

- Compartimento folha:

- O padrão de distribuição dos ETR nas folhas dos agroecossistemas citrícolas é diferente daquele da condrita, devido à depleção do Ce.
- Concentrações de ETR são comparáveis àquelas de plantas bioacumuladoras.
- Houve discriminação entre os sistemas de produção para Eu, Tb, Yb, Lu e Sc, sendo as maiores concentrações de ETR obtidas no sistema orgânico.

- Fator de transferência solo-planta:

- Para algumas plantas, La apresentou fator de transferência acima de 1,5, valor superior ao de algumas plantas consideradas bioacumuladoras de ETR.

- Partes do fruto:

- As partes do fruto (casca, polpa, semente e suco) apresentaram o mesmo padrão de distribuição dos ETR nas folhas, com depleção do Ce.

- A distribuição da concentração dos ETR nos frutos cítricos apresenta a seguinte sequência: casca > polpa > sementes = suco.

- Insumos:

- O padrão de distribuição dos ETR nos insumos é semelhante ao da condrita.
- As maiores concentrações dos ETR nos insumos foram observadas para os fertilizantes fosfatados
- Considerando a dose recomendada de termofosfato, de 300 a 1500 kg ha⁻¹, a adição total de ETR ao solo irá variar de 1 a 5 kg ha⁻¹, valores superiores aos utilizados na China para o fertilizante “Changle” (150 – 170 g ha⁻¹ de ETR).

Para o experimento em casa-de-vegetação com superfosfato simples:

- Os tratamentos utilizados comprovaram que as plantas de limão cravo (*Citrus limonia* Osbeck) absorvem ETR do superfosfato simples.
- Para a folha, todos os tratamentos apresentaram concentrações de La, Ce (exceção do T 50 g) e Sc significativamente ($p < 0,05$) superiores à testemunha.
- Para o caule, o tratamento com 400 g de superfosfato simples apresentou concentração de La, Ce, Sm e Sc significativamente ($p < 0,05$) superior à de testemunha.
- Ce apresentou as maiores concentrações no limão cravo para todos os tratamentos no caule e na folha.

Para o experimento em casa-de-vegetação com cloreto de lantânio:

- A dose de 50 mg de cloreto de lantânio propiciou aumento na altura das plantas de citros com conseqüente maior matéria seca, o que indica um potencial do lantânio para ser utilizado como fertilizante em limão cravo.

Conclusões Gerais:

A planta de citros empregada no estudo pode ser considerada uma bioacumuladora de ETR.

Houve discriminação entre os sistemas de produção em 2005, 2006 e 2007 para Eu, Tb, Yb e Sc nos compartimentos solo e folha, com uma concentração significativamente ($p < 0,05$) maior no sistema de produção orgânico.

As plantas de citros do campo apresentaram um padrão de distribuição de ETR em que a concentração de La foi maior do que a de Ce, diferente do limão cravo do experimento em casa-de-vegetação em que a concentração de Ce foi maior do que a de La.

A planta de citros teve sua fisiologia alterada com a aplicação de lantânio, isto é, dependendo da dose pode haver um efeito benéfico ou prejudicial no crescimento, sugerindo seu potencial uso como fertilizante na citricultura.

REFERÊNCIAS

ABECITROS. Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. **A industrialização da laranja**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.abecitrus.com.br/indus.html>> Acesso em: 12 jun. 2005.

AGUSTÍ, M. **Citricultura**. Madrid: Mundi-Prensa, 2000. 416 p.

ALFASSI, Z. B. **Chemical analysis by nuclear methods**. New York: John Wiley & Sons, 1994. 556 p.

ANDRADE, F.R.D. **Geoquímica da crosta terrestre**. São Paulo: IGc/USP, 2009. Disponível em: <<http://www2.igc.usp.br/disciplinasweb/12009/0440220/aula%20crosta%202009.pdf>> Acesso em: 22 out. 2009.

ANUÁRIO MINERAL BRASIL. 2006. **Estatística das unidades da federação**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2006. pt. II, 331 p.

ARAÚJO, E. F.; ROQUE, N. Taxonomia dos citros. In: MATTOS JÚNIOR, D. de; DE NEGRI, J. D.; PIO, R. M.; POMPEU JUNIOR, J. (Ed.). **Citros**. Campinas: Instituto Agrônômico; Fundag, 2005. p. 125- 145.

ASHER, C. J.; REGHENZANI J. R.; ROBARDS, K. H.; TRIBE, D. E. Rare earths in Chinese agriculture. In: AUSTRALIAN ACADEMY OF TECHNOLOGICAL SCIENCES AND ENGINEERING. **Report of an Australian Mission which visited China**. Melbourne, 1990. 54 p.

BACCHI, M. A. **Avaliação de impurezas minerais e desgaste na indústria sucroalcooleira através de análise por ativação neutrônica**. 1993. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1993.

BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. N.; OLIVEIRA, H. A. Brazilian experience on k_0 standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 245, n. 1, p. 217-222, 2000.

BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. N. Quantu - design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 257, n. 3, p. 577-582, 2003.

BARBOSA, R. D.; CURTOLO, J. E. Produção industrial de suco e subprodutos cítricos. In: MATTOS JUNIOR, D.; NEGRI, J. D.; POMPEU JUNIOR, J.; PIO, R. M. (Ed.). **Citros**. Campinas: Instituto Agrônômico; FUNDAG, 2005. cap. 28, p. 839-870.

BATAGLIA, O. C.; RODRIGUEZ, Y.; HIROCE, R.; GALLO J. R.; FURLANI P. R.; FURLANI A. M. C. Composição mineral de frutos cítricos na colheita. **Bragantia**, Campinas, v. 36, n. 21, p. 215-221, 1977.

BARRY, M. J.; MEEHAN, B. J. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, p. 1669-1674, 2000.

BEVINGTON, K. B.; CASTLE, W. S. Annual root growth pattern of young citrus trees in relation to shoot growth, soil temperature, and soil water content. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Geneva, v. 110, p. 840-845, 1985.

BODE, P.; De GOEIJ, J. M. M. Activation analysis. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation**. New York: John Wiley & Sons, 1998. p. 68-84.

BODE, P.; FERNANDES, E. A. N.; GREENBERG, R. R. Metrology for chemical measurements and the position of INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 245, n. 1, p. 109-114, 2000.

BODE, P.; GREENBERG, R. R.; N. FERNANDES, E. A. Neutron activation analysis: a primary (ratio) method to determine SI-traceable values of element content in complex samples. **Chimia**, Zurich, v. 63, n. 10, p. 1-3, 2009.

BOTEON, M. **Cadeia agroindustrial de citros**. Piracicaba, 2002. Disponível em: <<http://cepea.esalq.usp.br>>. Acesso em: 15 out. de 2007.

BOTEON, M.; NEVES, E. M. Citricultura brasileira: aspectos econômicos. In: MATTOS JUNIOR, D.; NEGRI, J. D.; POMPEU JUNIOR, J.; PIO, R. M. (Ed.). **Citros**. Campinas: Instituto Agrônomo; FUNDAG, 2005. cap. 2, p. 19-36.

BULMAN, R. A. Mobilization of lanthanides through the terrestrial biosphere. In: SIGEL, A.; SIGEL, H. (Ed.). **Metal ions in biological systems**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 40-68. (v. 40: The Lanthanides and their Interrelations with Biosystems).

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES - BIPM. Consultative Committee for amount of substance: metrology in chemistry - CCQM. In: MEETING OF THE COMMITTEE FOR WEIGHTS AND MESURES, 13., 2007, Sèvres. p. 7-9.

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES - BIPM. **International Vocabulary of Metrology** - Basic and General Concepts and Associated Terms - VIM. 3. ed. Sèvres: JCGM 200, 2008. 90 p.

CAO, X. D.; ZHAO, G. W.; YIN, M.; LI, J. X. Determination of ultratrace rare earth elements in tea by ICP-MS with microwave digestion and AG50W-x8 cation exchange chromatography. **Analyst**, London, v. 123, p. 1115-1119, 1998.

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

CASTLE, W. S. Citrus rootstocks. In: ROM, R. C.; CARLSON, R. F. (Ed.). **Rootstocks for fruit crops**. New York: Wiley-Interscience, 1987. p. 361-399.

CASTRO, P. R. C.; KLUGE, R. A.; PERES, L. E. P. **Manual de fisiologia vegetal**. São Paulo: Agrônômica Ceres, 2005. 650 p.

CHEN, W. J.; TAO, Y.; GU, Y. H.; ZHAO, G. W. Effect of lanthanide chloride on photosynthesis and dry matter accumulation in tobacco seedlings. **Biological Trace Element Research**, Heidelberg, v. 79, n. 2, p. 169-176, 2001.

CHUA, H.; ZHAO, Y. G.; KWANG, Y. H.; LIU, Q. Y.; LIU, X. H. Accumulation of environmental residues of rare earth elements in sugarcane. **Environment International**, New York, v. 24, p. 287-291, 1998.

CHUA, H. Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart) Solms in Guangdong Province of China. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 214, p. 79-85, 1998.

CINTRA, A. T. F. **Entradas atmosféricas de nutrientes e poluentes em um ecossistema florestal urbano, Maciço da Pedra Branca - RJ**. 2004. 70 p. Dissertação (Mestrado) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

COCHRAN, W. C. **Sampling techniques**. New York: John Wiley & Sons, 1977. 422 p.

CHRISTIE, T.; BRATHWAITE, B., TULLOCH, A. **Mineral Commodity Report 17 – Rare Earths and Related Elements**. Reston: U.S. Geological Survey, 1998. Disponível em: DATE, A. R.; GRAY, A. L. **Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry**. New York: Blackie, 1989. 254 p.

DAVIES, F. S.; ALBRIGO, L. G. **Citrus**. Wallingford: Cab International, 1994. 254 p.

DAY, Y.; LI, J.; LI, Y.; GE, D.; HU, A; YUAN, L.; ZHU, W. Effects of rare earth compounds on growth and apoptosis of leukemic cell lines. **In Vitro Cellular & Developmental Biology**, Oxon, v. 38, p. 373-375, 2002.

De BOER, J. L. M.; VAN DER VELDE-KOERTS, W. V.; MENNES T. W. Levels of rare earth elements in Dutch water and its sources, determination by inductively coupled plasma mass spectrometry and toxicological implications. A pilot study. **Water Research**, Oxford, v. 30, n.1, p. 190-198, 1996.

DE CORTE, F. The standardization of standardless NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 248, n. 1, p. 13-20, 2001.

DIATLOFF, E.; SMITH, F. W.; ASHER, C. J. Rare earth elements and plant growth. First effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 18, p. 1963-1976, 1995.

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

DONADIO, L. C.; MOURÃO FILHO, F. A. A. M.; MOREIRA, C. S. Centros de origem, distribuição geográfica das plantas cítricas e histórico da citricultura no Brasil. In: MATTOS JUNIOR, D.; NEGRI, J. D.; POMPEU JUNIOR, J.; PIO, R. M. (Ed.). **Citros**. Instituto Agrônômico; FUNDAG, 2005. cap. 1, p. 3-18.

EHLERS, E. **Agricultura sustentável – Origens e perspectivas de um novo paradigma**. 2. ed. São Paulo: Livros da Terra, 1999. 47 p.

EHMANN, W. D.; VANCE, D. E. **Radiochemistry and nuclear methods of analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1991. 531 p.

EMBRAPA. **Sistema de gestão territorial da ABAG/RP** – Pedologia. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2005a. Disponível em: <<http://www.abagrp.cnpm.embrapa.br/areas/pedologia.htm>> Acesso em: 21 out. 2007.

EMBRAPA. **Sistema de gestão territorial da ABAG/RP** - Clima. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2005b. Disponível em: <<http://www.abagrp.cnpm.embrapa.br/areas/geomorfologia.htm>> Acesso em: 22 set. 2007.

EVANS, C.H. **Biogeochemistry of the lanthanides**. New York: Plenum Press, 1990.

FERNANDES, E. A. N. Scandium as tracer in the sugar and alcohol agroindustry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 168, n. 1, p. 41-46, 1993.

FERNANDES, E. A. N. Dirt in cane removal influenced by soil characteristics. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 216, n. 2, p. 285-288, 1997.

FERRARI, A. A.; FRANÇA, E. J.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A. Surface contamination effects on leaf chemical composition in the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 270, n. 1, p. 69-73, 2006.

FIGUEIREDO, J. O. Variedades-copa de valor comercial. In: RODRIGUEZ, O.; VIEGAS, F.; POMPEU JÚNIOR, J.; AMARO, A. A. (Ed.). **Citricultura brasileira**. Campinas: Fundação Cargill, 1991. v. 1, p. 228-264.

FONSECA, A. C. **Geoquímica dos elementos terras raras**. Rio de Janeiro: Gobrasil.net, 2007. Disponível em: <www.geobrasil.net/geoinfo/docs%5Cgeoquimica.pdf> Acesso em: 08 set. 2009.

FORD, H. W. The influence of rootstock and tree age on root distribution of citrus. **Proceedings of the American Society for Horticultural Science**, Geneva, v.63, p. 137-142, 1954.

FRANÇA, E. J. **A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: Espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos**. 2006. 362 p. Tese (Doutorado em Ecologia Aplicada) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

FRANÇA, E. J.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A.; TAGLIAFERRO, F. S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 344, n. 1-2, p. 21-26, 2002.

FU, F. F.; AKAGI, T.; YABUKI, S.; IWAKI, M. The variation of REE (rare earth elements) pattern in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 235, p. 53-64, 2001.

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)**. Piracicaba: CENA/USP, 1999. 118 p.

GOLDSTEIN, S. J.; JACOBSEN S. B. Rare earth elements in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 83, p. 35-47, 1988.

GOREN, R. Anatomical, physiological and hormonal aspects of abscission in citrus. **Horticultural Reviews**, Westport, v.15, p.145-182, 1993.

GREENBERG, R. R. Pushing the limits of NAA: Accuracy, uncertainty and detection limits. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 278, n. 2, 231-240, 2008.

GREENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. London: Pergamon Press, 1984.

GUARDIOLA, J. L. Componentes nutritivos de la naranja. In: FUNDACIÓN VALENCIA DE ESTUDIOS AVANZADOS Y CONSEJERÍA DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACIÓN. **Naranja y salud**. Valencia, 1999. p. 143-162.

GRUPO PAULISTA DE ADUBAÇÃO E CALAGEM PARA CITROS. **Recomendações de adubação e calagem para citros no Estado de São Paulo**. 3. ed. Cordeirópolis, 1994. 27p.

HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J. Rare earth elements - Critical resources for high technology. Reston: U.S. Geological Survey, 2002. (Fact Sheet 087-02). Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>> Acesso em: 14 ago. 2009.

HE, X.; ZHANG, H.; ZHAO, Y.; CHAI, Z. Neurotoxicological evaluation of long-term lanthanum chloride exposure in rats. **Toxicological Sciences**, Orlando, v. 103, p. 354-361, 2008.

HE, Z.; LI, J.; ZHANG, H.; MA, M. Different effects of calcium and lanthanum on the expression of phytochelatin synthase gene and cadmium absorption in *Lactuca sativa*. **Plant Science**, Amsterdam, v. 168, p. 309-318, 2005.

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

HENDERSON, P. About rare earth elements. In: HENDERSON, P. (Ed.). **Rare earth element geochemistry**. New York: Elsevier, 1984. p. 1-50.

HORWITZ, W. Protocol for the design, conduct and interpretation of collaborative studies. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 60, n. 6, p. 855-867, 1988.

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**, New York, v. 27, n. 1, p. 183-220, 2004.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 37, n. 9, p. 1381-1420, 2006.

IBGE/CEPAGRO. Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Rio de Janeiro: GCEA/IBGE, DPE, COAGRO, 2009.

ISKANDER, F. Measurements of 27 elements in garden and lawn fertilizers using instrumental neutron-activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 180, n. 1, p. 25-28, 1994.

IUPAC. Nomenclature of inorganic chemistry. In: IUPAC Recommendations 2005. Cambridge, 2005.

JI, J. Q.; ZHONG, D. L.; CHEN, C. Y. Geochemistry and genesis of Nabang metamorphic basalt, southwest Yunnan, China: implications for the subducted slab break-off. **Acta Petrologica Sinica**, Beijing, v. 16, n. 3, p. 433-442, 2000.

JIANG, W.; CHEN, D.; MENG, X.; NIE, Y. Inhibitive effect and mechanism of lanthanum nitrate on preneoplastic lesion in rat liver. **Journal of the Chinese Rare Earth Society**, Beijing, v. 22, n. 2, p. 292-294, 2004.

JONES, C.; WEBSTER, I.; DAMMENT, S. J. P. Lack of CNS adverse events with lanthanum carbonate - preclinical and clinical data, poster. In: CONGRESS OF THE EUROPEAN RENAL ASSOCIATION AND EUROPEAN DIALYSIS AND TRANSPLANT ASSOCIATION, 41., 2004, Lisbon, Portugal. **Abstract book...** Lisbon: European Renal Association; European Dialysis and Transplant Association, 2004. p. 107, abstract SP273.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 2007. 450 p.

KILBOURN, B. T. **A Lanthanide Lanthology**. New York: Molycorp Inc., 1993.

KOEBERL, C.; BAYER, P. M. Concentrations of rare earth elements in human brain tissue and kidney stones determined by neutron activation analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 180, p. 63-70, 1992.

KULEFF, I.; DJINGOVA, R. Activation analysis in archaeology. In: ALFASSI, Z. B. (Ed.). **Activation analysis**. Boca Raton: CRC Press, 1990. p. 427-489.

LANDSBERGER, S. Update of uranium fission interferences in neutron activation analysis. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 77, p. 65-70, 1989.

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, 2009.

LEOPOLD, A. C.; KRIEDEMANN, P. E. **Plant growth and development**. 2. Ed. New York: McGraw-Hill, 1975.

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

LIU, J. S.; SHEN, Z. G.; YANG, W. D.; CHEN, J.; XIE, L. M.; LEI, H. Y. Effect of long-term intake of rare earth in drinking water on trace elements in brains of mice. **Journal of Rare Earths**, Beijing, v. 20, p. 562-564, 2002.

LOURENÇO, J. C.; BARBOSA DE LIMA, C. E. Evolução do agronegócio brasileiro, desafios e perspectivas. **Observatorio de la Economía Latinoamericana**, Málaga, n. 118, 2009. Disponível em: <http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/br/>. Acesso em: 05 jan.2010.

MACHADO, A. A.; CONCEIÇÃO, A. R. **WinStat**: Sistema de Análise Estatística para Windows. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2006. Disponível em: www.ufpel.edu.br/~amachado. Acesso em: 20 out. 2009.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 176, n. 1-3, p. 45-61, 1995.

MARKERT, B. Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment. In: SCHÜÜRMAN, G.; MARKERT, B. **Ecotoxicology**. New York: John Wiley & Sons, 1998. p. 165-222.

MARKERT, B.; LI, Z. D. Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 103, p. 27-35, 1991. MARKERT, B.; PIEHLER, H.; LIETH, H.; SUGIMAE A. Normalization and calculation of lanthanide element concentrations in environmental samples. **Radiation and Environmental Biophysics**, Berlin, v. 28, p. 213-221, 1989.

MARKERT, B.; WAPPELHORST, O.; WECKERT, V.; HERPIN, U.; SIEWERS, U.; FRIESE, K.; BREULMANN, G. The use of bioindicators for monitoring the heavy-metal status of the environment. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 240, n. 2, p. 425-429, 1999.

MCGINNIS, J. F. **Prevention of inherited retinal diseases by therapeutic nanoparticles**. Grant National Eye Institute, 2009. IRG: ZRG1 1R01EY018724-01A1.

MEDINA, C. M.; RENA, A. B.; SIQUEIRA, D. L.; MACHADO, E. C. Fisiologia dos citros. In: MATTOS JUNIOR, D.; NEGRI, J. D.; POMPEU JUNIOR, J.; PIO, R. M. (Ed.). **Citros**. Campinas: Instituto Agrônômico; FUNDAG, 2005. cap. 7, p. 147-151.

MELLO FILHO, C. H. R. **Estudo de caracterização e aplicação de resíduos sólidos gerados na fabricação de precipitado de carbonato de cálcio como corretivo da acidez do solo**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 6. ed. New York: John Wiley, 2005. 643 p.

NARDI, E. P.; EVANGELISTA, F. S.; TORMEN, L.; SAINT´PIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J.; SOUZA, S. S.; BARBOSA, F. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. **Food Chemistry**, Barking, v. 112, p. 727-732, 2009.

NASSAR, A. M. Certificação no agribusiness. In: ZYLBERZTAJN, D.; SCARE, R. F. (Ed.). **Gestão da qualidade no agribusiness**. São Paulo: Atlas, 2003. cap. 3, p. 30-39.

NEMERY, B. Metal toxicity and the respiratory tract. **The European Respiratory Journal**, Copenhagen, v. 3, p. 202-219, 1990.

NEVES, M. C. P. **Harmonização e equivalência no comércio mundial de produtos orgânicos**. Rio de Janeiro: Embrapa Agrobiologia, 2003. Disponível em: <http://www.cnpab.embrapa.br/servicos/artigos/artigo_reuniao_onu_ao.html> Acesso em: 17 out. 2004.

ORGANICS BRASIL. Curitiba, 2007. Disponível em: <<http://www.organicsbrasil.org/>>. Acesso em: 29 nov. 2009.

OTERO, N.; VITÓRIA, L.; SOLER, A.; CANALS, A. Fertilizer characterization: major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 20, p. 1473-1488, 2005.

OZAKI, T.; ENOMOTO, S.; MINAI, Y.; AMBE, S.; MAKIDE, Y. A survey of trace elements in pteridophytes. **Biological Trace Element Research**, Heidelberg, v. 74, p. 259-273, 2000.

PANTELICA, A. I.; SALAGEAN, M. N.; GEORGESCU, I. I.; PINTOCOVSCHI, E. T. INAA of some phosphates used in fertilizer industries. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 216, n. 2, p. 261-264, 1997.

PIO, R. M.; FIGUEIREDO, J. O.; STUCHI, E. S.; CARDOSO, S. A. B. Variedades copas. In: MATTOS JUNIOR, D.; NEGRI, J. D.; POMPEU JUNIOR, J.; PIO, R. M. (Ed.). **Citros**. Campinas: Instituto Agrônômico; FUNDAG, 2005. cap. 3, p. 37-60.

POMPEU JUNIOR, J. Porta-enxertos. In: MATTOS JUNIOR, D.; NEGRI, J. D.; POMPEU JUNIOR, J.; PIO, R. M. (Ed.). **Citros**. Campinas: Instituto Agrônômico; FUNDAG, 2005. cap. 4, p. 61-104.

PUCHE, R. S.; CARO, P. **Rare earths** - Cursos de Verano de El Escorial. Madrid: Editorial Complutense, 1998.

QUEIROZ-VOLTAN, R. B.; BLUMER, S. Morfologia dos citros. In: MATTOS JÚNIOR, D.; DE NEGRI, J. D.; PIO, R. M.; POMPEU JÚNIOR, J. (Ed.). **Citros**. Campinas: Instituto Agrônômico e Fundag, 2005. p. 106-122.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres, 1991. 343 p.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. rev. atual. Campinas: IAC, 1997. 285 p. (Boletim Técnico, 100).

REIMANN, C.; KOLLER, F.; KASHULINA, G.; NISKAVAARA, H.; ENGLMAIER, P. Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. **Environmental Pollution**, London, v. 115, n. 2, p. 239-252, 2001.

RENA, A. B.; GUIMARÃES, P. T. G. **Sistema radicular do cafeeiro**: estrutura, distribuição, atividade e fatores que o influenciam. Belo Horizonte: Epamig, 2000. 80 p.

REUTHER, W. Climate and citrus behavior. In: REUTHER, W.; WEBBER, H. J.; BATCHELOR, L. D. (Ed.). **The citrus industry**. Riverside: University of California, 1973. v. 3, cap. 9, p. 280-337.

RODRIGUES, O. Ecofisiologia dos citros. In: CASTRO, P. R. C. (Ed.). **Ecofisiologia da produção agrícola**. Piracicaba: Potafos, 1987. p. 151-164.

ROLLINSON H. R. **Using geochemical data**: evaluation, presentation, interpretation. London: Longman, 1993. 135 p.

SABBIONI, E.; GOETZ, L.; BIGNOLI, G. Assessment of European Communities Situation Report, Eur 698/IV, (1982).

SABBIONI, E.; PIETRA, R.; GAGLIONE, G.; VOCATURO, G.; COLOMBO, F.; ZANONI, M.; RODI, F. Long-term occupational risk of rare-earth pneumoconiosis. A case report as investigated by neutron activation analysis. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 26, p. 19-32, 1982.

SAMPAIO, J. **A guerra da citricultura**. Viçosa: Portal do Agronegócio, 2008. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=24512>> Acesso em: 12 ago. 2009.

SANTOS, S. B. **Elementos traço em soro sanguíneo medidos pelos métodos PIXE e ICPMS**. 2007. 147 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT Guide for personal computers**. 6. ed. Cary: SAS Institute, 1996. 1028 p.

SATO, K.; KAWASHITA, K. Espectrometria de massas em geologia isotópica. **Geologia USP Série Científica**, São Paulo, v. 2, p. 57-77, 2002.

SCHÜÜRMAN, G.; MARKERT B. **Ecotoxicology**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 165 p.

SEISHIRO, H.; KAZUO, T. S. Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 104, p. 85-95, 1996.

SHI, P.; HUANG, Z. Proteomic detection of changes in protein synthesis induced by lanthanum in BGC-823 human gastric cancer cells. **BioMetals**, Dordrecht, v. 18, p. 89-95, 2005.

SPIEGEL-ROY, P.; GOLDSCHMIDT, E. E. **Biology of citrus**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 230 p.

SQUIER, T. C.; BIGELOW, D. J.; FERNANDEZ-BELDER, F. J.; DEMEIST, L.; INESI, G. Calcium and lanthanide binding in the sarcoplasmic reticulum ATPase. **Journal of Biological Chemistry**, Baltimore, v. 265, n. 23, p. 13713-13720, 1990.

SWINGLE, W. T.; REECE, P. C. The botany of citrus and its wild relatives. In: REUTHER, W.; WEBBER, H. J.; BATCHELOR, L. D. (Ed.). **The citrus industry**. Riverside: University of California, 1967. v. 1, p. 190-430.

TAKADA, J.; SUMINO, T.; NISHIMURA, K.; TANAKA, Y.; AKABOSHI, M. Correlation between terbium and the other rare earth element contents in fern leaves. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 236, n. 1-2, p. 35-38, 1998.

TAYLOR, S. R.; McLENNAN, S. M. Distribution of the lanthanides in the earth's crust. In: SIGEL, A.; SIGEL, H. (Ed.). **Metal ions in biological systems**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 1-38. (v. 40: The Lanthanides and their Interrelations with Biosystems).

TURRA, C. **Elementos químicos como critério de discriminação de citros orgânicos de convencionais**. 2005. 82p. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

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

TYLER, G.; OLSSON T. Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 230, p. 307-321, 2001.

USDA. **World markets and trades**. Washington, 2009. Disponível em: http://www.fas.usda.gov/htp/2009_OrangeJuice_WorldMarketTrade.pdf> Acesso em: 28 nov. 2009.

WAHID, P. A.; VALIATHAN, M. S.; KAMALAM, N. V.; EAPEN, J. T.; VIJAYALAKSHMI S.; PRABHU, R. K.; MAHALINGAM, T. R. Effect of rare earth elements on growth and nutrition of coconut palm and root competition for these elements between the palm and *Calotropis gigantean*. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 23, p. 329-338, 2000.

WANG, Z.; LIU, D.; LU, P.; WANG C. Accumulation of rare earth elements in corn after agricultural application. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 37-45, 2001.

WANG, Z.; SHAN, X.; ZHANG, S. Effect of exogenous rare earth elements on fraction of heavy metals in soils and bioaccumulation by plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 34, p. 1573–1588, 2003.

WEBBER, H. J.; REUTHER, W.; LAWTON, H. W. History and development of the citrus industry. In: REUTHER, W.; WEBBER, H. J.; BATCHELOR, L. D. (Ed.). **The citrus industry**. Riverside: University of California, 1967. v. 1, p. 1-39.

WEI, Z. L.; RUI, Y. K.; TIAN, Z. H. Content of rare earth elements in wild hypericum japonicum Thunb. **Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi** (Spectroscopy and Spectral Analysis), Beijing, v. 29, p. 1696-1697, 2009.

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 and Bioavailability**, Northampton, v. 13, n. 2, p. 39-48, 2001.

WILLER, H.; KILCHER, L. (Ed.). **The World of Organic Agriculture - Statistics and Emerging Trends 2009**. Bonn: IFOAM, 2009. Disponível em: <http://orgprints.org/15575/3/willer-kilcher-2009-1-26.pdf>. Acesso em: jan. 2010

WU, Z. H.; LUO, J.; GUO, H. Y.; WANG, X. R.; YANG, C. S. 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**, Northampton, v. 13, p. 75- 81, 2001.

WUTSCHER, H. K.; OSLON, E. O.; SHULL, A. V.; PEYNADO A. Leaf nutrient levels, chlorosis and growth of young grape fruit trees on 16 rootstocks grown on calcareous soil. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Geneva, v. 95, p. 259-261, 1970.

WUTSCHER, H. K.; PERKINS, R. E. Acid extractable rare earth elements in Florida citrus soils and trees. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 24, p. 2059-2068, 1993.

WYTTENBACH, A.; TOBLER, L. Effect of surface contamination on results of plant analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, n. 7-8, p. 809-823, 1998.

WYTTENBACH, A.; TOBLER, L. Soil contamination in plant samples and in botanical reference materials: signature, quantification and consequences. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 254, n. 1, p. 165-174, 2002.

WYTTENBACH, A.; FURRER, V.; SCHLEPPI, P.; TOBLER, L. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 199, p. 267-273, 1998a.

WYTTENBACH, A.; TOBLER, L.; SCHLEPPI, P.; FURRER, V. Variation of the rare earth element concentrations in the soil, soil extract and in individual plants from the same site. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 231, p. 101-106, 1998b.

XU, X.; ZHU, W.; WANG, Z.; WITKAMP G. Distribution 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, p. 97-105, 2002.

YANG, H.; JI, Q; ZHANG X. Studies on effects of yttrium chloride and praseodymium chloride on frequency of micronucleus in human blood lymphocytes. **Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi**, Beijing, v. 322, n. 3, p. 156-158, 1998.

YANG, W. D.; ZHANG, P.; LIU, J. S.; XUE, Y. F. Effect of long-term intake of Y^{3+} in drinking water on gene expression in brains of rats. **Journal of Rare Earths**, Beijing, v. 24, p. 369-373, 2006.

YOSHIDA, S.; MURAMATSU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Concentrations of lanthanide elementals, Th, and U in 77 Japanese surface soils. **Environment International**, New York, v. 24, n. 3, p. 275-286, 1998.

ZHANG, Y. L.; LIU, Z. X.; ZHANG, J. Z. In: W-TiRe-Sb 88 INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE OF TUNGSTEN, TITANIUM, RARE EARTH AND ANTIMONY, 1., 1988, Changsha, China. **Proceedings...** Beijing: The International Academic Publishers, 1988. p. 1275-1280.

ZHANG, H.; FENG, J.; ZHU, W. F.; LIU, C. Q.; XU, S. Q.; SHAO, P. P.; WU, D. S.; YANG, W. J.; GU, J. H. Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings - Implications of blood biochemical indices in REE-high regions, South Jiangxi. **Biological Trace Element Research**, Heidelberg, v. 73, n. 1, p. 1-17, 2000.

ZENG, Q.; ZHU, J. G.; CHENG, H. L.; XIE, Z. B.; CHU, H. Y. Phytotoxicity of lanthanum in rice in haplic acrisols and cambisols. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 64, n. 2, p. 226-233, 2006.

ZHU, J. G.; XING, G. X. Forms of rare earth elements in soils: I Distribution. **Pedosphere**, Beijing, v. 2, n. 2, p. 125-134, 1992.

ZHU, J. G.; XING, G. X.; YAMASAKI, S.; TSUMURA, A. Adsorption and desorption of exogenous rare earth elements in soils: I rate of forms of rare earth elements sorbed. **Pedosphere**, Beijing, v. 3, n. 4, p. 299-308, 1993.

ZHU, W. F.; XU, S. Q.; SHAO, P. P.; ZHANG, H.; WU, D. S.; YANG, W. J.; FENG, J.; FENG, L. Investigation on liver function among population in high background of rare earth area in south China. **Biological Trace Element Research**, Heidelberg, v. 104, n. 1, p. 1-7, 2005.