

# ESTUDO DA COORDENAÇÃO DE METAIS PESADOS AO DTPA NO SOLO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

## STUDY OF DTPA – HEAVY METAL COORDINATION IN SOIL BY INFRARED SPECTROSCOPY

José Gilberto da Silva<sup>1</sup>  
Aluísio Marques da Fonseca<sup>1</sup>  
Ruy Carvalho<sup>2</sup>  
Walcleo de Carvalho Melo<sup>2</sup>  
Maria das Graças Cardoso<sup>2</sup>  
Lilian Aparecida Paim<sup>3</sup>  
Mara Aparecida Alves da Silva<sup>4</sup>

**Resumo.** Este trabalho teve o objetivo de analisar as influências de doses de silício e de fósforo na coordenação do ácido dietileno-triaminopentaacético (DTPA) aos metais pesados (Cu, Cd, Pb e Zn), presentes num solo contaminado, através da espectroscopia no infravermelho. As amostras do solo contaminado foram coletadas em uma área de extração e industrialização de zinco. Doses de silício e fósforo foram utilizadas no tratamento do solo por 90 dias. Em seguida, estas amostras foram submetidas a análises no infravermelho. A coordenação DTPA-metais pesados foi influenciada pelas doses de silício e fósforo.

**Palavras-chave.** DTPA, Complexos e Infravermelho.

**Abstract.** The aim of this work was the study of the silicon and phosphorous concentration on diethyltriaminepentacetic acid (DTPA) coordination with heavy metals like Cu, Cd, Pb and Zn in a contaminated soil, using infrared spectroscopy. The polluted soil samples were collected in a zinc extraction industry area. The samples were treated with different amounts of silicon and phosphorus per 90 days, when they were submitted to infrared analysis. It was achieved that the coordination of heavy metals-DTPA is influenced by the silicon and phosphorus concentration.

**Keywords.** DTPA, Complex and Infrared.

---

<sup>1</sup> Centro de formação de professores – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – Amargosa – BA.  
E-mail: gilberto@ufbr.edu.br

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras - Lavras – MG.

<sup>3</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais – MG.

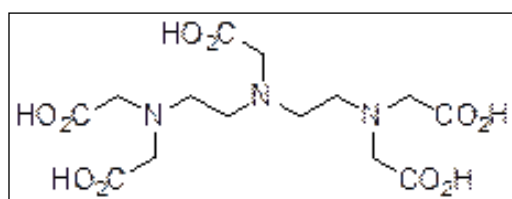
<sup>4</sup> Departamento de Química, Universidade de Uberaba-Belo Horizonte – MG.

## 1 INTRODUÇÃO

Estudos com o ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) têm mostrado a grande eficiência desse ligante (Paim et al., 2003; Paim et al., 2006; Carvalho et al., 2007) como extrator de metais pesados em amostras de solo contaminado por atividades de mineração e industrialização de metais. Essas atividades, no caso da mineração de Zn, 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 aos animais (Ribeiro Filho et al., 1999; Paim et al., 2003).

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 (Dias et al., 2000; Araújo, 2002). O DTPA, por se tratar de um ligante octadentado, é considerado um dos melhores agentes quelatizantes. Como extrator, o DTPA (Figura 1) forma quelatos estáveis em seus cinco grupos carboxílicos e três amínicos unindo-os aos metais livres na solução do solo (Blaedel & Meloche, 1963).



**Figura 1.** Estrutura molecular do ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA)

Agentes amenizadores da contaminação por metais pesados, como silício e fósforo, contribuem para diminuir a disponibilidade dos mesmos no solo (Paim et al., 2003). O silício atua como corretivo de acidez, à semelhança dos calcários, como complexante e até como agente precipitante dependendo da concentração dos metais no solo. Quanto ao fósforo, o papel principal como amenizante é resultado da sua capacidade de, através do ânion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , precipitar fosfatos de Cd, Cu, Pb e Zn.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho pode fornecer informações úteis quanto à forma de coordenação dos metais pesados à molécula do DTPA, quando se compara quelatos extraídos do solo com compostos semelhantes sintetizados em (laboratório) sob condições homogêneas (Melo, 1995). Trata-se portanto de uma

ferramenta potencialmente útil à compreensão das ligações químicas do extrator com os metais pesados.

Este trabalho tem como objetivo analisar a coordenação do DTPA aos metais pesados Cu, Cd, Pb e Zn presentes num solo contaminado e as influências de doses de silício e de fósforo na coordenação, através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 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, encontra-se sem vegetação devido a diferentes estágios de degradação ambiental (Paim et al., 2003).

As amostras coletadas, após secagem ao ar por uma semana, 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 procedimento descritos pela EMBRAPA (1979 e 1997).

## 2.2 Aplicação do silício e do fósforo

Cada amostra constou de um frasco de polietileno com capacidade para 7 dm<sup>3</sup>, ocupado com 3,8 dm<sup>3</sup> do solo contaminado. Os frascos contendo as amostras de solo tratado (75 amostras), ou seja, com as doses crescentes de Si e P, foram incubados por um período de 90 dias sob condição de umidade equivalente a 60% do volume total de poros (Freire et al., 1980).

Foram utilizadas cinco concentrações de silício e cinco de fósforo e três tempos diferentes (30, 60 e 90 dias), totalizando 75 amostras. As concentrações de silício [CaSiO<sub>3</sub> p.a. Vetec] correspondentes a 0; 2340; 6040; 9860 e 13660 mg dm<sup>-3</sup> de Si, foram estabelecidas por equação de regressão linear obtida com base em experimento prévio de incubação com CaSiO<sub>3</sub> por um período de 30 dias, com o solo mantido sob nível de umidade equivalente a 60% do volume total de poros.

As concentrações de fósforo [Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O p.a. Fluka] foram correspondentes a 0, 90, 180, 360, 720 mg dm<sup>-3</sup> de P, deduzidas da isoterma de Langmuir, construída com base em experimento prévio para determinação da capacidade máxima de absorção de fósforo, conforme Paim, (2003). Dessa forma, os valores flutuaram para mais e para menos em relação a uma concentração do elemento suficiente para manter 0,2 mg dm<sup>-3</sup> de fósforo em solução (Roy et al., 1961).

As fontes de silício e fósforo utilizadas nos tratamentos trouxeram como acompa-

nhante o cátion Ca<sup>2+</sup>, procedendo-se por isso a um nivelamento do mesmo com cloreto de cálcio dihidratado [CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O p.a. Reagen] nos tratamentos afins.

## 2.3 Síntese dos complexos DTPA-metals pesados em laboratório

As sínteses dos complexos DTPA-metals pesados foram realizadas a partir dos sais p.a. de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Zn(SO<sub>4</sub>), em solução aquosa.

A solução de DTPA foi preparada utilizando método proposto por Lindsay, (1978): 1,96 g (0,005 mol dm<sup>-3</sup>) de DTPA; 15 mL (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) de trietanolamina (TEA); 1,47 g (0,01 mol dm<sup>-3</sup>) de cloreto de cálcio e 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-metals em condições homogêneas, foi utilizado o seguinte procedimento: a) pesou-se separadamente, em um béquer, 0,015 g de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; 0,016 g de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 0,012 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 0,01433 g de ZnSO<sub>4</sub>; b) adicionaram-se 10 mL de água destilada para dissolução, misturando a solução resultante com 10 mL da solução extratora de DTPA; c) agitou-se por 2 h (velocidade de 240 rpm), deixando em repouso por 12 h; d) os produtos foram levados à estufa por 48 h. As amostras foram congeladas em um freezer e, em seguida, levadas ao liofilizador por 48 h, a uma pressão de 50 mbar e a uma temperatura de -45 °C, para uma completa desidratação. Após estes procedimentos, o material foi analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

## 2.4 Extração dos metais do solo tratado com Si e P

As amostras de solo contaminado, previamente tratadas com Si e P, foram analisadas aos 30, 60 e 90 dias. Foram trans-

feridos 10 mg de terra fina seca em estufa (TFSE – 105°C), juntamente com 50 mL da solução de DTPA. Em seguida, foi realizada agitação mecânica por 2 h (velocidade de 240 rpm), deixando-se em repouso por 12 h. A suspensão foi filtrada e levada à estufa por um período de 48 h. As amostras obtidas foram congeladas em um freezer e, em seguida, levadas ao liofilizador por 48 h, a uma pressão de 50 mbar e uma temperatura de -45° C para uma completa desidratação procedendo-se em seguida à espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

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

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

No espectro de absorção na região do infravermelho do extrator de metais pesados do solo, ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) puro (Figura 2), observa-se um sinal largo centrado em 3074,3 cm<sup>-1</sup>, caracterizando vibrações de estiramento simétrico da ligação O-H em associações poliméricas, sobrepostas com os grupos metilênicos (CH<sub>2</sub>). Sinais fortes evidenciando vibrações de estiramento assimétrico do grupamento (C=O) são observados nas regiões 1635, 1699 e 1734 cm<sup>-1</sup>; e na região de 1203 cm<sup>-1</sup> observa-se a presença de um sinal atribuído à deformação axial de C-N (Silverstein, 1999).

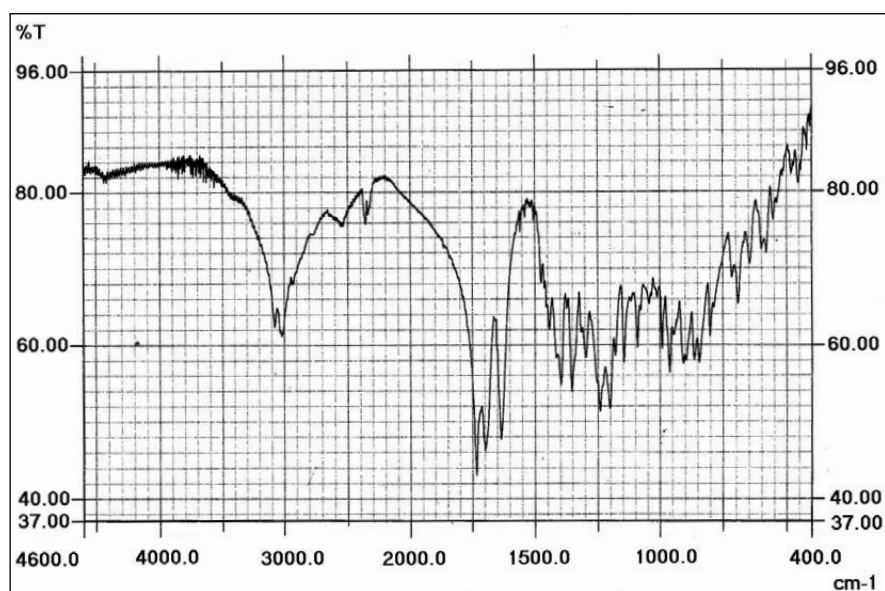


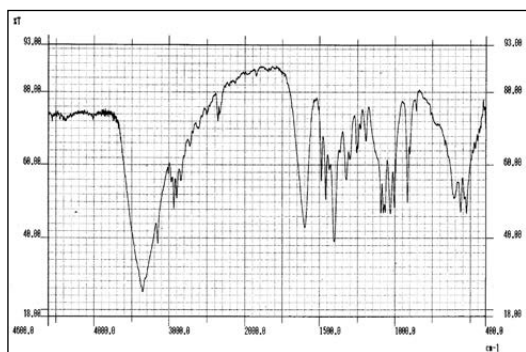
Figura 2. Espectro de infravermelho da amostra do ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) puro.

Comparando-se as frequências dos espectros obtidos para os complexos DTPA-metals sintetizados em laboratório (Figuras 3 a 6) com aquelas do DTPA puro (Figura 2), algumas diferenças podem ser observadas (Tabela 1). Notam-se, por exemplo, que para estes sais em solução com DTPA,

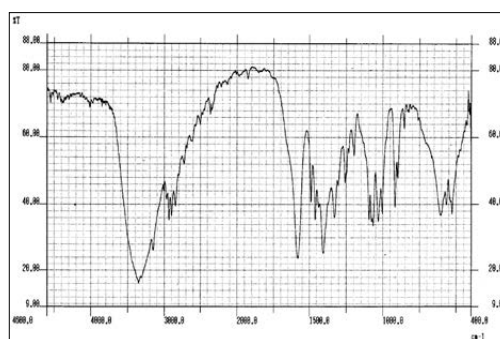
os estiramentos simétricos da ligação O-H ocorrem em frequências maiores, como pode ser comprovado pela banda centrada em 3430 cm<sup>-1</sup>. Os sinais de estiramento da ligação C-H de grupos metilênicos na região de 3151,5 cm<sup>-1</sup>, os estiramentos assimétricos do grupamento (C=O) no intervalo de

1581,5 – 1600,8  $\text{cm}^{-1}$  e, na região de 1195,8  $\text{cm}^{-1}$  sinais do estiramento C-N. Como previsto na literatura, houve um deslocamento das frequências dos estiramentos, devido à

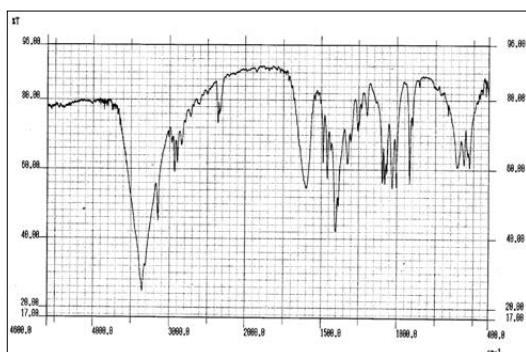
interação dos metais com os pontos de coordenação do DTPA, sugerindo uma possível formação de complexos ao comparar com as frequências do DTPA puro.



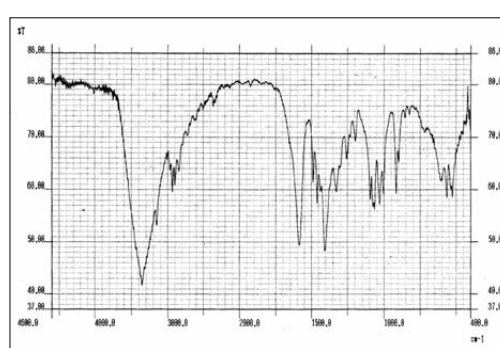
**Figura 3.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras do complexo DTPA com sulfato de zinco.



**Figura 4.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras do complexo DTPA com nitrato de chumbo.



**Figura 5.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras do complexo DTPA com sulfato de cobre.



**Figura 6.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras do complexo DTPA com sulfato de cádmio.

**Tabela 1.** Algumas frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) 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.

tribuições	$\nu_{\text{OH}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
DTPA	3074,3	2930,0	1734,0 1699,0 1635,0	1203,0
DTPA-Zn	3430,0	3151,5	1598,9	1195,8
DTPA-Pb	3430,0	3151,5	1581,5	1195,8
DTPA-Cu	3430,0	3151,5	1600,8	1195,8
DTPA-Cd	3430,0	3151,5	1587,3	1195,8

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho tem a possibilidade de sugerir os pontos de coordenação de forma mais clara, uma vez que as frequências são distintas. Essa coordenação ocorre por meio

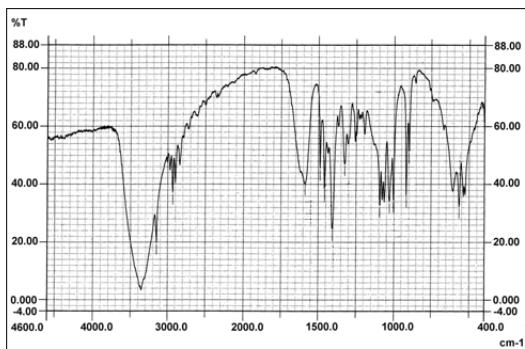
do compartilhamento de um par de elétrons, em ligações covalentes, quando os íons metálicos ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) (ácidos de Lewis) reagem com os referidos pontos de ligação do DTPA (base de Lewis).

### 3.1 Complexos DTPA-metals extraídos do solo contaminado

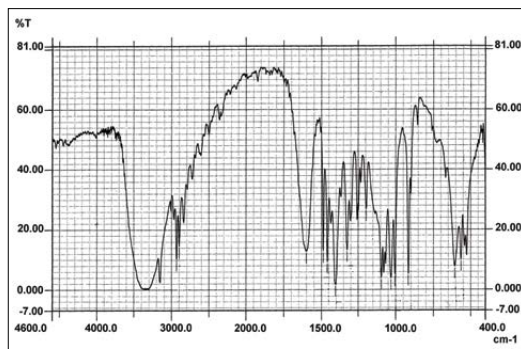
Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos dos complexos DTPA-metals do solo (Figuras 7 a 14) contendo doses variadas de silício e fósforo aos 30, 60 e 90 dias, demonstraram feições muito similares, com bandas características em determinadas regiões variando em intensidade, mas com poucas flutuações nas frequências características indicadas nas Tabelas 2, 3 e 4 relativas aos 30, 60 e 90 dias, respectivamente. Ao se comparar as frequências dos espectros do DTPA puro com os complexos DTPA-metals do solo, pode-se verificar deslocamentos das bandas de frequências dos estiramentos  $\nu_{\text{O-H}}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  e  $\nu_{\text{C-N}}$ , evidenciando a coordenação do DTPA

aos metais pesados, presentes no solo. Pode-se observar também nos espectros dos compostos obtidos, em relação ao espectro do DTPA puro, um significativo alargamento da banda observada em aproximadamente  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída à hidroxila nos ácidos, o que evidencia sua participação na coordenação ao metal (Larsen & Homer, 1972; Terra et al., 1991).

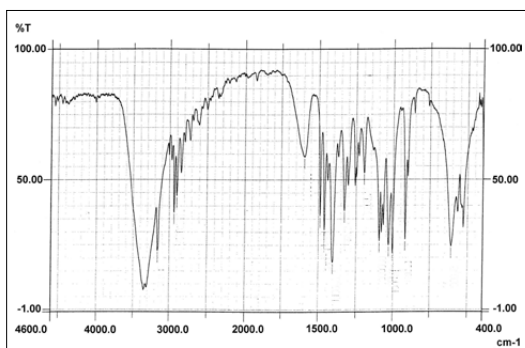
A coordenação dos ligantes com a espécie central, ou seja, os metais, ocorre através de ligações covalentes, causando o deslocamento da frequência de acordo com o metal envolvido. Essas observações são consideradas evidências para a formação de complexos (Larsen & Homer, 1972; Barbiéri et al., 1994).



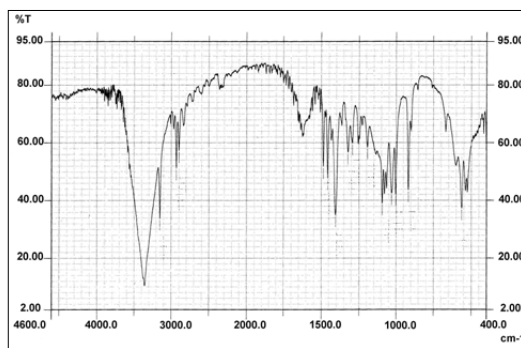
**Figura 7.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA,  $6.040 \text{ mg.dm}^{-3}$  de silício e  $0,0 \text{ mg.dm}^{-3}$  de fósforo aos 30 dias.



**Figura 8.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA,  $6.040 \text{ mg.dm}^{-3}$  de silício e  $720 \text{ mg.dm}^{-3}$  de fósforo aos 30 dias.

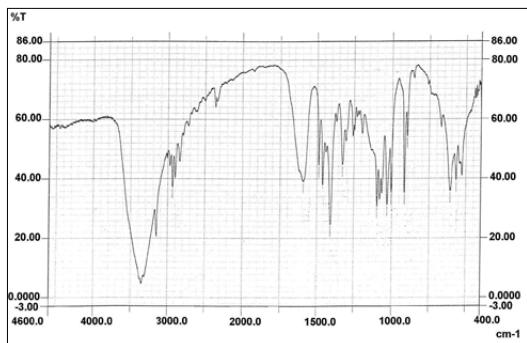


**Figura 9.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA e  $9.860 \text{ mg.dm}^{-3}$  de silício e  $720 \text{ mg.dm}^{-3}$  de fósforo aos 30 dias.

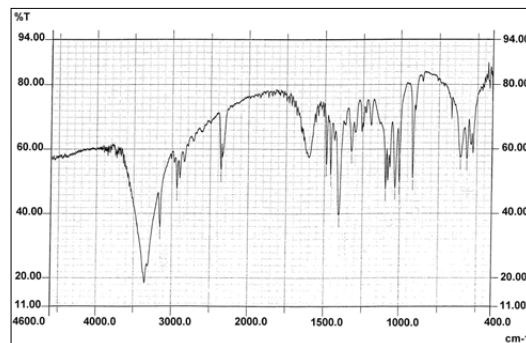


**Figura 10.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA,  $0,0 \text{ mg.dm}^{-3}$  de silício e  $0,0 \text{ mg.dm}^{-3}$  de fósforo aos 60 dias.

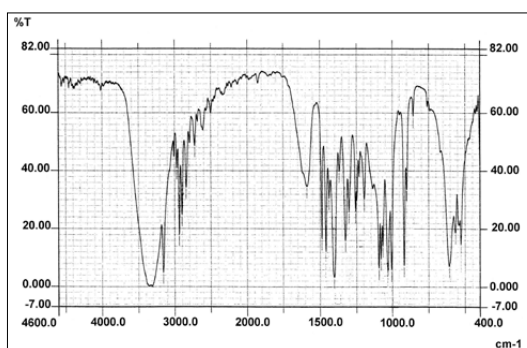




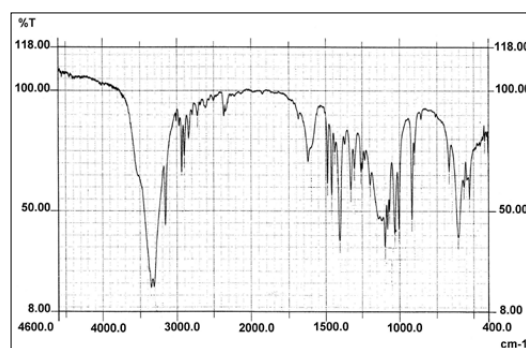
**Figura 11.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA, 6.040 mg.dm<sup>-3</sup> de silício e 720 mg.dm<sup>-3</sup> de fósforo aos 60 dias.



**Figura 12.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA, 13.660 mg.dm<sup>-3</sup> de silício e 720 mg.dm<sup>-3</sup> de fósforo aos 60 dias.



**Figura 13.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA, 0,0 mg.dm<sup>-3</sup> de silício e 720 mg.dm<sup>-3</sup> de fósforo aos 90 dias.



**Figura 14.** Espectro de absorção na região do infravermelho de amostras de solo com DTPA, 9.860 mg.dm<sup>-3</sup> de silício e 720 mg.dm<sup>-3</sup> de fósforo aos 90 dias.

**Tabela 2.** Frequências características (cm<sup>-1</sup>) observadas nos espectros vibracionais de infravermelho do DTPA puro e dos complexos DTPA-metals pesados do solo em função das doses de Si e P (mg dm<sup>-3</sup>) no solo, aos 30 dias

Doses de silício (mg dm <sup>-3</sup> )	Doses de fósforo (mg dm <sup>-3</sup> )	VO-H	VC-H	VC=O	VC-N
0	0	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
0	90	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
0	180	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
0	360	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
0	720	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
2340	0	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
2340	90	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
2340	180	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
2340	360	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
2340	720	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
6040	0	3354,0	3151,5	1587,3	1193,9
6040	90	3354,0	3151,5	1589,2	1193,6
6040	180	3354,0	3151,5	1589,2	1193,6
6040	360	3354,0	3151,5	1589,2	1193,9
6040	720	3354,0	3151,5	1600,8	1195,8
9860	0	3354,0	3151,5	1589,2	1193,9
9860	90	3354,0	3151,5	1589,2	1193,6
9860	180	3354,0	3151,5	1589,2	1193,6
9860	360	3354,0	3151,5	1593,1	1193,6
9860	720	3354,0	3159,2	1595,0	1197,7
13660	0	3354,0	3159,2	1593,1	1193,6
13660	90	3354,0	3191,2	1622,0	1193,6
13660	180	3354,0	3159,2	1622,0	1193,6
13660	360	3354,0	3151,5	1600,8	1193,6
13660	720	3354,0	3159,2	1600,8	1193,6
DTPA		3074,3	2930,0	1734,0	1203,0
				1699,0	1635,0

**Tabela 3.** Frequências características ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros vibracionais de infravermelho do DTPA puro e dos complexos DTPA-metals pesados do solo em função das doses de Si e P ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) no solo, aos 60 dias

Doses de silício ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	Doses de fósforo ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
0	0	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
0	90	3354,0	3151,5	1622,0	1195,5
0	180	3354,0	3151,5	1622,0	1195,8
0	360	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
0	720	3354,0	3151,5	1622,0	1193,9
2340	0	3355,9	3151,5	1622,0	1193,9
2340	90	3355,9	3151,5	1622,0	1193,9
2340	180	3355,9	3151,5	1589,2	1193,9
2340	360	3355,9	3151,5	1591,2	1193,9
2340	720	3355,9	3151,5	1591,2	1193,9
6040	0	3355,9	3151,5	1591,2	1193,9
6040	90	3355,9	3151,5	1589,2	1193,6
6040	180	3355,9	3151,5	1589,2	1193,6
6040	360	3355,9	3151,5	1589,2	1193,9
6040	720	3355,9	3151,5	1591,2	1193,9
9860	0	3355,9	3151,5	1593,1	1193,9
9860	90	3355,9	3151,5	1593,1	1193,6
9860	180	3355,9	3159,2	1593,1	1195,8
9860	360	3355,9	3151,5	1596,9	1195,8
9860	720	3355,9	3159,2	1593,1	1195,8
13660	0	3355,9	3151,5	1600,8	1195,8
13660	90	3355,9	3153,4	1600,8	1195,8
13660	180	3355,9	3159,2	1600,8	1197,7
13660	360	3355,9	3159,2	1600,8	1197,7
13660	720	3355,9	3157,3	1600,8	1197,7
DTPA		3074,3	2930,0	1734,0 1699,0 1635,0	1203,0



**Tabela 4.** Frequências características ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros vibracionais de infravermelho do DTPA puro e dos complexos DTPA-metais pesados do solo em função das doses de Si e P ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) no solo, aos 90 dias

Doses de silício ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	Doses de fósforo ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
0	0	3354,0	3151,5	1587,3	1195,8
0	90	3354,0	3151,5	1589,2	1195,8
0	180	3354,0	3159,2	1589,2	1195,8
0	360	3354,0	3151,5	1587,3	1195,8
0	720	3354,0	3159,2	1589,2	1197,7
2340	0	3313,5	3159,2	1622	1195,8
2340	90	3313,5	3159,2	1589,2	1197,7
2340	180	3354,0	3159,2	1591,2	1197,7
2340	360	3354,0	3159,2	1591,2	1197,7
2340	720	3354,0	3159,2	1589,2	1197,7
6040	0	3313,5	3159,2	1589,2	1197,7
6040	90	3313,5	3159,2	1592,0	1197,7
6040	180	3313,5	3159,2	1592,0	1197,7
6040	360	3313,5	3159,2	1593,1	1197,7
6040	720	3313,5	3159,2	1595,0	1197,7
9860	0	3313,5	3159,2	1595,0	1197,7
9860	90	3313,5	3159,2	1595,0	1197,7
9860	180	3313,5	3159,2	1595,0	1197,7
9860	360	3313,5	3159,2	1622,0	1195,8
9860	720	3313,5	3159,2	1600,8	1197,7
13660	0	3313,5	3159,2	1600,8	1197,7
13660	90	3313,5	3159,2	1600,8	1197,7
13660	180	3313,5	3151,5	1600,8	1195,8
13660	360	3313,5	3159,2	1600,8	1197,7
13660	720	3313,5	3159,2	1620,1	1195,8
DTPA		3074,3	2930,0	1734,0 1699,0 1635,0	1203,0

### 3.2 Influência geral das doses de silício e fósforo

Ao observar os dados das Tabelas 2, 3 e 4, as doses mais elevadas de silício provocaram deslocamentos mais nítidos nas bandas características dos estiramentos  $\nu_{\text{C=O}}$  e  $\nu_{\text{C-H}}$ . Essas alterações são mais acentuadas a partir da combinação da dosagem 6040  $\text{mg dm}^{-3}$  de silício com 0  $\text{mg dm}^{-3}$  fósforo. Os estiramentos  $\nu_{\text{O-H}}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  e  $\nu_{\text{C-N}}$  foram os que apresentaram menor alteração em função das oscilações de doses de silício e fósforo, o mesmo não ocorrendo com o  $\nu_{\text{C=O}}$ . Isto sugere a coordenação nos grupamentos carboxilatos do DTPA, que foram 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 composto  $\text{CaSiO}_3$ , que tem capacidade de elevar o pH do solo (Paim et al., 2003). Sabe-se que a capacidade de troca de cátions dos metais ao DTPA depende do pH, já que a dissociação dos próton  $\text{H}^+$  presentes nos grupamentos funcionais carboxílicos 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  $\text{mg dm}^{-3}$ , observa-se que a frequência de absorção para o  $\nu_{\text{C=O}}$  é de 1622  $\text{cm}^{-1}$ , indicando um gasto menor de energia ao se comparar com o estiramento do ligante

livre do DTPA. Contudo, ocorre também formação de complexos, porém menos intensa quando comparada às doses mais elevadas de silício, na qual a absorção envolve deslocamentos mais intensos das frequências de absorção.

Doses elevadas de fósforo, por sua vez, podem contribuir para precipitação dos metais como fosfatos, diminuindo sua concentração e atividade no solo ao DTPA, fato que também pode influenciar os deslocamentos das bandas.

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

O estiramento  $\nu_{O-H}$  não se alterou aos 30 e aos 60 dias em funções das doses de silício e fósforo, entretanto, aos 90 dias, os valores reduziram-se sensivelmente, indicando uma provável desprotonação do grupo (OH<sup>-</sup>), pelo aumento de pH induzido pelo tempo. Parece assim, que o 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 qualquer deslocamento detectado pelo infravermelho. Esse fato deve-se, provavelmente, a vários efeitos combinados: aumento de pH e precipitação de metais como hidróxidos ou como fosfatos. Existindo menos metais em atividade no solo, a coordenação metal-N é mais efetiva e pouco alterada.

## CONCLUSÕES

Os espectros vibracionais na região do infravermelho confirmam a coordenação do DTPA com os metais pesados (Cu, Cd, Pb e Zn) presentes no solo e com os compostos sintetizados em laboratório, através dos deslocamentos das frequências de absorção em relação ao DTPA puro.

As oscilações de doses de silício e fósforo, por interferirem na estequiometria da reação de formação dos complexos DTPA-metais pesados, exercem influência nos deslocamentos das frequências de absorção do infravermelho.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta útil na avaliação da contaminação de solos por metais pesados complexados ao DTPA.

## REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B. J. Cadmium, In: ALLOWAY, B. J. (ed). *Heavy Metals in soils*. New York: John Wiley, 1990. P. 100-121.
- ARAUJO, E. T. *Efeitos biocidas de ácidos R-(-)- E S-(+)-mandélicos e derivados diorganostânicos sobre Fusarium oxysporum f. sp. Cubense*. Lavras: UFLA, 2002. 45p. Dissertação (mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica). Universidade Federal de Lavras, 2002.
- BARBIÉRI, R. S.; TERRA, V. R.; MARQUES NETTO, A.; ROCHA, J. C. Infrared study of zirconium and hafnium  $\alpha$ -hydroxycarboxylates. *Eclética Química*, Marília, v. 19, p. 129-135, 1994.
- BLAEDEL, W. J.; MELOCHE, V. W. *Elementary quantitative analysis*. 2. ed. New York: Harper & Row Publishers, 1963.
- CARVALHO, R. ; SILVA, V L ; FREITAS, Mathus Puggina de ; TORMENA, C F ; MELO, Walclée de Carvalho . Spectrometric and theoretical investigation of the structures of Cu and Pb/DTPA complexes. *Structural Chemistry*, 18: 605-609, 2007.
- CARVALHO, R. ; SILVA, V L ; FREITAS, Mathus Puggina de ; TORMENA, C F ; MELO, Walclée de Carvalho . Structural determination of Zn and Cd-DTPA complexes: MS, infrared, <sup>13</sup>C NMR and theoretical investigation. *Spectrochimica Acta*, 68: 1197-1200, 2007.

- DIAS, A. K. C.; ABRAS, A.; CARDOSO, M. G. Síntese e caracterização de compostos polidioranoestanoxanos por espectroscopia Mossbauer. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde, UNICOR-Três Corações – Mge-rais*, 3(1): 36-40, 2000.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. *Manual de Métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Minestrário da Agricultura e abastecimento, 1997.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de levantamento e conservação de Solos. *Manual de métodos de análise do solo*. Rio de Janeiro, 1979.
- 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*, 4(1) 5-8, 1980.
- LARSEN, E. M. ; HOMER, E. H. Zirconium(IV) and hafnium(IV) complexes of  $\alpha$ -hydroxycarboxylates, lactates, mandelates and isopropylmandelates: steospecificity, in eight-coordinate complexes. *Inorganic Chemistry*, Washington, 11(11), 2687-2692, 1972.
- LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of DTPA soil teste for zinc, iron, manganese and cooper. *Soil Science Society of America Journal*, 42(3), 421-428, 1978.
- MELO, W. C. Studies of neodymium, europium and terbium picrate complexes with benzyl-t-butyl sulphoxide. *J. Alloys and compounds*, 225, 1995.
- PAIM, L. A; CARVALHO, R.; MELO, W. C.; NETO, A. E. F. Efeitos do silício e do fósforo na disponibilidade de metais pesados do solo pelo extrator Mehlich-1. *Ciência e Agro-tecnologia*, 27(4) 780-787, 2003.
- PAIM, Lilian Aparecida ; CARVALHO, R. ; ABREU, Celeste Maria Patto de ; GUERREIRO, Mário César . Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de mineração. *Química Nova*, 29, 28-33, 2006.
- 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*, 23(2), 453-464, 1999.
- ROY, A. C.; ALI, M. V.; FOX, R. L.; SILVA, J. A. Influence of calcium silicate on phosphate solibility anda availability in Hawaian Latosols. In: SYMPOSIUM ON SOIL FERTILITY AND EVALUATION, 1971, Honolulu. *Proceedings...* New Delhi, 1971. P 7566-765.
- SILVERSTEIN, R. M. BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1999.
- TERRA, V. R.; BARBIERI, R. S., CASTELO BRANCO, P. A et al. Síntese e caracterização de compostos diorganoestânicos com ácido dl-mandélico. *Eclética Química*, 23, 17-30, 1998.

## AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Ao prof. Dr. Ângelo de Fátima (Departamento de Química, ICEx-UFMG) pelas valiosas sugestões.