



**COMPLEXOS DTPA–METAIS PESADOS:
USO DE ESPECTROFOTOMETRIA NO
INFRAVERMELHO**

JOSÉ GILBERTO DA SILVA

2004

JOSÉ GILBERTO DA SILVA

**COMPLEXOS DTPA-METAIS PESADOS: USO DE
ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-graduação em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. Dr. Ruy Carvalho

LAVRAS

MINAS GERAIS - BRASIL

2004

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Da Silva, José Gilberto

Complexos DTPA – metais pesados: uso de espectrofotometria no
infravermelho / José Gilberto da Silva. -- Lavras : UFLA, 2004.

50 p. : il.

Orientador: Ruy Carvalho.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Recuperação do solo. 2. Área mineralizada. 3. Metal pesado. 4. Recuperação
de área degradada. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-631.45
-631.64

JOSÉ GILBERTO DA SILVA

**COMPLEXOS DTPA–METAIS PESADOS: USO DE
ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-graduação em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de "Mestre".

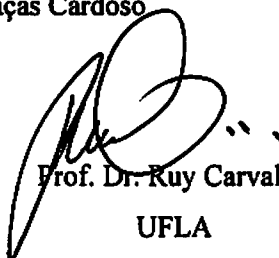
APROVADA em 10 de fevereiro de 2004

Prof. Dr. Carlos Alberto Silva

UFLA

Profª. Dra. Maria das Graças Cardoso

UFLA



Prof. Dr. Ruy Carvalho

UFLA

(Orientador)

LAVRAS

MINAS GERAIS - BRASIL

À minha esposa, MARA,
pela paciência, apoio, compreensão,
ajuda, carinho e dedicação,

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras – UFLA através do Departamento de Química (DQI), pela oportunidade de realização do curso e pela infraestrutura disponibilizada.

Ao professor Dr. Ruy Carvalho, meu orientador, pela dedicação, sugestões, empenho e orientação.

A FAPEMIG, pela concessão de bolsa de estudo.

Aos coorientadores, Prof. Dr. Walclée Carvalho de Melo e profa. Dra. Maria das Graças Cardoso (DQI-UFLA), pela valiosa ajuda e disposição em orientar, sugerir e ensinar.

Aos professores Dr. Mauro dos Santos de Carvalho e Dr. Mário César Guerreiro pelos ensinamentos transmitidos.

À secretária Míriam do curso de Pós-graduação em Agroquímica e Agrobioquímica, pela amizade e dedicação e aos demais servidores técnico-administrativos do DQI-UFLA.

À doutoranda em Química (UFMG) Lilian Aparecida Paim pela parceria neste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química: Nadiel Massahud, Custódio Donizete dos Santos, Angelita Duarte Corrêa e Celeste Maria Pato de Abreu pela consideração e atendimento.

Aos amigos do DQI – UFLA, pela convivência e laços de amizade desenvolvidos.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
1 INTRODUÇÃO	01
2 REFERENCIAL TEÓRICO	03
2.1 Metais pesados e meio ambiente	03
2.2 Fósforo, silício e metais pesados no solo	04
2.3 Ácido dietilenotriaminopentaacético	11
2.4 O emprego do infravermelho na análise de complexos orgânicos	13
3. MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1 Caracterização do solo	16
3.2 Síntese dos complexos DTPA-metais pesados em laboratório	18
3.3 Aplicação do silício e do fósforo	18
3.4 Extração dos metais do solo contaminado	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1 Espectros do DTPA puro e dos complexos DTPA-metais sintetizados em laboratório.....	21
4.2 Espectros dos complexos DTPA-metais extraídos do solo contaminado	25
4.3 Influência das doses de silício e fósforo aos 30, 60 e 90 dias	38
4.4 Influência das doses de silício e fósforo em cada tempo (30, 60 e 90 dias) ...	39
5 CONCLUSÕES	40
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS

CMAF	Análise térmica diferencial
CMM.....	Companhia Mineira de Metais
Ct.....	Caulinita
Gb.....	Gibbisita
Gt	Goethita
$H^+ + Al^{+3}$	Acidez potencial do solo
Hm.....	Hematita
m	Saturação por alumínio no solo
S	Enxofre (Sulfato)
T	Capacidade de troca de cátions a pH 7,0 do solo
t	Capacidade de troca de cátions efetiva do solo
V.....	Saturação por bases no solo
Mehlich-1.....	Extrator ácido (HCl + H ₂ SO ₄)
Resina.....	Extrator por troca iônica (resinas catiônica e aniônica)

RESUMO

DA SILVA, José Gilberto. **Complexos DTPA – metais pesados: uso de espectrofotometria no infravermelho**. Lavras: UFLA, 2004. 50p. (Dissertação - Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)*

Por apresentar oito pontos de coordenação e devido à facilidade de complexação com os micronutrientes de plantas, todos elementos de transição presentes no solo, o ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) tem mostrado grande eficiência como extrator de metais de áreas contaminadas por atividades de mineração e industrialização que podem incorporar ao solo, além do zinco, elevados teores de cádmio, chumbo e cobre. Estes, em condições e quantidades inadequadas, podem causar sérios danos à vegetação devido à facilidade de absorção. Agentes amenizadores, como o silício e o fósforo, são utilizados para diminuir a disponibilidade dos metais pesados no solo. Este trabalho teve como objetivo analisar as influências de doses de silício e fósforo na coordenação do DTPA aos metais pesados (Cu, Cd, Pb e Zn) presentes no solo utilizando a espectrofotometria no infravermelho. As amostras do solo contaminado por metais pesados foram provenientes de uma área de extração e industrialização de zinco pertencente à Companhia Mineira de Metais (CMM), em Três Marias, MG. Foram utilizados tratamentos contendo cinco doses de silício (0; 2.340; 6.040; 9.860 e 13.660 mg dm⁻³) e cinco de fósforo (0; 90; 180; 360; e 720 mg dm⁻³). Aos 30, 60 e 90 dias coletaram-se amostras de cada tratamento, submetidas a análises em espectrofotometro de infravermelho Shimadzu FTIR-8201A, utilizando-se como suporte janelas de NaCl. A coordenação DTPA-metais pesados foi influenciada pelas doses de silício e fósforo. Os estiramentos ν_{O-H} , ν_{C-H} e ν_{C-N} da molécula do DTPA foram os menos alterados em função das oscilações de silício e fósforo, o mesmo não ocorrendo com o $\nu_{C=O}$. Isto sugere que cinco pontos de coordenação do DTPA, ou seja, os cinco grupamentos carboxilatos, foram os mais afetados pelos tratamentos experimentais. Essa influência, no caso do silício, pode ser atribuída ao incremento do pH, devido à fonte do elemento, o CaSiO₃, um conhecido corretivo de acidez. Doses elevadas de fósforo, por sua vez, podem estar contribuindo para a precipitação dos metais como fosfatos, diminuindo sua concentração e atividade no solo, e facilitando a coordenação dos metais remanescentes da solução do solo ao DTPA, fato que também pode influenciar os deslocamentos das bandas.

*Comitê Orientador: Ruy Carvalho - UFLA (Orientador); Walcleé de Carvalho Mello - UFLA (Co-orientador) - UFLA

ABSTRACT

DA SILVA, José Gilberto. **DTPA Complexes – heavy metals: use of infrared spectrophotometry**. Lavras: UFLA, 2004. 50p. (Dissertation – Master in Agrochemistry and Agrobiochemistry)*

For presenting eight coordinating points and due to the ease of complexing with plant micronutrients, all the transition elements present in soil, diethyleneaminopentacetic acid (DTPA) has proved highly effective as a metal extractor from an area contaminated by mining and industrialization activity which may incorporate to soil, in addition to zinc, elevated contents of cadmium, lead and copper. These, in adequate conditions and amounts, may cause serious damage to the vegetation owing to the ease of absorption. Mitigating agents, such as silicon and phosphorus are used to decrease then availability of heavy metals in soil. This work was designed to analyze the influences of doses of silicon and phosphorus on the coordination of DTPA to heavy metals (Cu, Cd, Pb and Zn) present in soil by utilizing infrared spectrophotometry. The samples of the soil contaminated by heavy metals were from a zinc- extracting and industrialization area belonging to Companhia Mineira de Metais (CMM) at Tres Marias, MG. Treatments containing five doses of silicon (0; 2,340; 6,040; 9,860 and 13,660 mg.dm⁻³) and five of phosphorus (0; 90; 180; 360 and 720 mg. dm⁻³) were used. At 30, 60 and 90 days, samples of each treatment were collected, submitted to Shimadzu FTIR-8201A infrared spectrophotometer analyses, by employing as a support NaCl windows. The DRPA-heavy metal coordination was influenced by the silicon doses and phosphorus. The ν_{O-H} , ν_{C-H} and ν_{C-N} stretches of the DTPA molecule were the least altered as related with the oscillations of silicon and phosphorus, the same not taking place with $\nu_{C=O}$. This suggests that the five coordinating points of DTPA, namely, the five carboxylate groupings were the least affected by the experimental treatments. This influence, in the case of silicon, may be attributed to the increase of pH, due to the source of the element, CaSiO₃, a known acidity amendment. Elevated doses of phosphorus, in turn, may be contributing to precipitation of metals as phosphates, decreasing its concentration and activity in soil, and making the coordination of the remaining metals of the soil solution with DTPA easy, a fact which may also influence the displacements of the bands.

*Guidance Committee: Ruy Carvalho - UFLA (adviser); Walcleé de Carvalho Mello – UFLA (Co-adviser) - UFLA.

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os compostos de coordenação, compostos complexos ou complexos de coordenação, apresentam uma espécie central ligada a íons ou moléculas denominadas ligantes. A formação de um complexo é uma reação ácido/base de Lewis, em que os ligantes são doadores de pares de elétrons e a espécie central é a receptora. Portanto, os ligantes são bases de Lewis e a espécie central é um ácido de Lewis (Araújo, 2002; Dias, 1999; Melo, 1997; Ayala, 1994; Barros, 2001).

O ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA), por se tratar de um ligante octadentado, é considerado um dos melhores agentes quelatizantes. Como extrator, o DTPA forma quelatos estáveis em seus cinco grupos carboxílicos e três amínicos unindo-os aos metais livres na solução do solo (Blaedel & Meloche, 1963).

Estudos com DTPA têm mostrado grande eficiência na aplicação em amostras de áreas contaminadas de solo por atividades de mineração e industrialização de metais. Essas atividades podem incorporar ao solo, além do zinco, elevados teores de cádmio, chumbo e cobre. Em condições e quantidades inadequadas, os metais provocam sérios problemas se o solo for usado para fins agrícolas, devido à absorção dos mesmos pelas plantas, causando danos aos homens e animais que delas se utilizam (Paim, 2002; Ribeiro Filho et al., 1999; Guilherme, 1999; Tiller, 1989).

A matéria orgânica pode formar complexos com os cátions dos metais pesados, controlando sua persistência, degradação, toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade no solo (Santos et al., 1999). A formação de complexos com a matéria orgânica ocorre por meio de ligações covalentes quando um íon metálico reage com um ligante orgânico, por meio do

Sobrinho et al., 1998; Simon, 1978; Sheppard et al., 1992). Já naqueles que possuem grande quantidade de sítios de adsorção ou em ambientes químicos favoráveis à sua precipitação, os metais são menos móveis.

2.2- Fósforo, silício e metais pesados no solo

O fósforo é um elemento que influi na disponibilidade de metais pesados no solo e, por consequência, em sua absorção pelas plantas. Nesse caso, as adubações fosfatadas devem ser quantitativamente mais elevadas que as convencionais, objetivando combinar o suprimento adequado do elemento com a imobilização dos metais pesados na forma de fosfatos insolúveis (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Silva, 1994).

O mecanismo de imobilização dos metais pesados pelo fósforo parece guardar semelhanças com as formas insolúveis dos fosfatos férrico (FePO_4) e de alumínio (AlPO_4) que predominam em ambientes sob acidez elevada, como os solos tropicais (Tisdale et al., 1985).

A presença de fosfatos também proporciona reações de precipitação com espécies do tipo Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ou Pb^{2+} , diminuindo a atividade química destas como ácido de Lewis (Huheey et al., 1993). Em um estudo das propriedades do solo na disponibilidade de Pb para milho, Miller et al. (1975) encontraram forte ação de ânions fosfatos na precipitação desse metal. Logan & Feltz (1984) verificaram redução da solubilidade de Cd em lodo de esgoto, que foi atribuída à presença de fosfatos nesse material. Mench et al. (1998) citam diversos trabalhos envolvendo a ação de fosfatos na imobilização de metais, ressaltando que os processos envolvidos são de adsorção e co-precipitação. Ayati & Madsen (2001) observaram a ocorrência de cristalização de fosfatos de Cd [$\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4$], diminuindo sua solubilidade; de Pb [PbHPO_4], reduzindo as agregações dos

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os compostos de coordenação, compostos complexos ou complexos de coordenação, apresentam uma espécie central ligada a íons ou moléculas denominadas ligantes. A formação de um complexo é uma reação ácido/base de Lewis, em que os ligantes são doadores de pares de elétrons e a espécie central é a receptora. Portanto, os ligantes são bases de Lewis e a espécie central é um ácido de Lewis (Araújo, 2002; Dias, 1999; Melo, 1997; Ayala, 1994; Barros, 2001).

O ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA), por se tratar de um ligante octadentado, é considerado um dos melhores agentes quelatizantes. Como extrator, o DTPA forma quelatos estáveis em seus cinco grupos carboxílicos e três amínicos unindo-os aos metais livres na solução do solo (Blaedel & Meloche, 1963).

Estudos com DTPA têm mostrado grande eficiência na aplicação em amostras de áreas contaminadas de solo por atividades de mineração e industrialização de metais. Essas atividades podem incorporar ao solo, além do zinco, elevados teores de cádmio, chumbo e cobre. Em condições e quantidades inadequadas, os metais provocam sérios problemas se o solo for usado para fins agrícolas, devido à absorção dos mesmos pelas plantas, causando danos aos homens e animais que delas se utilizam (Paim, 2002; Ribeiro Filho et al., 1999; Guilherme, 1999; Tiller, 1989).

A matéria orgânica pode formar complexos com os cátions dos metais pesados, controlando sua persistência, degradação, toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade no solo (Santos et al., 1999). A formação de complexos com a matéria orgânica ocorre por meio de ligações covalentes quando um íon metálico reage com um ligante orgânico, por meio do

compartilhamento de um par de elétrons (Stevenson, 1982). Dessa forma, dependendo principalmente do pH, a matéria orgânica atua como uma medida amenizadora do problema da contaminação do solo por metais pesados: em condições básicas, os grupamentos carboxílicos da matéria orgânica desprotonam-se, facilitando sua ação como pontos de coordenação aos metais; sob acidez elevada, ao contrário (ambiente muito comum em solos tropicais), há liberação dos metais pelos ligantes da matéria orgânica. Outros agentes amenizadores como silício e fósforo contribuem também para diminuir a disponibilidade dos metais no solo (Paim, 2002). O silício como corretivo de acidez, à semelhança dos calcários, atua como complexante e até como agente precipitante dos metais, dependendo de sua concentração no solo. Quanto ao fósforo, o papel principal como amenizante é sua capacidade de precipitar na forma de fosfatos de Cd, Cu, Pb e Zn.

Com relação ao infravermelho, esse tipo de espectrofotometria pode, qualitativamente, fornecer informações úteis quanto a forma de coordenação dos metais pesados associados à molécula do DTPA, quando se comparam quelatos extraídos do solo com compostos semelhantes sintetizados em condições homogêneas (laboratório), tomando-se como base alterações nas frequências de absorção, tais como: deslocamento, alargamento e/ou deslocamento e número de bandas (Melo, 1997). Trata-se, portanto, de uma ferramenta potencialmente útil à compreensão das ligações químicas do extrator com os metais pesados.

Este trabalho teve como objetivo analisar as influências de doses de silício e fósforo, por meio da espectrofotometria no infravermelho, na coordenação do DTPA aos metais pesados Cu, Cd, Pb e Zn presentes num solo contaminado.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Metais pesados e meio ambiente

Os metais pesados ocorrem naturalmente nas rochas e minerais utilizados como minérios, ou são acrescentados aos resíduos por outros materiais empregados no processamento do minério ou na produção de produtos químicos e ligas metálicas. Normalmente, são associados à poluição, contaminação e toxicidade.

O termo metais pesados abrange um grupo de metais e não metais. Os metais Cu, Zn, Mn, Co, Ni, Fe e Mo são considerados essenciais aos seres vivos em pequenas concentrações. Já o Pb, Cd, Hg, As, Ti, U e Cr, segundo Amaral Sobrinho (1993), Huheey et al. (1993) e Alloway (1990), não são essenciais aos seres vivos, sendo considerados tóxicos. Outros, como As, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb e Zn, são também considerados importantes poluentes ambientais (Guilherme, 1999; Tiller, 1989). Os metais mais perigosos, pela sua toxicidade e potencial de bioacumulação, são o Cd, Cu, Zn e Pb (Chang et al., 1984). Portanto, a contaminação do solo por metais pesados é hoje um tema bastante discutido, devido à presença desses elementos em diversos materiais adicionados nesse ambiente. Uma vez contaminado, o solo permanecerá dessa forma por muito tempo (Abreu et al., 1995).

A mobilidade dos metais pesados é variável, podendo apresentar-se sob diversas formas: solúvel, trocável, fixado a minerais, precipitado, na biomassa e complexado à matéria orgânica (McBride, 1994).

Cátions metálicos, como Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} , presentes na solução do solo, são solúveis por serem altamente hidratáveis (Paim, 2002). Em solos ácidos e bem drenados, observa-se maior mobilidade desses elementos (Amaral

Sobrinho et al., 1998; Simon, 1978; Sheppard et al., 1992). Já naqueles que possuem grande quantidade de sítios de adsorção ou em ambientes químicos favoráveis à sua precipitação, os metais são menos móveis.

2.2- Fósforo, silício e metais pesados no solo

O fósforo é um elemento que influi na disponibilidade de metais pesados no solo e, por consequência, em sua absorção pelas plantas. Nesse caso, as adubações fosfatadas devem ser quantitativamente mais elevadas que as convencionais, objetivando combinar o suprimento adequado do elemento com a imobilização dos metais pesados na forma de fosfatos insolúveis (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Silva, 1994).

O mecanismo de imobilização dos metais pesados pelo fósforo parece guardar semelhanças com as formas insolúveis dos fosfatos férrico (FePO_4) e de alumínio (AlPO_4) que predominam em ambientes sob acidez elevada, como os solos tropicais (Tisdale et al., 1985).

A presença de fosfatos também proporciona reações de precipitação com espécies do tipo Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ou Pb^{2+} , diminuindo a atividade química destas como ácido de Lewis (Huheey et al., 1993). Em um estudo das propriedades do solo na disponibilidade de Pb para milho, Miller et al. (1975) encontraram forte ação de ânions fosfatos na precipitação desse metal. Logan & Feltz (1984) verificaram redução da solubilidade de Cd em lodo de esgoto, que foi atribuída à presença de fosfatos nesse material. Mench et al. (1998) citam diversos trabalhos envolvendo a ação de fosfatos na imobilização de metais, ressaltando que os processos envolvidos são de adsorção e co-precipitação. Ayati & Madsen (2001) observaram a ocorrência de cristalização de fosfatos de Cd [$\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4$], diminuindo sua solubilidade; de Pb [PbHPO_4], reduzindo as agregações dos

cristais e nos de Cu [$\text{Cu}_3(\text{OH})_3\text{P}_0_4$, $\text{CuNH}_4\text{P}_0_4$ ou CuOHP_0_4], aumentando o tamanho dos cristais de fosfatos.

Embora bem aceito para elementos como Pb, Cu e Cd, esse argumento é contestado no que se refere ao Zn. Adams (1980) observou que a precipitação do zinco como $\text{Zn}_3(\text{P}_0_4)_2$ (fosfato de zinco) não se confirmou. Experimentos de solubilidade e extração de Zn mostraram que o referido fosfato é solúvel o suficiente para garantir o suprimento do metal e de fósforo às plantas. A mesma explicação foi dada por Lindsay (1972) e Malavolta (1994). Entretanto, dois aspectos parecem colocar em dúvida as afirmativas desses autores:

a) a forma de fósforo nos solos ácidos é o ânion fosfato diácido ($\text{H}_2\text{P}_0_4^-$), resultante da primeira ionização do ácido fosfórico (H_3P_0_4). Como a maioria da força ácida do H_3P_0_4 resume-se na saída do primeiro H^+ (Mahan, 1977; Huheey et al., 1993), é razoável admitir que o fosfato diácido, $\text{H}_2\text{P}_0_4^-$, dificilmente passará por uma segunda ionização em ambiente ácido e, portanto, permanecerá em solução. A afinidade do ânion $\text{H}_2\text{P}_0_4^-$ por cátions buscando a neutralidade elétrica resultará provavelmente em sua combinação com o Zn^{2+} , precipitando-o como fosfato diácido de zinco, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{P}_0_4)_2$ e não em fosfato de zinco, $\text{Zn}_3(\text{P}_0_4)_2$;

b) um solo contaminado por Zn é um sistema diferente daquele no qual o elemento existe em baixas concentrações, como é o caso das soluções nutritivas ou solos não contaminados, prevendo-se, no primeiro caso, um comportamento químico diferente.

Adams (1980), Malavolta (1994) e Silva (1994) atribuem a redução da disponibilidade do Zn no solo a uma inibição não competitiva do mesmo pelo fósforo quando esse último encontra-se em altas doses. Argumentos da cinética de absorção de íons pelas plantas (Faquin, 1994) mostram que o fenômeno de absorção é dependente da concentração da espécie iônica no meio (solo), seguindo uma curva assintótica representada pela equação de Michaelis-Menten,

que relaciona o processo à presença de um carregador de íons por meio de membranas, como se fora uma enzima. Assim, a inibição não competitiva ocorre porque o fósforo bloqueia o carregador de Zn, ou seja, altera os parâmetros K_m e V_{max} da equação de Michaelis-Menten, impedindo que o mesmo seja absorvido pelas plantas.

Mengel & Kirkby (1987), Marschner (1995) e Carvalho (1999) destacam outros benefícios das altas doses de fósforo na imobilização do Zn no solo, que podem ser considerados vantagens adicionais de sua utilização como agente amenizador:

a) precipita o Zn na superfície e no interior das raízes, impedindo a sua translocação para a parte aérea das plantas, diminuindo a micorrização e, por consequência, a absorção de Zn;

b) precipita o Zn na parte aérea das plantas;

c) plantas submetidas a elevadas concentrações de fósforo crescem muito rapidamente, não sendo esse crescimento acompanhado pela absorção de Zn, ou seja, haverá uma desproporção entre massa vegetal e a concentração de Zn nos tecidos (efeito diluição).

O pH é uma das características que mais interferem no comportamento dos metais pesados no solo, sendo que o aumento da acidez favorece a solubilização e a mobilidade desses elementos, sejam eles “essenciais” ou tóxicos. Ambos tornam-se pouco disponíveis à absorção pelas plantas na faixa de pH 6,5 a 8,0 (precipitação). Segundo Martinez & Motto (2000), para Pb, Zn e Cu, os respectivos valores de pH 5,2; 6,2 e 5,5 são limiares de sua toxidez em solos; abaixo destes valores, tornam-se mais móveis (solúveis) e disponíveis biologicamente. Portanto, práticas comuns de adição de produtos básicos ao solo, com o objetivo de elevar o pH, constituem importantes medidas amenizadoras da sua contaminação por metais pesados (Tanaka & Yoshida,

1970; Gerritse & Van Driel, 1984; Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Silva, 1994; Malavolta, 1994).

Segundo a legislação brasileira (Brasil, 1982), os materiais considerados corretivos de acidez dos solos devem cumprir sua principal finalidade, sem contudo, trazer outra consequência danosa ao sistema. Os produtos que podem ser utilizados na correção da acidez contêm, como constituintes neutralizantes, óxidos, hidróxidos, carbonatos e silicatos de cálcio e magnésio (Alcarde, 1983 e 1985; Quaggio, 1986).

No Brasil, o material mais utilizado como corretivo é o calcário, em razão da relativa frequência e abundância. Todavia, a utilização de alguns resíduos siderúrgicos (Gomes et al., 1962, 1965; Camargo, 1972; Firme, 1986) tem se mostrado uma alternativa viável para o aproveitamento de parte desses produtos.

As escórias, material rico em silício, são classificadas em três tipos: escórias de alto forno, escórias de ferro gusa e escórias básicas ou de Thomas que, além de corretivos de acidez, são empregadas como fontes de Ca, Mg, Si, Fe (principalmente) e Mn. Há, inclusive, a presença de Pb e Cd, os quais foram também detectados por Amaral Sobrinho et al. (1992) em calcários de diferentes municípios de Minas Gerais. A linha de pesquisadores que é contrária ao uso das escórias como corretivos condena seu emprego e argumenta que esses materiais constituem fontes de contaminação dos solos com metais pesados. Os dados de Malavolta (1994) parecem desmistificar essas afirmativas:

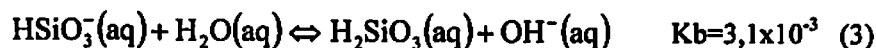
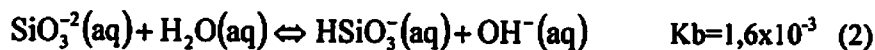
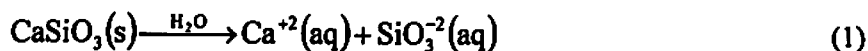
a) existem vários tipos de escórias; a escória de alto forno produzida em Minas Gerais, por exemplo, contém 6, 7.800, 65.000, 23.000, 3,5 e 1.000 mg kg⁻¹ de Co, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, respectivamente e nenhum traço de Cd, Cr, Hg e Pb. Tal composição química é bastante semelhante àquela empregada há mais de trinta anos em Latossolos do Havai (EUA) cultivados com cana-de-açúcar

(dose anual utilizada oscilando de 8 a 15 t ha⁻¹) (Roy et al., 1971; Tisdale et al., 1985);

b) os calcários de Minas Gerais possuem de 2,5 a 11, 376 a 4.600, 46 a 221, 8 a 9, 12 a 78, 2,3 a 3,4 e 23 a 28mg kg⁻¹ de Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Cd e Pb, respectivamente. Embora os teores sejam inferiores aos das escórias, as quantidades empregadas anualmente na agricultura são bem maiores que as das escórias, podendo também contaminar o solo por efeito acumulativo;

c) tanto as escórias quanto os calcários dificilmente contaminarão o solo com metais pesados; a principal razão dessas práticas é elevar o pH a uma faixa próxima da neutralidade na qual esses elementos tornam-se pouco disponíveis.

O princípio ativo alcalinizante das escórias é o silicato de cálcio (CaSiO₃). Sua concentração nesses materiais varia de 18% a 21%, podendo chegar a 31% no silicato de cálcio comercial, este uma fonte alternativa praticamente desprovida de metais pesados (Tisdale, 1985). O poder de neutralização (PN) do mesmo corresponde a 80% do PN dos calcários (Silva, 1971). Sua ação neutralizante se deve às reações, muito semelhantes às dos calcários (Vale et al., 1995):



As três reações ilustram bem o papel do silicato de cálcio como corretivo de acidez. A reação (1) caracteriza a dissociação comum a qualquer substância iônica em presença de água. Em (2) e (3), os ânions silicatos atuam como bases de Bronsted-Lowry, capturando prótons H⁺ (acidez) dissolvidos na água do solo. A base SiO₃²⁻ é fraca (Kb= 1,6x10⁻³), entretanto, sua capacidade de retirar H⁺ da

solução do solo é menor que a da base CO_3^{2-} ($K_b = 2,2 \times 10^{-4}$) resultante da dissociação do calcário (Vale et al., 1995). O destino dos cátions Ca^{2+} da reação (1) é o complexo sortivo do solo, onde deslocam o Al^{3+} para a fase aquosa. Etapas sucessivas de hidrólise resultarão em sua precipitação como $\text{Al}(\text{OH})_3$, à semelhança do que ocorre quando são utilizados calcários.

A diferença marcante no modo de ação do silicato de cálcio (CaSiO_3) em relação aos carbonatos inicia-se a partir da reação (3) e se refere ao composto H_2SiO_3 (ácido metassilícico). Há evidências de que essa espécie não se estabiliza como tal no solo, tendendo a receber mais dois H^+ . Por consequência, recebe também um oxigênio adicional, para se transformar no ácido monossilícico (H_4SiO_4), que é forma de sílica solúvel nos solos na faixa de pH 4 a 9 (McKeague e Cline, 1963; Lindsay, 1979). A própria química do silício reforça essa argumentação (Joly, 1966). Possuidor de geometria tetraédrica, como o carbono, o cátion Si^{4+} estabiliza-se com quatro ligações de igual comprimento. Por isso, é comum a sua representação na forma $\text{Si}(\text{OH})_4$. Parece, portanto, que o poder de neutralização (PN) do CaSiO_3 não se encerra com a formação de H_2SiO_3 (ácido metassilícico).

Além da redução da disponibilidade dos metais pesados pelo incremento do pH, o emprego de silicatos resulta em diversos benefícios adicionais ao solo e às plantas. Entre eles, aumenta o número de cargas negativas (CTC) e os teores de cálcio e fósforo no solo. Para as plantas, notadamente gramíneas, contribui para incrementar o nível do fósforo total, absorção e melhor utilização do fósforo e incremento dos níveis de silício, que muitos autores consideram essencial a algumas gramíneas, como a cana-de-açúcar e arroz (Silva, 1971; Marschner, 1995; Korndörfer & Datnoff, 1995).


O silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, representando cerca de 32% em peso de todo material dos solos (Tisdale et al.,

1985). Ocupa, no mundo mineral, a mesma posição de destaque que o carbono no mundo biológico.

As principais fontes de silício incluem os minerais silicatados primários, silicatos secundários de alumínio e diversas formas de sílica, SiO_2 , tais como quartzo, tridimita, cristobalita, coesita e opala (Lindsay, 1979).

Há um consenso entre vários pesquisadores (McKeague & Cline, 1963; Lindsay, 1979; Oliveira, 1984; Tisdale et al., 1985; Raji, 1991; Baldeon, 1995), segundo os quais, na faixa de pH 4 a 9, o monômero H_4SiO_4 (ácido monossilícico) é a forma predominante de sílica na solução do solo, em concentrações variáveis de menos de 1 até mais de 100 mg dm^{-3} em SiO_2 . A própria química do silício reforça os argumentos a favor do H_4SiO_4 (ácido monossilícico) como forma de silício solúvel em água presente nos solos (Joily, 1966). Embora quimicamente parecido com o carbono, na verdade, há diferenças nas estruturas e propriedades, as quais podem ser devido ao maior tamanho do átomo de silício (Joily, 1966).

Uma característica própria do H_4SiO_4 (ácido monossilícico) é a facilidade que parte do cátion Si^{4+} tem de sair do estado de coordenação quatro (tetraédrica) e assumir uma coordenação seis (octaédrica), quando a concentração do ácido monossilícico (H_4SiO_4), na fase líquida do solo, ultrapassa a 120 mg dm^{-3} de SiO_2 . O composto hexacoordenado $[\text{H}_2\text{OSi}(\text{OH})_5]^-$ formado nessas condições é o ponto de partida para a polimerização. A polimerização que precede a precipitação é causada pela combinação de unidades de $[\text{H}_2\text{OSi}(\text{OH})_5]^-$, sendo importante ressaltar que o silício existe em solução como ácido monossilícico (H_4SiO_4), ou como polímeros [dímeros, $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$; trímeros, $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$; tetrâmeros, $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$]. Com até 10 átomos de silício, o polímero é considerado de baixo peso molecular e, acima de 10 átomos, polímeros de alto peso molecular. A estabilidade destes em solução é favorecida por baixos valores de pH e de temperatura e alta concentração de



metais pesados. Esses metais, notadamente o Cu^{2+} , reagem com os polímeros complexando-os e garantindo, assim, aumento de sua estabilidade em solução (Dietzel, 2000).

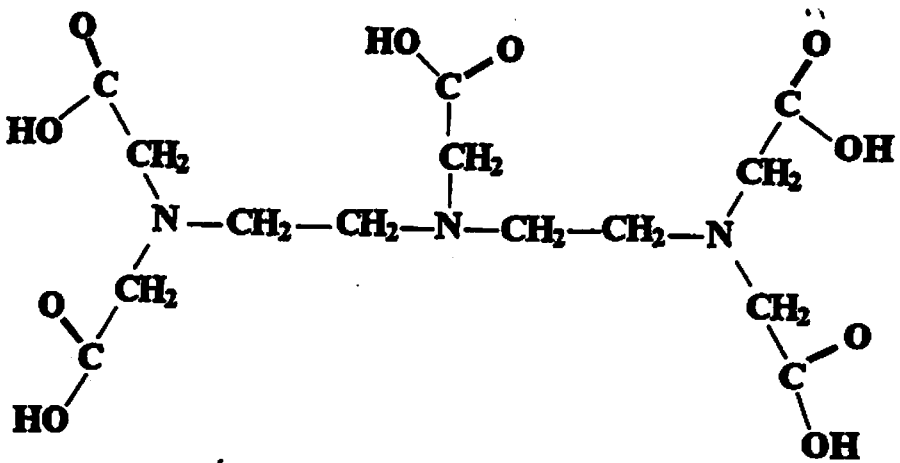
O ácido monossilícico (H_4SiO_4) é capaz de formar dois tipos de substâncias com os metais pesados (Cd, Pb, Zn, Cu, Hg, etc): complexos solúveis (Schindler et al., 1976) e ligeiramente solúveis (Lindsay, 1979). Pequenos aumentos na concentração do mesmo na solução do solo podem levar à formação de complexos de metais com seus ânions. Como resultado desta reação, o conteúdo de metais pesados aumenta (Schindler et al., 1976; Bocharnikova et al., 1995). Ao mesmo tempo, pode acontecer que o ácido monossilícico, quando em alta concentração, precipite os metais pesados pela formação de silicatos pouco solúveis como ZnSiO_4 e PbSiO_4 (Lindsay, 1979). Segundo Nowakowski & Nowakowska (1997), esse tipo de substâncias silicatadas também reduz a toxidez de Cu por precipitação.

2.3 Ácido dietilenotriaminopentaacético

A solução quelatizante de ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) $0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$ + trietanolamina $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + cloreto de cálcio $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ + 5mL de HCl, corrigido a pH 7,3 (Lindsay & Norvell, 1978) tem sido utilizada como método oficial em diversos laboratórios de análise de solo para extrair os metais pesados (Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Cd). Alguns trabalhos confirmam o método na extração de Zn (Takkar & Mann, 1975; Ramendra & Moller, 1984), Cu, Fe, Mn e Zn (Soltanpour et al., 1976), Ni e Zn, em solos tratados com lodo de esgoto (Wang et al., 1992), Pb (Li & Schumn, 1997) e Cd (Simão, 1999). Em outras aplicações, a maioria em laboratórios de medicina, utiliza-se o ácido dietilenotriaminopentaacético no tratamento de pacientes com excesso de ferro no organismo. Nesse caso, o DTPA atua em meio extracelular com grande

afinidade por íons metálicos trivalentes e bivalentes, incluindo o ferro. Contudo, foram associadas ao seu uso deficiências de zinco, levando a reações tóxicas como náusea, vômito e diarreia (Francischetti et al., 2002; Martins et al., 2001).

O ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA), por possuir oito pontos de coordenação (cinco carboxilas e três aminas), é um ligante octadentado e, portanto, considerado um dos melhores agentes quelatizantes. Para formar quelatos estáveis com os metais livres na solução do solo é necessária a elevação do pH para deslocar os íons H^+ (desprotonação) dos grupos carboxílicos (Blaedel & Meloche, 1963).



A complexação DTPA-metais pesados é limitada pela acidez do meio, ou seja, quanto maior for o pH, mais estável será o quelato formado (Camargo et al., 1982; Bataglia e Rajj, 1989; Durham & Ryskiewich, 1958) sendo também influenciada pela flutuação do teor de matéria orgânica (Morel & Guckert, 1984) e pela mineralogia do solo (Fagbami et al., 1985). Quanto maiores os teores de matéria orgânica, maior será a competição de seus grupos carboxílicos com aqueles do DTPA pela coordenação aos metais pesados. O aspecto mineralógico,

por sua vez, refere-se à quantidade de superfícies de óxidos de Fe e Al, potenciais pontos de adsorção para Cu, Pb, Zn e Cd.

2.4 O emprego do infravermelho na análise de complexos orgânicos

Técnicas como ressonância magnética nuclear, difração de nêutrons e espectrofotometria na região do infravermelho permitem obter informações sobre estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas.

A espectrofotometria estuda a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria; trata-se de um fenômeno da física quântica, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Diretamente se obtêm os mesmos e, a partir dessas medidas, determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos. No caso de moléculas, a região espectral onde essas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região do microondas (Silverstein, 1999).

Na região da radiação infravermelha, a absorção de um fóton ocorre quando uma molécula é excitada para um nível de energia mais elevado, no qual os movimentos de vibração possuem energia maior (Ayala, 1994). De certa forma, os movimentos vibracionais envolvem todas as partes de uma molécula e certas vibrações são relativamente localizadas, envolvendo dois ou, quando muito, alguns poucos átomos.

A radiação infravermelha foi descoberta por Herschell, em 1800 (During, 1985), por meio de um experimento cujo propósito era estabelecer a separação da energia radiante das várias regiões do espectro solar a partir da medida da temperatura. Portanto, a existência de radiações invisíveis,

caracterizadas principalmente por meio de suas propriedades térmicas, foram analisadas. A estas, chamaram-se de radiações térmicas por suas fontes serem campos fortemente aquecidos e/ou por suas ações fisiológicas subjetivas, termo inadequado já que qualquer radiação eletromagnética pode ser convertida em calor quando absorvida por diversas substâncias (Ayala, 1994).

A divisão da região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho está situada entre a região de microondas e a do visível. A porção de maior utilidade para o químico orgânico está situada entre os comprimentos de onda 4.000 a 400 cm^{-1} . Essa região está compreendida entre a faixa de 14.290 cm^{-1} (700 nm) a 200 cm^{-1} (50.000 nm) e se divide em três regiões distintas (Silverstein, 1999; Kemp, 1991; Sala, 1996):

- infravermelho próximo: $14.290 - 4.000\text{ cm}^{-1}$ ($700 - 2.500\text{ nm}$), onde aparecem as bandas de absorção devido unicamente aos harmônicos das vibrações moleculares;

- infravermelho médio: $4.000 - 700\text{ cm}^{-1}$ ($2.500 - 14.300\text{ nm}$), compreendendo as bandas de absorção devido às vibrações fundamentais das moléculas, sendo, por isso, a mais importante e mais empregada em espectroscopia no infravermelho;

- infravermelho distante: $700 - 200\text{ cm}^{-1}$ ($14.300 - 50.000\text{ nm}$), abrangendo as bandas de absorção devido à rotação de moléculas leves, assim como os movimentos reticulares em cristais (Rubio, 1981).

A absorção na região do infravermelho ocorre quando a frequência da radiação incidente multiplicada pela constante de Planck tem valores da diferença de níveis de energia entre dois estados vibracionais. Isto significa que o processo envolve ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética (George et al., 1987). A interação entre a radiação infravermelha e a matéria faz com que parte da mesma seja absorvida em determinados comprimentos de onda característico.

Os espectros de absorção na região do infravermelho permitem obter valiosas informações qualitativas dos compostos obtidos, comparando seus espectros com os de uma amostra conhecida. Essas comparações podem ser feitas tomando-se como base alterações nas frequências de absorção, tais como: deslocamento, alargamento e/ou deslocamento e número de bandas. Essas modificações são características da:

- coordenação do ligante;
- coordenação ou não do ânion;
- tipo de átomo envolvido na coordenação e
- existência ou não de molécula de água ao redor do íon central.

As informações obtidas da espectrofotometria no infravermelho se relacionam às transições rotacionais e vibracionais dos átomos nos compostos estudados. Apesar de ser uma técnica muito complexa, os espectros na região do infravermelho são chamados de “impressões digitais das moléculas”, pois a espectrofotometria na região do infravermelho, além da diagnose estrutural, apresenta aplicação prática muito ampla e importante na identificação de compostos, na determinação de pureza e nas análises qualitativa e quantitativa de misturas. Pode ser uma técnica de grande utilidade na determinação de resultados inerentes à caracterização de compostos de coordenação já que permite comparar o espectro de um composto desconhecido com o de uma amostra conhecida (Baran, 2002; Araujo, 2002; Dias, 1999; Erbil et al., 1999). Portanto, a espectrofotometria de absorção na região do infravermelho constitui-se numa importante ferramenta na elucidação e compreensão das estruturas dos compostos (Nakanishi, 1977; Socrats, 1980; Nakamoto, 1987; Bueno, 1989).

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização do solo

As amostras do solo utilizadas neste estudo foram provenientes de uma área de rejeitos da unidade de extração e industrialização de zinco da Companhia Mineira de Metais (CMM) localizada no município de Três Marias, Minas Gerais. Pela presença de elevados teores de Cu, Cd, Pb e Zn a área, com aproximadamente 18 ha, a área encontra-se sem vegetação devido a diferentes estádios de degradação ambiental (Paim, 2002).

As amostras coletadas, após secagem ao ar, foram passadas em peneira de 2 mm de diâmetro. A análise química do pH em água na relação 1,0:2,5 (solo e água) foi realizada conforme EMBRAPA (1979 e 1997) e as análises dos teores de Cu, Cd, Pb e Zn extraídos por DTPA, de acordo com Lindsay & Norvell, (1978). Os resultados da caracterização encontram-se na Tabela 1 (Paim, 2002).

TABELA 1. Atributos químicos, físicos e mineralógicos do solo da CMM utilizado nos experimentos

Atributos	Solo
pH em água	4,6
P _{Mehlich-1} (mg dm ⁻³)	2,0
P _{Resina} (mg dm ⁻³)	2,6
K (mg dm ⁻³)	51,5
Ca (cmol _c dm ⁻³)	4,0
Mg (cmol _c dm ⁻³)	6,2
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,5
H ⁺ + Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	5,6
t (cmol _c dm ⁻³)	10,8
T (cmol _c dm ⁻³)	15,9
m (%)	4,6
V (%)	64,8
Carbono orgânico (g kg ⁻¹)	0,7
B (mg dm ⁻³)	0,7
Zn _{DTPA} (mg dm ⁻³)	1.562,5
Cu _{DTPA} (mg dm ⁻³)	9,0
Cd _{DTPA} (mg dm ⁻³)	25,9
Pb _{DTPA} (mg dm ⁻³)	2,7
Mn _{DTPA} (mg dm ⁻³)	47,5
Fe _{DTPA} (mg dm ⁻³)	0,9
Zn _{Mehlich} (mg dm ⁻³)	2.040,6
Cu _{Mehlich} (mg dm ⁻³)	22,6
Cd _{Mehlich} (mg dm ⁻³)	29,2
Pb _{Mehlich} (mg dm ⁻³)	5,7
Fe _{Mehlich} (mg dm ⁻³)	50,8
Mn _{Mehlich} (mg dm ⁻³)	193,8
Areia (g kg ⁻¹)	270,0
Silte (g kg ⁻¹)	467,0
Argila (g kg ⁻¹)	262,0
Fe ₂ O ₃ d (g kg ⁻¹) ^{1/}	86,9
SiO ₂ (g kg ⁻¹) ^{2/}	169,2
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹) ^{2/}	139,5
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹) ^{2/}	53,7
TiO ₂ (g kg ⁻¹) ^{2/}	3,9
P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹) ^{2/}	0,6
CMAF (mg kg ⁻¹)	635,0
Ct (g kg ⁻¹)	237,1
Gb (g kg ⁻¹)	40,4
Gt/Gt + Hm	0,8
Hm/Hm + Gt	0,2

^{1/}Fe₂O₃d = ferro ditionito; ^{2/}óxidos do ataque sulfúrico

3.2 Síntese dos complexos DTPA-metais pesados em laboratório

As sínteses dos complexos DTPA-metais pesados foram processadas a partir dos sais p.a. de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{SO}_4)$, conforme o método desenvolvido pelo professor Walclée de Carvalho Melo (comunicação pessoal).

A solução extratora de DTPA foi preparada com a utilização: 1,96 g ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$) de DTPA; 15 mL ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de trietanolamina (TEA); 1,47 g ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) de cloreto de cálcio; 5 mL de HCl, corrigida a pH 7,3 e completando-se o volume com água para um litro de solução em um balão volumétrico.

Nas sínteses dos complexos DTPA-metais em condições homogêneas (laboratório), foi utilizado o seguinte procedimento: a) pesou-se separadamente, em um béquer, a massa calculada de cada reagente; 0,015g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 0,016g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 0,012g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e 0,01433g de ZnSO_4 ; b) adicionaram-se 10 mL de água destilada para dissolução, misturando a solução resultante com 10 mL da solução extratora de DTPA; c) agitação por duas horas (velocidade de 240 rpm), deixando em repouso até o dia seguinte; d) os produtos foram levados à estufa por 48 horas. As amostras foram congeladas em um freezer e, em seguida, levadas ao liofilizador por 48 horas, a uma pressão de 50 mbar e a uma temperatura de -45°C , para uma completa desidratação. Após estes procedimentos, o material foi analisado no infravermelho.

3.3 Aplicação do silício e do fósforo

Na realização da pesquisa, cada unidade experimental constou de um frasco de polietileno com capacidade para 7 dm^3 , ocupado com $3,8 \text{ dm}^3$ do solo contaminado. Os frascos contendo os tratamentos (75 unidades), ou seja, as

doses crescentes de Si e P, foram incubados por período de 90 dias sob condição de umidade equivalente a 60% do volume total de poros (Freire et al., 1980).

Foram utilizadas cinco doses de silício e cinco de fósforo em três tempos diferentes: 30, 60 e 90 dias. As doses de silício [CaSiO_3 p.a. Vetec] correspondentes a 0; 2.340; 6.040; 9.860 e 13.660 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, foram estabelecidas por equação de regressão obtida com base em experimento prévio de incubação com CaSiO_3 por um período de 30 dias, com o solo mantido sob nível de umidade equivalente a 60% do volume total de poros. Leituras de pH foram realizadas até a estabilização dos mesmos (Paim, 2002).

As doses de fósforo [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ p.a. Fluka] foram de 0, 90, 180, 360, 720 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de P, deduzidas da isoterma de Langmuir, construída com base em experimento prévio para determinação da capacidade máxima de absorção de fósforo, conforme Paim (2002). Dessa forma, os valores flutuaram para mais e para menos em relação a uma dose do elemento suficiente para manter 0,2 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de fósforo em solução (Roy et al., 1971).

As fontes de silício e fósforo utilizadas nos tratamentos trouxeram como acompanhante o cátion Ca^{2+} , procedendo-se, por isso, a um nivelamento do mesmo com cloreto de cálcio dihidratado [$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. Reagen] nos tratamentos afins.

3.4 Extração dos metais do solo contaminado

As amostras do solo contaminado foram previamente tratadas com Si e P em frascos de polietileno, num total de 75 unidades experimentais. Desses frascos aos 30, 60 e 90 dias, foram retirados 10 mg de terra fina seca em estufa (TFSE – 105^oC), adicionando-se a essa massa, 50 mL da solução extratora de DTPA. Em seguida, foi realizada agitação mecânica por duas horas (velocidade de 240 rpm), deixando-se em repouso por 12 horas. A suspensão foi filtrada e

levada à estufa por um período de 48 horas. As amostras obtidas foram congeladas em um freezer e, em seguida, levadas ao liofilizador por 48 horas, a uma pressão de 50 mbar e a uma temperatura de -45°C , para uma completa desidratação sendo então analisados no infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu FTIR – 8201A, com transformada de Fourier, do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se como suporte a técnica de pastilhamento com brometo de potássio (KBr).

Os experimentos foram desenvolvidos nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo e do Departamento de Química, da Universidade Federal de Lavras, MG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectros do DTPA puro e dos complexos DTPA-metals sintetizados em laboratório

O espectro de absorção na região do infravermelho do extrator de metais pesados do solo, ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) puro, está apresentado na Figura 1(a). Nas Figuras 1(b), 1(c), 1(d) e 1(e) constam os espectros dos complexos do DTPA com Zn, Pb, Cu e Cd, obtidos a partir dos sais p.a., respectivamente.

Analisando-se o espectro do ácido dietilenotriaminopentaacético (Figura 1(a)), observa-se um sinal largo compreendido no intervalo de $3.500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$. Este, se encontra centrado em 3.074 cm^{-1} , caracterizando as vibrações simétricas de (OH) em associações poliméricas, sobrepostas com os grupos metilênicos (CH_2). Sinais fortes evidenciando vibrações de estiramento assimétrico do grupo ($\nu_{\text{C=O}}$) são observados nas regiões 1.635 , 1.699 e 1.734 cm^{-1} ; e na região de 1.203 cm^{-1} observa-se a presença de sinal atribuído à deformação axial de $\nu_{\text{C-N}}$ (Silverstein, 1999).

Na comparação dos espectros obtidos dos complexos DTPA-metals sintetizados em laboratório (Figuras 1(b), 1(c), 1(d) e 1(e)) com aquele do DTPA puro (Figura 1(a)), algumas diferenças podem ser observadas (Tabela 2). Para estes sais em solução com DTPA, os estiramentos simétricos do grupo (OH) ocorrem em frequência maior, como pode ser comprovado pela banda centrada em 3.430 cm^{-1} , os sinais de estiramento da ligação C-H de grupos metilênicos, ($\nu_{\text{C-H}}$) na região de 3.151 cm^{-1} , os estiramentos assimétricos do grupo ($\nu_{\text{C=O}}$) no intervalo de $1581-1600 \text{ cm}^{-1}$ e, na região de 1.195 cm^{-1} sinais

do estiramento C-N (ν_{C-N}). Como previsto na literatura, houve um deslocamento das frequências dos estiramentos para regiões de frequências mais altas ou até mesmo mais baixas, devido à interação dos metais com os oito pontos de coordenação do DTPA, sugerindo uma possível formação de complexos ao comparar com as frequências de absorção do DTPA puro.

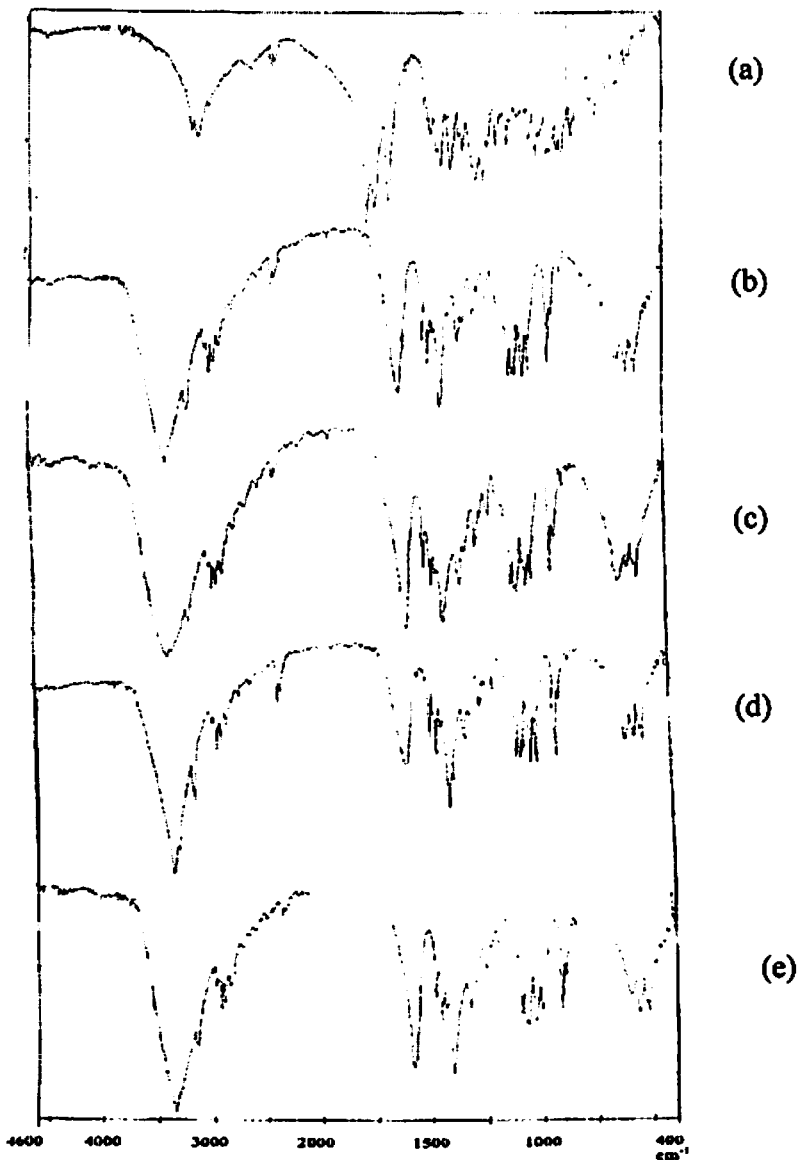


FIGURA 1: Espectros de absorção na região do infravermelho, (a) DTPA solido, (b).DTPA com sulfato de zinco, (c) DTPA com nitrato de chumbo (II), (d) DTPA com sulfato de cobre (II) e (e) DTPA com sulfato de cádmio.

TABELA 2. Algumas frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do DTPA puro e dos complexos: DTPA-Zn, DTPA-Pb, DTPA-Cu e DTPA-Cd sintetizados em laboratório.

Atribuições	ν_{OH}	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$ (assim.)	$\nu_{\text{C-N}}$
DTPA	3074	2930	1734 1699 1635	1203
DTPA-Zn	3430	3151	1598	1195
DTPA-Pb	3430	3151	1581	1195
DTPA-Cu	3430	3151	1600	1195
DTPA-Cd	3430	3151	1587	1195

Os espectros dos sais apresentados nas Figuras 1(b), 1(c), 1(d) e 1(e), de acordo com as frequências observadas em relação a Figura 1(a), apresentam uma possível formação de complexos, por meio dos oxigênios do grupo da hidroxila alcóolica e/ou do grupo da hidroxila carboxílica e dos grupos amina. Essa formação ocorre por meio do compartilhamento de um par de elétrons, em ligações covalentes, quando os íons metálicos (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+}) (ácidos de Lewis) reagem com os referidos pontos de ligação do ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) (base de Lewis), conforme as variações das frequências, descritas na Tabela 2.

Embora exista farta literatura abordando a ordem de complexação dos metais com o DTPA, parece ser difícil tentar estabelecer uma seqüência dessa natureza, já que a ordem de afinidade dos cátions pelos sítios de carga negativa nos ligantes orgânicos é função de diferentes componentes como número de coordenação, eletronegatividade e grau de polarização do cátion. Geralmente, a

afinidade da complexação dos cátions aos ligantes orgânicos segue a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, de acordo com Santos (1999) e Gomes et al. (1997). Esses autores citam que o Cu^{2+} complexado organicamente é ligado mais firmemente que os outros metais de transição divalentes, sobretudo quando os teores metálicos no solo são baixos. Vários fatores interferem na determinação das constantes de estabilidade das reações entre íons e grupamentos funcionais, fazendo com que a seqüência anterior nem sempre seja observada: pH, capacidade de troca de cátions do solo, teor e qualidade dos compostos orgânicos na fase sólida e na solução do solo, competição por sítios de adsorção e quelatização, além das propriedades específicas de cada metal (Mcbride, 1994; Hooda & Alloway, 1998); some-se a esses argumentos o fato da matéria-prima deste trabalho ser constituída por um solo contaminado pelos citados metais.

4.2 Espectro dos complexos DTPA-metais extraídos do solo contaminado

Parte dos espectros no infravermelho obtidos do DTPA com o solo contendo doses variadas de silício e fósforo aos 30, 60 e 90 dias, está apresentada nas Figuras 2 a 8. Elas demonstraram feições muito similares, com picos característicos em determinadas regiões variando em intensidade, mas com poucas flutuações nas frequências absorvidas características indicadas nas Tabelas 3, 4 e 5, relativas aos 30, 60 e 90 dias, respectivamente. Ao se comparar as frequências dos espectros do DTPA puro com aqueles dos complexos DTPA-metais do solo, podem-se verificar deslocamentos das bandas de frequências dos estiramentos $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{C=O}}$ e $\nu_{\text{C-N}}$ para uma região de maior ou menor frequência em relação ao DTPA puro. A coordenação do DTPA aos metais pesados (Cu, Cd, Pb e Zn) presentes no solo pode ser avaliada pelo deslocamento das frequências de estiramento, $\nu_{\text{O-H}}$ do grupo alcóólico,

estiramento assimétrico, $\nu_{C=O}$ (assim) do grupo carboxílico e do estiramento axial do grupo ν_{C-N} , (Tabelas 3, 4 e 5). Pode-se observar também, nos espectros dos compostos obtidos, em relação ao espectro do ácido livre DTPA, um significativo alargamento da banda, em cerca de 3.300cm^{-1} , atribuído à hidroxila alcóolica nos ácidos, o que evidencia sua participação na coordenação ao metal (Larsen & Homer, 1972; Terra, 1991).

A coordenação dos ligantes com a espécie central, ou seja, os metais, ocorre através de ligações covalentes, causando o deslocamento da frequência de acordo com o metal envolvido. Essas observações são consideradas evidências para a formação de complexos (Larsen & Homer, 1972; Barbiéri, et al., 1988; Barbiéri et al., 1994).

Os espectros do infravermelho, além de confirmarem a coordenação do DTPA aos metais Cu, Cd, Pb e Zn presentes no solo, através dos átomos de oxigênio e nitrogênio presentes na estrutura dos grupos químicos do DTPA, apresentam frequências de absorção parecidas com a dos espectros dos compostos sintetizados no laboratório, quando se comparam os dados da Tabela 2 com aqueles das Tabelas 3, 4 e 5.

Observa-se que os espectros de absorção das Figuras de 2 a 8, cujas frequências características de absorção foram apresentadas nas Tabelas 3, 4 e 5, apresentam as deformações axiais de ν_{O-H} compreendidas no intervalo de 3.313 a 3.355 cm^{-1} , enquanto que as deformações do estiramento ν_{C-H} situam-se entre 3.151 a 3.159 cm^{-1} , e a deformação axial de $\nu_{C=O}$ em grupo carboxílico ocorrendo entre 1.587 a 1.622 cm^{-1} e, portanto, deformação de ν_{C-N} em 1.193 a 1.197 cm^{-1} , mostrando assim uma certa semelhança com as frequências já demonstradas na Tabela 2. Contudo, as variações das frequências de absorção dos espectros mostrados nas Tabelas 3, 4 e 5 apresentam deslocamentos mais variados nos estiramentos $\nu_{C=O}$ e ν_{C-H} , quando comparados aos dados fornecidos

pela Tabela 2. Essas variações ocorrem devido às variadas e crescentes doses de silício e fósforo.

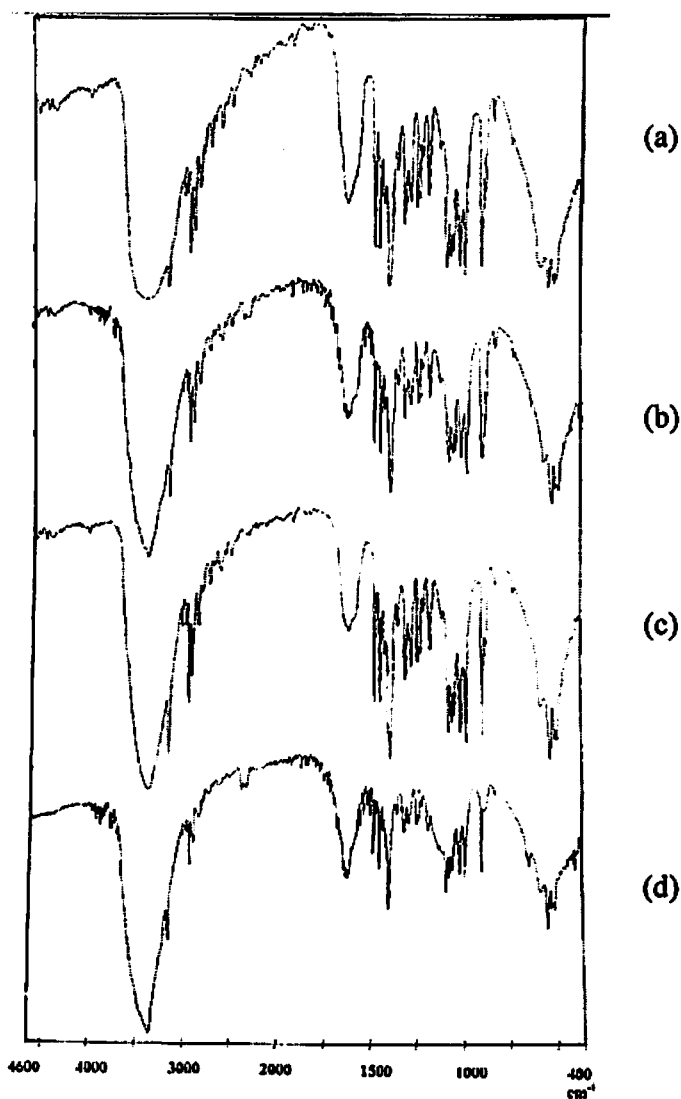


FIGURA 2: Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA e variações de doses de silício e fósforo aos 30 dias: (a) $0,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de silício e $0,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de fósforo, (b) $0,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de silício e 720 mg dm^{-3} de fósforo, (c) 2.340 mg dm^{-3} de silício e $0,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de fósforo, (d) 2.340 mg dm^{-3} de silício e 720 mg dm^{-3} de fósforo.

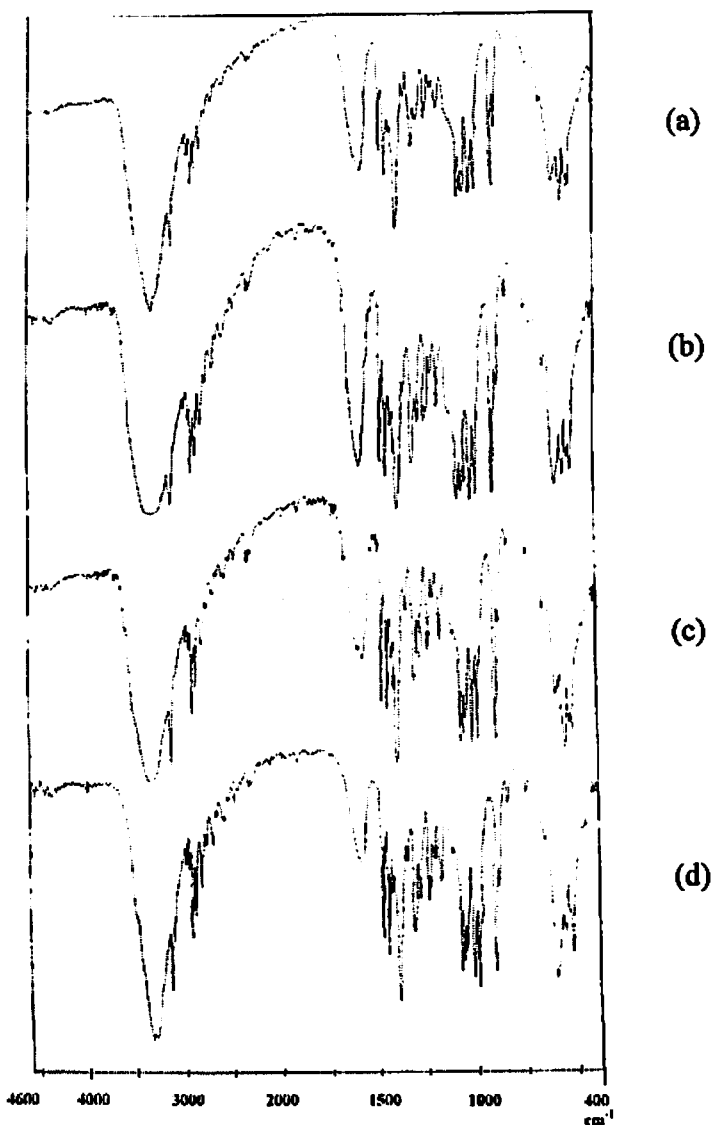


FIGURA 3: Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA e variações de doses de silício e fósforo aos 30 dias: (a) 6.040 mg dm⁻³ de silício e 0,0 mg dm⁻³ de fósforo, (b) 6.040 mg dm⁻³ de silício e 720 mg dm⁻³ de fósforo, (c) 9.860 mg dm⁻³ de silício e 0,0 mg dm⁻³ de fósforo, (d) 9.860 mg dm⁻³ de silício e 720 mg dm⁻³ de fósforo.

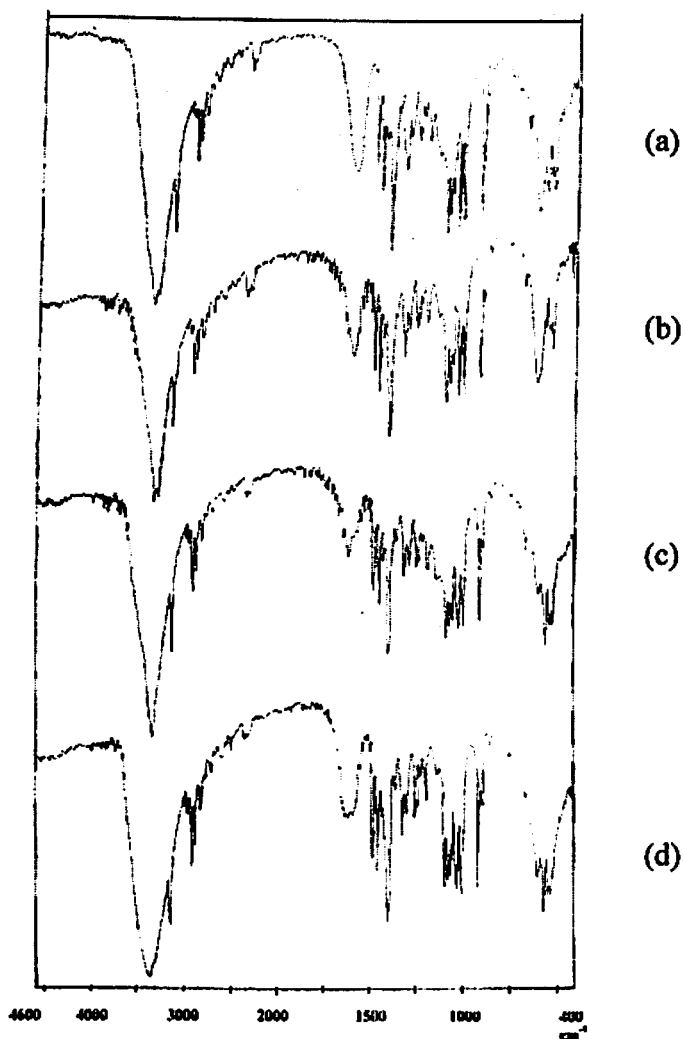


FIGURA 4: Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA e variações de doses de silício e fósforo aos 30 e 60 dias: (a) 13.660 mg dm⁻³ de silício e 0,0 mg dm⁻³ de fósforo (30 dias), (b) 13.660 mg dm⁻³ de silício e 720 mg dm⁻³ de fósforo (30 dias), (c) 0,0 mg dm⁻³ de silício e 0,0 mg dm⁻³ de fósforo, (60 dias) (d) 0,0 mg dm⁻³ de silício e 720 mg dm⁻³ de fósforo (60 dias).

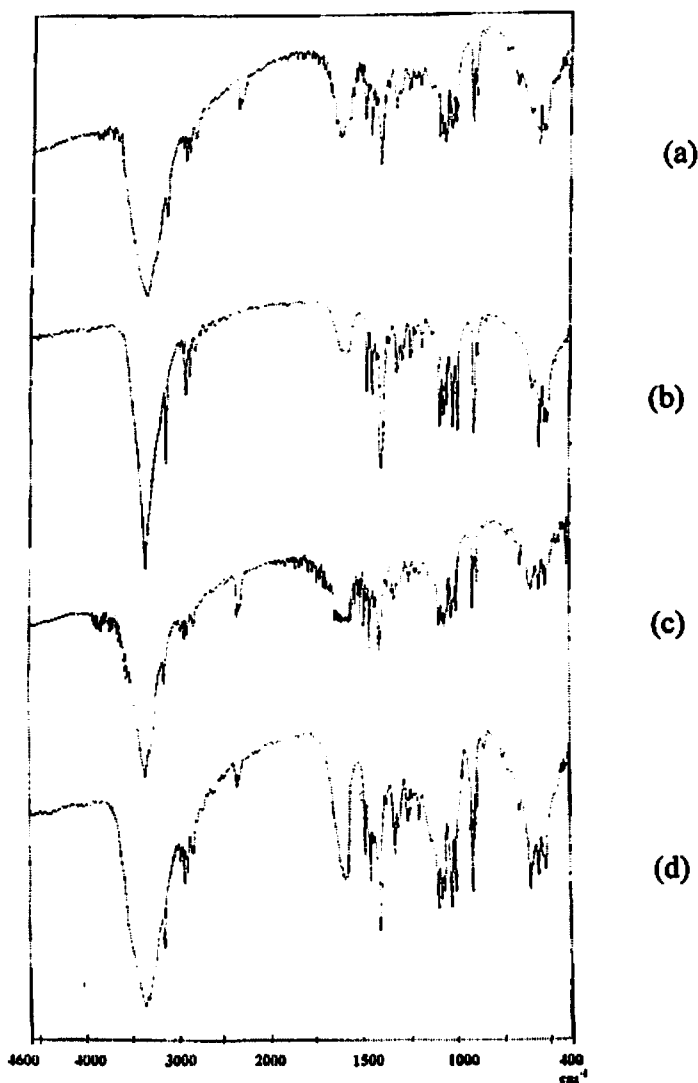


FIGURA 5: Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA e variações de doses de silício e fósforo aos 60 dias: (a) 2.340 mg dm^{-3} de silício e 0,0 mg dm^{-3} de fósforo, (b) 2.340 mg dm^{-3} de silício e 720 mg dm^{-3} de fósforo, (c) 6.040 mg dm^{-3} de silício e 0,0 mg dm^{-3} de fósforo, (d) 6.040 mg dm^{-3} de silício e 720 mg dm^{-3} de fósforo.

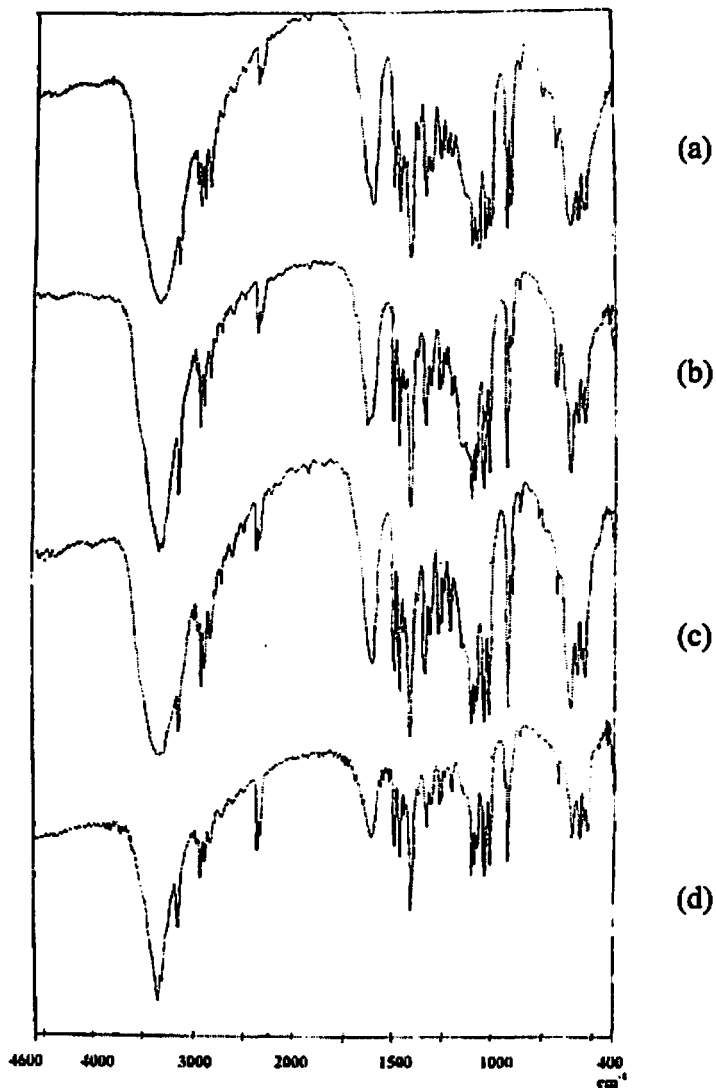


FIGURA 6: Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA e variações de doses de silício e fósforo aos 60 dias: (a) 9.860 mg dm^{-3} de silício e 0,0 mg dm^{-3} de fósforo, (b) 9.860 mg dm^{-3} de silício e 720 mg dm^{-3} de fósforo, (c) 13.660 mg dm^{-3} de silício e 0,0 mg dm^{-3} de fósforo, (d) 13.660 mg dm^{-3} de silício e 720 mg dm^{-3} de fósforo.

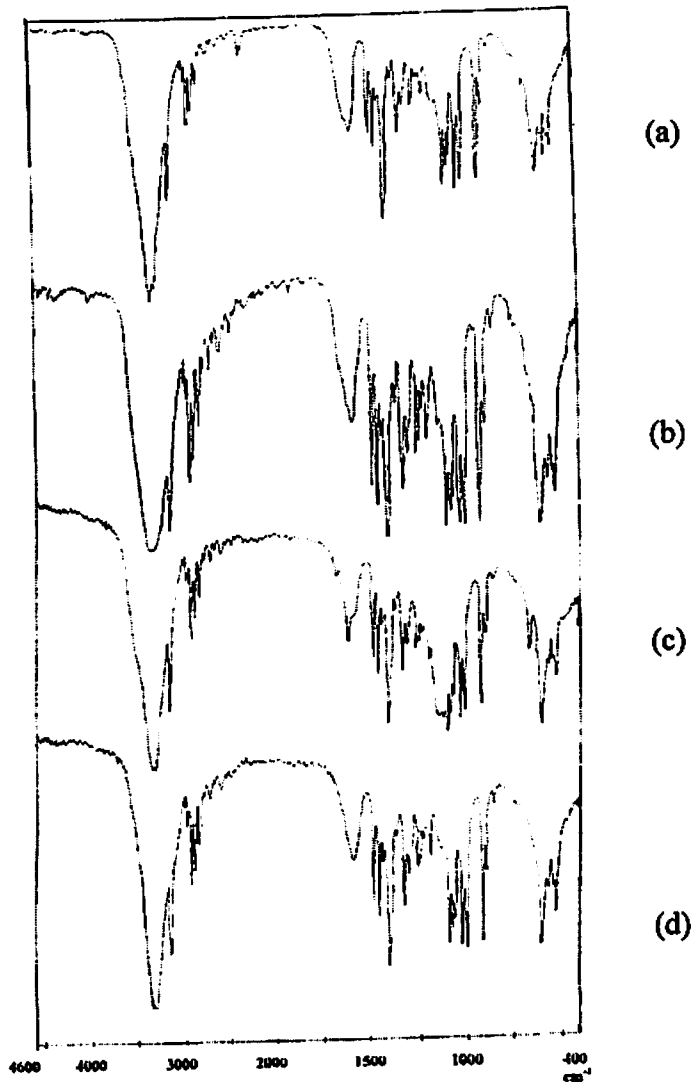


FIGURA 7: Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA e variações de doses de silício e fósforo aos 90 dias: (a) 0,0 mg dm⁻³ de silício e 0,0 mg dm⁻³ de fósforo, (b) 0,0 mg dm⁻³ de silício e 720 mg dm⁻³ de fósforo, (c) 2.340 mg dm⁻³ de silício e 0,0 mg dm⁻³ de fósforo, (d) 2.340 mg dm⁻³ de silício e 720 mg dm⁻³ de fósforo.

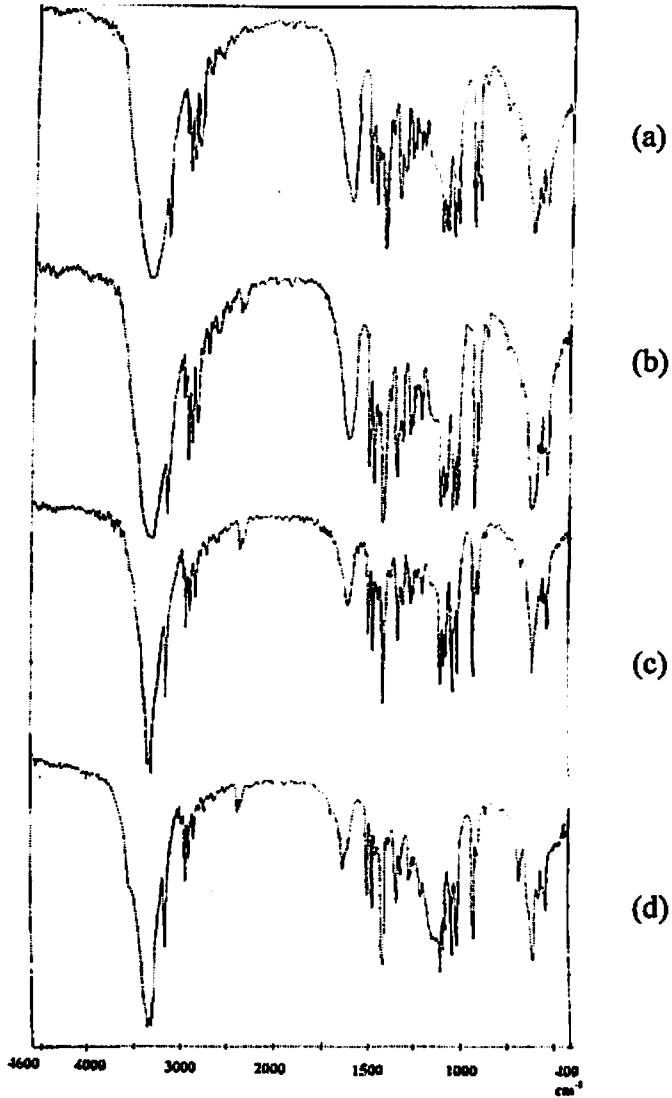


FIGURA 8: Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA e variações de doses de silício e fósforo aos 90 dias: (a) 6.040 mg dm^{-3} de silício e 0,0 mg dm^{-3} de fósforo, (b) 6.040 mg dm^{-3} de silício e 720 mg dm^{-3} de fósforo, (c) 9.860 mg dm^{-3} de silício e 0,0 mg dm^{-3} de fósforo, (d) 9.860 mg dm^{-3} de silício e 720 mg dm^{-3} de fósforo.

TABELA 3. Frequências características (cm^{-1}) observadas nos espectros de infravermelho do DTPA puro e dos complexos DTPA-metais pesados do solo em função das doses de Si e P (mg dm^{-3}) no solo, aos 30 dias.

Doses de silício	Doses de fósforo	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
0	0	3354	3151	1622	1193
0	90	3354	3151	1622	1193
0	180	3354	3151	1622	1193
0	360	3354	3151	1622	1193
0	720	3354	3151	1622	1193
2.340	0	3354	3151	1622	1193
2.340	90	3354	3151	1622	1193
2.340	180	3354	3151	1622	1193
2.340	360	3354	3151	1622	1193
2.340	720	3354	3151	1622	1193
6.040	0	3354	3151	1587	1193
6.040	90	3354	3151	1589	1193
6.040	180	3354	3151	1589	1193
6.040	360	3354	3151	1589	1193
6.040	720	3354	3151	1600	1195
9.860	0	3354	3151	1589	1193
9.860	90	3354	3151	1589	1193
9.860	180	3354	3151	1589	1193
9.860	360	3354	3151	1593	1193
9.860	720	3354	3159	1595	1197
13.660	0	3354	3159	1593	1193
13.660	90	3354	3191	1622	1193
13.660	180	3354	3159	1622	1193
13.660	360	3354	3151	1600	1193
13.660	720	3354	3159	1600	1193
				1734	
	DTPA	3074	2930	1699	1203
				1635	

TABELA 4. Frequências características (cm^{-1}) observadas nos espectros de infravermelho do DTPA puro e dos complexos DTPA-metais pesados do solo em função das doses de Si e P (mg dm^{-3}) no solo, aos 60 dias.

Doses de silício	Doses de fósforo	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
0	0	3354	3151	1622	1193
0	90	3354	3151	1622	1195
0	180	3354	3151	1622	1195
0	360	3354	3151	1622	1193
0	720	3354	3151	1622	1193
2.340	0	3355	3151	1622	1193
2.340	90	3355	3151	1622	1193
2.340	180	3355	3151	1589	1193
2.340	360	3355	3151	1591	1193
2.340	720	3355	3151	1591	1193
6.040	0	3355	3151	1591	1193
6.040	90	3355	3151	1589	1193
6.040	180	3355	3151	1589	1193
6.040	360	3355	3151	1589	1193
6.040	720	3355	3151	1591	1193
9.860	0	3355	3151	1593	1193
9.860	90	3355	3151	1593	1193
9.860	180	3355	3159	1593	1195
9.860	360	3355	3151	1596	1195
9.860	720	3355	3159	1593	1195
13.660	0	3355	3151	1600	1195
13.660	90	3355	3153	1600	1195
13.660	180	3355	3159	1600	1197
13.660	360	3355	3159	1600	1197
13.660	720	3355	3157	1600	1197
				1734	
	DTPA	3074	2930	1699	1203
				1635	

TABELA 5. Frequências características (cm^{-1}) observadas nos espectros de infravermelho do DTPA puro e dos complexos DTPA-metais pesados do solo em função das doses de Si e P (mg dm^{-3}) no solo, aos 90 dias.

Doses de silício	Doses de fósforo	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
0	0	3354	3151	1587	1195
0	90	3354	3151	1589	1195
0	180	3354	3159	1589	1195
0	360	3354	3151	1587	1195
0	720	3354	3159	1589	1197
2.340	0	3313	3159	1622	1195
2.340	90	3313	3159	1589	1197
2.340	180	3354	3159	1591	1197
2.340	360	3354	3159	1591	1197
2.340	720	3354	3159	1589	1197
6.040	0	3313	3159	1589	1197
6.040	90	3313	3159	1592	1197
6.040	180	3313	3159	1592	1197
6.040	360	3313	3159	1593	1197
6.040	720	3313	3159	1595	1197
9.860	0	3313	3159	1595	1197
9.860	90	3313	3159	1595	1197
9.860	180	3313	3159	1595	1197
9.860	360	3313	3159	1622	1195
9.860	720	3313	3159	1600	1197
13.660	0	3313	3159	1600	1197
13.660	90	3313	3159	1600	1197
13.660	180	3313	3151	1600	1195
13.660	360	3313	3159	1600	1197
13.660	720	3313	3159	1620	1195
				1734	
	DTPA	3074	2930	1699	1203
				1635	

4.3 Influência das doses de silício e fósforo aos 30, 60 e 90 dias

Ao se observar os dados das Tabelas 3, 4 e 5, percebe-se que as doses mais elevadas de silício provocaram deslocamentos mais nítidos no ν_{C-O} e no ν_{C-H} . Essas alterações foram mais acentuadas a partir da combinação da dosagem 6.040 mg dm^{-3} de silício com $0,0 \text{ mg dm}^{-3}$ fósforo. Os estiramentos ν_{O-H} , ν_{C-H} e ν_{C-N} foram os menos alterados em função das oscilações de doses de silício e fósforo, o mesmo não ocorrendo com o ν_{C-O} . Isto sugere que os cinco pontos de coordenação do DTPA, ou seja, os cinco grupamentos carboxilatos são os mais afetados pelos tratamentos experimentais. Esta influência, no caso do silício, pode ser atribuída ao incremento do pH, devido à fonte do elemento, o CaSiO_3 , um conhecido corretivo de acidez. Sabe-se que a capacidade de troca de cátions dos metais ao DTPA depende do pH, já que a dissociação dos prótons H^+ presentes nos grupamentos funcionais ocorre em valores de pH mais elevados (Alloway, 1990). A desprotonação é o primeiro passo para que o grupamento carboxílico atue como doador de elétrons aos metais durante a coordenação.

Portanto, aos 30 e 60 dias, quando a dose de silício é $0,0 \text{ mg dm}^{-3}$, observa-se que a frequência de absorção para os estiramento ν_{C-O} é de 1.622 cm^{-1} , indicando um gasto menor de energia ao se comparar com o estiramento do ligante livre do DTPA ν_{C-O} , em que sua frequência de absorção é 1.635 cm^{-1} . Contudo, ocorre também formação de complexos, porém menos intensa quando comparada às doses mais elevadas de silício, em que a absorção envolve deslocamentos mais intensos para regiões de maior ou menor frequência.

Doses elevadas de fósforo, por sua vez, podem estar contribuindo para a precipitação dos metais como fosfatos, diminuindo sua concentração e atividade no solo, fato que também pode influenciar os deslocamentos das bandas por alterar a estequiometria da reação metais-DTPA e, conseqüentemente, a complexação.

4.4 Influência das doses de silício e fósforo em cada tempo (30, 60 e 90 dias)

O v_{O-H} não se alterou em nada aos 30 dias e aos 60 dias em função das doses de silício e de fósforo; entretanto, aos 90 dias, os valores reduziram-se sensivelmente, indicando uma provável desprotonação do grupo OH das carboxílas, pelo aumento de pH induzido pelo tempo. Parece, assim, que o atingimento do equilíbrio da acidez se deu por volta dos três meses. É interessante destacar que outros pontos de coordenação do DTPA, como os sítios nitrogenados, não tiveram quaisquer deslocamentos pelo infravermelho. Esse fato deve-se, provavelmente, a vários efeitos combinados: aumento de pH e precipitação de metais como hidróxidos ou precipitação como fosfatos. Existindo menos metais em atividade no solo, a coordenação metal-N é mais efetiva e pouco alterada.

5 CONCLUSÕES

Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram deslocamentos das frequências de estiramento do grupo da hidroxila alcóolica e/ou do grupo da hidroxila carboxílica e também dos grupamentos amínicos para regiões de maior ou menor frequência, indicando a coordenação diferenciada do DTPA aos metais pesados livres na solução do solo.

O espectro do DTPA apresentou uma banda larga característica do estiramento da ligação ν_{O-H} em 3.074 cm^{-1} ; sinais de absorção de ligações de deformação axial de ν_{C-H} na região de 2.930 cm^{-1} ; sinais fortes característicos de vibração atribuídas ao estiramento assimétrico da carboxila $\nu_{C=O}$ nas regiões 1.635 , 1.699 e 1.734 cm^{-1} e, na região de 1.203 cm^{-1} , observou-se a presença de um sinal atribuído à deformação axial de ν_{C-N} .

Os espectros dos sais em solução com DTPA apresentaram ocorrência de estiramentos da hidroxila alcoólica (ν_{OH}) na região 3.430 cm^{-1} , sinais de estiramento da ligação C-H (ν_{C-H}) na região de 3.151 cm^{-1} , estiramentos assimétricos da carboxila ($\nu_{C=O}$) no intervalo de $1.581-1.600\text{ cm}^{-1}$, e na região de 1.195 cm^{-1} sinais do estiramento C-N (ν_{C-N}).

As oscilações de doses de silício e fósforo exerceram influência nos deslocamentos das bandas de frequências de coordenação e, por conseguinte, na formação de complexos DTPA aos metais pesados no solo.

Aos 90 dias, ocorreu o atingimento do equilíbrio da acidez do solo, indicando uma provável desprotonação do grupo OH^- .

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; RAIJ, B. van.; SANTOS, W. R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 19, n. 3, p. 463-468, set./dez. 1995.

ADAMS, F. Interactions of phosphorus with other elements in soils and plants. In: KHASAWNEH, F. E.; SAMPLE, E. C.; KAMPRATH, E. J. (Ed.). *The role of phosphorus in agriculture*. Madison: America Society of Agronomy, 1980. p. 655-680.

ALCARDE, J. C. Características de qualidade dos corretivos de acidez do solo. In: RAIJ, B. van. *Acidez e calagem no Brasil*. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 1983. 361 p. (XV Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo).

ALCARDE, J. C. *Corretivos de acidez dos solos, características de qualidade*. Campinas: Fundação Cargill, 1985. 357 p. (Seminário sobre corretivos agrícolas).

ALLOWAY, B. J. Cadmium, In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). *Heavy Metals in soils*. New York: John Wiley, 1990. p. 100-121.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. *Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos em um solo podzóico vermelho amarelo*. 1993. 163 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduos siderúrgico ácido. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, Campinas, v. 22, n. 1, p. 345-353, jan./mar. 1998.

ARAUJO, E. T. *Efeitos biocidas de ácidos R-(-)- E S-(+)-mandêlicos e derivados diorganoestânicos sobre *Fusarium oxysporum f. sp. Cubense**. 2002. 45p. Dissertação (mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

AYALA, J. D. **Cristalografia química e estrutural dos compostos de Sc (III), Y (III) e LN (III) com os ligantes 2, 4, 6 – trinitrofenolato e 1, 4 – ditiano – 1, 4 – dióxido.** 1994 340 p. Tese. (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, SP.

AYATI, M.; MADSEN, H. E. L. Crystalization of some heavy metal phosphates alone and in the presence of calcium ion. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 208, n. 1/4, p. 579-591, Jan. 2001.

BALDEON, J. R. M. **Efeitos da ação alcalinizante e da competição entre silicato e fosfato na eficiência do termosfosfato magnésiano em solos ácidos.** 1995. 88 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.

BARAN, E. J.; WAGNER, C. C.; TORRE, M. H. Synthesis and Characterization of EDTA Complexes Useful for Trace Elements Supplementation. **Sociedade Brasileira de Química**, v. 13, n. 5, p. 576-582, 2002.

BARBIÉRI, R. S.; KLEIN, S. I.; MARQUES NETTO, A. Time differential perturbed angular correlation (TDPAC) study of some hafnium glycolate complexes. **Polyedron**, Oxford, v. 7, n. 21, p. 2165- 2169, 1988.

BARBIÉRI, R. S.; TERRA, V. R.; MARQUES NETTO, A.; ROCHA, J. C. Infrared study of zirconium and hafnium α -hydroxycarboxylates. **Eclética Química**, Marília, v. 19, p. 129-135, 1994.

BARROS, H. L. C. **Química Inorgânica: uma introdução.** Belo Horizonte: UFMG, 2001. 518 p.

BATAGLIA, O. C.; RAIJ, B. van. Eficiência de Extratores de Micronutrientes na Análise de Solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 13, n. 2, p. 205-212, maio/ago. 1989.

BLAEDEL, W. J.; MELOCHE, V. W. **Elementary quantitative analysis.** 2. ed. New York: Harper & Row Publishers, 1963. 964 p.

BOCHARNIKOVA, E. A.; MATICHENKOV, V. V.; PINSKY, D. L. The influence of soluble silica acids on behavior of heavy metal in soil na natural waters. In: **WORLD-WIDE SYMPOSIUM POLLUTION IN LARGE CITIES**, 1995, Venece, Italy. **Proceedings...** Venece, Italy, 1995. p. 43-50.

BRASIL. Leis, decretos etc. Decreto n. 86955 de 18/02/82. **Legislação-Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados à agricultura.** Brasília: Ministério da Agricultura 1982. 68 p.

BUENO, W. A. **Manual de espectroscopia vibracional.** São Paulo: Mc Graw-Hill, 1989. 584 p.

CAMARGO, A. P. **Influência da granulometria de três materiais corretivos na neutralização da acidez do solo.** 1972. 59 p. Dissertação (Mestrado Solos e Nutrição de Plantas) - Escola de agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.

CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S.; DECHEN, R. A. Efeitos do pH e da incubação na extração de manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Campinas, v. 6, n. 2, p. 83-88, maio/ago. 1982.

CARVALHO, R. **Dissorção de fósforo por silício em um Cambissolo e um Latossolo vermelho escuro cultivado em eucalipto em casa de vegetação.** 1999. 89 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CHANG, A. C.; PAGEA, A. L.; WARNEKE, J. E.; GRGUREVIC, E. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 13, n. 1, p. 33-38, 1984.

DIAS, A. K. C. **Efeitos biocidas de alguns α -hidroxicarboxílicos e compostos orgaestânicos sobre *Fusarium oxysporum f. sp. Cubense* e *Plytophthora capsici*.** 1999.54 p. Dissertação (mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

DIETZEL, M. Dissolution of silicates and the stability of heavy metal. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 19, p. 3275-3281, Oct. 2000. Disponível em: <<http://www.periódicos.-capes.gov.br>> Acesso em: 21 set. 2001.

DURHAM, E. J.; RYSKIEWICH, D. P. The Acid Dissociation Constants of Diethylenetriaminepentaacetic Acid and the Stability Constant of Some of its Metal Chelates. **The Journal of American Chemical Society**, Washington, v.80, n. 16, p. 3171-5110, Aug. 1958.

DURING, J. R. Chemical, Biological and industrial Applications of infrared Spectroscopy. New York: John Wiley & Sons, 1985.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. **Manual de Métodos de análise de solo.** 2. ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e abastecimento, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de levantamento e conservação de Solos. **Manual de métodos de análise do solo.** Rio de Janeiro, 1979. n. p.

ERBIL, C.; HEKIMOGLU, E.; SARAÇ, A. S. Interpretation of the chain structures of PMMAs, PANs and PAAMs obtained by using Ce (IV) and $KMnO_4$ in combination with NTA and DTPA as initiator systems by FTIR spectroscopic analysis. **Polymer**, Oxford, v. 40, n. 26, p. 7409-7415, Dec. 1999.

FAGBAMI, A.; AJAYI, S. O.; ALI, E. M. Nutrient distribution in the basement complex soils of the tropical, dry rainforrest of southwetern Nigeria: 2. Micronutrients-zinc and copper. **Soil Science**, Baltimore, v. 139, n. 6, p. 531-537, June 1985.

FAQUIN, W. **Nutrição mineral de plantas.** Lavras: ESAL/FAEPE, 1994. 227 p.

FIRME, D. J. **Enriquecimento e fusão de escória de siderúrgica com fosfato natural.** 1986. 55 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

FRANCISCHETTI, I.; MAFFEI, F. H. A.; BITU-MORENO, J.; NETO, M. F.; COELHO, M. P. V.; KAI, F. H. T.; SEQUEIRA, J. L.; YOSHIDA, W. B. Ação do ácido trissódio-cálcio-dietilenotriaminopentaacético ($CaNa_3DTPA$) nas lesões de isquemia-reperusão em membro posterior de rato. **Acta Cirúrgica Brasileira**, São Paulo, v. 17, n. 2, p. 332-341, 2002.

FREIRE, J. C.; RIBEIRO, M. A. V.; BAHIA, V. G.; LOPES, A. S.; AQUINO, L. H. Resposta do milho cultivado em casa de vegetação a níveis de água em solos da região de Lavras (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 4, n. 1, p. 5-8, jan./abr. 1980.

GEORGE, W.; Mc INTRE, P. **Infrared spectroscopy.** London: Wiley, 1987. 537 p.

GERRITSE, R. G.; VAN DRIEL, W. V. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and phin temperate soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, n. 2, p. 197-204, 1984.

GOMES, A. G.; GARGANTINI, H.; BLANCO, H. G. Comportamento de tipos de escórias de siderurgia como corretivo de acidez. **Bragantia**, Campinas, v. 24, n. 15, p. 173-179, mar. 1965.

GOMES, A. G.; GARGANTINI, H.; GUIMARÃES, G.; WHITE, A. C. P. Competição entre materiais corretivos (escórias de siderurgia x calcários) em solos de várzea do Vale do Paraíba. **Bragantia**, Campinas, v. 21, n. 44, p. 777-793, ago. 1962.

GUILHERME, L. R. G. Poluição do solo e qualidade ambiental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 27., 1999, Brasília. **Anais...** Brasília: SBPC, 1999. CD-ROM.

HOODA, P. S.; ALLOWAY, B. J. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 84, n. 1/3, p. 121-134, June 1998.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITE, R. L. **Inorganic chemistry, principles of structure and reactivity**. 4. ed. Harper Collins College Publishers, 1993. 964 p.

JOILY, W. L. **A química dos não metais**. São Paulo: Berkeley/Ed. Gard Blucher, 1966. 176 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2001. 331 p.

KEMP, W. **Organic spectroscopy**. 3. ed. Basingstoke: Mac Milondon, 1991. 393 p.

KORNDÖRFER, G. H.; DATNOFF, L. E. Adubação com silício: uma alternativa no controle de doenças da cana-de-açúcar e do arroz. **Informações Agrônômicas**, Piracicaba, n. 70, p. 1-3, jun. 1995.

LARSEN, E. M.; HOMER, E. H. Zirconium(IV) and hafnium(IV) complexes of α -hydroxycarboxylates, lactates, mandelates and isopropylmandelates:

steospecificity, in eight-coordinate complexes. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 11, n. 11, p. 2687-2692, 1972.

LI, Z.; SHUMAN, L. M. Mehlich-1 and DTPA-extractable lead in sils in relation to soil properties. **Communications of Soil Science in Plant Analysis**, New York, v. 28, n. 3/5, p.351-363, 1997.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: Jonh Wiley, 1979. 449 p.

LINDSAY, W. L. Zinc in soils and plant nutrition. **Advances in agronomy**, New York, v. 24, p. 147-186, 1972.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of DTPA soil teste for zinc, iron, manganese and cooper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, n. 3, p. 421-428, May/June 1978.

LOGAN, T. J.; FELTZ, R. E. Plant uptake of cadmium from acid-extracted anaerobically digested sewage sludge. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 14, n. 4, p. 495-500, 1985.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental. Metais pesados, mitos, mistificações e fatos**. Piracicaba: Produquímica, 1994. 153 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. New York: Academic Press, 1995. 889 p.

MARTINS, F. P. P.; GONÇALVES, R. T.; FONSECA, L. M. B.; GUTFILEN, B. Correlação do esquema de imunossupressão com complicações pós-operatórias em transplantes renais através do uso da cintilografia renal dinâmica. **Radiologia Brasileira**, Rio de Janeiro, v. 34, n. 5, p. 267-272, 2001.

MARTINEZ, C. E.; MOTTO, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. **Environmental Pollutin**, London, v. 107, n. 1, p. 153-158, 2000. Disponível em: <<http://www.periódicos.-capes.gov.br>> Acesso em: 28 set. 2001.

McBRIDE, M. D. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

McKEAGUE, J. A.; CLINE, M. G. Silica in soils solutions. II. The adsorption of monosilicic acid by soil and by other substances. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 43, n. 1, p. 83-95, Feb. 1963.

MELO, W. C. **Síntese e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Novos Compostos de Picratos de Terras Raras Hidratadas utilizando Sulfóxidos como ligantes**. 1997. 159 p. tese. (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

MENCH, M.; VANGROSVELD, J.; LEPP, N. W.; EDWARDS, R. Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: VANGROSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. (Ed.). **Metal-contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation**. Georgetown, USA: [s. n.], 1998. p. 151-182.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**, 4. ed. International Potato Institute, 1987. 685 p.

MILLER, J. E.; HASSET, J. J.; KOEPPE, D. E. The effect of soil lead sorption capacity on the uptake of lead in corn. **Communications Soil Science in Plant Analysis**, New York, v. 6, n. 4, p. 349-358, 1975.

MOREL, J. L.; GUCKERT, A. Evolution en plein champ de la solubilité dans DTPA des métaux lourds du sol introduits par des boues urbaines chaudes. **Agronomie**, v. 4, p. 377-386, 1984. Resumo em **CAB Abstracts on CD-ROM**, 1984-86.

NAKANISHI, K. **Infrared absorption spectroscopy**. 2. ed. New York: Holden-Day, 1977.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: Wiley-Interscience, 1987.

NORWELL, W. A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, n. 6, p. 1285-1292, Nov./Dec. 1984.

NOWAKOWSKI, W.; NOWAKOWSKA, J. Silicon and copper interaction in the growth of spring wheat seedlings. **Biologia Plantarum**, Praha, v. 39, n. 3, p. 463-466, 1997.

OLIVEIRA, M. G. A. Determinação, adsorção e deslocamento recíproco de silício e fósforo em latossolos do Triângulo Mineiro. 1984. 68 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

PAIM, L. A. Contaminação do solo por metais pesados: silício e fósforo como agentes amenizadores. 2002. 67 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade federal de Lavras, Lavras, MG.

QUAGGIO, J. A. Reação do solo e seu controle. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO, 1., 1986, Piracicaba. Anais... Campinas: Fundação Cargill, 1986. p. 53-89.

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

RAMENDRA, S.; MOLLER, M. R. F. Disponibilidade de micronutrientes em classes dominantes de solos do trópico úmido brasileiro. 1. Zinco. Boletim de Pesquisa, EMBRAPA, v. 55, 1984. 43 p.

RIBEIRO FILHO, M. R.; CURI, N.; SIQUEIRA, J. O.; MOTTA, P. E. F. Metais pesados em solos de área de rejeitos industrial de processamento de zinco. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 23, n.2, p. 453-464, abr./jun. 1999.

ROY, A. C.; ALI, M. V.; FOX, R. L.; SILVA, J. A. Influence of calcium silicate on phosphate solubility and availability in Hawaiian Latossols. In: SYMPOSIUM ON SOIL FERTILITY AND EVALUATION, 1971, Honolulu. Proceedings... New Delhi, 1971. p. 7566-765.

RUBIO, J. M. "Espectroscopia Infrarroja"; Departamento de assuntos Científicos y Tecnológicos de la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Ed. Eva V. Chesneau, Washington (1981).

SALA, O. fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo: Ed. UNESP, 1996.

SANTOS, G. A; CAMERGO, F. A. de O. Fundamentos da matéria orgânica do solo. Porto Alegre: Genesis, 1999. 485 p.

SCHINDLER, P. W.; FURST, B.; DICK, R.; WOLF, P. O. Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe^{+3} , Cu^{+2} , Cd^{+2} and Pb^{+2} . *Journal of Colloid and Interface Science*, San Diego, v. 55, n. 2, p. 469-475, 1976.

SHEPPARD, S. C.; GAUDET, C.; SHEPPARD, M. I.; CURETON, P. M.; WONG, M. P. The development of assessment and remediation guidelines for contaminated soils, a review of the science. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, v. 72, n. 4, p. 359-394, Nov. 1992.

SILVA, A. J. **Metais pesados em plantas de milho (*Zea Mays* L.) cultivadas com diferentes fontes e doses de fósforo, formas de localização de fertilizantes e níveis de calagem.** 1994. 135 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

SILVA, J. A. Possible mechanisms for crop response to silicate applications. In: SYMPOSIUM ON SOIL FERTILITY AND EVALUATION, 1971, Honolulu. *Proceedings...* New Delhi, 1971. p. 805-814.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 460 p.

SIMÃO, J. B. P. **Mitigação da fitotoxidez de metais pesados no solo, através do uso de materiais orgânicos e inorgânicos.** 1999. 165 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SIMON, E. Heavy metals in soils, vegetation development and heavy metal tolerance in plant population from metalliferous areas. *New Phytologist*, London, v. 81, n. 1, p. 175-188, 1978.

SOCRATS, G. **Infrared and characteristic group frequencies.** London: Wiley, 1980.

SOLTANPOUR, P. M.; KHAN, A.; LINDSAY, W. L. Factors affecting DTPA extractable Zn, Fe, Mn and Cu from soils. *Communications in Soil Science and Plant analysis*, New York, v. 7, n. 9, p. 797-821, 1976.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry.** New York: John Wiley, 1982. p. 335-373.

TAKKAR, P. M.; MANN, M. S. Evaluation of analytical methods for estimating available zinc and response of maize to applied zinc in major soil series of Ludhiana, Punjab (India). *Agrochimica*, v. 19, 1975, p. 420-430. Resumo em CAB abstracts on DC-ROM, 1972-75.

TANAKA, A.; YOSHIDA, S. Nutritional disorders of the rice plant in Asia. [S.l.]: International Rice Research Institute, 1970. 9 p. (Technical bulletin, 10).

TERRA, V. R. Estudo analítico de α -hidroxicarboxilatos de zircônio e de háfnio. 1991. 120 p. Dissertação (mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara.

TILLER, K. G. Heavy metal in soils and their environmental significance. *Advances in soil Science*, New York, v. 9, p. 113-142, 1989.

TISDALE, S. L.; NELSON, W. L.; BEATON, D. J. Soil fertility and fertilizers. 4. ed. New York, 1985. 754 p.

VALE, F. R.; GUEDES, C. A. A.; GUILHERME, L. R. G. Manejo da fertilidade do solo. Lavras: ESAL/FAEPE, 1995. 206 p.

WANG, P. X.; QU, E. F.; PORTCH, S. A preliminary study on the chemical forms and availability of nickel in manured loessial soil. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE ROLE OF SULPHUR, MAGNESIUM AND MICRONUTRIENTES IN BALANCED PLANT NUTRITION, 1992, Campinas. Proceedings... Campinas, 1992. p. 306-313. Resumo em CAB Abstracts on CD-ROM, 1992.

