

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



---

**ESTUDO TEÓRICO DE MERCÚRIO (II) COM GRUPOS  
CARBOXÍLICOS DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**

---

WAMBER BRONI DE SOUZA

MANAUS  
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



WAMBER BRONI DE SOUZA

---

ESTUDO TEÓRICO DE MERCÚRIO (II) COM GRUPOS  
CARBOXÍLICOS DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

---

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

MANAUS  
2013

Ficha Catalográfica  
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Souza, Wamber Broni de

S729e      Estudo teórico de mercúrio (II) com grupos carboxílicos de substâncias húmicas / Wamber Broni de Souza. - Manaus: UFAM, 2013.

151 f.; il. color.

Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

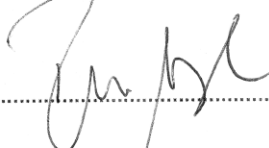
1. Mercúrio – Elemento químico 2. Grupos carboxílicos 3. Húmus - Análise I. Santana, Genilson Pereira (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU (2007): 543.272.81+66.091:631.472.5(043.2)

Programa de Pós-Graduação em Química -2-



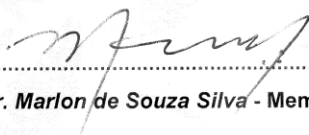
Prof. Dr. Genilson Pereira Santana – Presidente (UFAM)



Prof. Dr. Ricardo Lima Serudo – Membro (UEA)



Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar – Membro (UFAM)



Prof. Dr. Marlon de Souza Silva - Membro (UFAM)



Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri - Membro (UFAM)

Dedicatória

*A minha esposa Maria da Conceição, aos meus filhos Tatiane,  
Samuel e caio, pelo incentivo e apoio para a realização deste  
trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por esta oportunidade de enriquecimento profissional e pessoal.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Genilson Pereira Santana, pela amizade construída por mais de 15 anos, pelos conselhos e orientações na elaboração desta tese.

Aos professores, Dr. Marlon de Souza Silva, Dr. Ézio Sargentini Júnior, Dra. Ivoneide Barros pela participação e sugestões no exame de conhecimento.

Ao Professor Dr. Puspitapallab Chaudhuri do departamento de física-UFAM, pela ajuda na realização dos cálculos teóricos.

Aos amigos do grupo de Química ambiental: Mauro, Katiuscia, Marcondes, Erasmo, João Vitor, Alfredo, Liliam Gleyce, Socorro, Fábio e Anderson pelo companheirismo e contribuições acerca da discussão da temática.

A UFAM pela liberação para conclusão da tese.

A FAPEAM pelo financiamento concedido.

Enfim, agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização dessa pesquisa.

## RESUMO

Esta tese descreve o mercúrio e um resumo sobre a toxicidade dos compostos organomercuriais, bem como a importância ambiental da SH, abordando aspectos estruturais da interação entre grupos carboxílicos dos ácidos húmicos e fúlvicos e Hg, em duas revisões. A terceira revisão é apresentada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) aplicada ao estudo teórico de mercúrio e seus compostos. A química ambiental do Hg é revista extensivamente, especialmente o processo de redução do  $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^0$ . O Hg pode ser encontrado também em formas organomercuriais, das quais o metilmercúrio (metil-Hg,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) e dimetil-Hg (dimetil-Hg  $\text{CH}_3(\text{Hg})_2$ ) são as mais importantes. Estruturalmente a diferença entre as duas formas de Hg é a quantidade de grupos metilas. Ferramenta importante na consolidação de dados experimentais, os cálculos teóricos já comprovaram que são capazes de complementar resultados experimentais. A DFT e o funcional B3LYP com o conjunto de base LANL2DZ foram usados para a otimizações de geometria para as estruturas neutras dimetilmercúrio (Dimetil-Hg), cloreto de metilmercúrio (MetHgCl), brometo de metilmercúrio (MetHgBr), Iodeto de metilmercúrio (MetHgI) e carregadas metilmercúrio (Met-Hg), íon óxido de metilmercúrio ( $\text{MetHgO}^-$ ), íon sulfeto de metilmercúrio ( $\text{METHgS}^-$ ) e íon seleneto de metilmercúrio ( $\text{MetHgSe}^-$ ). Além disso, a interação dos grupos carboxílicos de moléculas modelos de substâncias húmicas (MMSH), (Ácido benzoico (AB), Ácido ftálico (AFT), ácido salicílico (AS) e ácido 2,4-diidroxibenzoico) e de ácido fúlvico (AFRS) de estrutura proposta do rio Suwannee com  $\text{Hg}^{2+}$  foi investigado teoricamente por DFT no nível de cálculos B3LYP/LANL2DZ, a fim de contribuir para o entendimento do comportamento do mercúrio na natureza. Os resultados mostram que a estrutura do metil-Hg é mais reativa e menos estável que a estrutura do dimetil-Hg. Os comprimentos de ligação C–Hg no Met-Hg-X ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ) aumentam com o aumento do volume. No caso do Met-Hg-X- ( $X = \text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Se}^{2-}$ ) o comprimento de ligação C–Hg permanece praticamente inalterado. A análise de distribuição de carga revelou que o Hg apresenta tendência para redução ou oxidação dependendo do ânion que está ligado. A tendência de redução/oxidação é acompanhada por uma maior energia de estabilização (NBO) e

$\Delta E_L$ . Os orbitais HOMO-LUMO mostram que as estruturas Met-Hg-X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>) possuem maior  $\Delta E$  que Met-Hg-X- (X = O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> e Se<sup>2-</sup>). Finalmente o uso do B3LYP/LANL2DZ apresentou erros nos comprimentos de ligação em relação aos dados experimentais variando entre 4,74 e 6,43%. Para as MMSH os resultados mostraram de modo geral, que a interação entre os íons carboxílicos e Hg<sup>2+</sup> indicam a ocorrência de um processo de redução ao invés de complexação. Entre todas as MMSH-Hg, a interação AB...Hg formada com os íons carboxílicos da AB mostrou ser a mais estável. As moléculas AB...Hg e AFT...Hg possuem os maiores valores de energia de estabilização de segunda ordem. Especificamente para os AFRS, os resultados indicam que a complexação e redução dependem da localização dos grupos carboxílicos na estrutura de ácido fúlvico. Além disso, a energia de ligação, a geometria e o GAP de energia são alteradas pela interação de grupos carboxílicos de AFRS com Hg<sup>2+</sup>.



## ABSTRACT

This work describes the mercury and a summary on toxicity of organomercury, as well as environmental importance of the HS, addressing structural aspects of the interaction between carboxylic groups from humic and fulvic acids and Hg, in two reviews. A third review is presented the Density Functional Theory (DFT) applied to theoretical study of mercury and its compounds. Environmental chemistry of Hg is extensively revised, especially the reduction process  $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^0$ . The Hg can also be found in forms organomercury, which the methylmercury (methyl-Hg,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) and dimethylmercury (dimethyl-Hg,  $\text{CH}_3(\text{Hg})_2$ ) are the most important. Structurally, the difference between the two forms of Hg is the number of methyl groups. Important tool in the consolidation of experimental data, theoretical calculations have proven that they are capable of complementing experimental results. The DFT B3LYP functional with LANL2DZ basis set are performed for the neutral structures dimethylmercury (Dimetil-Hg), methylmercury (MetHgCl), methylmercury bromide (MetHgBr), methylmercury iodide (MetHgI) and charged methylmercury (Met-Hg), methylmercury oxide ion ( $\text{MetHgO}^-$ ), methylmercury sulfide ion ( $\text{METHgS}^-$ ), methylmercury selenide ion ( $\text{MetHgSe}^-$ ). Additionally, the interaction of the Model of Humic Substance Molecules (MHSM) (Benzoic acid (AB), Phthalic acid (AFT), Salicylic acid (AS) e 2,4-dihydroxybenzoic acid (2,4-ADHBC) and carboxylic groups from fulvic acid (AFRS) structure proposed for the Suwannee River with  $\text{Hg}^{2+}$  has been investigated theoretically by using DFT method with high level B3LYP/ LANL2DZ model in order to contribute to the understanding of the behavior of Hg in nature. Findings show that the structure of methyl-Hg is more stable and less reactive than dimethyl-Hg. The bond lengths C-Hg on Met-Hg-X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>) increase with increasing volume. In the case of Met-Hg-X (X = O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> and Se<sup>2-</sup>), the bond length C-Hg remains virtually unchanged. The charge distribution analysis has revealed that the Hg oxidation tendency to reduce or anion depending on what is on. The trend of reduction/oxidation is accompanied by a greater stabilization energy (NBO) and  $\Delta E_L$ . The HUMO-LUMO orbital shows the structures Met-Hg-X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>) that has a larger  $\Delta\varepsilon$  Met-Hg-X (X = O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> and Se<sup>2-</sup>). Finally, the use of

B3LYP/LANL2DZ shows errors in bond length in relation to the experimental data varying between 4.74 and 6.43%. The results showed that the interaction between the carboxylic acid and  $\text{Hg}^{2+}$  ions indicate the occurrence of a reduction process rather than complexation in the MMSH. The interaction  $\text{AB}\cdots\text{Hg}$  ions formed with the carboxylic AB proved to be the most stable among all the MMSH-Hg. The highest values of stabilization energy of second order were observed by the molecules  $\text{AB}\cdots\text{Hg}$  e  $\text{AFT}\cdots\text{Hg}$ . Findings showed that the complexation and reduction depends on the location of the carboxyl groups in the structure of fulvic acid in the AFRS. Furthermore, the binding energy, geometry and energy gap is altered by interaction with the carboxylic groups of AFRS with  $\text{Hg}^{2+}$ .

## Sumário

LISTA DE FIGURAS .....	15
LISTA DE TABELAS .....	16
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	19
2. O CASO DO MERCÚRIO: TOXICIDADE DOS ORGANOMERCURIAIS .....	24
2.1. Resumo .....	24
2.2. Abstract.....	24
2.3. Introdução .....	25
2.4. Metodologia .....	27
2.5. Efeitos tóxicos do Hg.....	27
2.6. O Hg no ambiente e no corpo humano .....	29
2.7. Compostos Organomercuriais .....	30
2.8. Considerações finais.....	32
2.9. Referências .....	33
3. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS:IMPORTÂNCIA, ESTRUTURAS QUÍMICAS E INTERAÇÃO COM MERCÚRIO .....	41
3.1. Resumo.....	41
3.2. Introdução .....	43
3.3. Metodologia .....	44
3.4. Substâncias húmicas .....	44
3.5. Importância das substâncias húmicas .....	46
3.6. Estrutura e composição das substâncias húmicas .....	50

3.7.	Interação entre substâncias húmicas e Hg.....	57
3.8.	Considerações finais.....	59
3.9.	Referências .....	59
4.	A APLICAÇÃO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) NO ESTUDO DO MERCÚRIO.....	65
4.1.	Resumo.....	65
4.2.	Abstract.....	66
4.3.	Introdução .....	66
4.4.	Metodologia .....	68
4.5.	O modelo DFT .....	68
4.6.	Funções de base e o funcional B3LYP.....	71
4.7.	Aplicações do DFT no estudo do Hg .....	76
4.9.	Considerações finais.....	77
4.10.	Referências .....	78
5.	UM ESTUDO TEÓRICO DAS ESTRUTURAS DO METIL E DIMETILMERCÚRIO .....	85
5.1.	Resumo.....	85
5.2.	Abstract.....	86
5.3.	Introdução .....	87
5.4.	Detalhes Computacionais .....	89
5.5.	Resultados e Discussão .....	90
5.5.1.	Análise da Geometria .....	90

5.5.2.	Distribuição de Carga .....	93
5.5.3.	Orbital Molecular de Fronteira (OMF) .....	94
5.5.4.	Análise do Orbital de Ligação Natural .....	97
5.6.	Energia de Ligação ( $\Delta E_L$ ) .....	99
5.7.	Conclusão .....	100
5.8.	Referência.....	100
6.	INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS MODELOS DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E $Hg^{2+}$ : UMA INVESTIGAÇÃO QUÍMICA TEÓRICA.....	104
6.1.	Resumo.....	104
6.2.	Abstract.....	105
6.3.	Introdução .....	106
6.4.	Detalhes computacionais .....	108
6.5.	Resultados e Discussão .....	109
6.5.1.	Energia de Ligação .....	114
6.5.2.	Distribuição de Carga .....	115
6.5.3.	Orbital Molecular de Fronteira (FMOs).....	117
6.6.	Análise do Orbital de Ligação Natural.....	122
6.7.	Conclusão .....	124
6.8.	Referências .....	124
7.	ESTUDO TEÓRICO DAS INTERAÇÕES DE GRUPOS CARBOXÍLICOS DE ÁCIDOS FÚLVICOS COM $Hg^{2+}$ .....	129
7.1.	Resumo.....	129

<b>7.2. Abstract</b> .....	130
<b>7.3. Introdução</b> .....	130
<b>7.4. Métodos teóricos</b> .....	133
<b>7.5. Resultados e Discussão</b> .....	135
<b>7.5.1. Análise da Geometria</b> .....	135
<b>7.5.2. Distribuição de Carga</b> .....	138
<b>7.5.3. Orbital Molecular de Fronteira (OMF)</b> .....	139
<b>7.6. Análise do orbital de Ligação Natural (NBO)</b> .....	141
<b>7.7. Energia de Ligação (<math>\Delta E_L</math>)</b> .....	143
<b>7.8. Conclusão</b> .....	144
<b>7.9. Referências</b> .....	145
<b>8. Considerações finais</b> .....	149

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Ciclo Biogeoquímico do Hg na natureza. ....	26
Figura 3.1 Representação esquemática da transformação da matéria orgânica do solo .....	45
Figura 3.2. Estrutura das SH proposto por Fuchs .....	51
Figura 3.3.Ácido húmico proposto por SCULTEN e SCNTZER (1993).....	52
Figura 3.4. Modelo de estrutura de ácido fúlvico.. .....	52
Figura 3.5. Modelo de estrutura proposta para o ácido fúlvico do rio Suwannee. ....	53
Figura 5.1.Geometria otimizada das estruturas do Met-Hg, Dimetil-Hg, MetHgCl, MetHgBr, MetHgI, MetHgO <sup>-</sup> , MetHgS <sup>-</sup> e MetHgSe <sup>-</sup> no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ.....	92
Figura 5.2. Orbital molecular de fronteira (HOMO e LUMO) das estruturas neutras Dimetil-Hg, MetHgCl, MetHgBr, MetHgI e carregadas Met-Hg <sup>+</sup> MetHgO <sup>-</sup> e METHgS <sup>-</sup> . ....	97
Figura 6.1. Geometria otimizada das MMSH, AB, AFT, AS e 2,4-ADHBC no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ (vermelho para o oxigênio, cinza para o carbono e branco para o hidrogênio). .....	110
Figura 6.2. Geometrias otimizadas das MMSH-Hg, AB-I, AFT-I, AFT-II, AS-I e 2,4-ADHBC-I no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ (vermelho para o oxigênio, cinza para o carbono, branco para o hidrogênio e cinza-claro para o mercúrio). ....	111
Figura 6.3. Orbital molecular de fronteira (HOMO e LUMO) das MMSH-Hg.....	121
Figura 7.1.Estrutura proposta e otimizada para o ácido fúlvico do rio Suwannee e os sítios ligantes considerados para o estudo teórico. ....	132
Figura 7.2. Estruturas otimizadas do ácido fúlvico (AFRS) no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ (vermelho para o oxigênio, cinza para o carbono, branco para o hidrogênio e cinza-claro para o mercúrio).....	137
Figura 7.3.Orbital Molecular de Fronteira (OMF) da interação do AFRS com Hg <sup>2+</sup> .....	141
Figura 7.4. Partes da estrutura do ácido fúlvico do rio Suwannee (AFRS) onde o Hg <sup>2+</sup> é complexado e reduzido pelos grupos carboxílicos. ....	144

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Definições usadas na química do húmus .....	48
Tabela 3.2. Propriedades Gerais das SH e seus efeitos no solo .....	49
Tabela 3.3. Composição elementar média (%) de AH e AF extraídos de solos de origem pedogênica. ....	55
Tabela 3.4. Composição elementar (%) de SH extraídas de águas naturais .....	56
Tabela 3.5. Concentrações estimadas de SH extraídas de águas naturais.....	56
Tabela 5.1. Comprimentos de Ligação Hg – X (X = Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> e I <sup>-</sup> ) obtidos teoricamente e experimentalmente por Iverfeldt e Persson (1986) dos complexos MetHgCl, MetHgBr e MetHgI.	92
Tabela 5.2. Carga dos átomos de Hg no Metil-Hg e depois de formado o complexo e variação de carga $\Delta Q'_{Hg}$ obtidos da análise da populacional natural.....	93
Tabela 5.3. Orbital molecular de fronteira das estruturas Dimetil-Hg, MetHgCl, MetHgBr, MetHgI e carregadas Met-Hg <sup>+</sup> MetHgO <sup>-</sup> , METHgS <sup>-</sup> , MetHgSe <sup>-</sup> .....	95
Tabela 5.4. Análise de teoria de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock na base NBO para as estruturas do Met-Hg e Dimetil-Hg. ....	98
Tabela 5.5. Análise de teoria de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock na base NBO para as estruturas MetHgO <sup>-</sup> , MetHgS <sup>-</sup> , MetHgSe <sup>-</sup> , MetHgCl, MetHgBr, MetHgI.....	99
Tabela 6.1. Valores médios teóricos e experimentais para os comprimentos de ligação, ângulo de ligação dos grupos carboxílicos do AB, AFT, AS e 2,4-ADHBC.....	112
Tabela 6.2. Energia de ligação( $\Delta E_L$ ) da interação do Hg <sup>2+</sup> com as MMSH (kcal mol <sup>-1</sup> ). ....	115
Tabela 6.3. Cargas dos átomos de oxigênio dos sítios ligantes (S <sub>L</sub> ) antes da interação (Q <sub>Al</sub> ) e após (Q <sub>Di</sub> ) e a carga no Hg <sup>2+</sup> após interação (Q' <sub>Hg</sub> ) e a transferência de carga Ligante-Hg ( $\Delta Q'_{Hg}$ ) obtidos da análise da populacional natural. ....	116
Tabela 6.4. Orbital molecular de fronteira das MMSH (forma neutra e aniônica) e MMSH...Hg.	119
Tabela 6.5. Análise de teoria de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock na base NBO para as MMSH-Hg.....	123



Tabela 7.1. Valores médios teóricos e experimentais dos comprimentos e ângulos de ligação dos grupos carboxílicos do AFRS. ....	136
Tabela 7.2. Cargas dos átomos de oxigênio dos sítios ligantes ( $S_L$ ) antes da interação ( $Q_{AI}$ ) e após ( $Q_{DI}$ ), carga no $Hg^{2+}$ após interação ( $Q'_{Hg}$ ) e a transferência de carga Ligante-Hg ( $\Delta Q'_{Hg}$ ) obtidos da análise da populacional natural. ....	139
Tabela 7.3. Orbital molecular de fronteira dos AFRS $\cdots$ Hg. ....	140
Tabela 7.4. Análise de teoria de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock na base NBO para AFRS $\cdots$ Hg. ....	142

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O Hg é um elemento cujas concentrações no ambiente são relativamente baixas, variando de ppb até 2 ppm. Apesar da baixa concentração no ambiente, o Hg tem várias aplicações, como bulbos de lâmpadas fluorescentes, na produção de ouro etc. O Hg forma facilmente amálgamas com muitos metais, por exemplo, prata, estanho e ouro.

Por outro lado, a história do Hg é marcada por uma série de acidentes toxicológicos, destacando o caso da cidade de Minamata no Japão (período 1953-1960). Uma planta química que utilizava  $\text{Hg}^{2+}$  como catalisador no processo de produção de cloreto de polivinila, descarregou resíduos que continham Hg na baía de Minamata. O metilmercúrio formado acumulou-se, então, em níveis que atingiram 100 ppm nos peixes, que eram o principal alimento dos moradores locais. Depois de algum tempo, os moradores da baía de Minamata começaram a sentir sintomas como perda de audição e da coordenação motora, visão nebulosa, letargia, irritabilidade e por fim fetos com profundos danos mentais. O envenenamento de Minamata é considerado um dos primeiros locais em desastres ambientais dos tempos modernos, pois 111 casos de envenenamento foram registrados com 43 mortes.

No ambiente, o Hg pode ser encontrado nos seus estados de valência  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^+$  e  $\text{Hg}^{2+}$ , formando os mais variados compostos. Destacam-se os organomercuriais, metilmercúrio e dietilmercúrio por sua toxicidade. Dependendo das condições físicas e químicas do ambiente, o Hg se transforma facilmente nos seus estados de oxidação. Neste contexto as substâncias húmicas exercem papel importante.

Produto de degradação da matéria orgânica proveniente dos organismos vivos, as substâncias húmicas são consideradas essenciais para o processo de nutrição, melhoria da qualidade do solo, além de outras propriedades. Classicamente, as substâncias húmicas são separadas em três classes: humina, ácidos húmicos e fúlvicos. As duas últimas substâncias são consideradas a parte ativa da matéria orgânica existente em ambientes terrestres e aquáticos. Essa característica se deve ao fato da presença de grupos funcionais, como quinonas, carboxílicos, hidroxílicos, sulfidrilas,

entre outros. Esses grupos funcionais são geralmente base duras e moles, capazes de complexar e adsorver os diversos íons presentes na solução do solo ou de ambientes aquáticos.

A presença de cargas negativas nas substâncias húmicas torna-as responsável pela mobilidade de muitos cátions nos compartimentos ambientais. Particularmente, no caso do Hg a literatura sugere dois tipos de interação que são redução e complexação. A ocorrência dos dois fenômenos é sustentada por observações experimentais. Geralmente, quando são realizados experimentos envolvendo o Hg e as substâncias húmicas é obtido o  $\text{Hg}^0$  e/ou modificações nos espectros que conduzem a afirmar que os dois fenômenos ocorrem. Alguns autores sugerem que o processo de redução ocorre via os oxigênios dos grupos funcionais carboxílicos, no entanto, a afirmação é baseada em suposições que ainda não foram totalmente comprovadas.

A grande dificuldade experimental se deve ao desconhecimento da estrutura química dos ácidos húmicos e fúlvicos. Alguns autores têm sugerido estruturas que na prática não são totalmente comprovadas devido á falta de reprodutibilidade na separação das substâncias húmicas. A verdade é que a presença das substâncias húmicas depende do seu estágio de degradação, nem sempre é o mesmo. Como as condições ambientais estão sendo constantemente alteradas é muito difícil estabelecer realmente qual a verdadeira estrutura das substâncias húmicas.

Como forma de contribuir para o entendimento da interação Hg e substâncias húmicas, neste trabalho foi feita a opção por utilizar métodos teóricos de cálculos. Estudar teoricamente, a estrutura das substâncias húmicas tem a vantagem de ser feita em partes da estrutura química. Dentre as estruturas escolhidas optou-se por moléculas modelos de substâncias húmicas como ácido benzóico, ftálico, salicílico, 2,4-diidroxibenzocarboxílico e uma estrutura proposta de ácido fúlvico do rio Suwannee baseada em evidências experimentais (eletroquímicas e espectroscópicas).

A ferramenta teórica utilizada foi a Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) que, nas últimas décadas, tornou-se um método importante para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Sua grande vantagem é a implementação computacional eficiente da correlação eletrônica, que possibilita que sistemas complexos sejam razoavelmente bem

descritos. Além disso, conceitos químicos fundamentais – como potencial químico, eletronegatividade, reatividade química, dureza e maciez, podem ser calculados com relativa precisão, pois a DFT apresenta bons acordos com os dados experimentais, em áreas como ciências dos materiais, biofísica, catálise etc.

A distribuição dos capítulos da tese foi realizada de forma a facilitar o entendimento do assunto e das ferramentas usadas no estudo. No Capítulo 2 é realizada uma revisão sobre o Hg abordando as principais fontes de contaminação de Hg no ambiente e seus efeitos tóxicos, ocasionados pelos seus compostos organomercuriais.

No Capítulo 3 as substâncias húmicas são descritas de forma a entender sua importância para o ambiente. Além disso, aspectos relevantes da estrutura química dos ácidos fúlvicos e húmicos, bem como sua interação com o Hg são discutidos como forma de mostrar o papel das substâncias húmicas no ciclo do Hg.

No Capítulo 4 é realizada uma revisão sobre o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e sua aplicação em cálculos teóricos envolvendo Hg.

No Capítulo 5 a estrutura dos organomercuriais é estudada teoricamente, sendo portanto a primeira contribuição no entendimento estrutural do metil e dimetilmercúrio. Além disso, os ânions cloreto, brometo e iodeto, óxido, sulfeto e seleneto foram utilizados como ligantes para o metilmercúrio afim de entender o processo de estabilidade desses complexos.

No Capítulo 6 as moléculas como ácidos benzóico (AB), ftálico (AFT), salicílico (AS) e 2,4-diidroxibenzoico (2,4-ADHBC), consideradas moléculas modelos de substâncias húmicas, foram estudadas teoricamente de forma a entender e contribuir na explicação do processo de interação (redução/complexação) entre o Hg e as substâncias húmicas.

No Capítulo 7 a interação entre grupos carboxílicos de estrutura de ácido fúlvico proposta para o rio Suwannee e  $\text{Hg}^{2+}$  foi estudada teoricamente, sendo mostrado que ocorre em duas etapas: i) redução de  $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$  e complexo de  $\text{Hg}^{2+}$  por sítios de ligação da estrutura de substâncias húmicas, especificamente os carboxílicos.

No Capítulo 8 apresentamos as considerações finais sobre os resultados obtidos e a perspectivas de trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## 2. O CASO DO MERCÚRIO: TOXICIDADE DOS ORGANOMERCURIAIS<sup>1</sup>

Wamber Broni de Souza<sup>2</sup>, Genilson Pereira Santana<sup>3</sup>

### 2.1. Resumo

Historicamente, o Hg exerce uma relação muito próxima da humanidade. Ele já foi muito recomendado para a cura de várias doenças. Por outro lado, com a descoberta de seus efeitos tóxicos, o Hg tornou uma preocupação mundial. Diversos casos de contaminação já foram relatados, sendo o mais conhecido o caso da cidade japonesa de Minamata, local onde diversas pessoas foram contaminadas por metilmercúrio (metil-Hg). O metil-Hg é a forma mais tóxica do mercúrio. Neste sentido este artigo apresenta uma síntese abordando as principais fontes de contaminação de Hg no ambiente e seus efeitos tóxicos, ocasionados pelos seus compostos organomercuriais.

**Palavras-Chave:** organomercuriais, contaminação, tóxico, peixe.

### 2.2. Abstract

Historically, mercury has a very close relationship of humanity. It has already been highly recommended for the cure of various diseases. Furthermore, the discovery of toxic effects, Hg became a concern worldwide. Several cases of contamination have been reported, the best known being the case of the Japanese city of Minamata, where several people were contaminated with methylmercury (methyl-Hg). Methyl-Hg is the most toxic form of mercury. In this sense this article

---

<sup>1</sup>Parte da tese de Doutorado do primeiro autor junto à Universidade Federal do Amazonas

<sup>2</sup>Professor Assistente do Colegiado de Zootecnia da Universidade Federal do Amazonas, ICSEZ, Estrada Parintins-Macurany, 1805, Jacaréacanga, Parintins, Amazonas, email: wambersaa@ufam.edu.br

<sup>3</sup>Professor Associado do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas – Depto de Química, ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas, e-mail: gsantana2005@gmail.com



presents a summary addressing the main sources of mercury contamination in the environment and their toxic effects, caused by their organomercury compounds.

**Key-words:** organomercury, contamination, toxic, fisher.

### 2.3. Introdução

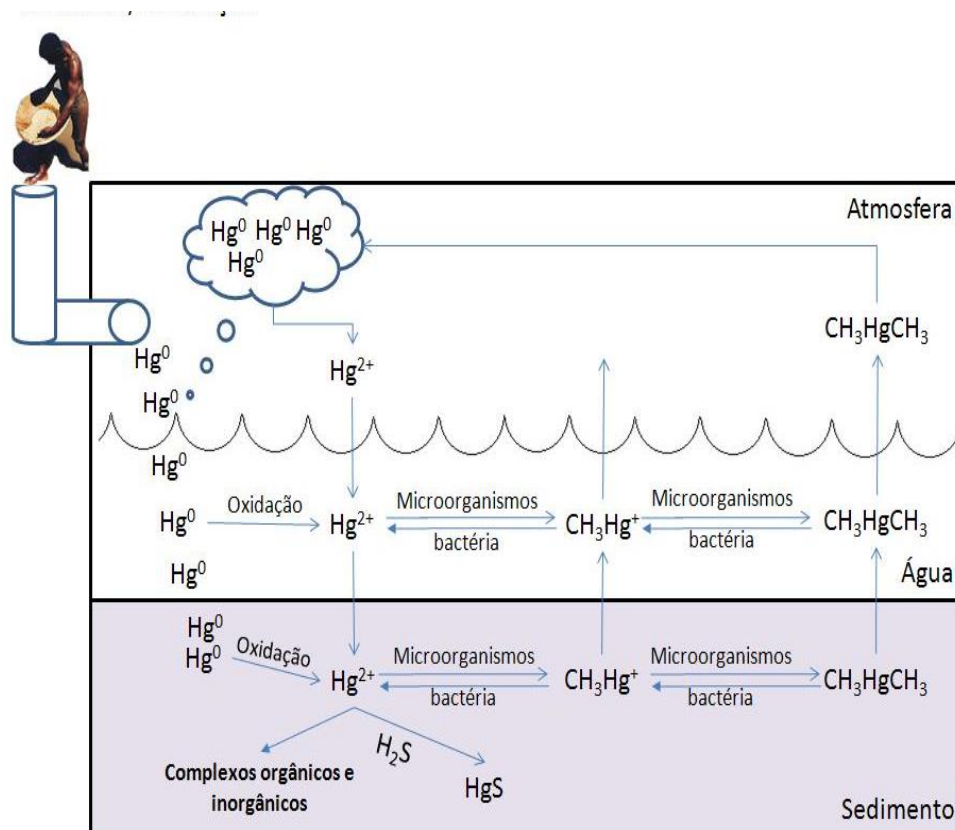
O Hg é um problema global, pois o vapor de Hg e os compostos organomercuriais voláteis podem viajar grandes distâncias na atmosfera (DASTOOR e LAROCQUE, 2004). O Hg elementar é oxidado e os organomercuriais se decompõem ambos em  $\text{Hg}^{2+}$ , por reações com o ozônio ou pelos radicais hidroxilas ou halogênios da atmosfera. Os íons  $\text{Hg}^{2+}$  são solvatados pelas moléculas de água e depositam-se pela chuva. Assim, podem ocorrer depósitos de Hg bem longe das fontes de emissão, e ele acaba sendo distribuído quase que uniformemente ao redor do globo (PACYNA et al., 2010).

O Hg e seus compostos são usados para fins industriais, medicamentos, cosmético, produção de cloro-álcalis, em dispositivos de fiação e interruptores, instrumentos de medição e controle, iluminação e tratamento dentário.

Ele ocorre naturalmente no ambiente, podendo ser encontrado em sua forma elementar (metálico), inorgânico, e formas orgânicas (RODRÍGUEZ et al., 2012). Comumente ele está associado a outros elementos químicos, principalmente enxofre. Geralmente, o Hg forma o minério cinábrio ( $\text{HgS}$ ), que é um composto de cor vermelha ou preta de estruturas cristalinas hexagonal e cúbica, respectivamente. As maiores reservas estão concentradas na Itália e na Espanha (BATEMAN, 1978).

A Figura 2.1 apresenta o ciclo do Hg no ambiente. Observa-se que o Hg ocorre sob três estados de oxidação na forma inorgânica:  $\text{Hg}^0$ , que se encontra principalmente na forma de gás, e duas formas oxidadas, íon mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), forma pouco estável em sistemas naturais, e o íon mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Na forma orgânica, o  $\text{Hg}^{2+}$  se apresenta ligado covalentemente a um ou dois

radicais orgânicos, sendo o metilmercúrio (metil-Hg -  $\text{HgCH}_3^+$ ) e o dimetilmercúrio (dimetil-Hg ( $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ), os organomercuriais mais comuns.



Adaptado: Baird (2002)

Figura 2.1- Ciclo Biogeoquímico do Hg na natureza.

Grande parte da atividade de bio-metilação das bactérias redutoras de sulfato produz dimetil-Hg, que, sendo volátil, é liberado para a atmosfera. Outras bactérias possuem uma enzima (a metil-Hg liase) que quebra a ligação metil do metil-Hg e outra enzima (a metil-Hg redutase) reduzindo o  $\text{Hg}^{2+}$  resultante a  $\text{Hg}^0$ ; este é um mecanismo de proteção para os micro-organismos, livrando-os do Hg como  $\text{Hg}^0$  volátil (SCHLUTER, 2000).

Em termos antrópicos o mercúrio é manipulado em fábricas que produzem substâncias químicas, como cloro-álcali, que são consideradas fontes de contaminação de Hg (BIESTER et al., 2002; BERNAUS et al., 2006; REIS et al., 2009). Geralmente, nos distritos de mineração de Hg, o solo pode tornar-se poluído devido à natureza extensiva das atividades de mineração e refino

(EGLER et al., 2006; FENG et al., 2006; LI et al., 2008). Outra fonte, antrópica de contaminação de Hg, ocorre através da deposição atmosférica de Hg proveniente do refinamento de metais não ferrosos (RIEUWERTS e FARAGO, 1996; FENG et al., 2006; STAFILOV et al., 2010; LI et al., 2011).

Resíduos como baterias, equipamentos elétricos e eletrônicos, medidores de pressão arterial, lâmpadas fluorescentes e termômetros depositados em aterros sanitários são outra fonte de poluição por Hg (SEMU et al., 1986; KIM e KIM, 2002; KARUNASAGAR et al., 2006; HAN e SHIYAB, 2008; CHENG e HU, 2012). Solução de cloreto de Hg, também, é outra fonte de poluição. Elas são usadas para a preservação da madeira (BOLLE et al., 2008).

Os efeitos tóxicos do Hg fez com que esse metal seja o objeto de estudo de muitos pesquisadores ao redor do mundo (WU et al., 2013; GOODRICH, et al., 2013; MIKLAVCIC, et al., 2013; NG et al., 2013; SCHMIDT et al., 2013; SOUSSA, et al., 2013; LEINO et al., 2013; PARK et al., 2013).

A fim de demonstrar os efeitos tóxicos do Hg foram abordados os seguintes tópicos nesta revisão: os efeitos tóxicos, o Hg no ambiente e em humano, bem como os organomercuriais (metil-Hg, dimetil-Hg, entre outros).

## **2.4. Metodologia**

Para a realização desta revisão sobre o Hg foram consultadas obras desde os anos 70 até atual. Foram consultadas fontes bibliográficas como: *Scopus*, *Scirus*, *Pubmed*, *Chemical Abstract*, *SciELO*.

## **2.5. Efeitos tóxicos do Hg**

O Hg está listado entre os elementos com altos índices de toxicidade para o homem e muitos animais (JARUP, 2003, ZAHIR et al., 2005). Praticamente, todos os compostos de Hg apresentam

índices de toxicidades elevados para o homem, embora o  $\text{Hg}^0$  tenha que ser oxidado a formas iônicas para mostrar efeitos tóxicos.

Isso ocorre normalmente devido à afinidade desse elemento pelos radicais sulfidrilas ( $\text{SH}^-$ ) das proteínas, que interferem no metabolismo e na função celular pela capacidade de inativar os radicais  $\text{SH}^-$  das enzimas, inibindo o mecanismo enzimático, fundamental a oxidação celular ((BARBOSA et al., 1997; BRITO, 1998)

Dentre suas formas orgânicas, o metil-Hg é considerado mais tóxico (BONSIGNORE, et al., 2013). O metil-Hg é formado pela metilação do Hg inorgânico, sendo produzido por bactérias comuns em ambientes aquáticos (MYERS, et al., 2009). Quando entra na cadeia alimentar aquática, o metil-Hg é bioacumulado e bioconcentrado, principalmente em peixes (VAN DER VELDEN et al., 2013; CARBONELL et al., 2009).

A exposição ao metil-Hg leva a perda da visão (BARBONI et al., 2009; MELA et al., 2010); efeitos neurotóxicos e cardiovasculares em humanos (MEGLER et al., 2007; VIEIRA, et al., 2013); deficiência reprodutiva e mudança de comportamento na vida selvagem (SCHEUHAMMER et al., 2007);

O metil-Hg é absorvido pelo intestino ao tornar-se complexado pelo cloreto do estômago, formando o cloreto de metil-Hg ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ), o qual, sendo eletricamente neutro, pode atravessar as membranas. Uma vez dentro das células, o metil-Hg liga-se aos grupos tiolatos e se acumula.

O metil-Hg é um poluente altamente neurotóxico que se acumula nos organismos e biomagnifica ao longo da cadeia trófica. O metil-Hg passou a ter importância para os pesquisadores a partir do momento que foram encontrados altos níveis desse composto em organismos aquáticos e que esses altos níveis de metil-Hg não estava associada à entrada de compostos organomercuriais (BALOGH et al., 2002; DOMAGALSK et al., 2004; MARCELO et al., 2005).

## 2.6. O Hg no ambiente e no corpo humano

A maioria do Hg presente em humanos está na forma de metil-Hg, quase todo se origina do peixe usado na alimentação. O Hg em peixes apresenta-se normalmente como metil-Hg (HOLSBEEK et al., 1996; NAKAGAWA et al., 1997) Em contraste aos organoclorados, os quais predominam nas porções gordurosas de peixe, o metil-Hg pode ligar-se aos grupos sulfidrílicos em proteínas sendo distribuído por todo o peixe (ROBLEDO, 2012). Conseqüentemente, a parte que contém Hg não pode ser cortada antes de o peixe ser ingerido.

Os peixes absorvem o metil-Hg que está dissolvido na água pelas guelras (bioconcentração) ou pela alimentação (biomagnificação) (WATRAS et al., 1998; CARBONELL et al., 2009). A razão entre o metil-Hg no músculo do peixe e o dissolvido na água na qual o peixe nada é cerca de 1 milhão por um e pode exceder 10 milhões por um. A mais alta concentração de metil-Hg (acima de  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ ) é usualmente encontrada em carnívoros grandes e do final da cadeia alimentar marinha como tubarão, serra leal, peixe-paleta camelo, peixe espada e grandes atuns (vendidos como filés e sushi), e em espécies de água doce como robalo, truta e lúcio, em média, o peixe mais velho terá mais metil-Hg bioacumulado (MIKLAVCIC et al., 2013). Espécies não carnívoras como o peixe branco não acumulam muito Hg porque a biomagnificação na sua cadeia alimentar opera em uma extensão muito menor do que em peixes carnívoros.

Em lagos, o conteúdo de Hg em peixes é geralmente maior em águas ácidas, provavelmente por causa da solubilidade do Hg ser maior e a metilação de Hg ser mais rápida em pH mais baixo. Desta maneira, a acidificação de águas naturais indiretamente aumenta a exposição de peixes predadores ao metil-Hg (GREENFIELD et al., 2001; PICKHARDT e FISHER, 2007; JARDINE et al., 2012a; ).

O tempo de meia-vida de compostos de Hg em humanos é de 44-56 dias (AL-SALEH et al., 2011), que é muito mais longo do que os sais de  $\text{Hg}^{2+}$ , em parte, pela maior solubilidade em um ambiente lipídico. Conseqüentemente, o metil-Hg pode-se acumular no organismo em

concentrações muito maiores que as observadas no estado estacionário, mesmo que a pessoa consuma diariamente quantidades que, individualmente, não seriam prejudiciais.

A maioria dos problemas ambientais divulgados envolvendo o Hg está relacionada com o fato que a forma metilada é um veneno cumulativo. No entanto, em concentrações suficientemente altas, ele pode ser fatal. Em 1997, a pesquisadora Karen Wetterhahn, do Dartmouth College, morreu por envenenamento de Hg vários meses depois que uma ou duas gotas de dimetil-Hg puro aparentemente passaram pela luva de látex que ela usava enquanto trabalhava em experimento com o composto. Compostos de dialquil-Hg, incluindo dimetil-Hg, são também chamados de supertóxicos porque eles são muito tóxicos mesmo em pequenas quantidades (NIERENBERG et al., 1998).

Os sais de Hg são relativamente inofensivos, pois as membranas, que apresentam uma barreira de hidrocarbonetos às espécies iônicas, são impermeáveis ao  $\text{Hg}^{2+}$ . Da mesma forma, o Hg não é absorvido pelo intestino, de forma que ele não é tóxico quando ingerido. Entretanto o vapor de Hg é altamente tóxico, pois os átomos neutros passam através das membranas dos pulmões e também através da barreira sangue-cérebro (EPA, 1997; ATSDR, 1999; WHO, 1991).

Uma vez no cérebro o  $\text{Hg}^0$  é oxidado a  $\text{Hg}^{2+}$  pela enérgica atividade oxidante da mitocôndria das células do cérebro, e o  $\text{Hg}^{2+}$  liga-se fortemente a importantes grupos tiolatos das proteínas neuronais (YAO et al., 1999).

## **2.7. Compostos Organomercuriais**

O Hg é uma neurotoxina poderosa, mas somente se ele chegar ao interior das células nervosas. Mais perigoso ainda do que o vapor de Hg são os organomercuriais, particularmente o metil Hg (WHO, 1991). A maior toxicidade dos compostos organomercuriais é explicada por sua maior absorção e menor excreção. As diferenças das manifestações clínicas dos compostos organomercuriais, quando comparadas com as produzidas pelos compostos inorgânicos,

relacionam-se, sobretudo aos locais de armazenamento no organismo. É importante ressaltar que os sintomas geralmente observados na intoxicação por compostos inorgânicos, raras vezes são observados na intoxicação por compostos organomercuriais (SALGADO et al., 1993).

Estudo de modelos de complexação de superfície indica que há três tipos de sítios ácidos na superfície da lignina: grupos carboxílicos alifáticos, carboxílicos aromáticos e fenólicos, grupos oxigenados que contribuem para a adsorção do  $\text{Hg}^{2+}$ . O modelo de complexação de superfície associado com a espectroscopia de raios X de absorção síncrotron tem mostrado que a espécie predominantes de adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$  na lignina muda de  $\text{HgCl}_2^0$  para o complexo monodentado  $-\text{C}-\text{O}-\text{HgCl}$  e então o complexo bidentado  $-\text{C}-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-\text{C}$  com aumento do valor de pH de 2,0 para 6,0 (LV, et al., 2012).

O Hg em sistemas naturais está presente em níveis extremamente baixos (5-50 pM), e nesse níveis, o Hg irá se ligar preferencialmente com sítios mais fortes (isto é, sítios reduzidos de enxofre) disponíveis na matéria orgânica. HAITZER, et al. (2002) demonstraram experimentalmente que quando a razão da concentração Hg/DOM (240  $\mu\text{g}$  Hg/mg DOM) é alta (YIN, et al., 1997) o Hg irá se ligar a grupos oxigenados como grupos carboxílicos.

Estimativas sugerem que a redução abiótica de  $\text{Hg}^{2+}$ , principalmente por carbono orgânico dissolvido (DOC), poderia ser responsável por 10-70% da DGM lançado a partir de um fluxo de contaminantes (ALLARD e ARSENIE, 1991). Portanto, a reação entre  $\text{Hg}^{2+}$  e o carbono orgânico dissolvido desempenhar um papel importante na transformação de Hg no ambiente. Como os grupos carboxílicos são um dos principais sítios de ligação no DOC para metais em concentração traços, o conhecimento sobre a redução da  $\text{Hg}^{2+}$  por moléculas relativamente pequenas de ácidos dicarboxílicos pode fornecer informações importantes sobre os mecanismos das reações complexas entre  $\text{Hg}^{2+}$  e macromoléculas orgânicas. Por outro lado, o oxigênio dissolvido é reportado como um agente que afeta a redução de  $\text{Hg}^{2+}$  por ácidos orgânicos (PEHKONEN e LIN, 2011; ALLARD e ARSENIE, 1991; BEUCHER et al., 2002; ;Ababneh, et al., 2006).

Estudos de difração de raios X e espectroscopia de absorção de estrutura fina (XAFS) mostram que a ligação de Hg na superfície de carbono parece estar associada com oxigênio e os complexos de oxigênio superficiais são mais prováveis de fornecer sítios ativos para ligação do Hg<sup>0</sup> (LI, et al., 2002). Entretanto não estão claros quais grupos funcionais oxigenados participam na adsorção do Hg<sup>0</sup>, em parte devido à falta de informação sobre a característica química dos carbonos testados (LI, et al., 2003). Além disso, há controvérsia sobre o efeito da funcionalidade dos adsorventes de carbono ativado de superfície de oxigênio nas suas propriedades de adsorção de Hg (GRANITE, et al., 2000; LI et al., 2002; LI et al., 2003; MAROTO-VALER, et al., 2005; KWON, et al., 2002) concluíram que complexos de superfície de oxigênio são os sítios ativos para captura de Hg<sup>0</sup> após conduzirem uma série de estudos em várias amostras com diferentes funcionalidades de superfície. Outros estudos mostraram que grupos funcionais oxigenados reduzem o Hg capturado pelo processo de fisiosorção ( Granite et al., 2000; Maroto-Valer et al., 2005; Li et al., 2002; Li et al., 2003; Lee & Park, 2003); .

## **2.8. Considerações finais**

Apesar da vasta gama de estudos na literatura mostra que o Hg e seus compostos, como por exemplo, o metil-Hg são potencialmente tóxicos ao ambiente e ao ser humano, ocasionando vários tipos de doenças como disfunção do sistema nervoso central, coordenação motora, doenças cardiovasculares, cegueira, entre outras, podendo levar até a morte.

As políticas governamentais de redução das fontes de contaminação por Hg, ainda está longe de ser realidade em países emergentes.

## **Divulgação**

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. O(s) autor(es) e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista



*Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

## 2.9. Referências

ABABNEH, F. A.; SCOTT, S. L.; AL-REASI, H. A.; Lean, D. R. S. Photochemical reduction and reoxidation of aqueous mercuric chloride in the presence of ferrioxalate and air. **The Science of the total environment**, v.367, n. (2-3), p.831–9, 2006. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.02.018

BATEMAN, A.M. **Yacimentos minerals de rendimento econômico**. Barcelona: Omega, 1978. 746p.

BRITO, D.F. **Toxicologia Humana Geral. 2 ed. Rio de Janeiro: Atheneu**, 1998. p. 172-179.

AL-SALEH, I.; SHINWARI, N.; MASHHOUR, A.; EL, G.; MOHAMED, D.; RABAH, A. International Journal of Hygiene and Heavy metals ( lead , cadmium and mercury ) in maternal , cord blood and placenta of healthy women. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v.214, n.2, p.79–101, 2011. doi:10.1016/j.ijheh.2010.10.001

JARDINE, T. D.; KIDD, K. A.; RASMUSSEN, J. B. Aquatic and terrestrial organic matter in the diet of stream consumers : implications for mercury bioaccumulation. **Ecological Applications**, v.22, n.3, p.843–855, 2012.

BERNAUS, A.;GAONA, X.;REE, D. V.; VALIENTE, M. Determination of mercury in polluted soils surrounding a chlor-alkali plant Direct speciation by X-ray absorption spectroscopy techniques and preliminary geochemical characterisation of the area. **Analytica Chimica Acta**, v. 565, p. 73–80, 2006. doi:10.1016/j.aca.2006.02.020

BIESTER, H.;MULLER, G.; SCHOLER, H. F. Estimating distribution and retention of mercury in three different soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants : part I. **The Science of the Total Environment**, v.284, p. 177–189, 2002.

BOLLEN, A.; WENKE, A.; BIESTER, H. Mercury speciation analyses in HgCl<sub>2</sub> -contaminated soils and groundwater — Implications for risk assessment and remediation strategies. **Water Research** v.42, p.91–100, 2008. doi:10.1016/j.watres.2007.07.011

BROUSSARD, L. A.; HAMMETT-STABLER, C. A.; WINECKER, R. E. The toxicology of mercury. **Laboratorymedicine**, v.33, n.8, p.614-625, 2002.

MIKLAVCIC, A.; CASETTA, A.; SNOJ, J.; MAZEJ, D.; KRSNIK, M.; MARIUZ, M; BARBONE, F.; HORVAT, M. Mercury arsenic and selenium exposure levels in relation to fish consumption in the Mediterranean area. **Environmental Research**, v.120, p. 7–17, 2013. doi:10.1016/j.envres.2012.08.010

CHENG, H.; HU, Y. Mercury in Municipal Solid Waste in China and Its Control : A Review. **Environmental science & technology**, v. 46, p. 593–605, 2012.

CLARKSON, T. W.; MAGOS, L.; MYERS, G. J. The Toxicology of Mercury — Current Exposures and Clinical Manifestations. **The new england journal of medicine**, v.349, n.18, p. 1731–1737, 2003.

COX, C.; CLARKSON, T. W.; MARSH, D. O.; AMIN-ZAKI, L.; TIKRITI, S.; MYERS, G. G. . Dose-Response Analysis of Infants Prenatally Exposed to Methyl Mercury : An Application of a Single Compartment Model to Single-Strand Hair Analysis. **Environmental research**, v. 332, p. 318–332, 1989.

DASTOOR, A. P.; LAROCQUE, Y. Global circulation of atmospheric mercury : a modelling study. **Atmospheric Environment**, v.38, p. 147–161, 2004. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.08.037

DIETRICH, M. O.; MANTESE, C. E.; SOUZA, D. O.; FARINA, M. Motor impairment induced by oral exposure to methylmercury in adult mice. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.19, p.169–175, 2005. doi:10.1016/j.etap.2004.07.004

DOMAGALSKI, J. L.; ALPERS, C. N.; SLOTTON, D. G.; SUCHANEK, T. H.; AYERS, S. M. Mercury and methylmercury concentrations and loads in the Cache Creek watershed , California. **Science of the Total Environment**, v.327, p.215-237, 2004. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.01.013

EGLER, S. G.; RODRIGUES-FILHO, S.; VILLAS-BÔAS, R. C.; BEINHOFF, C. Evaluation of mercury pollution in cultivated and wild plants from two small communities of the Tapajós gold mining reserve, Pará State, Brazil. **The Science of the total environment**, v.368, n.1, p.424–33, 2006. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.09.037

FENG, X. Gold mining related mercury contamination in Tongguan , Shaanxi Province , PR China. **Applied Geochemistry**, v.21, p. 1955–1968, 2006. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.08.014

FENG, X.; LI, G.; QIU, G. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang County , Guizhou , China : Part 2 . Mercury contaminations to soil and crop. **Science of the Total Environment**, v.368, p. 47–55, 2006. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.09.036

PICKHARDET, P. C.; FISHER, N. S. Accumulation of Inorganic and Methylmercury by Freshwater Phytoplankton in Two Contrasting Water Bodies. **Environment Science Technology**, v.41, n.1, p.125–131, 2007.

DE FLORA, S. ; BENNICELLI, C.; BAGNASCO, M. Genotoxicity of mercury compounds . A review. **Mutation Research**, v.317, p.57–79, 1994.

GOODRICH, J. M.; WANG, Y.; GILLESPIE, B.; WERNER, R.; FRANZBLAU, A.; BASU, N. Methylmercury and elemental mercury differentially associate with blood pressure among dental professionals. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v.216, n 2, p.195–201, 2013. doi:10.1016/j.ijheh.2012.03.001

GREENFIELD, B. K.; HRABIK, T. R.; HARVEY, C. J.; CARPENTER, S. R. Predicting mercury levels in yellow perch : use of water chemistry , trophic ecology , and spatial traits. **Canadian Journal of Fisheries Aquatic Sciences**, v.58, p.1419–1429, 2001. doi:10.1139/cjfas-58-7-1419

NIERENBERG, D ,W.; ORDGREN, R.E.; CHANG, M. B.; SIEGLER, R. W.; BLAYNEY, M. B.; HOCHBERG, F.; TORIBARA, T. Y.; CERNICHIARI, ELSA.; CLARKSON, T. Delayed cerebellar disease and death after accidental exposure to dimethylmercury. **The New England Journal of Medicine**, v.338, n.27, p.1672-1676, 1998

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v.68, p.167–182, 2003. doi:10.1093/bmb/ldg032

KARUNASAGAR, D.; KRISHNA, M. V. B.; ANJANEYULU, Y.; ARUNACHALAM, J. Studies of mercury pollution in a lake due to a thermometer factory situated in a tourist resort : Kodaikkanal , India. **Environmental Pollution**, v.143, p. 153–158, 2006. doi:10.1016/j.envpol.2005.10.032

KIM, K.; KIM, M. Mercury emissions as landfill gas from a large-scale abandoned landfill site in Seoul. **Atmospheric Environment**, v.36, p. 4919–4928, 2002.

KYUN, S.; LEE, S.; BASU, N.; FRANZBLAU, A. Associations of blood and urinary mercury with hypertension in U.S Adults : The NHANES 2003 – 2006. **Environmental Research**, p. 1–9, 2013. doi:10.1016/j.envres.2013.02.003

LEINO, O.; KARJALAINEN, A. K.; TUOMISTO, J. T. Effects of docosahexaenoic acid and methylmercury on child's brain development due to consumption of fish by Finnish mother during pregnancy : A probabilistic modeling approach. **Food and Chemical Toxicology**, v.54, p. 50–58, 2013. doi:10.1016/j.fct.2011.06.052

LI, P.; FENG, X.; SHANG, L.; QIU, G.; MENG, B.; LIANG, P.; ZHANG. Mercury pollution from artisanal mercury mining in Tongren, Guizhou, China. **Applied Geochemistry**, v.23, p. 2055–2064, 2008. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.04.020

LI, Z.; FENG, X.; LI, G.; BI, X.; SUN, G.; ZHU, J.; QIN, H. Mercury and other metal and metalloid soil contamination near a Pb / Zn smelter in east Hunan province , China. **Applied Geochemistry**, v.26, n.2, p.160–166, 2011. doi:10.1016/j.apgeochem.2010.11.014

MELA, M.; CAMBIER, S.; MESMER-DUDONS, N.; LEGEAY, A.; ALBERTO, C.; RIBEIRO, D. O.; VENTURA, F. D.; MASSABUAU, J. Methylmercury localization in Danio rerio retina after trophic and subchronic exposure : A basis for neurotoxicology. **NeuroToxicology**, v.31, p. 448–453, 2010. doi:10.1016/j.neuro.2010.04.009

MERGLER, D.; ANDERSON, H. A.; HING, L.; CHAN, M.; MAHAFFEY, K. R.; MURRAY, M.; SAKAMOTO, M.; Methylmercury Exposure and Health Effects in Humans : A Worldwide Concern. **Ambio**, v.36, n 1, p.3–11, 2007.

MEYER, M. L.; JOHNSON, D. K. Episodes of Elevated Methylmercury Concentrations in Prairie Streams. **Environmental Science and Technology**, v.36, n 8, p.1665–1670, 2002.

MYERS, G. J.; THURSTON, S. W.; PEARSON, A. T.; DAVIDSON, P. W.; COX, C.; SHAMLAYE, C. F.; CERNICHIARI, E. Postnatal exposure to methyl mercury from fish consumption : A review and new data from the Seychelles Child Development Study. **NeuroToxicology**, v.30, p.338–349, 2009. doi:10.1016/j.neuro.2009.01.005

PACYNA, E. G.; PACYNA, J. M.; SUNDSETH, K.; MUNTHE, J.; KINDBOM, K.; WILSON, S.; STEENHUISEN, F. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. **Atmospheric Environment**, v.44, n.20, p.2487–2499, 2010. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.06.009

REIS, A. T.; RODRIGUES, S. M.; ARAÚJO, C.; COELHO, J. P.; PEREIRA, E.; DUARTE, A. C. Mercury contamination in the vicinity of a chlor-alkali plant and potential risks to local population.

**The Science of the total environment**, v.407, n. 8, 2689–700, 2009. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.10.065.

BARBOSA, A. C.; GARCIA, A. M.; DE SOUZA, J. R. Mercury contamination in hair of riverine populations of Apiacás Reserve in the Brazilian Amazon. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 97, p.1-8, 1997

RIDGE, O.; HAN, F. X.; SHIYAB, S.; CHEN, J.; SU, Y.; MONTS, D. L.; WAGGONER, C. A. Extractability and Bioavailability of Mercury from a Mercury Sulfide Contaminated Soil. **Water Air Soil Pollut**, v.194, p.67–75, 2008. doi:10.1007/s11270-008-9699-7

RIEUWERTS, J. S.; FARAGO, M. Mercury concentrations in a historic lead mining and smelting town in the Czech Republic : a pilot study. **The Science of the Total Environment**, v. 188, p.167-171, 1996

ROBLEDO, M. A. Chronic methyl mercury poisoning may trigger endemic pemphigus foliaceus "fogo selvagem". **Medical Hypotheses**, v.78, p.60–66, 2012. doi:10.1016/j.mehy.2011.09.041

RODRÍGUEZ, O.; PADILLA, I.; TAYIBI, H.; LÓPEZ-DELGADO, A. Concerns on liquid mercury and mercury-containing wastes : A review of the treatment technologies for the safe storage. **Journal of Environmental Management**, v.101, p.197–205, 2012. doi:10.1016/j.jenvman.2012.02.013

STAFILOVA, T.; SAJN, R.; PANCEVSKI, Z.; BOEV, B.; FRONTASYEVAD, M. V.;STRELKOVAD, L. P. Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. **Journal of Hazardous Materials**, v.175, p.896–914, 2010. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.094

SCHEUHAMMER, A. M.; MEYER, M. W.; SANDHEINRICH, M. B.; MICHAEL, W. Effects of Environmental Methylmercury on the Health of Wild Birds , Mammals , and Fish. **Ambio**, v.36, n.1, p.12–19, 2007.

SCHLÜTER, K. Review : evaporation of mercury from soils . An integration and synthesis of current knowledge. **Environmental Geology**, v.39, p.249–271, 2000.

SCHMIDT, L.; BIZZI, C. A.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Evaluation of drying conditions of fish tissues for inorganic mercury and methylmercury speciation analysis. **Microchemical Journal**, v.108, p.53–59, 2013. doi:10.1016/j.microc.2012.12.010

SEMU, E.; SINGH, B. R. Mercury Pollution of effluent, air, and soil near a battery factory in tanzania. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.27, p.141–146, 1985.

SHARON, Q.; LIN, C.; HWANG, Y.; HSIEH, W.; LIAO, H.; CHEN, P. Mercury, APOE, and children's neurodevelopment. **Neurotoxicology**, v.17, p.1–8, 2013. doi:10.1016/j.neuro.2013.03.012

SOUSSA, E.; SHALABY, Y.; MARIA, A. M.; MARIA, O. M. Evaluation of oral tissue response and blood levels of mercury released from dental amalgam in rats. **Archives of Oral Biology**, p.1–8, 2013. doi:10.1016/j.archoralbio.2013.03.012

SOUZA, M. M.; GLORIA, E. N. E.; BASTOS, W. R. Mercury concentrations in inland waters of gold- mining areas in rondonia, brazil. **The Science of the Total Environment**, v.88, p.233–240, 1989.

CARBONELL, G.; BRAVO, J. C.; FERNÁNDES, C.; TARAZONA, J. V. A New Method for Total Mercury and Methyl Mercury Analysis in Muscle of Seawater Fish. **Bull Environ Contam Toxicol**, v.83, p.210–213, 2009. doi:10.1007/s00128-009-9720-x

TELLES, M.; BARBONI, S.; ZACHI, E. C.; LAGO, M.; APARECIDA, R.; TEIXEIRA, A.; TAUB, A.; DA COSTA M. F. ; SILVEIRA, L. C. L.; VENTURA, D. F. Preliminary Findings on the Effects of Occupational Exposure to Mercury Vapor Below Safety Levels on Visual and Neuropsychological Functions. **Journal of occupational and environmental Medicine**, v.51, n.12, p. 1403-1412, 2009. doi:10.1097/JOM.0b013e3181bca9ea

VELDEN, S. VAN DER.; REIST, J. D.; BABALUK, J. A.; POWER, M. Biological and life-history factors affecting total mercury concentrations in Arctic charr from Heintzelman Lake , Ellesmere Island , Nunavut. **Science of the Total Environment**, v.433, p.309–317, 2012. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.055

VIEIRA, S. M.; DE ALMEIDA, R., HOLANDA, I. B. B.; MUSSY, M. H.; GALVÃO, R. C. F.; CRISPIM, P. T. B.; DÓREA, J. G.; BASTOS, W. R. Total and methyl-mercury in hair and milk of mothers living in the city of Porto Velho and in villages along the Rio Madeira, Amazon, Brazil. **International journal of hygiene and environmental health.**, p.1-8, 2013. doi:10.1016/j.ijheh.2012.12.011

WATRAS, C. J.; BACKA, R. C.; HALVORSENA, S.; HUDSON, R. J. M.; MORRISONA, K. A.; WENTE, S. P. Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. **The Science of the Total Environment**, v. 219, p.183-208, 1998.

WU, M.; YAN, C.; XU, J.; WU, W. Umbilical cord blood mercury levels in China. **Journal of Environmental Sciences**, v.25, n.2, p.386–392, 2013. doi:10.1016/S1001-0742(12)60061-8

YANG, X.; WANG, L. Spatial analysis and hazard assessment of mercury in soil around the coal-fired power plant : a case study from the city of Baoji , China. **Environmental Geology**, v.53, p.1381–1388, 2008. doi:10.1007/s00254-007-0747-1

YAO, C. P.; ALLEN, J. W.; ASCHNER, M. Metallothioneins Attenuate Methylmercury- Induced Neurotoxicity in Cultured Astrocytes and Astrocytoma Cells. **Annals new york academy of sciences**, p.223–226, 1999.

YIN, R.; FENG, X.; WANG, J.; BAO, Z.; YU, B.; CHEN, J. Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in Wanshan Mercury Mine , SW China. **Chemical Geology**, v.336, p.80–86, 2013. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.04.017

ZAHIR, F.; RIZWI, S. J.; HAQ, S. K.; KHAN, R. H. Low dose mercury toxicity and human health. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.20, p.351–360, 2005. doi:10.1016/j.etap.2005.03.007

SALGADO, P.E.T.; LARINI, L.; LEPERA, J.S. **Metais**. In: Larini, L. (ED). Toxicologia. 2 ed. São Paulo: Manole, p. 114-135, 1993.

USEPA, In: Mercury Study Report to Congress. Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, **US Environmental Protection Agency**, Washington, DC. 1997.

WHO. **Environmental Health** Criteria 118. Inorganic Mercury. International Program on Chemical Safety. Geneva: World Health Organization, 1991.

ATSDR. **Toxicological Profile for Mercury**. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999.

US EPA (**US Environment Protection Agency**). Water quality criterion for the protection of human health: methylmercury. EPA-823-R-01-001; 2001. disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/methylmercury/pdf/mercury-criterion.pdf>. acesso em 25 de Abr. 2013.

ALLARD, B.; ARSENIÉ, I. Abiotic reduction of mercury by humic substance in aquatic system - an important process for the mercury cycle. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.56, p.457-464, 1991.

BEUCHER, C.; WONG-WAH-CHUNG, P.; RICHARD, C.; MAILHOT, G.; BOLTE, M.; COSSA, D. Dissolved gaseous mercury formation under UV irradiation of unamended tropical waters from French Guyana. **The Science of the total environment**, v.290, n. (1-3), p.131-8, 2002. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12083704>

GRANITE, E. J.; PENNLIN, H. W.; HARGIS, R. A. Novel Sorbents for Mercury Removal from Flue Gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.39, n.4, p.1020-1029, 2000. doi:10.1021/ie990758v

HAITZER, M.; AIKEN, G. R.; RYAN, J. N. Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: the role of the mercury-to-DOM concentration ratio. **Environmental science & technology**, v.36, n.16, p.3564-70, 2002. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12214650>

KWON, S.; BORGUET, E.; VIDIC, R. D. Impact of surface heterogeneity on mercury uptake by carbonaceous sorbents under UHV and atmospheric pressure. **Environmental science & technology**, v.36, n.(19), p.4162-9, 2002. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12380090>

LEE, S.; PARK, Y. Gas-phase mercury removal by carbon-based sorbents. **Fuel Processing Technology**, v.84, p.197-206, 2003. doi:10.1016/S0378-3820(03)00055-9

LI, Y.; LEE, C.; GULLETT, B. The effect of activated carbon surface moisture on low temperature mercury adsorption. **Carbon**, v. 40, n.1, p.65-72, 2002. doi:10.1016/S0008-6223(01)00085-9

LI, Y.; LEE, C.; GULLETT, B. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption. **Fuel**, v.82, n.4, p.451-457, 2003. doi:10.1016/S0016-2361(02)00307-1

LV, J.; LUO, L.; ZHANG, J.; CHRISTIE, P.; ZHANG, S. . Adsorption of mercury on lignin: combined surface complexation modeling and X-ray absorption spectroscopy studies. **Environmental pollution** , v.162, p.255-61, 2012. doi:10.1016/j.envpol.2011.11.012

MAROTO-VALER, M. M.; ZHANG, Y.; GRANITE, E. J.; TANG, Z.; PENNLINE, H. W. Effect of porous structure and surface functionality on the mercury capacity of a fly ash carbon and its activated sample. **Fuel**, v. 84, n.1, p.105–108, 2005. doi:10.1016/j.fuel.2004.07.005

PEHKONEN, S. O.; LIN, C. Aqueous Photochemistry of Mercury with Organic Acids. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 48, p.144–150, 2011.

YIN, Y.; ALLEN, H. E.; HUANG, C. P.; SANDERS, P. F. . Interaction of Hg(II) with soil-derived humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v.341, p.73–82, 1997.

# Capítulo 3



### 3. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS: IMPORTÂNCIA, ESTRUTURAS QUÍMICAS E INTERAÇÃO COM MERCÚRIO<sup>4</sup>

Wamber Broni de Souza<sup>5</sup>, Genilson Pereira Santana<sup>6</sup>.

#### 3.1. Resumo

As substâncias húmicas (SH) desempenham papel importante no ambiente. Elas são responsáveis por transportar e biodisponibilizar nutrientes para as plantas, bem como complexar metais e compostos orgânicos, que são potencialmente tóxicos à vida terrestre e aquática. No caso do Hg participam diretamente no ciclo deste metal na natureza, reduzindo-o de  $\text{Hg}^{2+}$  para  $\text{Hg}^0$  e imobilizando-o por complexação. Esta revisão descreve a importância das SH para o ambiente, abordando aspectos sobre a estrutura química dos ácidos fúlvicos e húmicos e a interação com o Hg, um metal altamente tóxico.

**Palavras-Chave:** Ácido húmico, ácido fúlvico, mercúrio, rio Suwannee.

#### Abstract

Humic substances (HS) play an important role in the environment. They are responsible for carrying and bioavailability nutrients for plants as well as complexing metals and organic compounds, which are potentially toxic to terrestrial and aquatic life. In the case of Hg directly participate in the cycle of this metal in nature, reducing it of  $\text{Hg}^{2+}$  to  $\text{Hg}^0$  and immobilizing it for complexation. This review describes the importance of the environment SH, addressing aspects of the chemical structure of humic and fulvic acids and interaction with the mercury, a metal highly toxic.

---

<sup>4</sup> Parte da tese de Doutorado do primeiro autor junto à Universidade Federal do Amazonas.

<sup>5</sup> Professor Assistente do Colegiado de Zootecnia da Universidade Federal do Amazonas, ICSEZ, Estrada Parintins-Macurany, 1805, Jacaréacanga, Parintins, Amazonas, email: wambersa@ufam.edu.br

<sup>6</sup> Professor Associado do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas – Depto de Química, ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas, e-mail: gsantana2005@gmail.com

**Key-words:** Humic acid, Fulvic acid, Mercury, Suwannee River.

### 3.2. Introdução

Substâncias húmicas (SH) são misturas complexas e heterogêneas de materiais polidispersos formadas por reações químicas e bioquímicas durante a decomposição e transformação de restos de plantas e microrganismos (um processo chamado de humificação). Lignina e os seus produtos de transformação, assim como polissacáridos, melanina, cutina, proteínas, lipídeos, ácidos nucleicos, partículas finas carvão, etc., são componentes importantes que participam neste processo (MUSCOLO, et al., 2013).

O termo "SH" é usado num sentido genérico para distinguir os ácidos húmicos (AH) que ocorrem naturalmente de ácidos fúlvicos (AF). Os AH e AF são definidos "operacionalmente" pela solubilidade em soluções alcalinas ou ácidas. É importante notar, que não existem divisões nítidas entre AH, AF e huminas. Todos são partes de um sistema supramolecular extremamente heterogêneo e as diferenças entre as subdivisões são devido às variações na composição química, acidez, grau de hidrofobicidade, e auto associações de moléculas (LIU, et al., 2013).

Com base na sua solubilidade em soluções aquosas, como uma função do pH, as SH podem ser divididas em três frações. AH é a fração que é solúvel sob as condições de pH alcalino e sub-neutro, AF é a fração solúvel em água independentemente do pH e humina que é a fração insolúvel a qualquer valor de pH (NUZZO, et al, 2013).

O AH é um dos principais componentes das SH, que são de cor castanho-escuro e representam os principais constituintes da matéria orgânica do solo e são precursores de alguns combustíveis fósseis. Eles também podem ser encontrados em turfa, carvão e água do mar.

As SH desempenham papel importante na sustentabilidade da vida terrestre, sua natureza química heterogênea exerce um papel multifuncional no ambiente por meio do controle do ciclo biogeoquímico do carbono (LAL, 2004.; ; PICCOLO, et al, , 2004)., fornecendo nutrientes para o crescimento das plantas (NARDI, et al, 2007), e interagindo com poluentes inorgânicos (NEBBIOSO e PICCOLO, 2009). e orgânicos (SMEJKALOVÁ, et al., 2009).

A fim de demonstrar a importância das SH foram abordados os seguintes tópicos nesta revisão: substâncias húmicas; importância das substâncias húmicas, estrutura e composição das substâncias húmicas, Interação entre substâncias húmicas e Hg.

### **3.3. Metodologia**

Para a realização desta revisão sobre as SH foram consultadas obras desde os anos 70 até atual. Foram consultadas fontes bibliográficas como: *Scopus*, *Scirus*, *Pubmed*, *Chemical Abstract*, *Scielo*.

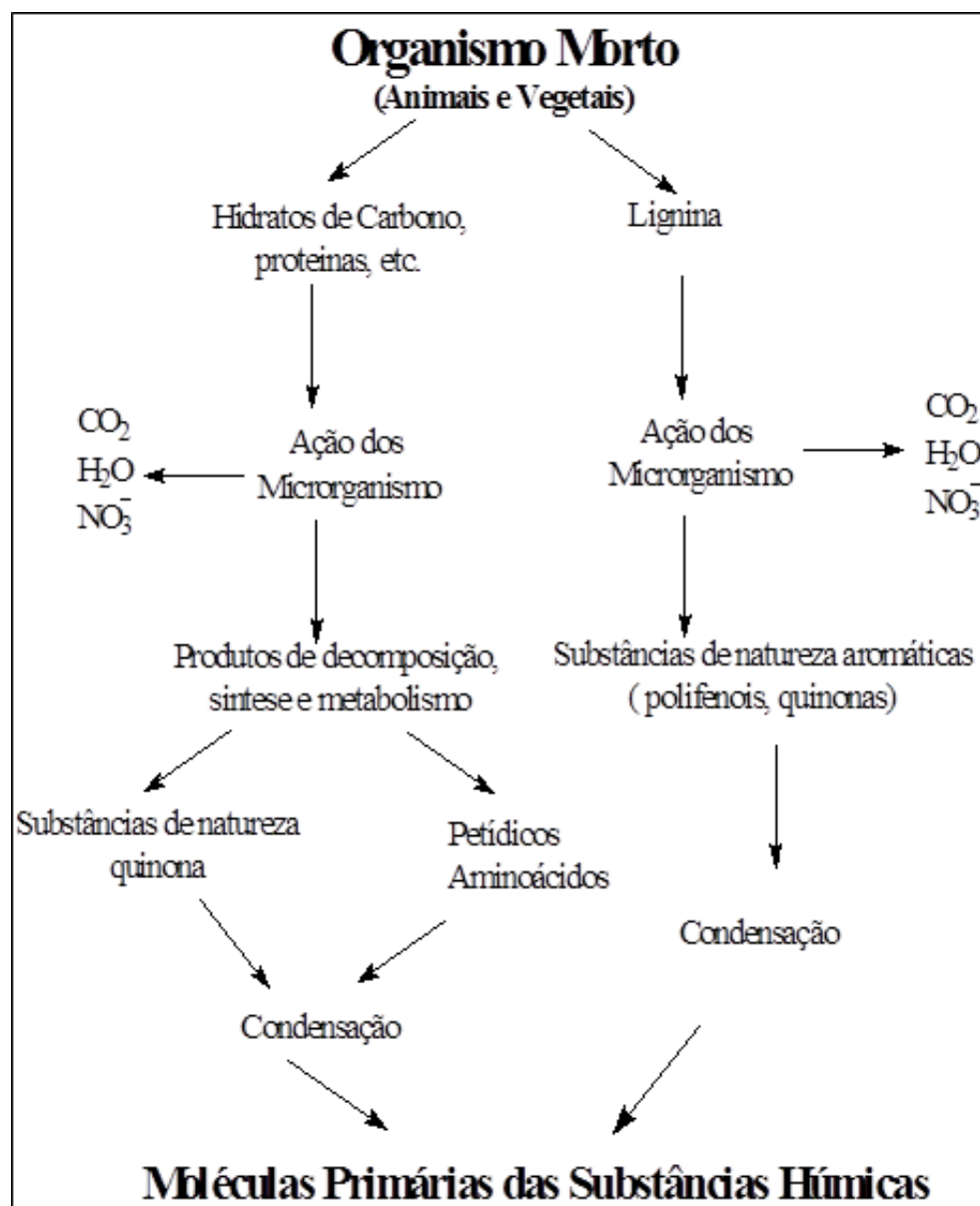
### **3.4. Substâncias húmicas**

O material orgânico que cai na superfície do solo é incorporado até a profundidade de 60 cm. Em seguida, parte desse material sofre um processo de humificação (Figura 3.1), passando por transformações químicas, físicas e biológicas.

As transformações químicas se operam logo após a morte dos tecidos, como amarelamento, secagem, etc. Nessa fase, ocorre um ataque microbiológico sobre os compostos facilmente fermentáveis como açúcares, hemiceluloses, amido e pectinas.

As transformações físicas consistem no tritramento e incorporação ao solo dos

resíduos orgânicos. Essa transformação tem como responsável a fauna do solo, representada pelos ácaros, colêmbolas, minhocas, etc.



Fonte: Costa (1985).

Figura 3.1 Representação esquemática da transformação da matéria orgânica do solo

Finalmente, as transformações biológicas são operadas pelos micro-organismos, tais como os fungos. Após a digestão, tem-se nos excrementos da microflora composto solúvel ou miscível em água e uma parte residual, que será retomada pelos micro-organismos para novo ataque (MONIZ, 1975). Um produto principal dessas transformações é a humificação, gerando as SH.

As SH são de estrutura química complexa, compondo um grupo de compostos heterogêneos. As substâncias não-húmicas são de natureza definida, como carboidratos, aminoácidos, ácidos orgânicos, e proteínas.

Do ponto de vista ambiental, a humificação é um processo gradativo que leva milhares de anos, sendo globalmente distribuídos em ambientes terrestres e aquáticos. Estima-se que 50% do carbono dissolvido em águas superficiais e oceânicas consistem de matéria orgânica do tipo refratária (BURBA, et al., 1994.; ROCHA, et al.,1998).

As condições climáticas e a atividade microbiológica são, na maioria dos casos, fatores que influenciam enormemente a concentração e as características das SH (COSTA, 1985).

Durante o processo de humificação ocorre a formação de vários grupos funcionais (aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, etc.) na estrutura das SH. Esses grupos funcionais presentes na estrutura química conferem às SH a capacidade de complexar, transportar e biodisponibilizar os íons metálicos, interagir com pesticidas, etc.(PRADO, et al., 2001).

### **3.5. Importância das substâncias húmicas**

Os primeiros estudos para compreender a origem e a composição das SH foram realizados por Sprengel entre 1826 e 1837. Sprengel observou que solos mais alcalinos apresentavam maior quantidade de ácidos húmicos, tornando os solos mais férteis. Mulder

e contemporâneos seguiam a linha de que diferentes frações húmicas eram compostas quimicamente individuais e não possuíam nitrogênio em sua estrutura molecular. A Tabela 3.1 mostra os diversos tipos de SH

Ao final do século XX, começaram a ser realizados estudos a fim de classificar as frações húmicas. As SH do solo são estudadas a mais de três séculos, enquanto as SH começaram a ser estudados nos últimos 30 anos, devido à importância da qualidade química da água para consumo humano. ROCHA, et al, (2003). afirmam que na água, as SH atuam como agentes despoluidores naturais. Isto acontece porque as SH apresentam na sua estrutura grupos funcionais capazes de complexar poluentes metálicos.

Durante o tratamento de águas com o  $\text{Cl}_2$ , os halogênios podem interagir com as SH produzindo carcinogênicos halogenados como os trialometanos (clorofórmio) os quais são introduzidos diretamente nas águas para consumo, podendo ocasionar câncer de cólon, bexiga, etc. Lobartini, et al. (1992), mostrou que as amostras que eram tratadas com  $\text{ClO}_2$  apresentavam uma redução de 50% de trialometanos formados, quando comparadas às amostras não pré-tratadas com  $\text{ClO}_2$ .

Devido a cor escura, as SH são muito importante para a agricultura, pois possuem características refratárias que aumentam o poder de retenção de calor no solo e funcionam como uma “estufa natural” para a germinação de sementes (SENESI et al., 1989, LOBATINI, 1992),. Kordel (1997), mostrou que as SH ajudam a evitar a erosão do solo, além de contribuir para sua permeabilidade, retendo água e interagindo com os argilominerais, cimentando as partículas do solo.

Para Senesi (1986) uma das mais importantes propriedades das SH é a capacidade de interagir com íons metálicos para formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais, além do que, as SH são os principais constituintes da matéria

orgânica do solo, regulando um grande número de situações de complexação de metais. A Tabela 3.2 apresenta as propriedades gerais das substâncias húmicas e sua importância para o solo.

Tabela 3.1 Definições usadas na química do húmus

Termos	Definições
SH /material húmico/ húmus	Substâncias de cor escura, alto peso molecular, estrutura complexa e indefinida. Resultantes da decomposição de vegetais e animais.
Substâncias não húmicas	Substâncias presentes no solo, com baixo peso molecular, composição e estrutura definida, como aminoácidos, carboidratos, ceras, lipídeos, resinas, ácidos graxos, etc.
Humina	Parte do material orgânico presente no solo, de cor escura, insolúvel em bases e ácidos.
Ácido fúlvico	Material colorido remanescente, após separação dos AH por precipitação em meio ácido
Ácido húmico	Material orgânico de cor escura. Pode ser extraído do solo por vários reagentes e é insolúvel em meio ácido (pH < 2).

Fonte: Rocha e Rosa (2003)



Tabela 3.2. Propriedades Gerais das SH e seus efeitos no solo

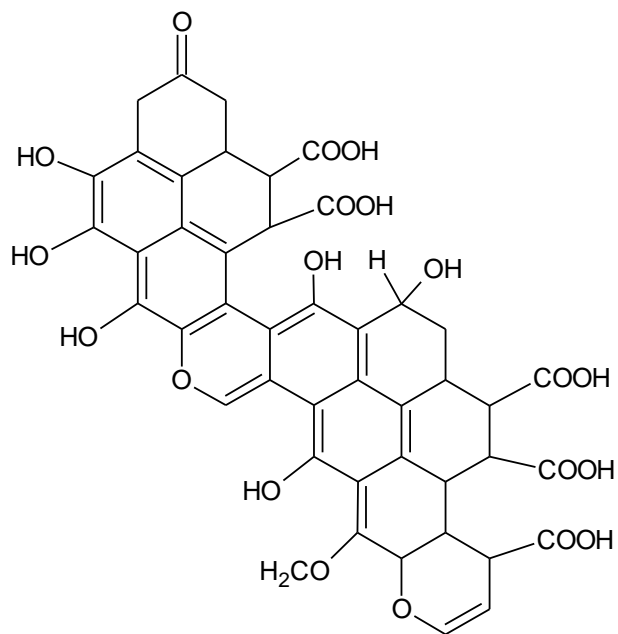
Propriedades	Observações	Efeitos no solo
Cor	A cor escura de muitos solos é causada pelas SH;	Retenção de calor, auxílio na germinação de sementes.
Retenção de água	Podem reter água até 20 vezes sua massa;	Evitam a erosão e mantêm a umidade do solo
Combinação com argilominerais	Cimentam partículas do solo formando agregados;	Permitem a troca de gases e aumentam a permeabilidade do solo
Quelação	Formam complexos estáveis com $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e outros cátions;	Melhoram a disponibilidade de nutrientes para as plantas maiores
Insolubilidade em água	Devido a sua associação com argilas e sais de cátions di e trivalentes;	Pouca matéria orgânica é lixiviada;
Ação tampão	Tem função tamponante em amplos intervalos de pH;	Ajudam a manter as condições reacionais do solo;
Troca de cátions	A acidez total das frações isoladas do húmus varia de 300 a 1.400 $\text{cmoles kg}^{-1}$ ;	Aumentam a concentração total de carbono do solo. De 20 a 70% da CTC de solos se deve a matéria orgânica;
Mineralização	A decomposição da matéria orgânica fornece $\text{CO}_2$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ e $\text{SO}_4^{2-}$ .	Fornecimento de nutrientes para o crescimento das plantas.

Fonte: Stevenson (1994) adaptado por Rocha et al. (2009).

### 3.6. Estrutura e composição das substâncias húmicas

Já se compreendia, no final do século XIX, que as SH eram uma mistura complexa de substâncias orgânicas com natureza principalmente coloidal e com propriedades fracamente ácidas. Também já se tinha informações a respeito da sua interação com outros componentes do solo (STEVENSON,1994) No começo do século XX muitos pesquisadores tentaram elucidar uma estrutura de natureza química das SH. A origem das SH também foi tema de interesse nesse período. As duas principais correntes dessa época eram: a primeira delas é que as SH teriam a lignina como precursor e a segunda que celulose ou açúcares simples seriam as fontes de SH. De acordo com Stevenson (1994), as SH encontradas na natureza seriam o resultado de reações puramente químicas no qual os micro-organismos não teriam envolvimento direto, exceto na produção de açúcares de carboidratos e aminoácidos de proteínas. Esta reação entre açúcares redutores e aminoácidos ou aminas para formar polímeros nitrogenados escuros mostrou-se de grande importância na desidratação comercial de produtos alimentares e é conhecida como reação de Maillard.

Baseados em uma variedade de técnicas e análises conseguiu-se determinar os grupos funcionais e a composição elementar das substâncias húmicas. Alguns pesquisadores propuseram estruturas químicas que representassem as substâncias húmicas, sendo que cada estrutura foi caracterizada por grupos funcionais similares com a presença de componentes alifáticos e aromáticos (SCHULTEN, e SCHNITZER, 1993; STEVENSON, 1994). A Figura 3.2 mostra a estrutura proposta por Fuchs.



Fonte: Stevenson (1994)

Figura 3.2. Estrutura das SH proposto por Fuchs

A Figura 3.3 mostra a estrutura proposta por Schulten e Schntzer, (1993). Nessa proposta o oxigênio está presente como grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos, ésteres e éteres. O nitrogênio está presente como estruturas heterocíclicas e como nitrilas. A composição elementar da estrutura das SH na Figura 04 é  $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$  e tem tamanho molecular de 5540 Da.

Na Figura 3.4 é apresentado um modelo de estrutura para os ácido fúlvicos (ELKINS e NELSON, 2002). Os principais grupos funcionais são: carboxílicos e dicarboxílicos alifáticos e aromáticos, hidroxilas fenólicas e alcóolicas, carbonilas, hidroxiácidos e ácido salicílico.

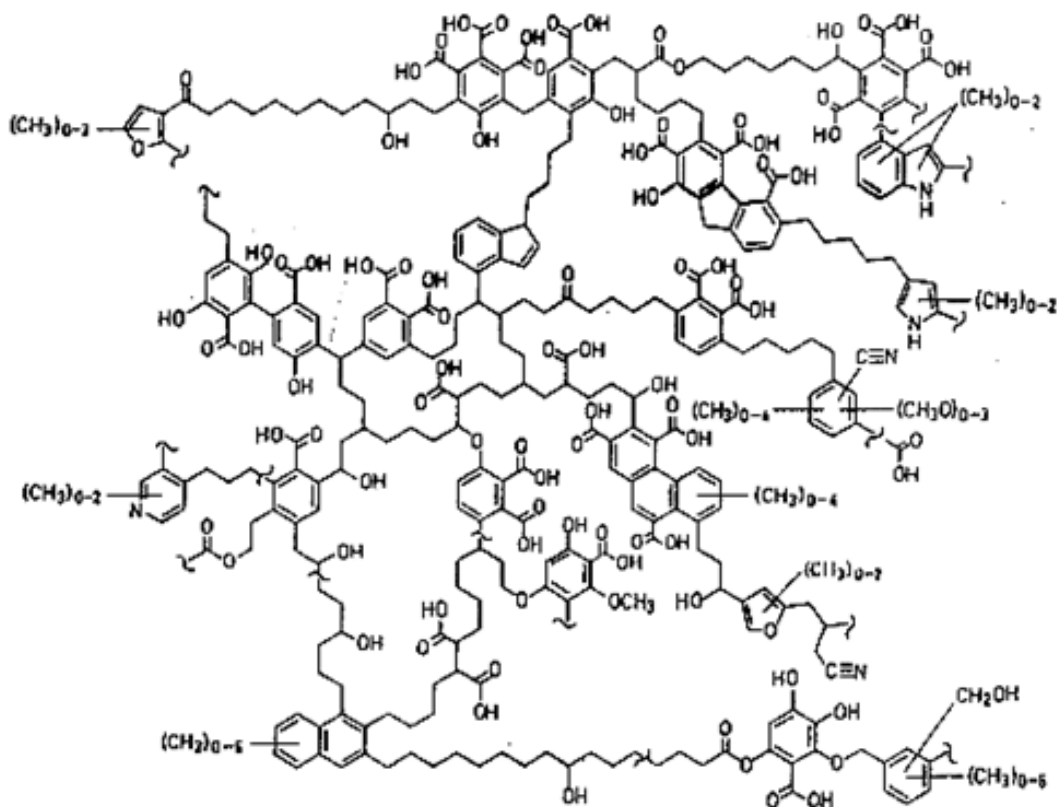
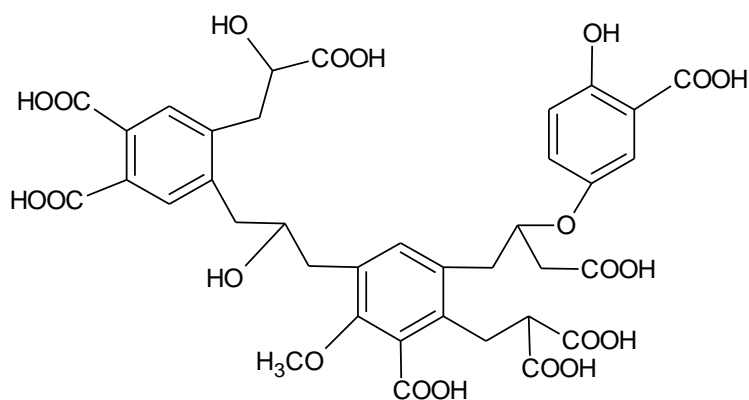


Figura 3.3. Ácido húmico proposto por SCULTEN e SCNTZER (1993)



Fonte: Elkins e Nelson (2002)

Figura 3.4. Modelo de estrutura de ácido fúlvico..

A Figura 3.5 mostra um modelo de estrutura do ácido fúlvico do rio Suwannee que é baseada em evidências experimentais (propriedades espectroscópicas e eletroquímicas )

(NANTSIS, e CARPER, 1998; TROUT, e KUBICKI, 2006.; RAMALHO, et al, 2007). Por várias décadas, as SH foram consideradas como polímeros macromoleculares (STENVENSON,1994). Essa afirmação foi baseada na proposta de que SH seriam macromoléculas orgânicas, apresentando características similares às macromoléculas biológicas como proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e lignina. e, mais recentemente, Sein, et al. (1999) propôs a existência de espaços vazios de diferentes tamanhos, onde poderiam ser alojados outros compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos e materiais proteináceos, lipídios, agrotóxicos e outros poluentes, além de elementos inorgânicos como argilas e óxidos-hidróxidos.

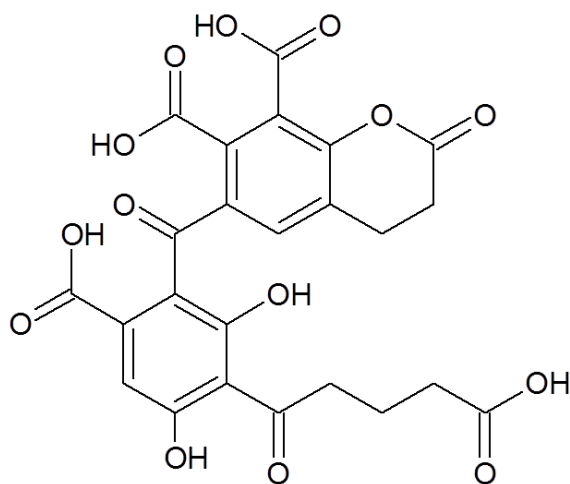


Figura 3.5. Modelo de estrutura proposta para o ácido fúlvico do rio Suwannee.

O primeiro a postular uma descrição alternativa para a estrutura molecular das SH foi Wershaw, 1986. Ele propôs que as SH, sendo anfifílicas, formam misturas de agregados de moléculas em solução. Em sua opinião, agregados húmicos são mantidos por mecanismos de ligação como as ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (WERSHAW, 1993). Por considerar o conceito micelar bem estabelecido (PUCHALSKI, et

al., 1992.; WERSHAW, 1993), sugerem que agregados húmicos são semelhantes às micelas as quais possuem interiores preferencialmente compostos por porções hidrofóbicas e os componentes carregados estão posicionados na superfície externa. Engebretson, e Wandruszka, (1997). usando fluorescência e pireno em seus estudos, mostraram evidências experimentais em favor do modelo de micelas. Piccolo et al. (1996) foram os primeiros a mostrar que a estrutura macromolecular das SH pode não ser inteiramente polimérica. Segundo Piccolo e Conte, (2000). o grande tamanho molecular geralmente observado pode ser considerado como um resultado de associações de pequenas moléculas influenciadas por forças fracas tais como ligações de hidrogênio, que podem ser facilmente desfeitas.

Dependendo do ecossistema a composição elementar das SH sofre certa variação. Os elementos encontrados nas SH são: carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e fósforo, sendo que destes elementos a maior quantidade encontrada são o carbono e o oxigênio (ROCHA et al., 2003). Em geral, os ácidos fúlvicos apresentam maior quantidade de oxigênio do que os ácidos húmicos. Os ácidos húmicos maior quantidade de carbono que os ácidos fúlvicos. O oxigênio aparece na sua maioria, em forma de carboxilas e hidroxilas fenólicas e, em minoria, na forma de grupos como éteres, álcoois, ésteres. Dependendo da fonte de matéria orgânica que deu origem à SH, outros grupos funcionais contendo nitrogênio, enxofre ou fósforo, podem aparecer.

Infere-se da Tabela 3.3 que os ácidos húmicos (AH) têm maior teor de carbono e menor teor de oxigênio em relação ao ácido fúlvico (AF). Além disso, os AH apresentam uma quantidade um pouco maior de nitrogênio do que AF. O grau de aromaticidade é dado pela razão C/H e nas SH é maior para os AH. Por sua vez, os AF possuem mais grupos funcionais de natureza ácida (carboxila, em geral), cuja acidez total está em torno de 9 a 14

mol Kg<sup>-1</sup> sendo mais elevada do que a dos AH que varia de 4 a 8,7 mol Kg<sup>-1</sup>. Esta variação depende do ecossistema e do método de extração das SH (CHEN, et al., 2008).

Tabela 3.3. Composição elementar média (%) de AH e AF extraídos de solos de origem pedogênica.

Elemento	AH	AF
C	53,8-58,7	40,7-50,6
H	3,2-6,2	3,8-7,0
O	32,8-38,3	39,7-49,8
N	0,8-4,3	0,9-3,3
S	0,1-1,5	0,1-3,6

Fonte: Rocha e Rosa (2003)

Na Tabela 3.4 estão registrados alguns valores de composição elementar em percentual de AF e AH extraídos de águas naturais.

Conforme mostrado na Tabela 3.4, os ácidos húmicos extraídos de águas naturais apresentam menor teor de oxigênio do que os ácidos fúlvicos. Todavia, os ácidos fúlvicos extraídos de águas naturais apresentam maior teor de carbono, em relação aos AH. O conteúdo de N, em geral, para o ácido fúlvico é menor do que para o ácido húmico, seja em amostras extraídas de solos ou de águas. Na Tabela 3.5 são apresentados os valores das concentrações de SH extraídas de águas naturais.

Tabela 3.4. Composição elementar (%) de SH extraídas de águas naturais

Elemento	AF	AH
C	55,03	54,99
H	5,24	4,84
O	36,08	33,64
S	2	1,51
N	1,42	2,24

Fonte: Rocha et al. (2009).

Tabela 3.5. Concentrações estimadas de SH extraídas de águas naturais

Águas	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Superficiais	7 - 30
Subterrâneas	20
Marinhas*	$2,9 \times 10^{-3}$

\*Teor de ácidos húmicos aquáticos (fração das SH) obtidas. Fonte: Rocha et al. (2009) e seus autores.

Devido ao fato da concentração das SH ser tão pequena em águas naturais, a extração versus a avaliação da sua concentração são etapas fundamentais para os estudos relacionados com as suas propriedades. São requeridos grandes volumes de amostra de água para extrair quantidades satisfatórias de material húmico, devido à baixa concentração das SH em águas naturais (ROCHA et al., 2003).



### 3.7. Interação entre substâncias húmicas e Hg

Uma das reações responsáveis pela ligação no processo de metilação do Hg são aquelas que ocorrem com os grupos funcionais da substância húmica (RAVICHANDRAN, 2004). A interação entre Hg e substâncias húmicas tem como característica principal na literatura a certeza da ocorrência de dois processos: redução e/ou complexação.

Os ácidos húmicos podem formar complexo com diferentes metais potencialmente tóxico, inclusive o  $\text{Hg}^{2+}$  (MEILI, et al., 1991). No caso do Hg a complexação se deve a alta afinidade pelos ácidos fúlvicos e húmicos (GUI-FEN et al., 2006.) A ligação entre o Hg e as substâncias húmicas são tão fortes que a especiação e o conteúdo de Hg é amplamente controlados pelos complexos húmicos. Evidentemente, o valor de pH é uma variável importante no processo de complexação. Yin et al., (1997) afirmam que o  $\text{Hg}^{2+}$  se liga fortemente com substâncias húmicas em valores de pH 2,0, 4,0 e 6,0.

Por causa desse fenômeno os ácidos húmicos influenciam no transporte e transformação do Hg em sistemas solo-planta, especialmente em solos com baixo teor de argila; na redução da quantidade de Hg disponível no solo, impedido o Hg de ser transportado para plantas ou lixiviado; na prática, os ácidos húmicos controlam o transporte de Hg na cadeia alimentar de solos poluídos por Hg (WANG, et al, 1995).

A complexação entre os ácidos húmicos e o Hg pode reduzir a produção do mercúrio metilado, diminuindo a disponibilidade de Hg-inorgânico dissolvido pela metilação de bactérias. Como agentes complexantes, as SH influem no transporte, acúmulo, toxicidade, biodisponibilidade de espécies metálicas e nutrientes para plantas e/ou organismos da micro ou macrofauna. Além do que, interagem com compostos orgânicos antrópicos como pesticidas e herbicidas (xenobióticos), por efeitos: adsorção, solubilização,

hidrólise, processos microbiológicos e fotossensibilizantes. Outro importante papel desempenhado pelas SH é o efeito solubilizante sobre os compostos orgânicos influenciando na dispersão, mobilidade, e no transporte desses produtos xenobióticos, nos sistemas terrestres e aquáticos. Em altas concentrações, durante o processo de tratamento de água, as SH podem reagir com o cloro, produzindo compostos orgânicos halogenados, os quais possuem características cancerígenas. (ROCHA, et al., 1997.; ROCHA et al.,2003; ROCHA, et al., 2009).

Dentre os sítios ligantes da estrutura química dos ácidos húmicos as interações mais fortes são determinadas principalmente por grupos oxigenados. Por outro lado, a maior capacidade complexante do AF é atribuída ao elevado teor de grupos carboxílicos.(CHAI, et al., 2012.).

Além disso, o mecanismo da redução do Hg pelas substâncias húmicas não é bem estabelecido. Para Alberts, et al., (1974). o  $Hg^0$  é formado em solução aquosa pela redução  $Hg^{2+}$  por uma reação cinética de primeira ordem, envolvendo a interação das espécies com elétrons dos radicais livres do ácido húmico. Allard e Arsenie, (1991). afirmam que os sítios complexantes disponíveis tem forte efeito inibidor sobre a produção do  $Hg^0$  indicando que a redução do  $Hg^{2+}$  é um processo intramolecular. Rocha et al. (2000) também atribuíram aos sítios ligantes o processo de redução, adicionando que o processo ocorre de forma lenta. Serudo, et al. (2007). credita aos principais grupos funcionais correlacionados o processo de redução, principalmente os fenólicos, carboxílicos e amidas, enquanto que os grupos éteres, hidroxílicos, aldeídos e cetonas estavam envolvidos no processo de complexação.

### 3.8. Considerações finais

As SH são reconhecidas por desempenhar papel importante no ambiente, por exemplo, tornam os solos mais férteis favorecendo o crescimento de plantas, são responsáveis por complexar poluentes inorgânicos e orgânicos, diminuindo a toxicidade desses poluentes para vida terrestre e aquática, assim como influenciam no ciclo do mercúrio na natureza. Apesar do grande avanço tecnológico e das várias técnicas disponíveis para o estudo das SH, infelizmente, ainda não existir na literatura consenso sobre a estrutural química exata das SH, bem como sua interação com o Hg. A literatura apresenta apenas modelos baseados em evidências experimentais e espectroscópicas.

### Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. O(s) autor(es) e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista Scientia Amazonia detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

### 3.9. Referências

ALBERTS, J. J.; SCHINDLER, J. E.; MILLER, R. W. et al. Elemental mercury evolution mediated by humic Acid. **Science (New York, N.Y.)**, v. 184, n. 4139, p. 895-7, 1974. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17782380>>.

ALLARD, B.; ARSENIE, I. Abiotic reduction of mercury by humic substance in aquatic system - an important process for the mercury cycle. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 56, p. 457-464, 1991.

BURBA, P; ROCHA, J.; KLOCKOW, D. Labile complexes of trace metals in aquatic humic substances: Investigations by means of an ion exchange-based flow procedure. **Analytical Chemistry**, v. 807, p. 800-807, 1994.

CHAI, X.; LIU, G.; ZHAO, X. et al. Complexion between mercury and humic substances from different landfill stabilization processes and its implication for the environment. **Journal of hazardous materials**, v. 209-210, p. 59-66, 2012. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22285919>>.

CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E. J. et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. v. 48, n. 2002, p. 59-68, 2008.

COSTA, J. B. **Caracterização e Constituição do Solo**. 3. ed. [s.l.]: Fundação Calouste Gulbunbonkan, 1985.

ELKINS, K. M.; NELSON, D. J. Spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminum with humic substances. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 228, p. 205-225, 2002.

ENGBRETSON, R. R.; VON WANDRUSZKA, R. The effect of molecular size on humic acid associations. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 11-12, p. 759-767, 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0146638097000570>>.

LAL, R. Soil Carbon Sequestration Impacts on Global. **Science**, v. 304, p. 1623-1627, 2004.

LIU, C.; PRAKASH, J.; JEAN, J. et al. The geochemical characteristics of the mud liquids in the Wushanting and Hsiaokunshui Mud Volcano region in southern Taiwan: Implications of humic substances for binding and mobilization of arsenic. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 128, p. 62-71, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.006>>.

LOBARTINI, J. C.; TAN, K. H.; REMA, J. A. et al. The geochemical nature and agricultural importance of commercial humic matter. **The Science of the Total Environment**, v. 113, p. 1-15, 1992.

MEILI, M.; IVERFELDT, A.; HAKANSON, L. Mercury in the surface water of swedish forest lakes - concentrations, speciation and controlling factors. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 3, p. 439-453, 1991.

MONIZ, A. C. **Elementos de Pedologia**. Rio de Janeiro: Editora S.A, 1975.

MUSCOLO, A.; SIDARI, M.; NARDI, S. Humic substance: Relationship between structure and activity . Deeper information suggests univocal findings. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 129, p. 57-63, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.012>>.

NANTSIS, E. A.; CARPER, W. R. Effects of hydration on the molecular structure of divalent metal ion- fulvic acid complexes: a MOPAC ( PM3 ) study. **Journal of Molecular Structure**, v. 280, n. 98, 1998.

NARDI, S.; MUSCOLO, A.; VACCARO, S. et al. Relationship between molecular characteristics of soil humic fractions and glycolytic pathway and krebs cycle in maize seedlings. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, p. 3138-3146, 2007.

NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Molecular Rigidity and Diffusivity of  $Al^{3+}$  And  $Ca^{2+}$  Humates As Revealed by NMR Spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 7, p. 2417-2424, 2009.

NUZZO, A.; SÁNCHEZ, A.; FONTAINE, B. et al. Conformational changes of dissolved humic and fulvic superstructures with progressive iron complexation. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 129, p. 1-5, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.010>>.

PICCOLO, A.; CONTE, P. Molecular size of humic substance. Supramolecular associations versus macromolecular polymers. **Advances in Environmental Research**, v. 3, n. 4, p. 508-521, 2000.

PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. M. Like Conformation of Humic Substances as Revealed by Size Exclusion. **Chemosphere**, v. 33, n. 4, p. 595-602, 1996.

PICCOLO, A.; SPACCINI, R.; NIEDER, R. et al. Sequestration of a biologically labile organic carbon in soils by humified organic matter. **Climatic Change**, v. 67, p. 329-343, 2004.

PRADO, A. G. S.; VIEIRA, E. M.; REZENDE, M. O. et al. Monitoring of the Harmful Concentrations of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2, 4-D) in Soils with and without Organic Matter. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 4, p. 485-488, 2001.

PUCHALSKI, M. M.; MORRA, M. J. Fluorescence Quenching of Synthetic Organic Compounds by Humic Materials. **Environmental science & technology**, v. 26, n. 9, p. 1787-1792, 1992.

RAMALHO, C. T.; CUNHA, E. F. F.; ALENCASTRO, R. B. et al. Differential Complexation between  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  with Fulvic Acid: A Computational Chemistry Study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 183, n. 1-4, p. 467-472, 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11270-007-9364-6>>.

RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter--a review. **Chemosphere**, v. 55, n. 3, p. 319-31, 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14987930>>.

ROCHA, J. C.; TOSCANO, I.; BURBA, P. Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by ion exchange with cellulose phosphate. **Talanta**, v. 44, n. 1, p. 69-74, 1997. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18966718>>.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; FURLAN, M. An Alternative Methodology for the Extraction of Humic Substance from Organic Soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 51-56, 1998.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E. ; ZARA, L. F. et al. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro)-Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). **Talanta**, v. 61, n. 5, p. 699-707, 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18969234>>.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A. A. 2009. **Introdução à Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, p. 197-217.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. **Astate of the structural concept for humic substances**. New York: Naturwissens Chaften, 1993.

SEIN, L. T.; VARNUM, J. M.; JANSEN, S. A. Conformational Modeling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 4, p. 546-552, 1999.

SERUDO, R. L.; DE OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C. et al. Reduction capability of soil humic substances from the Rio Negro basin, Brazil, towards Hg(II) studied by a multimethod approach and principal component analysis (PCA). **Geoderma**, v. 138, n. 3-4, p. 229-236, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706106003661>>.

SMEJKALOVÁ, D.; SPACCINI, R.; FONTAINE, B. et al. Binding of Phenol and Differently Halogenated Phenols to Dissolved Humic Matter As Measured by NMR Spectroscopy. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 14, p. 5377-5382, 2009.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions**. 2. ed. New York: John Wiley Incorporated, 1994.

TROUT, C. C.; KUBICKI, J. D. Deprotonation energies of a model fulvic acid. I. Carboxylic acid groups. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 1, p. 44-55, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703705007519>>.

WANG, D. Y.; QING, C. L.; GUO, T. Y. et al. Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 95, p. 35-43, 1995.

WERSHAW, R. L. A. New model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 1, p. 29-45, 1986.

WERSHAW, R. L. Model for Humus in Soils and Sediments. **Environmental science & technology**, v. 27, n. 4, p. 814-816, 1993.

YU, G.; WU, H.; JIANG, X. et al. Relationships between humic substance-bound mercury contents and soil properties in subtropical zone. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 18, n. 5, p. 951-7, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17278753>>.

# Capítulo 4



## 4. A APLICAÇÃO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) NO ESTUDO DO MERCÚRIO<sup>7</sup>

Wamber Broni de Souza<sup>8</sup>, Genilson Pereira Santana<sup>9</sup>

### 4.1. Resumo

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um método recomendado para sistemas multieletrônicos cujo custo computacional é significativamente reduzido. A DFT é uma ferramenta importante que é utilizada para diversos estudos teóricos, como geometria, espectroscopia, reação, etc. Esta revisão apresenta o uso da DFT no estudo de Hg e seus compostos. Inicialmente, As teorias do DFT, Potenciais efetivo de caroço (ECP) e do funcional B3LYP, recomendados estudar o Hg, são apresentadas. Finalmente, as aplicações da DFT são demonstradas em vários estudos teóricos de Hg, tais como a geometria, espectroscopia, reações de oxi-redução, distribuição eletrônica, e energia de hidratação.

**Palavras-Chave:** B3LY, ECP, sistemas multieletrônicos.

---

<sup>7</sup>Parte da tese de Doutorado do primeiro autor junto à Universidade Federal do Amazonas

<sup>8</sup>Professor Assistente do Colegiado de Zootecnia da Universidade Federal do Amazonas, ICSEZ, Estrada Parintins-Macurany, 1805, Jacaréacanga, Parintins, Amazonas, email: wambersaa@ufam.edu.br

<sup>9</sup>Professor Associado do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas – Depto de Química, ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas, e-mail: gsantana2005@gmail.com

## 4.2. Abstract

The Density Functional Theory (DFT) is a method recommended to multielectronic systems in which the computational cost is significantly reduced. The DFT is an important tool that is used to several theoretical studies, such geometry, spectroscopy, reaction, etc. This review presents the use of the DFT in the study of Hg and its compounds. Initially, the DFT, Effective Core Potential (ECP), and B3LYP theories, recommend to study the Hg, are presented. Finally, the applications of the DFT are shown in several theoretical studies of Hg, such as geometry, spectroscopy, oxy-reduction reactions, electronic distribution, and hydration energy.

**Key-words:** B3LY, ECP, multielectronic systems.

## 4.3. Introdução

O estudo teórico do Hg é difícil por causa da quantidade de elétrons. Os 80 elétrons do Hg implica no uso intensivo da mecânica quântica, principalmente o tempo computacional que é muito grande. Neste contexto, a Teoria do DFT é uma ferramenta importante, sendo atualmente a mais usada no estudo do Hg e seus compostos (LIU et al., 2010).

Conhecer o comportamento dos átomos e moléculas oferece um caminho para a concepção de novos materiais com características e propriedades específicas em muitas áreas da ciência e tecnologia. Neste contexto, a DFT tornou-se a principal técnica para o estudo da matéria em nível atômico. A DFT é amplamente usada por químicos teóricos para resolver uma das equações fundamentais da mecânica quântica, que é a equação de Schrödinger (TSIPIS, 2005).

Esta equação evoluiu a partir de uma teoria enigmática, desenvolvida no início do século XX por cientistas proeminentes, como Planck, Einstein, Bohr, Heisenberg, Schrödinger, de Broglie, Born, Pauli e Dirac. A equação de Schrödinger representa a mais precisa das teorias já desenvolvidas. Se resolvida precisamente, ela é capaz de calcular a energia ou o estado de uma partícula atômica e/ou sistemas moleculares. Na forma geral, para a maioria das situações de interesse, a equação de Schrödinger é escrita como,

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Em que,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $E$  é a energia eletrônica do sistema e  $\psi$  é a função de onda do sistema. A função de onda  $\psi$  é de suma importância para a interpretação da mecânica quântica. Então, o hamiltoniano é dado por:

$$H^M = \sum_a -\frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 + \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_a -\frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}$$

O primeiro termo do hamiltoniano expressa a energia cinética dos núcleos, o segundo termo é a energia cinética dos elétrons, o terceiro termo representa a interação coulombiana atrativa entre os  $N$  elétrons e os  $N'$  núcleos, o quarto é a repulsão entre os elétrons e o quinto termo expressa a repulsão entre os núcleos.

Segundo Born e Oppenheimer, os movimentos dos núcleos e dos elétrons podem ser separados com o intuito de simplificar a equação de Schrödinger para o estudo de moléculas. Com isso, ao invés de resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, esta aproximação considera o núcleo fixo para obter a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico de uma molécula. Assim, a equação de Schrödinger para movimento nuclear pode ser obtida a partir da energia total do sistema, levando em consideração a influência eletrônica.

Por outro lado, A DFT baseada no teorema de Hohenberg-Kohn-Sham (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965), procedimento alterado por Levy (LEVY e PERDEW, 1985), contorna o uso da função de onda  $\psi$  da interação de muitos corpos, fazendo uso de uma função muito mais simples chamada de densidade eletrônica  $\rho$  juntamente com uma função de onda não auxiliar de elétrons não-interagentes.

A vantagem da densidade eletrônica  $\rho$  é que é considerada uma observável física, podendo, portanto, ser obtida experimentalmente. Embora isso não seja verdade para átomos ou moléculas isoladas, cujo princípio da incerteza dificulta o estudo atomístico, a DFT tem contribuído significativamente para o avanço da química quântica.

De acordo com a literatura a DFT é baseada na premissa de que a química computacional é a chave para o entendimento e previsão do comportamento de um amplo conjunto de fenômenos físicos, químicos e biológicos, possibilitando um avanço científico do século XXI (TSIPIS, 2005).

#### **4.4. Metodologia**

Neste estudo foram utilizadas as fontes bibliográficas consultadas como: *Scopus*, *Google acadêmico*, SciELO para a realização do estudo. Especificamente no caso das aplicações da DFT no estudo de compostos de Hg o levantamento bibliográfico foi de 1927 a 2013. As aplicações abordaram o período de 2005 a 2013.

#### **4.5. O modelo DFT**

Em 1964 Hohenberg e Kohn demonstraram que a energia exata de um sistema de muitos corpos no estado fundamental não degenerado pode ser determinada por meio de sua densidade eletrônica, como representado pela equação

$$E_v[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho]$$

$v(r)$  representa o potencial externo e  $F[\rho]$ , o funcional universal (HOHENBERG e KOHN, 1964; PARR e YANG, 1989). Desse modo a energia é um funcional da densidade do sistema no estado fundamental, pois, quando uma função é dependente de outra função, é denominada funcional (PARR e YANG, 1989). Essa teoria é conhecida como DFT, e deve-se ressaltar que ela satisfaz o princípio variacional e que essa teoria também poderia ser aplicada para sistemas no estado fundamental com estados degenerados (LEVINE, 2000; PARR e YANG, 1989, LEVY e PERDEW, 1985). Hohenberg e Kohn desmonstraram dois teoremas o quais são formulados como segue: (i) A energia total do sistema é o único funcional de densidade de elétron e (ii) seu mínimo corresponde a energia do estado fundamental (que implicitamente calcula as propriedades químicas do sistema a 0 K).

Note-se que o uso de a densidade eletrônica como uma variável não foi "inventado" por esses autores, uma vez que foi introduzida no início dos anos da mecânica quântica por Thomas (THOMAS, 1927) e FERMI (FERMI, 1928) cujo desenvolvimento matemático, cuja evolução matemática, no entanto, não deu origem a uma formulação tecnicamente utilizável como os autores da DFT fizeram depois.

Kohn e Sham expressaram a energia total do funcional para um gás de elétrons interagindo em um potencial estático  $v(r)$  como segue:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)d^3, \text{ onde}$$

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \rho(r)\rho(r')/|r-r'| d^3rd^3r' + E_{xc}[\rho(r)]$$

$F[\rho(r)]$  é um funcional universal cujos termos são relativos a

i- energia cinética:  $T[\rho(r)]$

ii- energia de interação de Hartree

$$\left(\frac{1}{2}\iint\rho(r)\rho(r')/|r-r'|d^3rd^3r'\right)$$

iii- energia de troca-correlação (XC) ( $E_{xc}[\rho(r)]$ )

Por isso o termo XC aparece como a diferença entre a energia cinética verdadeira e essa de um sistema de gás de elétrons não interagindo mais a diferença entre a verdadeira energia de interação e essa de Hartree. A falta de informação sobre o sistema químico real é incorporado nela e seu cálculo preciso é o alicerce de métodos computacionais modernos. Assim, pode-se ver que, por construção, o DFT é uma "teoria exata" se o real  $E_{xc}[\rho(r)]$  eram conhecidos.

Portanto, A DFT é uma teoria importante que possibilitou sua aplicação em diversas áreas da ciência como, por exemplo, a química e a biologia. Um intenso trabalho de pesquisa e sistemáticas metodologias vêm sendo desenvolvidas visando melhorar os funcionais com a finalidade de melhor descreverem as propriedades de sistemas moleculares. No entanto, deve-se ressaltar que o funcional universal exato é ainda desconhecido (LEVINE, 2000, PARR e YANG, 1989).

Geralmente as principais aproximações utilizadas na DFT são: (LEVINE, 2000, PARR e YANG, 1989, CRAMER, 2003)

- a) Densidade local (LDA- *Local Density Aproximation*): consiste no tratamento da densidade eletrônica localmente como sendo um gás eletrônico homogêneo. São os mais simples funcionais de troca e correlação.
- b) Densidade de spin local (LSDA-*Local Spin Density Aproximation*): é adotada para estudar sistemas de camada aberta (spins desemparelhados) e utiliza o formalismo de polarização de spins.

- c) Gradiente generalizado (GGA – *Gradient Generalized Approximation*): nesta aproximação as energias de correlação e de troca são dependentes tanto da densidade eletrônica quanto do gradiente da densidade (PERDEW, 1986, BECKE, 1988).

O  $E_{XC}^{GGA}$  é, usualmente, dividido em uma parte relativa à energia de troca e outra à de correlação, que podem ser modeladas separadamente.

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

iv- Funcionais híbridos: São também conhecidos como funcionais de correlação e de troca híbridos. Nesta metodologia a conexão entre modelos onde os elétrons não interagem entre si e sistemas cujos os elétrons interagem entre si é feito por meio da fórmula da conexão adiabática (HARRIS, 1984).

Em linhas gerais, a metodologia utilizada nos funcionais híbridos consiste em misturar as energias de troca (exata), calculadas com o método de Hartree-Fock, com as energias de correlação e de troca obtidas com a DFT, para melhorar o desempenho das energias calculadas com os métodos da DFT. As DFT implementadas estão incorporadas em programas disponíveis comercialmente ou os de livre acesso. até certo ponto, caixa“ pretas”, com um número apreciável de parâmetros ajustados. Contudo, resultados extremamente apurados de energias, espectros e outras propriedades podem ser obtidos com este método, dependendo do sistema em estudo e de finalidade de aplicação.

#### 4.6. Funções de base e o funcional B3LYP

Em química quântica, um conjunto de funções, empregadas para a representação de orbitais moleculares, é capaz de distinguir:

- a) Conjunto de bases mínimo (inclui uma função de base para cada orbital SCF atômico ocupado com membros quântico principal e angular distinto);
- b) Conjunto de bases com valência dividida (inclui duas ou mais funções de base para cada orbital de valência);
- c) Conjunto de bases de duplo zeta (DZ) (um conjunto de bases com valência dividida que inclui exatamente o dobro de funções do conjunto de bases mínimo);
- d) Conjunto de bases estendido (o conjunto maior do que o conjunto de bases de duplo zeta);
- e) Conjunto de bases polarizado (incorpora funções de base com número quântico de momento angular superior ao necessário para o átomo em seu estado eletrônico fundamental; permite que os orbitais se ajustem não somente em tamanho, mas também em sua forma);
- f) Conjunto de bases com funções difusas e outros.

É a partir das funções atômicas que são construídos os orbitais moleculares e, sendo assim, a escolha correta do conjunto de funções de base é essencial para o resultado final, seja em termos de precisão ou de rapidez. A escolha mais óbvia nos primeiros tempos da química computacional foi a adoção do chamado conjunto mínimo, composto apenas dos orbitais atômicos do átomo livre. Assim, o conjunto mínimo para o hidrogênio é um único orbital 1s, ao passo que para o carbono temos 1s, 2s, 2px, 2py e 2pz. Os orbitais para o átomo de hidrogênio, soluções exatas da equação de Schrödinger, são “orbitais do tipo Slater” (*Slater Type Orbitals*, STO) e possuem uma dependência radial  $\exp(-\zeta r)$  (SLATER, 1929 e 1930, ZERNER, 1930). O problema com essas funções é a sua forma matemática, que acaba por dificultar os cálculos. Por outro lado, funções Gaussianas,  $\exp(-\zeta r^2)$ , possuem propriedades que facilitam sua manipulação e se mostram atrativas para a



substituição dos STO. Porém, uma única Gaussiana não é capaz de reproduzir um STO, principalmente próximo à origem. Faz-se necessário então combinar várias Gaussianas para aproximar o comportamento de um STO, mas ainda assim o uso das Gaussianas traz simplificações.

No caso dos compostos de Hg é geralmente utilizado o funcional híbrido B3LYP, cuja energia obtida reflete a mistura de funcionais e seus respectivos pesos (HERTWIG e KOCH, 1997):

$$E_{B3LYP} = 0,2E_{HF} + 0,8E_X^{Slater} + 0,72E_X^{B88} + 0,81E_C^{LYP} + 0,19E_C^{VWN}$$

O B3LYP combina os funcionais propostos por Becke, Lee, Yang e Parr (HERTWIG & KOCH, 1997; DEVLIN, et al., , 1994; KIM E JORDAN, 1994). O LYP representa 81% da correlação de energia, que contém uma parte local e não local; isto é, gradiente dependente, o 19% restante é a energia de correlação adicionada. (PAIER, et al., 2007). Esse funcional híbrido é amplamente utilizado para prevê as propriedades físicas e química de uma ampla quantidade de moléculas.

Devido à grande quantidade de elétrons o estudo teórico por DFT no Hg deve ser realizado usando o ECP, o que reduz consideravelmente o custo computacional.

Por isso, cálculo de sistemas multieletrônicos de compostos que possuem átomos de metais de transição é um desafio na química quântica. A necessidade de calcular variáveis, como dependência entre o número de integrais e orbitais moleculares envolvidos dos átomos de metais de transição, conduz a um número consideravelmente grande de funções de base (GRANT e RICHARDS, 1998). Felizmente, a maioria dos elétrons presentes nos metais de transição é de camada interna (*core*) não estão diretamente envolvidos em formação (ou quebra) de ligações químicas. Por exemplo, o átomo de mercúrio possui a

seguinte configuração eletrônica: Hg (Z=80):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ . Neste caso, os orbitais de valência são representados por  $5s^2 5p^6, 5d^{10}, 6s^2$ .

O ECP considera dois tipos de elétrons: o *core* que os elétrons internos (pseudopotencial); e os elétrons de valência que são tratados de forma explícita (HAY e WADT, 1985).

Uma aproximação bastante utilizada para simplificar o uso de funções de base, principalmente em metais de transição, é a substituição destes orbitais internos por pseudopotenciais de caroço e tratar explicitamente apenas os elétrons presentes na camada de valência; neste caso são utilizados os ECP. Essencialmente, estes potenciais de caroço são utilizados para substituir os operadores de core (Coulomb e troca) que atuam nas camadas eletrônicas internas, por um potencial efetivo na equação do Operador de Fock que é descrito por

$$f(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \sum_A \frac{Z_A}{R_{iA}} + V^{HF}(1)$$

$\nabla^{HF}$  pode ser dividido em duas partes: Uma parte para tratar os elétrons de camada interna ( $V_{int}^{HF}$ ) e outra que contempla os elétrons de valência ( $V_{val}^{HF}$ ) como descrito abaixo:

$$V^{HF} = \left[ \sum_a^{N_{int}} (J_{int} - K_{int}) + \sum_b^{N_{val}} (J_{val} - K_{val}) \right]$$

$$V^{HF} = [V_{int}^{HF} - V_{val}^{HF}]$$

Na equação acima, o operador  $V_{int}^{HF}$  é substituído por um potencial efetivo ( $V_{eff}$ ) que atua apenas sobre os elétrons internos, e inclui as interações entre os elétrons internos e de valência de forma implícita. Este potencial deve reproduzir os orbitais atômicos de valência gerando um pseudo-orbital de valência que deve ser equivalente ao orbital original dentro da “região de valência”. Existem alguns potenciais efetivos de caroço desenvolvidos na literatura (HAY e WADT, 1985) e em sua maioria possuem definições matemáticas (analíticas) baseadas em expansões de funções gaussianas.

Para os elementos de transição e sistemas maiores, que possuem níveis d e f, pode-se tratar os elétrons de camada interna com pseudopotenciais relativísticos. Isso é importante, pois algumas mudanças relacionadas aos orbitais internos têm consequência direta sobre os orbitais de valência, como por exemplo, a contração de orbitais s e p de valência, acarretando, por exemplo, em menores comprimentos de ligação. A obtenção deste tipo de ECP é análoga à definição supramencionada. A diferença principal, onde reside na dificuldade de entendimento destes potenciais, está no fato de que tais ECP são baseados na resolução da equação de Dirac-Hartree-Fock (HARTREE, 1928; HARTREE, 1957; SLATER, 1951; FOCK, 1931), porém algumas ferramentas matemáticas devem ser utilizadas para que estes potenciais obtidos dentro de conceitos da mecânica quântica relativística sejam confiavelmente aplicados a estudos teóricos essencialmente não relativísticos.

Existem algumas considerações para o uso de ECP para átomos de metais de transição. A seleção da camada de valência, por exemplo, para qual não será aplicada ao ECP é de especial importância. Normalmente, utilizam-se os elétrons  $(n-1)s^2$ ,  $(n-1)p^6$ ,  $(n-1)d^x$  e  $(n)s^y$  como a camada de valência. (KAHN et al., 1976).

Geralmente, o procedimento empregado para a geração dos ECPs segue o método básico descrito por Kahn, Cowan, and Hayll, como mostrado abaixo:

- a. Os orbitais do “núcleo” devem ser substituídos e os orbitais remanescentes de “valência” são definidos;
- b. Orbitais de valência numérico ( $\phi_l$ ) são obtidos do campo auto-consistente (relativístico ou não relativístico) Cálculos Hartree-Fock para  $l = 0, 1, \dots, L$ , onde  $L$ , em geral, é maior do que o maior número quântico de momento angular de qualquer orbital do núcleo.
- c. Pseudo-orbitais ( $\tilde{\phi}_l$ ) são derivados de orbitais Hartree-Fock ( $\phi_l$ ) de maneira que  $\tilde{\phi}_l$  está próximo de  $\phi_l$  na camada externa (camada de valência) do átomo.
- d. Os potenciais numéricos são ajustados com as funções gaussianas, sendo o potencial total representado por

$$U(r) = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} [U_l(r) - U_L(r)] \hat{P}_l$$

- e. O pseudo-potencial numéricos são ajustados por funções gaussianas para obter o conjunto de base para os cálculos das moléculas. Os pseudo-orbitais numéricos são também ajustados com funções gaussianas para calcular o conjunto de bases.

#### 4.7. Aplicações do DFT no estudo do Hg

De modo geral, a DFT usando os métodos BLYP, B3LYP, PBE0 e PBE0-GIAO tem contribuído para o entendimento de diversas áreas do conhecimento (ARICI e YURDAKUL, 2005), (Kandemirli, Köksoy, Arslan, Sagdinc, & Berber, 2009)(Xu et al., 2006). As bases LANL2DZ e 6-31G(d) e o método B3LYP são as mais usadas no estudo dos compostos de Hg.

É possível encontrar aplicações de DFT no estudo do Hg nas espectroscopias vibracionais FT-IR e RAMAN (Diana & Marchese, 2010), (Sagdinc & Pir, 2009), na simetria de moléculas sintetizadas (GOLCUK, et al., 2005), (BECK e KLAPÖTKE, 2008), na geometria de complexos, (CHAUHAN et al., 2006; SABOUNCHEI, et al., 2007, KURTARAN, et al., 2007), distribuição de densidade eletrônica do orbital de fronteira (RIIS, et al., 2005), polarizibilidade (SALEK, et al., 2005), adsorção de NO<sub>x</sub> e metais por Hg (RUBEL, et al., 2005). (JAIN et al., 2010), adsorção do Hg<sup>0</sup> por CaO, carbono ativado cluster de Au (ZHAO e ZHENG, 2009), (SASMAZ et al., 2012) (Ahmad, et al., 2013) , adsorção de Hg<sup>2+</sup> por poliestireno suportado por bis-8-oxiquinolina (SUN et al., 2012), sensor químico de Hg<sup>2+</sup> (Basheer, et al., 2006) (Martínez, et al., 2010), estudo anisotropia Hg-P (BRYCE, et al., 2009), energia de dissociação da ligação (PANDEY, 2007), estudo de hidratação do Hg<sup>+</sup> e Hg<sup>2+</sup> (HOFER, et al., 2008) (MARTÍNEZ et al., 2010), mecanismo de reação (CASTRO, et al., 2009), (DREW, e DATTA, 2009), deslocamento químico de complexos (XU et al., 2006), simulação da ligação do Hg, HgCl e HgCl<sub>2</sub> sobre superfície de carbono ativado e maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (PADAK e WILCOX, 2009), ( GUO e ZHENG, 2010) e oxidação do Hg (OLSON et al., 2009).

#### **4.9. Considerações finais**

Uma das questões importantes na química ambiental é o problema da especiação das diversas espécies dos elementos químicos. No caso do Hg a DFT se mostrou ser uma ferramenta interessante, pois é capaz de fornecer informações importantes sobre este metal pesado. O número de aplicações apresentado para DFT sugerem sua utilização em diversas áreas do conhecimento.

No caso da química ambiental pode-se fazer previsão das transformações do Hg em seus estados de oxidação, ligações químicas para formar organomercuriais, além de outros estudos. Com isso, a problemática de sua toxicidade nos mais variados compartimentos ambientais, tais como aquático, solo, entre outros.

### **Agradecimentos**

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), pela Bolsa de Doutorado.

### **Divulgação**

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. Os autores e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

### **4.10. Referências**

SIDDIQUI, S. A.; BOUARISSA, N.; RASHEED, T.; Al-ASSIRI, M. S. Quantum chemical study of the interaction of elemental Hg with small neutral , anionic and cationic Au n ( n = 1 – 6 ) clusters. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 995–1002, 2013.

ARICI, K.; YURDAKUL, M. HF and DFT studies of the structure and vibrational spectra of 8-hydroxyquinoline and its mercury ( II ) halide complexes. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, p. 37–43, 2005. doi:10.1016/j.saa.2004.03.026

BASHEER, M. C.; ALEX, S.; THOMAS, K. G.; SURESH, H.; DAS, S. A squaraine-based chemosensor for Hg 2C and Pb 2C. **Tetrahedron**, v. 62, p. 605–610, 2006. doi:10.1016/j.tet.2005.10.012

BECK, W.; KLAPÖTKE, T. M. Mercury fulminate: ONC–Hg–CNO or CNO–Hg–ONC – a DFT study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 848, n. 1-3, p. 94–97, 2008 doi:10.1016/j.theochem.2007.09.013

BRYCE, D. L.; COURCHESNE, N. M. D.; PERRAS, F. A. Measurement of  $\delta(1)J((199)\text{Hg}, (31)\text{P})$  in  $[\text{HgPCy}_3(\text{OAc})_2]_2$  and relativistic ZORA DFT investigations of mercury-phosphorus coupling tensors. **Solid state nuclear magnetic resonance**, v. 36, n. 4, p. 182–91, 2009. doi:10.1016/j.ssnmr.2009.11.004

CASTRO, L.; DOMMERGUE, A.; FERRARI, C.; MARON, L. A DFT study of the reactions of  $\text{O}_3$  with  $\text{Hg}^\circ$  or  $\text{Br}^-$ . **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 35, p. 5708–5711, 2009. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.038

CHAUHAN, A. K. S.; KUMAR, A.; SINGH, P.; SRIVASTAVA, R. C.; BUTCHER, R. J.; BECKMANN, J.; DUTHIE, A. Structural characterization of rare intramolecularly (1,4-Te $\cdots$ N) bonded diorganotellurides and their monomeric complexes with mercury (II) halides: Metal assisted C–H $\cdots$ X (Hg) interactions leading to supramolecular architecture. **Journal of Organometallic Chemistry** v. 691, p. 1954–1964, 2006. doi:10.1016/j.jorganchem.2006.01.034

DEVLIN, P. J.; STEPHENS, F. J.; CHABALOWSK, C. F.; FRISCH, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.

DIANA, E.; MARCHESE, E. Vibrational and DFT analysis of perfluoro-*o*-phenylenemercury compounds. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 695, n. 12-13, p. 1651–1656, 2010. doi:10.1016/j.jorganchem.2010.03.031

DREW, M. G. B.; DE, S.; DATTA, D. Stereochemically non-rigid helical mercury(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 7, p. 2487–2491, 2009. doi:10.1016/j.ica.2008.11.008

GOLCUK, K.; ALTUN, A.; SOMER, M.; KUMRU, M. Vibrational and thermal studies of  $[\text{MBr}_2(\text{p-methylaniline})_2]$  (M:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ ) complexes. **Vibrational Spectroscopy**, v. 39, n. 1, p. 68–73, 2005. doi:10.1016/j.vibspec.2004.11.002

GUO, P.; GUO, X.; ZHENG, C. Roles of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in fly ash for mercury removal: Results of density functional theory study. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 23, p. 6991–6996, 2010. doi:10.1016/j.apsusc.2010.05.013

HERTWIG, R. H.; KOCH, W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? **Chemical Physics Letters**, v. 268, n. 5-6, p. 345–351, 1997. doi:10.1016/S0009-2614(97)00207-8

HOFER, T. S.; RANDOLF, B. R.; RODE, B. M. (2008). The hydration of the mercury(I)-dimer – A quantum mechanical charge field molecular dynamics study. **Chemical Physics**, v. 349, n. 1-3, p. 210–218, 2008. doi:10.1016/j.chemphys.2007.12.013

JAIN, A.; SEYED-REIHANI, S. ; FISCHER, C. C.; COULING, D. J.; CEDER, G.; GREEN, W. H. Ab initio screening of metal sorbents for elemental mercury capture in syngas streams. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 10, p. 3025–3033, 2010. doi:10.1016/j.ces.2010.01.024

KANDEMIRLI, F.; KÖKSOY, B.; ARSLAN, T.; SAGDINC, S., BERBER; H. Synthesis and theoretical study of bis(fluoroisatinato) mercury(II). **Journal of Molecular Structure**, v. 921, n.1-3, p. 172–177, 2009. doi:10.1016/j.molstruc.2008.12.045

KIM, K.; JORDAN, K. D. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 40, p. 10089–10094, 1994. doi:10.1021/j100091a024

KURTARAN, R.; ODABAŞIOĞLU, S.; AZIZOĞLU, A.; KARA, H.; ATAKOL, O. Experimental and computational study on [2,6-bis(3,5-dimethyl-N-pyrazolyl)pyridine]-(dithiocyanato)mercury(II). **Polyhedron**, v. 26, n. 17, p. 5069–5074, 2007. doi:10.1016/j.poly.2007.07.021

LIU, J.; QU, W.; YUAN, J.; WANG, S., QIU, J., & ZHENG, C. Theoretical Studies of Properties and Reactions Involving Mercury Species Present in Combustion Flue Gases †. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 1, p. 117–122, 2010. doi:10.1021/ef9005143

MARTÍNEZ, R.; ESPINOSA, A.; TÁRRAGA, A.; MOLINA, P. A new bis(pyrenyl)azadiene-based probe for the colorimetric and fluorescent sensing of Cu(II) and Hg(II). **Tetrahedron**, v. 66, n. 21, p. 3662–3667, 2010. doi:10.1016/j.tet.2010.03.080

OLSON, E. S.; AZENKENG, A.; LAUMB, J. D.; JENSEN, R. R.; BENSON, S. ; HOFFMANN, M. R. New developments in the theory and modeling of mercury oxidation and binding on activated carbons in flue gas. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 11, 1360–1363, 2009. doi:10.1016/j.fuproc.2009.08.006

PADAK, B.; WILCOX, J. Understanding mercury binding on activated carbon. **Carbon**, v. 47, n. 12, 2855–2864, 2009. doi:10.1016/j.carbon.2009.06.029

PAIER, J.; MARSMAN, M.; KRESSE, G. Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals? **The Journal of chemical physics**, v. 127, n. 2, p. 024103, 2007. doi:10.1063/1.2747249

PANDEY, K. K. Energy analysis of metal–metal bonding in [RM–MR] (M=Zn, Cd, Hg; R=CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, n. 5, p. 1058–1063, 2007. doi:10.1016/j.jorganchem.2006.10.067



RIIS-JOHANNESSEN, T.; JEFFERY, J. C.; ROBSON, A. P. H.; RICE, C. R.; HARDING, L. P. Solution and solid-state complexes of the potentially tetradentate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, p. 2781–2798, 2005. doi:10.1016/j.ica.2005.03.002

RUBEL, A.; ANDREWS, R.; GONZALEZ, R.; GROppo, J.; ROBL, T. Adsorption of Hg and NO on coal by-products. **Fuel**, v. 84, n. 7-8; 911–916, 2005. doi:10.1016/j.fuel.2005.01.006

SABOUNCHEI, S. J.; NEMATTALAB, H.; KHAVASI, H. R. Synthesis and characterization of new nitrate-bridged polymeric complexes of mercury ( II ) with phosphorus ylides. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, p. 5440–5446, 2007. doi:10.1016/j.jorganchem.2007.08.044

SAGDINC, S.; PIR, H. Spectroscopic and DFT studies of flurbiprofen as dimer and its Cu(II) and Hg(II) complexes. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 73, n. 1, p. 181–94, 2009. doi:10.1016/j.saa.2009.02.022

SALEK, P.; HELGAKER, T.; SAUE, T. Linear response at the 4-component relativistic density-functional level: application to the frequency-dependent dipole polarizability of Hg, AuH and PtH<sub>2</sub>. **Chemical Physics**, v. 311, n. 1-2, p. 187–201, 2005. doi:10.1016/j.chemphys.2004.10.011

SASMAZ, E.; KIRCHOFER, A.; JEW, A. D.; SAHA, A.; ABRAM, D.; JARAMILLO, T. F.; WILCOX, J. Mercury chemistry on brominated activated carbon. **Fuel**, v. 99, p. 188–196, 2012. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.036

SUN, C.; LI, C.; WANG, C.; QU, R.; NIU, Y.; GENG, H. Comparison studies of adsorption properties for Hg(II) and Au(III) on polystyrene-supported bis-8-oxyquinoline-terminated open-chain crown ether. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 291–299, 2012. doi:10.1016/j.cej.2012.06.007

TSIPIS, C. A. DFT study of “all-metal” aromatic compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 24, p. 2740–2762, 2005. doi:10.1016/j.ccr.2005.01.031

XIN, G.; ZHAO, P.; ZHENG, C. Theoretical study of different speciation of mercury adsorption on CaO (001) surface. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 32, n. 2, 2693–2699, 2009. doi:10.1016/j.proci.2008.06.090

XU, X.; FANG, L.; CHEN, Z.-X.; YANG, G.-C.; SUN, S.-L.; SU, Z.-M. Quantum chemistry studies on the Ru–M interactions and the <sup>31</sup>P NMR in [Ru(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>Ppy)<sub>2</sub>(MCl<sub>2</sub>)] (M=Zn, Cd, Hg). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, n. 9, p. 1927–1933, 2006. doi:10.1016/j.jorganchem.2006.01.051

DEVLIN P. J.; STEPHENS F. J.; CHABALOWSK C. F. The Journal of. **The Journal of Physical Chemistry**, v.98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.

HERTWIG, R. H.; KOCH, W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? **Chemical Physics Letters**, v. 268, n. 5-6, p. 345–351, 1997. doi:10.1016/S0009-2614(97)00207-8

KIM, K.; JORDAN, K. D. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 40, p.10089–10094, 1994. doi:10.1021/j100091a024

HOHENBERG, P.; KOHN, W. In homogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 136, p. 864-871, 1964.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford University Press, Oxford, 1989.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5 ed. Prentice Hall, New Jersey, 2000.

LEVY, M. e PERDEW, J. P. Hellman-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functional. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. **Physical Review A**, v.32, n. 4, p. 2010-2021, 1985.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. John Wiley, Chichester, 2003.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation-energy of the in homogeneous electron-gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822-8824, 1986.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.

HARRIS, J. Adiabatic connection approach to Kohn-Sham theory. **Physical Review A**, v. 29, n.4, p. 1648-1659, 1984.

SLATER, J. C. The theory of complex spectra. **Physical Review**, v. 34, p. 1293-1322, 1929.

SLATER, J. C. Atomistic shielding constants. **Physical Review**, v. 36, n. 36, p. 57-64, 1930.

ZERNER, C. Analytic atomic wave functions. **Physical Review**, v. 36, p. 51-56.

THOMAS, L. H. Proceedings of the Cambridge

Philosophical Society, v 23, p.542, 1927.

FERMI E, Zeitschrift für Physik. v.48;p. 73, 1928.

GRANT, G. H.; RICHARDS, W. G. *Computational Chemistry*; Oxford Science Publications, 1998

HAY, P. J.; WADT, W. R. *The Journal of Chemical Physics*, v. 82, p. 299-310, 1985.

HAY, P. J.; WADT, W. R. *The Journal of Chemical Physics* , v. 82, p. 270-283, 1985.

WADT, W. R.; HAY, P. J. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, v. 82, p. 284-298, 1985.

KAHN, L. R.; BAYBUTT, P.; TRUHLAR, D. G. *The Journal of Chemical Physics* , v. 65, p. 3826-3853, 1976.

KOHN, W.; SHAM, L. J. *Physical Review* , v. 140, p. 1133, 1965.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v.24, p. 89-110, 1928;

HARTREE, D. R. **The calculation of atomic structures**. Jonh Wiley, New york, 1957.

SLATER, J C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical. Review.*, v. 81, n. 3, p. 385-390, 1951.

FOCK, V. Zur vorstehenden bemerkung des Herr E. Schrodinger. *Zeitschrift für Physik.*, v. 70, p. 811, 1931

# Capítulo 5

## 5. UM ESTUDO TEÓRICO DAS ESTRUTURAS DO METIL E DIMETILMERCÚRIO

Wamber B. Souza,<sup>\*,a</sup> Genilson P. Santana<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Professor Assistente do Colegiado de Zootecnia da Universidade Federal do Amazonas, ICSEZ, Estrada Parintins- Macurany, 1805, Jacaréacanga, Parintins, Amazonas, email: wambersa@ufam.edu.br

<sup>b</sup>Professor Associado do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas – Depto de Química, ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas, e-mail: gsantana2005@gmail.com

### 5.1. Resumo

A química ambiental do Hg é revista extensivamente, especialmente o processo de redução do  $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^0$ . O Hg pode ser encontrado também em formas organomercuriais, das quais o metilmercúrio (metil-Hg,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) e dimetil-Hg (dimetil-Hg  $\text{CH}_3(\text{Hg})_2$ ) são as mais importantes. Estruturalmente a diferença entre as duas formas de Hg é a quantidade de grupos metilas. Ferramenta importante na consolidação de dados experimentais, os cálculos teóricos já comprovaram que são capazes de complementar resultados experimentais. Otimizações de geometria totalmente sem restrições foram realizados para as estruturas neutras dimetilmercúrio (Dimetil-Hg), cloreto de metilmercúrio (MetHgCl), brometo de

---

\* wambersa@gmail.com

metilmercúrio (MetHgBr) , iodeto de metilmercúrio (MetHgI) e carregadas metilmercúrio (Met-Hg), íon óxido de metilmercúrio (MetHgO<sup>-</sup>), íon sulfeto de metilmercúrio (METHgS<sup>-</sup>), íon seleneto de metilmercúrio (MetHgSe<sup>-</sup>) em fase gasosa usando o DFT com o funcional B3LYP com o conjunto de base LANL2DZ. Os resultados mostraram que a estrutura do MetHg é mais reativa e menos estável do que o DimetHg. O comprimento de ligação MetHg-X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>) aumenta com o volume. No caso de MetHg-X (X = O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> and Se<sup>2-</sup>), o comprimento de ligação C-Hg permanece praticamente inalterado. A análise de distribuição de carga revelou que o Hg apresenta tendência para oxidação ou redução dependendo do ânion ao qual está ligado. A tendência de redução/oxidação é acompanhada por uma maior energia de estabilização (NBO) e energia de ligação ( $\Delta E_L$ ). Os orbitais HOMO-LUMO mostram que as estruturas MetHg-X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>) apresentam maiores valores de  $\Delta \epsilon$  do que Met-Hg-X (X = O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> and Se<sup>2-</sup>). Finalmente, o uso do B3LYP/LANL2DZ mostrou erros no comprimento de ligação em relação aos dados experimentais variando entre 4,74 e 6,43%.

Palavras-chave: Mercúrio, DFT, NBO, distribuição de carga.

## 5.2. Abstract

Environmental chemistry of Hg is extensively revised, especially the reduction process  $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^0$ . The Hg can also be found in forms organomercury, which the methylmercury (methyl-Hg,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) and dimethylmercury (dimethyl-Hg,  $\text{CH}_3(\text{Hg})_2$ ) are the most important. Structurally, the difference between the two forms of Hg is the number of methyl groups. Important tool in the consolidation of experimental data, theoretical

calculations have proven that they are capable of complementing experimental results. Geometry optimizations were performed entirely without restrictions for structures neutral dimethylmercury (Dimetil-Hg), methylmercury chloride (MetHgCl), methylmercury bromide (MetHgBr), methylmercury iodide (MetHgI) and charged methylmercury (Met-Hg) methylmercury oxide ion (MetHgO<sup>-</sup>), methylmercury sulfide ion (METHgS<sup>-</sup>), methylmercury selenide ion (MetHgSe<sup>-</sup>) on gas phase using DFT with B3LYP functional with the LANL2DZ basis set. Findings show that the structure of MetHg is more reactive and less stable than DimetHg. The bond length MetHg-X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>) increase with increasing volume. In the case of Met-Hg-X (X = O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> and Se<sup>2-</sup>), the bond length C-Hg remains virtually unchanged. The charge distribution analysis has revealed that the Hg tendency to oxidation or reduce depending on the anion to which it is binding. The trend of reduction/oxidation is accompanied by a greater stabilization energy (NBO) and binding energy ( $\Delta E_L$ ). The HOMO-LUMO orbital shows the structures Met-Hg-X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>) that has a larger  $\Delta\epsilon$  than Met-Hg-X (X = O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> and Se<sup>2-</sup>). Finally, the use of B3LYP/LANL2DZ shows errors in bond length in relation to the experimental data varying between 4.74 and 6.43%.

**Keywords:** Mercury, DFT, NBO, charge distribution.

### 5.3. Introdução

A química ambiental do Hg é revista extensivamente, especialmente o processo de redução do  $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^0$ . Consensualmente, essas transformações dependem

diretamente do potencial redox ( $E_h$ ) do compartimento onde o Hg se encontra, por exemplo, solos, corpos hídricos, sedimentos, entre outros. O Hg pode ser encontrado também em formas organomercuriais, das quais o metilmercúrio (metil-Hg,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) e dimetil-Hg (dimetil-Hg  $\text{CH}_3(\text{Hg})_2$ ) são as mais importantes.

O metil-Hg, conhecido como neurotoxina, é comumente encontrado em ambientes aquáticos (HALBACH, 1995). Outra característica importante do metil-Hg é que ele bioacumula e biomagnifica rapidamente nos tecidos adiposos. Por causa da afinidade do Hg por tecidos adiposos, cerca de > 95% das formas de Hg encontrada na maioria das espécies de peixes é metil-Hg (PORCELLA, 1994). Por outro lado, o dimetil-Hg, potencialmente mais perigoso que metil-Hg, é absorvido por via transdérmica e/ou inalação. Em doses de aproximadamente 400 mg de Hg, equivalente a algumas gotas ou cerca de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso corporal, o dimetil-Hg é letal, sendo classificado como supertóxico (GOSSELIN, 1984).

Estruturalmente a diferença entre as duas formas de Hg é a quantidade de grupos metilas. Considerada ferramenta importante na consolidação de dados experimentais, os cálculos teóricos já comprovaram que são capazes de complementar resultados experimentais. Dentre os métodos teóricos a teoria do funcional de densidade (DFT) demonstrou apresentar uma excelente relação entre o tempo computacional e a descrição da correlação eletrônica.

Embora tenha contribuído no estudo de estrutura um número expressivo de substância, no caso do Hg poucos trabalhos já foram publicados. E uma questão importante sobre o efeito na toxicidade do Hg é a introdução de uma segunda metila ou de outros ânions na estrutura poderia ser respondida. Nesse sentido, o presente trabalho visou



comparar por estudo teórico (DFT) a estabilidade e a reatividade do Dimetil-Hg e de compostos formados com o Metil-Hg e os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  e  $\text{O}^{2-}$ .

#### 5.4. Detalhes Computacionais

Otimizações de geometria totalmente sem restrições foram realizadas para as estruturas neutras Dimet-Hg, MetHgCl, MetHgBr, MetHgI e carregadas Metil-Hg, MetHgO<sup>-</sup>, MetHgS<sup>-</sup> e MetHgSe<sup>-</sup> em fase gasosa usando o DFT (LIU et al., 2011; SUN et al., 2011; GUO et al., 2011) com o funcional B3LYP (funcional híbrido de troca de Becke e de correlação Lee, Yang e Parr) (LEE, et al., 1988; BECKE et al., 1993) com o conjunto de base LANL2DZ (HAY e WADT, 1985). Todas as geometrias otimizadas foram seguidas pelos cálculos de frequência para garantir que a estrutura final corresponda a um mínimo verdadeiro sobre a energia potencial de hiper-superfície. Somente as estruturas contendo todas as frequências positivas foram consideradas para análise no presente trabalho. Todos os cálculos teóricos foram realizados com o pacote de programa de química computacional Gaussian 03 (FRISH, et al., 2004).

A estabilidade das ligações entre Met-Hg e os ligantes  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Se}^{2-}$  foi investigada via cálculo da energia de ligação ( $\Delta E_L$ ). A energia de ligação ( $\Delta E_L$ ) é definida como a diferença entre a energia total do produto menos a energia total dos reagentes, assim,

$$\Delta E_L = (E_P - E_R),$$

$E_P$  e  $E_R$  são a energia eletrônica do produto (MetHg-X) e dos reagentes (Met-Hg + X), sendo X ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Se}^{2-}$ ).

O método do orbital de ligação natural (NBO) (WEINHOLD e LANDIS, 2005) fornece um esquema para análise das interações ácido/base de Lewis (REED e CURTISS, 1988) como enfatizado nos cálculos de deslocalização de densidade eletrônica dentro de orbitais vazios. A análise NBO é realizada pelo exame de todas as possíveis interações entre NBOs doadores tipo Lewis “preenchido” e NBO aceptores tipo não Lewis “vazios”, e sua energia é estimada pela teoria de perturbação de segunda ordem. Uma vez que estas interações levam à perda de ocupação dos NBOs localizadas da estrutura idealizada de Lewis dentro dos orbitais vazios de não-Lewis, sendo referidos como correções de deslocalização da estrutura natural de Lewis de ordem zero. Para cada orbital NBO doador(i) e NBO acceptor(j) com deslocalização  $i \rightarrow j$  é estimado como

$$E = \Delta E_{i,j} = q_i \frac{F^2(i,j)}{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}$$

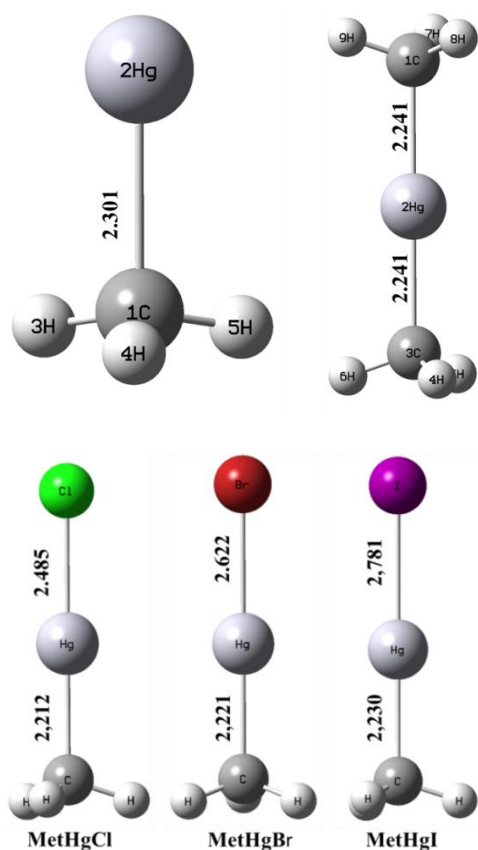
$q_i$  é o enésimo orbital doador ocupado,  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_j$  são os elementos diagonais (energia dos orbitais) e  $F(i,j)$  elemento fora da diagonal, respectivamente associado com a matriz Fock NBO (Weinhold e Landis, 2005).

## 5.5. Resultados e Discussão

### 5.5.1. Análise da Geometria

Os valores teóricos de comprimentos de ligação e a estrutura otimizada para as estruturas neutras do Dimetil-Hg, MetHgCl, MetHgBr, MetHgI e carregadas Met-Hg, MetHgO<sup>-</sup>, METHgS<sup>-</sup> e MetHgSe<sup>-</sup> são mostrados na Figura 5.1. Quando são comparados os comprimento de ligação Hg–C do Met-Hg é possível perceber uma redução de ~2,6%.(Dimetil-Hg), ~ 3,86% (MetHgCl), ~ 3,86% (MetHgBr), ~ 0,1% (MetHgI) para as

estruturas neutras e  $\sim 0,1\%$  para  $\text{MetHgO}^-$ ,  $\text{MetHgS}^-$  e  $\text{MetHgSe}^-$  para as estruturas aniônicas. Em princípio, a redução observada no comprimento de ligação implica em maior atração entre os núcleos. Para as estruturas neutras é observado que quanto mais volumoso o átomo maior é o comprimento de ligação. Nas estruturas aniônicas nota-se que o comprimento de ligação Hg–C mantém aproximadamente a mesma porcentagem de redução.



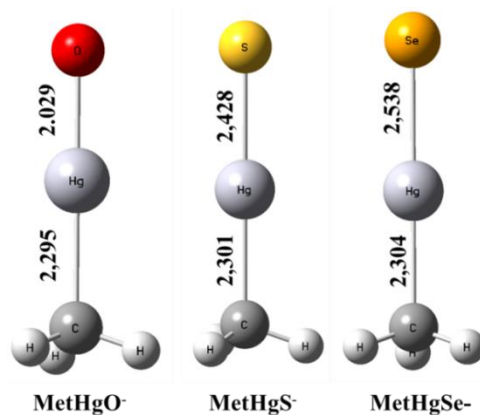


Figura 5.1. Geometria otimizada das estruturas do Met-Hg, Dimetil-Hg, MetHgCl, MetHgBr, MetHgI, MetHgO<sup>-</sup>, MetHgS<sup>-</sup> e MetHgSe<sup>-</sup> no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ.

Os valores de comprimentos de ligação Hg–X, em que X representa Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>, obtidos experimentalmente para os complexos de MetHgCl, MetHgBr e MetHgI são influenciados pelo ânion que se liga ao mercúrio (Tabela 5.1). Ressalta-se que o erro entre o valor teórico e o experimental é de 4,74%, 5,41% e 6,43% para as estruturas MetHgCl, MetHgBr e MetHgI, respectivamente.

Tabela 5.1. Comprimentos de Ligação Hg – X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>) obtidos teoricamente e experimentalmente por Iverfeldt e Persson (1986) dos complexos MetHgCl, MetHgBr e MetHgI.

Anion	Comprimento ligação (Å)	
	Teórico	Experimental
I <sup>-</sup>	2,781	2,649
Br <sup>-</sup>	2,622	2,480
Cl <sup>-</sup>	2,485	2,325

Na literatura não foi encontrada registros de complexos das estruturas de  $\text{MetHgO}^-$ ,  $\text{MetHgS}^-$ ,  $\text{MetHgSe}^-$ , o que dificulta a comparação entre valores teóricos e experimental. Teoricamente, observa-se para as estruturas  $\text{MetHgO}^-$ ,  $\text{METHgS}^-$ ,  $\text{MetHgSe}^-$  a seguinte correlação quanto menor o volume do íon, menor o comprimento de ligação (Figura 5.1).

### 5.5.2. Distribuição de Carga

Os valores de distribuição de cargas sugerem a tendência do Hg na estrutura do Met-Hg sofrer oxidação ou redução dependendo do tipo de ligante. A Tabela 5.2 mostra os valores de carga para o Hg (Met-Hg) antes e depois de complexado.

**Tabela 5.2.** Carga dos átomos de Hg no Metil-Hg e depois de formado o complexo e variação de carga  $\Delta Q'_{\text{Hg}}$  o obtidos da análise da populacional natural.

Complexo	Carga do Hg no complexo	$\Delta Q'_{\text{Hg}}$
Dimet-Hg	1,09	0,138
MetHgCl	1,095	0,143
MetHgBr	1,072	0,12
MetHgI	1,039	0,087
MetHgO <sup>-</sup>	0,901	-0,051
MetHgS <sup>-</sup>	0,898	-0,054
MetHgSe <sup>-</sup>	0,89	-0,062

$$\Delta Q'_{\text{Hg}} = \text{Carga do Hg no complexo} - \text{Carga Hg no Met} - \text{Hg (0,952)}$$

Quando o Met-Hg complexa com átomos de carga -1 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ), observa-se a ocorrência de processo de oxidação; ou seja, o Hg se torna mais positivo, oxidando-se de +0,952 (Met-Hg) para +1,095; +1,072 e +1,039 nas estruturas do  $\text{MetHgCl}$ ,  $\text{MetHgBr}$  e  $\text{MetHgI}$ , respectivamente. O aumento no valor de carga positiva se deve ao fato dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  serem muito eletronegativos, essa característica diminui a densidade eletrônica no Hg. Por outro lado, a complexação do Met-Hg com ânions de carga -2 ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Se}^{2-}$ ) é acompanhada por uma tendência de redução; ou seja, o Hg torna-se menos positivo com os seguintes valores +0,952 (Met-Hg) para +0,901 e +0,898, +0,890 nas estruturas de  $\text{MetHgO}^-$ ,  $\text{METHgS}^-$ ,  $\text{MetHgSe}^-$ , respectivamente. Apenas no caso do Dimetil-Hg a carga do Hg é +1,090, indicando um processo de oxidação. Portanto, o Hg na estrutura do Met-Hg pode sofrer tanto o processo de oxidação quanto o processo de redução dependendo do tipo de ânions.

### 5.5.3. Orbital Molecular de Fronteira (OMF)

A diferença de energia entre o HOMO (orbital molecular ocupado de energia mais alta) e LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia), conhecidos coletivamente como orbitais de fronteira fornecem importantes informações sobre a estabilidade cinética e reatividade de espécies moleculares. Enquanto que um grande gap de orbital de fronteira (gap de energia ou banda gap HOMO-LUMO) implica alta estabilidade cinética e baixa reatividade química, um pequeno valor de gap de energia (HOMO-LUMO) é geralmente associado com alta polarizabilidade, alta reatividade química e baixa estabilidade cinética (AIHARA, 1999a; AIHARA, 1999b). Os valores calculados de energia HOMO e LUMO

das estruturas neutras Dimetil-Hg, MetHgCl, MetHgBr, MetHgI e carregadas Met-Hg, MetHgO<sup>-</sup>, MetHgS<sup>-</sup>, MetHgSe<sup>-</sup> são mostrados na Tabela 5.3.

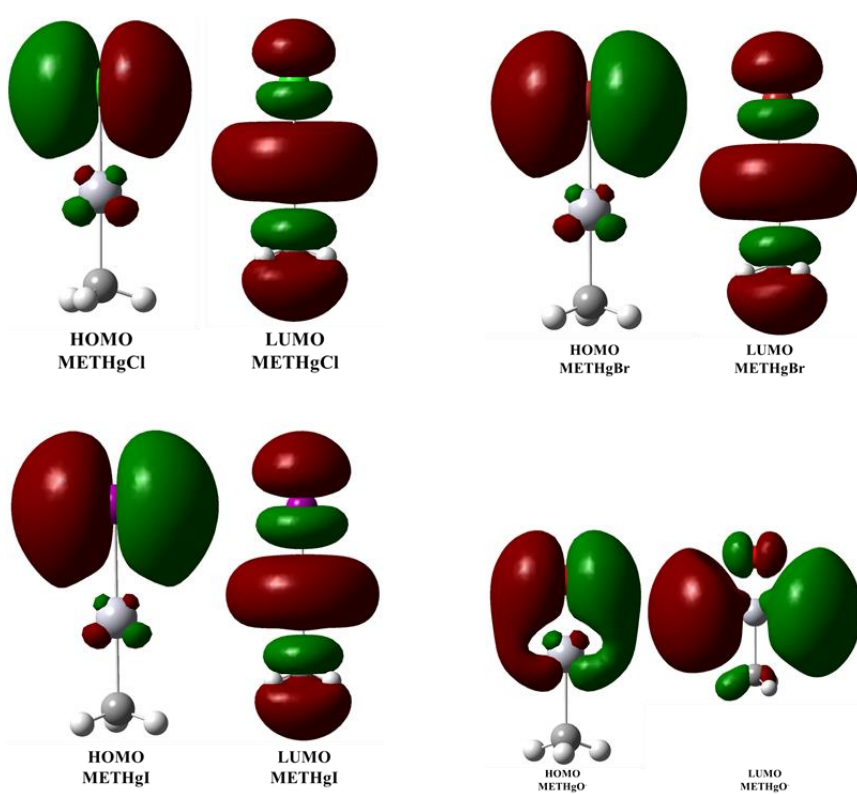
De acordo com os valores de gap de energia calculados, as estruturas consideradas neste trabalho apresentam duas tendências: uma forma neutra e outra carregada. Para as formas neutras, observa-se a seguinte ordem de estabilidade: Dimet-Hg > MetHgCl > MetHgBr > MetHgI. Para as formas carregadas temos a seguinte ordem: Met-Hg > MetHgO<sup>-</sup> > MetHgS<sup>-</sup> > MetHgSe<sup>-</sup>. Ao comparar os dois conjuntos observa-se que as estruturas do tipo Met-Hg-X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>) apresentam valores em média de  $\Delta\varepsilon$  maiores que Met-Hg-X (X = O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> e Se<sup>2-</sup>).

**Tabela 5.3.** Orbital molecular de fronteira das estruturas Dimetil-Hg, MetHgCl, MetHgBr, MetHgI e carregadas Met-Hg<sup>+</sup> MetHgO<sup>-</sup>, MetHgS<sup>-</sup>, MetHgSe<sup>-</sup>.

Complexo	$\varepsilon_{\text{HOMO}}$	$\varepsilon_{\text{LUMO}}$	$\Delta\varepsilon^*(\text{eV})$
Met-Hg	-0,51591	-0,34668	0,16923
Dimet-Hg	-0,22133	-0,00443	0,21690
MetHgCl	-0,27533	-0,065561	0,20976
MetHgBr	-0,26231	-0,06862	0,19369
MetHgI	-0,24908	-0,06962	0,17946
MetHgO <sup>-</sup>	0,01025	0,16634	0,15609
MetHgS <sup>-</sup>	-0,00283	0,14924	0,15207
MetHgSe <sup>-</sup>	-0,00356	0,14204	0,1456

\*  $\Delta\varepsilon = |\varepsilon_{\text{HOMO}} - \varepsilon_{\text{LUMO}}|$ , banda gap

A distribuição de densidade eletrônica da interação dos orbitais HOMO e LUMO das estruturas neutras Dimetil-Hg, MetHgCl, MetHgBr, MetHgI e carregadas Met-Hg MetHgO<sup>-</sup>, METHgS<sup>-</sup>, MetHgSe<sup>-</sup> são mostradas na Figura 5.2. É possível observar similaridade nos orbitais HOMO-LUMO das estruturas MetHgCl, MetHgBr e MetHgI; METHgS<sup>-</sup> e MetHgSe<sup>-</sup>. A distribuição de densidade eletrônica do orbital HOMO da estrutura MetHgO<sup>-</sup> não apresentou a mesma tendência para os orbitais HOMO das estruturas MetHgS<sup>-</sup> e MetHgSe<sup>2-</sup>, porém nota-se uma similaridade com o orbital HOMO da estrutura do Dimetil-Hg.





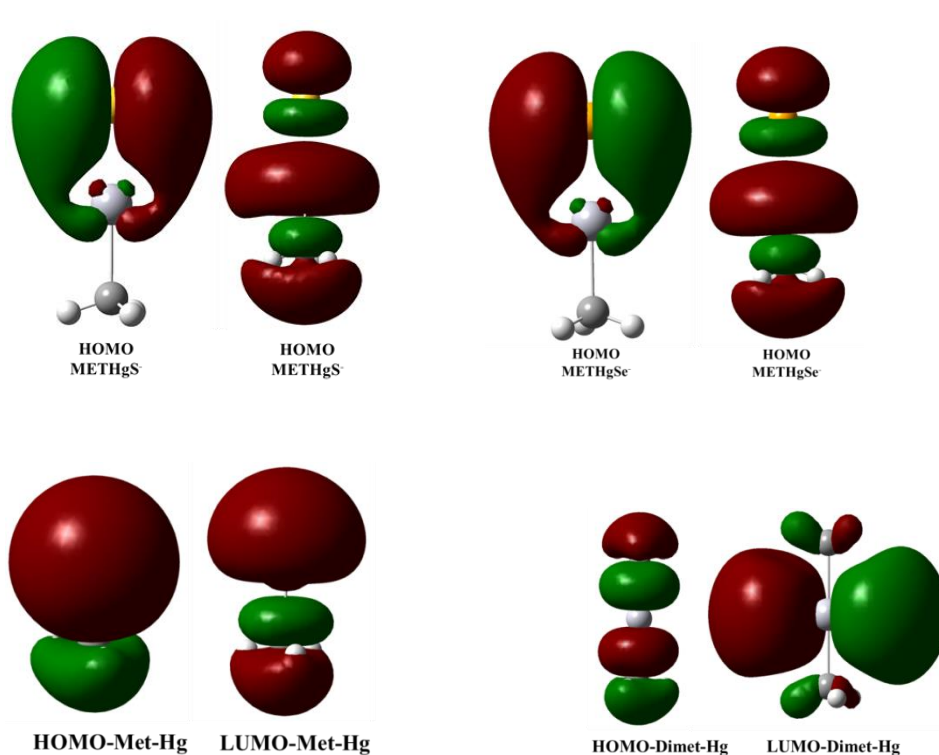


Figura 5.2. Orbital molecular de fronteira (HOMO e LUMO) das estruturas neutras Dimetil-Hg, MetHgCl, MetHgBr, MetHgI e carregadas Met-Hg<sup>+</sup> MetHgO<sup>-</sup> e METHgS<sup>-</sup>.

#### 5.5.4. Análise do Orbital de Ligação Natural

A Tabela 5.4 mostra as estimativas dos valores de energia de interação (ligante-antiligante) obtidas pela teoria de perturbação de 2<sup>o</sup> ordem para as principais interações encontradas nas estruturas neutras MetHgCl, MetHgBr, MetHgI e carregadas MetHgO<sup>-</sup>, METHgS<sup>-</sup>, MetHgSe<sup>-</sup>.

**Tabela 5.4.** Análise de teoria de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock na base NBO para as estruturas do Met-Hg e Dimetil-Hg.

	MetHgCl	MetHgBr	MetHgI	MetHgO <sup>-</sup>	MetHgS <sup>-</sup>	MetHgSe <sup>-</sup>
Tipo	LP(4)	LP(4)	LP(4)	LP(1)	LP(1)	LP(1)
Doador(i)	Cl	Br	I	C	C	C
Tipo	BD*(1)	BD*(1)	BD*(1)	BD*(1)	BD*(1)	BD*(1)
Aceptor(j)	C-Hg	C-Hg	C-Hg	Hg-O	Hg-S	Hg-Se
E <sup>(2)a</sup>	65,99	71,86	80,14	115,57	105,31	99,96
E(j)-E(i) <sup>(b)</sup> (a.u)	0,28	0,25	0,21	0,20	0,22	0,22
F(ij) <sup>c</sup> (a.u)	0,121	0,119	0,118	0,136	0,136	0,133

As principais interações ocorreram entre o par de elétrons isolado (LP) do átomo doador com dois centros (BD\*) aceptores: Cl e C-Hg; Br e C-Hg; I e C-Hg; C e Hg-O; C e Hg-S; e C e Hg-Se. Nota-se que uma inversão na estrutura do complexo em termos de interação. No caso do ânions monovalentes são o Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup> os doadores, enquanto no caso do ânions divalentes é o C o doador. Esse fato pode ser comprovado pela seguinte ordem de energia de estabilização doador-aceptor: para as estruturas neutras: Cl, C-Hg (65,99 kcal mol<sup>-1</sup>) < Br, C-Hg (71,86 kcal mol<sup>-1</sup>) < I, C-Hg (80,14 kcal mol<sup>-1</sup>) e para as estruturas aniônicas: C, Hg-O (115, 57 kcal mol<sup>-1</sup>) > C, Hg-S (105,31 kcal mol<sup>-1</sup>) > C, Hg-Se (99,96 kcal mol<sup>-1</sup>). Os valores de energia de estabilização mostram que as estruturas aniônicas são mais estáveis que a neutras. Portanto, pode ser afirmado que a formação da estruturas do tipo Met-Hg-X- (X = O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> e Se<sup>2-</sup>) é acompanhada por uma distribuição de carga no sentido de reduzir o Hg.

### 5.6. Energia de Ligação ( $\Delta E_L$ )

A Tabela 5.5 mostra a seguinte ordem para  $\Delta E_L$ :  $\text{MetHgO}^- < \text{MetHgS}^- < \text{MetHgSe}^- < \text{MetHgCl} < \text{MetHgBr} < \text{MetHgI}$ . As diferenças de  $\Delta E_L$  indicam que  $\text{MetHgO}^-$  é 114,63, 136,34, 331,46, 341,9, 350,6 kcal mol<sup>-1</sup> mais estável do que  $\text{MetHgS}^-$ ,  $\text{MetHgSe}^-$ ,  $\text{MetHgCl}$ ,  $\text{MetHgBr}$ ,  $\text{MetHgI}$ , respectivamente. O aumento da estabilidade da estrutura foi confirmada pela  $\text{MetHgO}^- \Delta E_L$ .

**Tabela 5.5.** Análise de teoria de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock na base NBO para as estruturas  $\text{MetHgO}^-$ ,  $\text{MetHgS}^-$ ,  $\text{MetHgSe}^-$ ,  $\text{MetHgCl}$ ,  $\text{MetHgBr}$ ,  $\text{MetHgI}$ .

$\text{MetHg-X}$	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
Cl	-172,85
Br	-162,41
I	-153,71
$\text{O}^{2-}$	-504,31
$\text{S}^{2-}$	-389,68
$\text{Se}^{2-}$	-367,97
$X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}$ e $\text{Se}^{2-}$	

Da mesma forma que foi observada para análise do orbital de ligação natural, a energia de ligação demonstra que maior estabilidade se encontra nas estruturas aniônicas. Neste contexto, esse resultado combinado com a distribuição de carga, presume-se que as estruturas do tipo  $\text{Met-Hg-X-}$  ( $X = \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}$  e  $\text{Se}^{2-}$ ) favorecem a tendência de redução do Hg.

## 5.7. Conclusão

De modo geral, a estrutura do metil-Hg é mais reativa e menos estável que a estrutura do dimetil-Hg. Os comprimentos de ligação C–Hg no Met-Hg-X ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ) aumentam com o aumento do volume. No caso do Met-Hg-X- ( $X = \text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Se}^{2-}$ ) o comprimento de ligação C–Hg permanece praticamente inalterado. A análise de distribuição de carga revelou que o Hg apresenta tendência para redução ou oxidação dependendo do ânion que está ligado. A tendência de redução/oxidação é acompanhado por uma maior energia de estabilização (NBO) e energia de ligação ( $\Delta E_L$ ). Os orbitais HOMO-LUMO mostra que as estruturas Met-Hg-X ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ) possui maior  $\Delta \epsilon$  que Met-Hg-X- ( $X = \text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Se}^{2-}$ ). Finalmente o uso do B3LYP/LANL2DZ apresentou erros nos comprimento de ligação em relação aos dados experimentais variando entre 4,74 e 6,43%.

## 5.8. Referência

AIHARA, J. Regular article Weighted HOMO-LUMO energy separation as an index of kinetic stability for fullerenes. **Theoretical Chemistry Account**, v.102, p. 134–138, 1999a. doi:10.1007/s002149800m93

AIHARA, J. Reduced HOMO–LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 37, p. 7487–7495, 1999b. doi:10.1021/jp990092i

CORBEIL, M. C.; BEAUCHAMP, A. L. Methylmercury(II) complexes with tryptophan and its N-acetyl derivative. **Canadian Journal of Chemistry**, v.66, p.2458–2464, 1988.

HOLLOWAY, C. E.; MELNÍK, M. Mercury organometallic compounds. Classification and analysis of crystallographic and structural data. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.495, p.1–31, 1995.

IVERFELDT, A.; PERSSON, I. The Structures of Solvated Methylmercury(II) Chloride, Bromide and Iodide in Pyridine Solution; Implications for Aqueous Solution. **Inorganica Chimica Acta**, v.111, p.111-178, 1986.

GOSSELIN, R. E.; SMITH, R. P.; HODGE, H. C. eds. **Clinical toxicology of commercial products**. 5th ed. Baltimore: Williams & Wilkins, 1984.

HALBACH, S. **Toxicity of detrimental metal ions**. In: Berthon, G. (Ed.), *Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids—Bioinorganic Medicine*, vol. 2. Marcel Dekker, Basel, pp. 749–754, 1995.

PORCELLA, D. **Mercury in the environment: Biogeochemistry**. In: Watras, C.J., Huckabee, J.W. (Eds.), *Mercury Pollution: Integration and Synthesis*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 3–19, 1994.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270–283, 1985. doi:10.1063/1.448799

LEE, C.; YANG W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

BECKE, A. L. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

FRISH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY JR., J. A.; STRAMANN, R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; T, J. A., MALICK, D. K; RABUCK, A. D; RAGHAVACHARI, K; FORESMAN, J. B; ORTIZ, J. V, CUI, Q; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G., LIASHENKO, A.; PISKORZ, P; KOMAROMI, I; . MARTIN, R. L; . FOX, D. J; . KEITH, T., AL-LAHAM, M. A; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A; CHALLACOMBE, M; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W; WONG, M. W; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. **Gaussian 03**, Revision D.01. Gaussian Inc, Wallington, CT. Wallingford CT: Gaussian 03, 2004.

WEINHOLD, F.; LANDIS, C. **Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective**; Cambridge University Press,: Cambridge, U.K., 2005; p. 760

REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 6, p. 899–926, 1988. doi:10.1021/cr00088a005

LIU, J.; CHENEY, M. A.; WU, F.; LI, M. . Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces. **Journal of hazardous materials**, V. 186, n. 1, p. 108–13, 2011. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.089

SUN, X.; HWANG, J. Y.; XIE, S. Density functional study of elemental mercury adsorption on surfactants. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1061–1068, 2011. doi:10.1016/j.fuel.2010.10.043

GUO, P.; GUO, X.; ZHENG, C. Computational insights into interactions between Hg species and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001). **Fuel**, v. 90, n. 5, p. 1840–1846, 2011. doi:10.1016/j.fuel.2010.11.007

# Capítulo 6

## 6. INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS MODELOS DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E $\text{Hg}^{2+}$ : UMA INVESTIGAÇÃO QUÍMICA TEÓRICA

Wamber Broni<sup>1</sup>, Puspitapallab Chaudhuri<sup>2</sup>, Genilson Santana<sup>1</sup>

*Department of Chemistry, Universidade Federal do Amazonas (UFAM), 69077-000 Manaus, AM*

*<sup>2</sup>Department of Physics, Universidade Federal do Amazonas (UFAM), 69077-000 Manaus, AM*

### 6.1. Resumo

As moléculas como ácidos benzoico (AB), ftálico (AFT), salicílico (AS) e 2,4-diidroxibenzoico (2,4-ADHBC) entre outras, são usadas para entender teoricamente aspectos físico-químicos de substâncias húmicas. Geralmente, essas moléculas são consideradas moléculas modelos de substâncias húmicas (MMSH). A interação dos íons carboxílicos das MMSH AB, AFT, AS e 2,4-ADHBC com íon  $\text{Hg}^{2+}$  formando MMSH-Hg foi investigada teoricamente pelo método DFT, modelo B3LYP/LANL2DZ, neste trabalho a fim de contribuir no entendimento do comportamento do Hg na natureza. Para o sistema MMSH-Hg foram calculadas a energia de ligação, energia HOMO-LUMO, energia de estabilização de segunda ordem. Adicionalmente, o processo de transferência de carga foi investigado usando a análise do orbital de ligação natural (NBO). De modo geral, a interação entre os íons carboxílico das MMSH e  $\text{Hg}^{2+}$  indicam a ocorrência de um processo de redução ao invés de complexação. Entre todas as MMSH-Hg, a interação  $\text{AB}\cdots\text{Hg}$  formada com os íons carboxílicos da AB mostrou ser a mais estável. As moléculas  $\text{AB}\cdots\text{Hg}$  e  $\text{AFT}\cdots\text{Hg}$  possuem os maiores valores de energia de estabilização de segunda ordem.



Palavras-chave: DFT, NBO, Ácido benzoico, Ácido ftálico, Ácido salicilo, ácido 2,4-diidroxibenzocarboxílico.

## 6.2. Abstract

The molecules such as Benzoic acid (AB), Phthalic acid (AFT), Salicylic acid (AS) e 2,4-dihydroxybenzoic acid (2,4-ADHBC) among others are used to understand theoretically the physicochemical aspects of humic substances. Generally, these molecules are called Model of Humic Substance Molecules (MHSM). The interaction of the carboxylic ions from MMSH AB, AFT, AS, 2,4-ADHBC with  $\text{Hg}^{2+}$  for forming the MMSH–Hg has been investigated theoretically by using DFT method with high level B3LYP/LANL2DZ model in order to contribute to the understanding of the behavior of Hg in nature. The binding energy, HOMO-LUMO energy levels, 2nd order stabilization energy have been calculated for the system MMSH–Hg. A Natural bond orbital (NBO) analysis has been performed to investigate the metal-ligand charge transfer process. In general, the interaction between carboxylic ions of the MMSH and  $\text{Hg}^{2+}$  indicate the occurrence of a reduction process rather than complexation. Among all MMSH-Hg, the interaction  $\text{AB}\cdots\text{Hg}$  formed with carboxylic ions AB proved to be the most stable. The NBO analysis showed that the model molecules  $\text{AB}\cdots\text{Hg}$  and  $\text{AFT}\cdots\text{Hg}$  have high values of 2nd order stabilization energy.

Keywords: DFT, NBO, Benzoic acid, Phthalic acid, Salicylic acid, 2,4-dihydroxybenzoic acid .

### 6.3. Introdução

O mercúrio, um poluente global, é considerado dentre os contaminantes o mais nocivo ao ambiente e a saúde humana ( MIRETZKY, et al., 2005). Ele é encontrado principalmente nas formas de mercúrio gasoso ( $Hg^0$ ), bivalente ( $Hg^{2+}$ ), mercúrio particulado e mercúrio orgânico (metilmercúrio e dimetilmercúrio). Essas formas têm características diferentes em termos de deposição, transporte, e influência nos ecossistemas (LINDQVIST e RODHE, 1985; SLEMR, et al., 1985; SCHROEDER e MUNTHE, 1998; LIN e PEHKONEN, 1999; BOENING, 2000).

Particularmente, o comportamento e o destino de  $Hg^{2+}$  em ambiente são controlados principalmente pelo processo de adsorção e/ou dessorção com vários adsorventes (THANABALASINGAM e PICKERING, 1985), bem como por reações de complexação e oxirredução etc. A matéria orgânica é o componente mais importante que controla o processo de adsorção e/ou dessorção de  $Hg^{2+}$ , afetando a sua retenção, liberação e mobilidade no ambiente (LINDQVIST e RODHE, 1985;SCHUSTER, 1991).

A matéria orgânica é composta por várias frações destacando as substâncias húmicas (SH), que são a parte ativa. A atividade das SH se devem aos grupos funcionais, como ácido carboxílico, fenólico, éter, amina, etc. Nos solos e sedimentos, por exemplo, as SH são responsáveis por diversas reações. No caso do Hg, elas participam do seu ciclo, reduzindo a espécie Hg (II) presentes em solo e sistema aquático à espécie Hg (0) volátil (ROCHA et al., 2000), na sorção de gases orgânicos e inorgânicos presentes na atmosfera, na biodisponibilidade de espécies metálicas e nutrientes para plantas e/ou organismos da micro ou macrofauna, além do que, interagem com compostos orgânicos antrópicos como pesticidas e herbicidas, apresentam efeito solubilizante sobre os compostos orgânicos,

podem reagir com o cloro, produzindo compostos orgânicos halogenados, os quais possuem características cancerígenas (ROCHA et al., 1997; ROCHA et al., 2003).

Existe um consenso na literatura de que a interação entre SH e metais ocorre predominantemente naqueles sítios de ligação formados por grupamentos carboxílicos, fenólicos e aminicos. Na verdade, as SH contêm diferentes números e tipos de sítios de complexação complexos de força variada. Cada sítio pode complexar íons metálicos específicos. O-doadores “duros” como grupos carboxílicos, por exemplo, interagem preferencialmente com metais “duros” como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , e  $\text{Al}^{3+}$ , enquanto que sítios “moles” como grupos N e S doadores, reagem com íons “moles” tais como  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ , and  $\text{Fe}^{2+}$ . No caso específico do  $\text{Hg}^{2+}$ , a literatura atribui dois comportamentos para a relação entre SH e Hg; complexação e/ou redução. Neste contexto o estudo teórico pode contribuir significativamente para o entendimento de qual processo que ocorre entre SH e  $\text{Hg}^{2+}$ ; ou seja, a interação entre uma base dura e um metal mole.

A complexidade das estruturas das SH dificulta enormemente o estudo teórico da interação com metais devido ao elevado custo computacional. Essa dificuldade é contornada com o uso de moléculas modelos, dentre as quais destacam as que contem grupos carboxílicos e fenólicos. Além de reduzir o tempo de cálculo os resultados da interação das moléculas modelo e mercúrio são capazes de explicar o comportamento do  $\text{Hg}^{2+}$  com as SH (WITWICKI, et al., 2009; SACHS e BERNHARD, 2011; FERNANDES et al., 2009). Para isso o uso da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), permite realizar cálculos de sistemas complexos como a interação SH com  $\text{Hg}^{2+}$ . A DFT tornou-se uma ferramenta poderosa para otimizar estruturas contendo grupos carboxílicos cujos resultados são muitos próximos dos dados obtidos experimentalmente.

No presente trabalho, a teoria do funcional de densidade (DFT) foi usada para investigar as interações entre  $\text{Hg}^{2+}$  e os grupos carboxílicos de quatro moléculas modelos de substâncias húmicas (MMSH): (i) ácido benzóico (AB), (ii) ácido ftálico (AFT), (iii) ácido salicílico (AS) e ácido 2,4-diidroxibenzocarboxílico (2,4-ADHBC) de forma a contribuir para a compreensão do comportamento do mercúrio na presença de substâncias húmicas no ambiente (LIU, et al., 2011; SUN, et al., 2011; GUO, e ZHENG, 2011).

#### 6.4. Detalhes computacionais

Otimizações de geometria totalmente sem restrições foram realizados para cada uma das MMSH, bem como para MMSH-Hg em fase gasosa usando o DFT com o funcional B3LYP (funcional híbrido de troca de Becke e de correlação Lee, Yang e Parr) (LEE, YANG, & PARR, 1988) com o conjunto de base LANL2DZ (HAY e WADT, 1985; BAKALOVA et al., 2010; YAN et al., 2012; SUN et al., 2011). Todas as geometrias otimizadas foram seguidas pelos cálculos de frequência para garantir que a estrutura final corresponda a um mínimo verdadeiro sobre a energia potencial de hiper-superfície. Somente as estruturas contendo todas as frequências positivas foram consideradas para análise no presente trabalho. Todos os cálculos teóricos foram realizados com o pacote de programa de química computacional Gaussian 03 (FRISH et al., 2004).

A estabilidade das interações entre as MMSH e  $\text{Hg}^{2+}$  foi investigada via cálculo da energia de ligação ( $\Delta E_L$ ). A energia de ligação ( $\Delta E_L$ ) é definida como a diferença entre a energia total do produto menos a energia total dos reagentes, assim,

$$\Delta E_L = (E_P - E_R),$$

$E_P$  e  $E_R$  são a energia eletrônica do produto (MMSH-Hg) e dos reagentes ( $\text{MMSH}^- + \text{Hg}^{2+}$ ).

O método do orbital de ligação natural (NBO) (WEINHOLD e LANDIS, 2005; GLENDENING, et al., 2012) fornece um esquema para análise das interações ácido/base de Lewis (WEINHOLD e LANDIS, 2005; REED, et al., 1988) como enfatizado nos cálculos de deslocalização de densidade eletrônica dentro de orbitais vazios. A análise NBO é realizada pelo exame de todas as possíveis interações entre NBOs doadores tipo Lewis “preenchido” e NBO aceptores tipo não Lewis “vazios”, e sua energia é estimada pela teoria de perturbação de segunda ordem. Uma vez que estas interações levam à perda de ocupação dos NBOs localizadas da estrutura idealizada de Lewis dentro dos orbitais vazios de não-Lewis, sendo referidos como correções de deslocalização da estrutura natural de Lewis de ordem zero. Para cada orbital NBO doador(i) e NBO acceptor(j) com deslocalização  $i \rightarrow j$  é estimado como

$$E = \Delta E_{i,j} = q_i \frac{F^2(i,j)}{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}$$

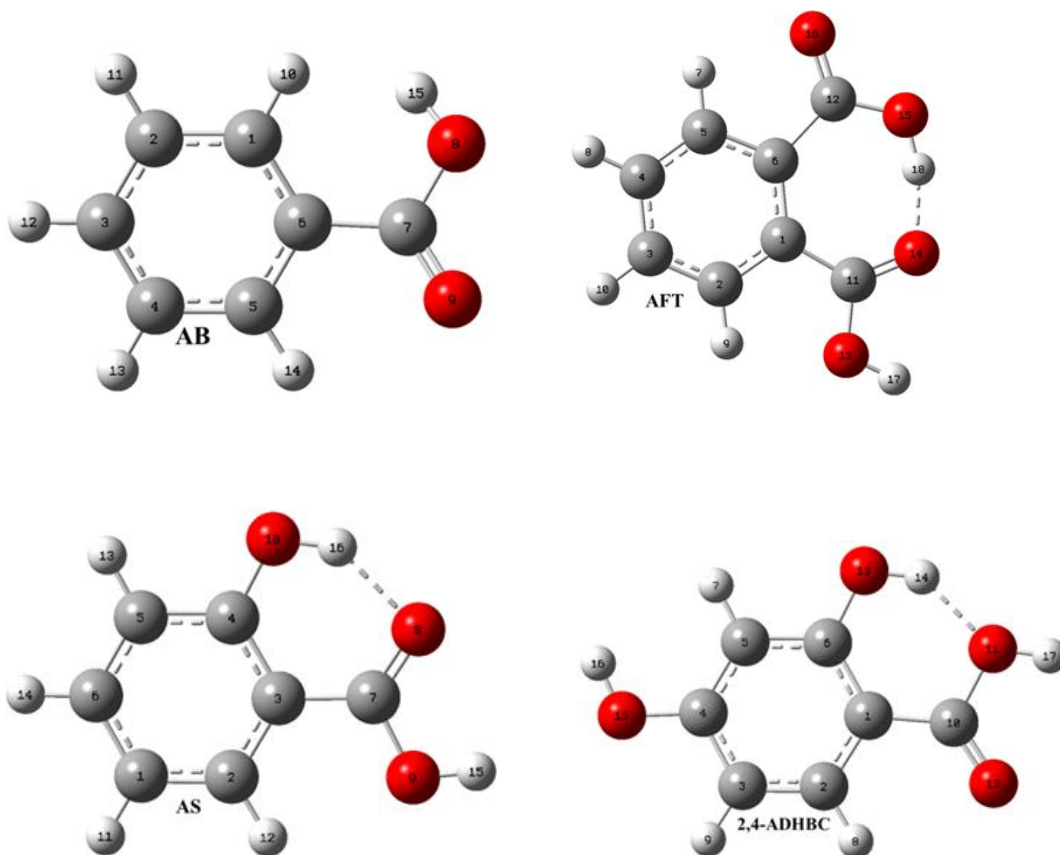
$q_i$  é o  $i$ -ésimo orbital doador ocupado,  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_j$  são os elementos diagonais (energia dos orbitais) e  $F(i,j)$  elemento fora da diagonal, respectivamente associado com a matriz Fock NBO.

## 6.5. Resultados e Discussão

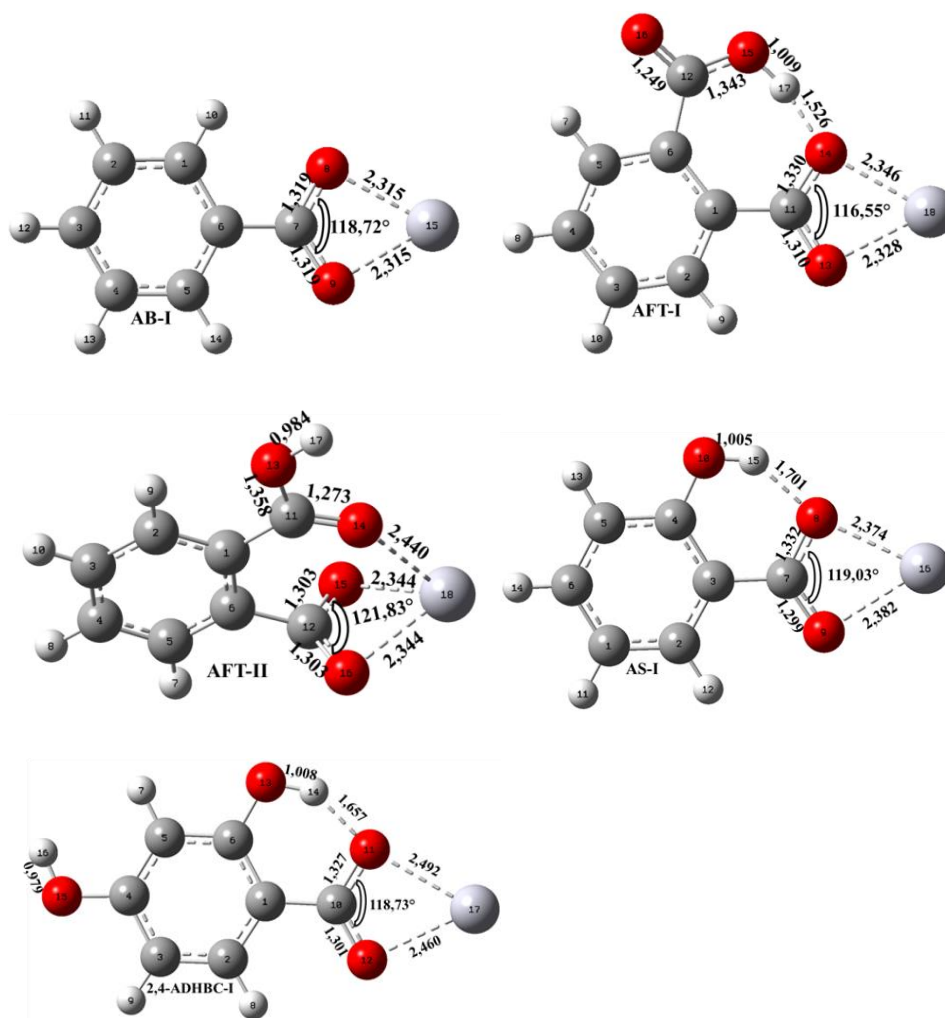
A Figura 5.1, mostra a geometria de quatro moléculas modelos de substâncias húmicas (MMSH) em sua forma neutra, que são o ácido benzóico (AB), ácido ftálico (AFT), ácido salicílico (AS) e o ácido 2,4-Diidroxibenzocarboxílico (2,4-ADBC), otimizadas no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ.

Enquanto que o AB contém um anel benzênico monossustituído com grupo carboxílico ( $-\text{COOH}$ ), todas as outras moléculas têm o anel benzênico polissustituído

com os grupos carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) e/ou fenólico ( $-\text{OH}$ ). A existência das interações de ligação de hidrogênio intramolecular ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) entre esses grupos são mostrados por linha pontilhada na Figura 6.1. A Figura 6.2 mostra os correspondentes complexos MMSH-Hg (AB-I, AFT-I, AFT-II, AS-I e 2,4-ADHBC-I) otimizadas no mesmo nível da teoria.



**Figura 6.1.** Geometria otimizada das MMSH, AB, AFT, AS e 2,4-ADHBC no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ (vermelho para o oxigênio, cinza para o carbono e branco para o hidrogênio).



**Figura 6.2.** Geometrias otimizadas das MMSH-Hg, AB-I, AFT-I, AFT-II, AS-I e 2,4-ADHBC-I no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ (vermelho para o oxigênio, cinza para o carbono, branco para o hidrogênio e cinza-claro para o mercúrio).

Nesse estudo será dada ênfase principalmente as interações do  $\text{Hg}^{2+}$  com os grupos carboxílicos presentes nas MMSH, na tabela 6.1, reunimos alguns parâmetros desses grupos para cada MMSH neutra e comparamos esses parâmetros com observações experimentais disponíveis.

**Tabela 6.6.21.** Valores médios teóricos e experimentais para os comprimentos de ligação, ângulo de ligação dos grupos carboxílicos do AB, AFT, AS e 2,4-ADHBC.

Parâmetros	B3LYP/LANL2DZ	Valores experimentais (CHITRA, et al., 2004)
	Comprimento de Ligação (Å)	
C=O	1,247( $\pm 0,011$ )	1,217( $\pm 0,015$ )
C-O	1,384( $\pm 0,026$ )	1,300( $\pm 0,016$ )
O-H	0,987( $\pm 0,012$ )	1,053( $\pm 0,076$ )
	Ângulo de Ligação	
O-C-O	119,19( $\pm 0,87$ ) <sup>o</sup>	123,89( $\pm 1,17$ ) <sup>o</sup>

Como pode ser visto da tabela 6.1, os resultados obtidos no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ estão em bom acordo com os valores experimentais com diferença de +2,4% para C=O, +6,4% para C-O, -6,3% para O-H, e -3,4% para o ângulo <OCO.

A partir da formação do complexo MMSH-Hg observa-se que em média há um aumento de +6,44% ( $\pm 0,017$ ) em relação ao comprimento da ligação C=O, um aumento de 1,35% ( $\pm 0,023$ ) em relação ao comprimento de ligação C-O e redução do ângulo de ligação <OCO de -3,96% ( $\pm 1,88$ ) em relação aos valores médios experimentais. Por outro lado, comparando com os valores médios teóricos, encontra-se um aumento de +4,13% ( $\pm 0,017$ ) em relação ao comprimento da ligação C=O, redução de -4,78% ( $\pm 0,023$ ) em relação ao comprimento de ligação C-O e redução do ângulo de ligação <OCO de -0,18% ( $\pm 1,88$ ). Os resultados teóricos obtidos estão de acordo com o que se espera que aconteça com o comprimento da ligação C=O e C-O, ou seja, após a interação  $\text{Hg}^{2+}$  com os átomos



de oxigênio dos grupos carboxílicos das MMSH, espera-se que o comprimento da ligação C=O aumente e o comprimento da ligação C–O diminua.

Os cálculos teóricos mostram, também, que há uma relação direta entre o comprimento da ligação de hidrogênio intramolecular e o ângulo de ligação  $\angle\text{OCO}$  após a interação do  $\text{Hg}^{2+}$  com os átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos das MMSH. Na molécula AS o ângulo de ligação  $\angle\text{OCO}$  é  $120,3^\circ$  enquanto que na molécula AS-I são de  $119,03^\circ$  e o comprimento da ligação de hidrogênio intramolecular  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  nessa estrutura é de  $1,701\text{\AA}$ , enquanto que na molécula 2,4-ADHBC o ângulo de ligação  $\angle\text{OCO}$  é  $119,3^\circ$  e na molécula 2,4-ADHBC-I é de  $118,7^\circ$  e o comprimento de ligação de hidrogênio intramolecular  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  é de  $1,657\text{\AA}$ . Para a molécula AFT o ângulo de ligação  $\angle\text{OCO}$  é de  $118,3^\circ$  e na molécula AFT-I é de  $116,5^\circ$  e o comprimento de ligação de hidrogênio intramolecular  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  é de  $1,526\text{\AA}$ , ou seja, à medida que diminui o comprimento da ligação de hidrogênio intramolecular, também diminuir o ângulo de ligação  $\angle\text{OCO}$ . Além disso, podemos afirmar que o comprimento de ligação de hidrogênio intramolecular é maior onde a interação da ligação de hidrogênio molecular ocorre com grupos fenólicos como mostrados na molécula AS-I e 2,4-ADHBC (Figura 6.2).

Ainda é possível afirmar que as estrutura AB-I e AFT-II que não apresentam ligação de hidrogênio intramolecular são as que apresentam valores de comprimentos de ligação simétricos entre os átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos e o  $\text{Hg}^{2+}$ .

### 6.5.1. Energia de Ligação

Para a realização dos cálculos de energia de ligação ( $\Delta E_L$ ) considerou-se que houve a perda de um próton do grupo carboxílico presentes nas MMSH, ou seja, considerou-se a interação da forma aniônica das MMSH com  $Hg^{2+}$ .

As energias de ligação da interação do  $Hg^{2+}$  com a forma aniônica das MMSH foram obtidas no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ cujos valores são mostrados na tabela 6.2.

Como pode ser visto na tabela 6.2, AB-I é a estrutura mais estável enquanto que AFT-I é a menos estável. Considerando as outras moléculas, encontramos que AB-I é mais estável que AFT-II, 2,4-ADHBC-I, AS-I e AFT-I por 2,9 kcal mol<sup>-1</sup>, 3,841 kcal mol<sup>-1</sup>, 6,801 kcal mol<sup>-1</sup> e 17,864 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente.

Entre as duas conformações AFT-I e AFT-II, AFT-II é 14,964 kcal mol<sup>-1</sup> mais estável que AFT-I. Entre as moléculas AFT-I, 2,4-ADHBC-I e AS-I que possuem ligação de hidrogênio intramolecular em suas estruturas, AFT-I que é a menos estável, apresenta o menor valor de comprimento de ligação de hidrogênio intramolecular (1,526 Å), seguido por 2,4-ADHBC-I (1,665 Å) e AS-I (1,701 Å). O comprimento da ligação de hidrogênio intramolecular do 2,4-ADHBC-I é menor do que AS-I, entretanto o 2,4-ADHBC-I é mais estável do que o AS-I por 2,96 kcal mol<sup>-1</sup>. Então, podemos arranjar as estruturas em ordem crescente de estabilidade: AFT-I < AS-I < 2,4-ADHBC-I < AFT-II < AB-I.

**Tabela 6.2.** Energia de ligação( $\Delta E_L$ ) da interação do  $Hg^{2+}$  com as MMSH ( $kcal\ mol^{-1}$ ).

Composto	$\Delta E_L$
$ABCOO^- + Hg^{2+} \rightarrow ABCOO-Hg$ (AB-I)	-47,927
$AFT11COO^- + Hg^{2+} \rightarrow AFTCOO-Hg$ (AFT-I)	-30,063
$AFT12COO^- + Hg^{2+} \rightarrow AFTCOO-Hg$ (AFT-II)	-45,027
$ASCOO^- + Hg^{2+} \rightarrow ASCOO-Hg$ (AS-I)	-41,126
$2,4-ADHBCOO^- + Hg^{2+} \rightarrow 2,4-ADHBCOO-Hg$ (2,4-ADHBC-I)	-44,086

### 6.5.2. Distribuição de Carga

Os valores de distribuição de cargas sugerem que o  $Hg^{2+}$  está sendo reduzido a um estado de oxidação menor (Tabela 6.3). As moléculas modelos com grupos hidroxílicos fenólicos ( $Hg^{1,146+}$  no AS-I e  $Hg^{1,147+}$  no 2,4-ADHBC-I) apresentam os menores valores de distribuição de carga. Os valores de distribuição de carga no AFT-I, AFT-II e AB-I são próximos, sugerindo que praticamente não há diferenciação entre o modo de interação do  $Hg^{2+}$  com os átomos de oxigênios dos grupos carboxílicos. Além disso, os resultados referentes à distribuição de carga dos átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos após interação com  $Hg^{2+}$  ( $Q_{DI}$ ) mostram que os valores de carga tornam-se mais positivos em relação a carga dos átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos das MMSH em sua forma aniônica, indicando transferência de elétrons para o átomo de Hg. O comportamento, observado da distribuição de cargas no Hg e átomos de oxigênio, permite afirmar que ocorreu um processo de oxirredução, sendo o  $Hg^{2+}$  reduzido a  $Hg^{1+}$ .

**Tabela 6.3.** Cargas dos átomos de oxigênio dos sítios ligantes ( $S_L$ ) antes da interação ( $Q_{AI}$ ) e após ( $Q_{DI}$ ) e a carga no  $Hg^{2+}$  após interação ( $Q'_{Hg}$ ) e a transferência de carga Ligante-Hg ( $\Delta Q'_{Hg}$ ) obtidos da análise da populacional natural.

	$S_L$	$Q_{AI}$	$Q_{DI}$	$Q'_{Hg}$	$\Delta Q'_{Hg}$
AB-I					
	O8	-0,789	-0,698	1,288	0,712
AB	O9	-0,789	-0,699		
AFT-I					
AFT	O13	-0,720	-0,707	1,274	0,726
	O14	-0,647	-0,771		
AFT-II					
AFT	O15	-0,743	-0,661	1,257	0,744
	O16	-0,758	-0,667		
AS-I					
AS	O8	-0,797	-0,784	1,146	0,854
	O9	-0,731	-0,688		
2,4-ADHBC-I					
2,4-ADHBC	O11	-0,775	-0,784	1,147	0,853
	O12	-0,696	-0,694		

De acordo com Rocha et al.(2003) o grau de redução do  $Hg^{2+}$  é significativamente influenciado pela razão dos grupos carboxílicos/fenólicos revelando uma forte competição

entre complexação e redução do  $\text{Hg}^{2+}$ . Esses processos podem ser explicados pelo fato do  $\text{Hg}^{2+}$  ser um ácido de Lewis, eletrofílico, e o grupo carboxílico ser rico em elétrons realizando, assim, forte interação. Além disso, nossos cálculos mostram que a redução é mais favorecida do que a complexação. De acordo com a literatura, substâncias que contêm grupos carboxílicos em sua estrutura, como substâncias húmicas e ácidos dicarboxílicos são responsáveis por reduzir metais.

### 6.5.3. Orbital Molecular de Fronteira (FMOs).

A diferença de energia entre o HOMO (orbital molecular ocupado de energia mais alta) e LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia), conhecidos coletivamente como orbitais de fronteira fornecem importantes informações sobre a estabilidade cinética e reatividade de espécies moleculares. Enquanto que um grande valor de gap (gap de energia ou banda gap HOMO-LUMO) implica alta estabilidade cinética e baixa reatividade química, um pequeno valor de gap de energia (HOMO-LUMO) é geralmente associado com alta polarizabilidade, alta reatividade química e baixa estabilidade cinética (AIHARA, 1999a; AIHARA, 1999b). Os valores calculados de energia HOMO e LUMO das MMSH em suas formas neutras e aniônicas, bem como das interações do  $\text{Hg}^{2+}$  com as MMSH são mostrados na tabela 6.4.

De acordo com os valores calculados mostrados na tabela 6.4, as MMSH neutras consideradas no presente trabalho, podem ser arranjadas na seguinte ordem crescente de valor de gap de energia HOMO-LUMO (diminui a reatividade):  $\text{AFT} < \text{AS} < 2,4\text{-ADHBC} < \text{AB}$ . Apesar da diferença na reatividade,  $\Delta\text{gap}_1(\text{gap}_{\text{max}}-\text{gap}_{\text{min}})$  é 0,0437 eV que corresponde a 21% da banda de gap mais alta possuída pela molécula AB neutra. Entretanto, desde que os grupos carboxílicos das MMSH perdem um próton antes da

interação com o  $\text{Hg}^{2+}$ , é importante observar as alterações que ocorrem nas bandas de gap de energia das formas aniônicas das MMSH. A carga negativa remanescente do elétron é distribuída igualmente sobre o grupo  $-\text{COO}$  pelo mecanismo de ressonância. O efeito dessa desprotonação na banda gap de energia da molécula pode ser visto na tabela 6.4.

Entre as moléculas, AB sofre redução máxima no gap de energia, reduzindo de 0,207 eV na forma neutra para 0,155 eV na forma aniônica ( $\text{ABCOO}^-$ ), que corresponde a uma diminuição de 25%. Desde que AFT contém dois grupos  $-\text{COOH}$  em posição orto, um em relação ao outro, ele apresenta duas conformações aniônicas,  $\text{AFT11COO}^-$  e  $\text{AFT12COO}^-$ , essas conformações dependem de qual grupo carboxílico perde o próton, como pode ser visto da Figura 6.2. Enquanto o AFT-II têm a mesma banda gap de energia de 0,163 eV como a forma neutra AFT, a banda gap de energia na conformação  $\text{AFT11COO}^-$  aumenta por 5,5% alcançando 0,172 eV. Então, espera-se que AFT-II seja mais estável do que AFT-I. No caso do AS a banda gap de energia aumenta em 8,3% na sua forma aniônica ( $\text{ASCOO}^-$ ) e o 2,4-ADHBCOO<sup>-</sup> sofre redução de 4,5%. No cenário pós-interação, os cálculos mostram a seguinte ordem de diminuição de estabilidade (diminuição da banda gap de energia):  $\text{AFT-II} > 2,4\text{-ADHBC-I} > \text{AS-I} > \text{AB-I} > \text{AFT-I}$  (tabela 6.4). As diferenças entre as sequências obtidas podem ser explicadas pela teoria do orbital molecular, segundo o qual a reatividade e estabilidade dos sítios de interação dependem da densidade eletrônica (EI-NAHASS, et al., 2011; DEDACHI et al., 2011).

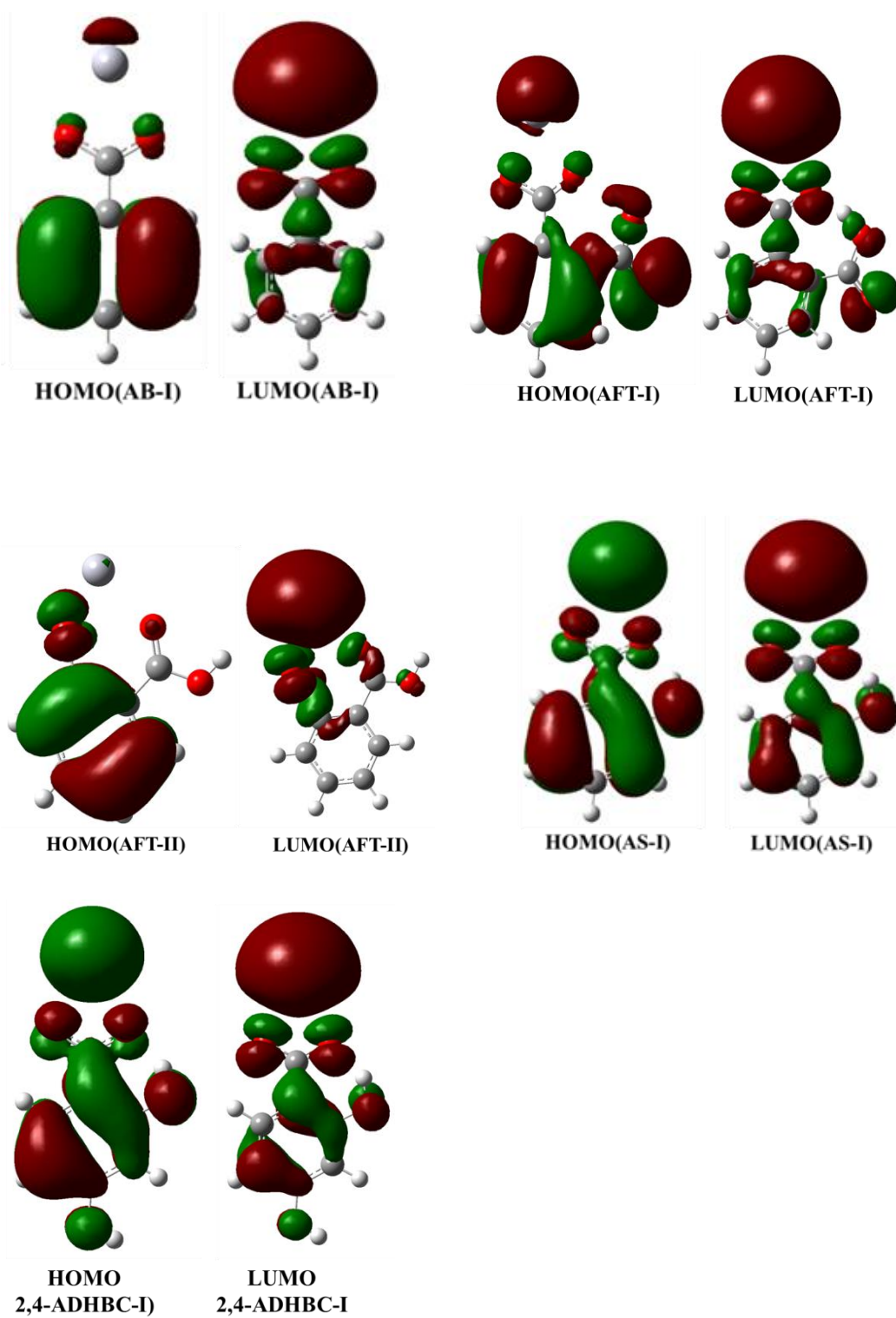
**Tabela 6.4.** Orbital molecular de fronteira das MMSH (forma neutra e aniônica) e MMSH...Hg.

MMSH	$\epsilon_{\text{HOMO}}$	$\epsilon_{\text{LUMO}}$	$\Delta\epsilon^*(\text{eV})$
AB (neutra)	-0,278	-0,717	0,207
ABCOO <sup>-</sup> (aniônica)	-0,041	0,114	0,155
AB...Hg (AB-I)	-0,393	-0,371	0,022
AFT (neutra)	-0,274	-0,111	0,163
AFT11COO <sup>-</sup> (aniônica)	-0,108	0,064	0,172
AFT-I...Hg (AFT-I)	-0,402	-0,382	0,020
AFT12COO <sup>-</sup> (aniônica)	-0,070	0,093	0,163
AFT-II...Hg (AFT-II)	-0,400	-0,370	0,030
AS (neutra)	-0,244	-0,076	0,168
ASCOO <sup>-</sup> (aniônica)	-0,076	0,106	0,182
AS...Hg (AS-I)	-0,383	-0,359	0,025
2,4-ADHBC (neutra)	-0,245	-0,068	0,177
2,4-ADHBCOO <sup>-</sup> (aniônica)	-0,063	0,106	0,169
2,4-ADHBC...Hg (2,4- ADHBC-I)	-0,383	-0,355	0,028

\*  $\Delta\epsilon=|\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}|$ , banda gap

A distribuição de densidade eletrônica da interação dos orbitais HOMO e LUMO das MMSH-Hg apresentam variação de densidade eletrônica dependendo do tipo de grupos substituintes presente no anel benzênico. A Figura 6.3 mostra que AFT-I (HOMO) tem a menor distribuição de densidade eletrônica sobre o anel benzênico, enquanto que, os grupos carboxílicos apresentaram concentração de densidade muito baixa e para o Hg a seguinte ordem de densidade eletrônica é observada:  $AFT-II < AB-I < AFT-I < AS-I \approx 2,4-ADHBC-I$ . A maior redução de distribuição de densidade eletrônica (LUMO) sobre o anel benzênico foi observada na molécula AFT-II, enquanto que os grupos carboxílicos mostraram, também, diminuição de densidade eletrônica. o Hg apresentou concentração de densidade muito próximas (LUMO).





**Figura 6.3.** Orbital molecular de fronteira (HOMO e LUMO) das MMSH-Hg

## 6.6. Análise do Orbital de Ligação Natural

A análise do orbital de ligação natural (NBO) ( REED, et al.,1988; WEINHOLD e LANDIS, 2005) das MMSH-Hg, foi ajustada no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ a fim de elucidar a transferência de densidade eletrônica dos átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos para o Hg. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 6.5.

Da tabela 6.5 é possível obter a seguinte ordem de energia de estabilização (em valores médios): 2,4-ADHBC-I ( $15,435 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) < AS-I ( $18,155 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) < AFT-I ( $24,745 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) < AFT-II ( $24,875 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) < AB-I ( $25,185 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Esses resultados mostram que as estruturas que não apresentam ligação de hidrogênio intramolecular são as que apresentaram maior energia de estabilização (AFT-II e AB-I), ou seja, maior interação dos átomos de oxigênio doadores com átomo de Hg aceptor, enquanto que, as estruturas que apresentam ligação de hidrogênio intramolecular apresentam menor energia de estabilização das interações dos átomos de oxigênio com o Hg (2,4-ADHBC-I, AS-I e AFT-I).

Quanto maior o valor de energia de estabilização de segunda ordem ( $E^{(2)}$ ), maior é a interação entre os átomos doadores e aceptores de elétrons, ou seja, maior tendência de um átomo doar elétrons e outro átomo receber esses elétrons. Os valores de energia de estabilização mostram que as interações mais fortes entre os átomos de oxigênio do grupos carboxílicos com o  $\text{Hg}^{2+}$  ocorrem entre os pares de elétrons ligantes isolados (LP) com os pares de elétrons antiligantes LP\*.

**Tabela 6.5.** Análise de teoria de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock na base NBO para as MMSH-Hg

Doador(i)	Tipo	Aceptor(j)	Tipo	$E^{(2)a}$	$E(j)-E(i)^{(b)}$ (a.u)	$F(ij)^c$ (a.u)
<b>AB-I</b>						
O8	LP3	Hg15	LP6*	25,21	0,11	0,052
O9	LP3	Hg15	LP6*	25,16	0,11	0,052
<b>AFT-I</b>						
O13	LP2	Hg18	LP6*	26,54	0,14	0,061
O14	LP2	Hg18	LP6*	22,95	0,12	0,052
<b>AFT-II</b>						
O15	LP3	Hg18	LP6*	25,26	0,14	0,058
O16	LP2	Hg18	LP6*	24,49	0,14	0,058
<b>AS-I</b>						
O8	LP2		LP6*	16,81	0,11	0,046
O9	LP2	Hg16	LP6*	19,50	0,11	0,049
<b>2,4-ADHBC-I</b>						
O11	LP2	Hg17	LP6*	14,12	0,10	0,041
O12	LP2	Hg17	LP6*	16,75	0,10	0,044

<sup>a</sup> kcal mol<sup>-1</sup>

## 6.7. Conclusão

Em geral, os resultados permitem afirmar que o Hg é reduzido ao invés de se complexar após a interação com os íons carboxílicos das MMSH estudadas. As MMSH com ligação de hidrogênio intramolecular apresentaram perda de simetria no comprimento da ligação dos átomos de oxigênio dos grupos carboxílico com o  $\text{Hg}^{2+}$ . Entre todas as MMSH-Hg, consideradas no presente trabalho, a  $\text{AB}\cdots\text{Hg}$  (AB-I) apresentou a energia de interação mais baixa (maior estabilidade), maior energia de estabilização. A análise de NBO mostrou que existe forte interação entre os átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos das MMSH com  $\text{Hg}^{2+}$ . A maior banda gap de energia foi encontrada para o AFT-II. O uso do modelo B3LYP/LANL2DZ mostrou boa concordância entre os parâmetros teóricos e experimentais da literatura, tendo erro <5%.

## 6.8. Referências

AIHARA, J. Regular article Weighted HOMO-LUMO energy separation as an index of kinetic stability for fullerenes. **Theoretical Chemistry Account**, v.102, p. 134–138, 1999a. doi:10.1007/s002149800m93

AIHARA, J. Reduced HOMO–LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 37, p. 7487–7495, 1999b. doi:10.1021/jp990092i

ALLARD, B.; ARSENIE, I. Abiotic reduction of mercury by humic substance in aquatic system - an important process for the mercury cycle. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.56, p. 457–464, 1991.

BAKALOVA, A.; VARBANOV, H.; BUYUKLIEV, R.; STANCHEV, S.; MOMEKOV, G.; IVANOV, D. Novel Pt(II) and Pt(IV) complexes with 3-amino-5-methyl-5-(4-pyridyl)-2,4-imidazolinedione. Synthesis, physicochemical, chemometric and pharmacological investigation. **Inorganica Chimica Acta**, V. 363, n. 7, p.1568–1576, 2010. doi:10.1016/j.ica.2010.01.008

BOENING, D. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, v. 40, p. 1335–1351, 2000.

CHITRA, R.; DAS, A.; CHOUDHURY, R. R.; RAMANADHAM, M.; CHIDAMBARAM, R. Hydrogen bonding in oxalic acid and its complexes: A database study of neutron structures. **Pramana**, v. 63, n. 2, p. 263–269, 2004. doi:10.1007/BF02704983

DEDACHI, K.; HIRAKAWA, T.; FUJITA, S.; KHAN, M. T. H.; SYLTE, I.; KURITA, N. Specific interactions and binding free energies between thermolysin and dipeptides: molecular simulations combined with ab initio molecular orbital and classical vibrational analysis. **Journal of computational chemistry**, v. 32, n. 14, p. 3047–57, 2011. doi:10.1002/jcc.21887

EL-NAHASS, M. M.; KAMEL, M. A.; EL-DEEB, F.; ATTA, A. A.; HUTHAILY, S. Y. DENSITY functional theory (DFT) investigation of molecular structure and frontier molecular orbitals (FMOs) of P-N,N-dimethylaminobenzylidenemalononitrile (DBM). **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 79, n. 5, p. 1499–504, 2011. doi:10.1016/j.saa.2011.05.006

FERNANDES, A. N.; GIACOMELLI, C.; GIOVANELA, M.; VAZ, D. O.; SZPOGANICZ, B.; SIERRA, M. M. D. Potentiometric Acidity Determination in Humic Substances Influenced by Different Analytical Procedures. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 20(9), 1715–1723, 2009.

FRISH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY JR., J. A.; STRAMANN, R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; T, J. A., MALICK, D. K; RABUCK, A. D; RAGHAVACHARI, K; FORESMAN, J. B; ORTIZ, J. V, CUI, Q; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G., LIASHENKO, A.; PISKORZ, P; KOMAROMI, I; . MARTIN, R. L; . FOX, D. J; . KEITH, T., AL-LAHAM, M. A; PENG, C. Y; NANAYAKKARA, A; CHALLACOMBE, M; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W; WONG, M. W; GONZALEZ, C.; POPLER, J. A. **Gaussian 03**, Revision D.01. Gaussian Inc, Wallington, CT. Wallingford CT: Gaussian 03, 2004.

GLENDENING, E. D.; LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. Natural bond orbital methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 1–42, 2012. doi:10.1002/wcms.51

GUO, P.; GUO, X.; ZHENG, C. Computational insights into interactions between Hg species and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001). **Fuel**, v. 90, n. 5, p. 1840–1846, 2011. doi:10.1016/j.fuel.2010.11.007

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270–283, 1985. doi:10.1063/1.448799

LEE, C.; YANG W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LIN, C.; PEHKONEN, S. The chemistry of atmospheric mercury: a review. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 2067–2079, 1999. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231098003872>

LINDQVIST, O.; RODHE, H. Atmospheric mercury-a review. **Tellus B**, v. 37 B, n. 3, p. 136–159, 1985. doi:10.1111/j.1600-0889.1985.tb00062.x

LIU, J.; CHENEY, M. A.; WU, F.; LI, M. . Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces. **Journal of hazardous materials**, V. 186, n. 1, p. 108–13, 2011. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.089

MIRETZKY, P.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies. **Chemosphere**, V. 60, n. 11, p. 1583–9, 2005 doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.050

RAJAMANI, T.; MUTHU, S. Electronic absorption, vibrational spectra, non-linear optical properties, NBO analysis and thermodynamic properties of 9-[(2-hydroxyethoxy) methyl] guanine molecule by density functional method. **Solid State Sciences**, v. 16, p. 90–101, 2013. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.10.023

REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 6, p. 899–926, 1988. doi:10.1021/cr00088a005

ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H., DOS SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) - A possible process of the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, n. 3, p. 551–9, 2000. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18968142>

ROCHA, J. C.; TOSCANO, I. A.; BURBA, P. Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by ion exchange with cellulose phosphate. **Talanta**, v. 44, n. 1, p. 69–74, 1997. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18966718>

ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H., DOS SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro)-Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). **Talanta**, v. 61, n. 5, p. 699–707, 2003. doi:10.1016/S0039-9140(03)00351-5

SACHS, S.; BERNHARD, G. Humic acid model substances with pronounced redox functionality for the study of environmentally relevant interaction processes of metal ions in the presence of humic acid. **Geoderma**, v. 162, n. 1-2, p. 132–140, 2011. doi:10.1016/j.geoderma.2011.01.012

SCHROEDER, W. H.; MUNTHE, J. Atmospheric mercury—An overview. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 5, p. 809–822, 1988. doi:10.1016/S1352-2310(97)00293-8

SCHUSTER, E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - a review of the literature. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.56, p. 667–680, 1991.

SLEMR, F.; SCHUSTER, G.; SEILER, W. Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 407–434, 1985. doi:10.1007/BF00053870

SUN, L.; ZHANG, A.; SU, S.; WANG, H.; LIU, J.; XIANG, J. A DFT study of the interaction of elemental mercury with small neutral and charged silver clusters. **Chemical Physics Letters**, v. 517, n. 4-6, p. 227–233, 2011. doi:10.1016/j.cplett.2011.10.033

SUN, X.; HWANG, J. Y.; XIE, S. Density functional study of elemental mercury adsorption on surfactants. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1061–1068, 2011. doi:10.1016/j.fuel.2010.10.043

THANABALASINGAM, P.; PICKERING, W. F. The sorption of mercury(II) by humic acids. **Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical**, v. 9, n. 4, p. 267–279, 1985. doi:10.1016/0143-148X(85)90003-5

Weinhold, F.; Landis, C. **Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective**. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, 2005. 760p

WITWICKI, M.; JEZIEWSKA, J.; OZAROWSKI, A. Solvent effect on EPR, molecular and electronic properties of semiquinone radical derived from 3,4-dihydroxybenzoic acid as model for humic acid transient radicals: High-field EPR and DFT studies. **Chemical Physics Letters**, v. 473, n. 1-3, p. 160–166, 2009. doi:10.1016/j.cplett.2009.03.035

YAN, M.K.; ZHENG, C.; YIN, J.; AN, Z. F.; CHEN, R.F.; FENG, X. M.; SONG, J., et al. Theoretical study of organic molecules containing N or S atoms as receptors for Hg(II) fluorescent sensors. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 7-8, p. 641–649, 2012. doi:10.1016/j.synthmet.2011.11.003

# Capítulo 7



## 7. ESTUDO TEÓRICO DAS INTERAÇÕES DE GRUPOS CARBOXÍLICOS DE ÁCIDOS FÚLVICOS COM $Hg^{2+}$

Wamber B. Souza,<sup>\*,a</sup> Genilson P. Santana<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Professor Assistente do Colegiado de Zootecnia da Universidade Federal do Amazonas, ICSEZ, Estrada Parintins- Macurany, 1805, Jacaréacanga, Parintins, Amazonas, email: wambersa@ufam.edu.br

<sup>b</sup>Professor Associado do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas – Depto de Química, ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas, e-mail: gsantana2005@gmail.com

### 7.1. Resumo

Evidências experimentais propõem que a interação entre as substâncias húmicas (ácidos fúlvicos e húmicos) e  $Hg^{2+}$  é realizada em duas etapas: i) redução de  $Hg^{2+} \rightarrow Hg^0$  e complexo de  $Hg^{2+}$  por sítios de ligação da estrutura de substâncias húmicas como carboxílicos, fenólicos, tióis e aminas. A interação entre grupos carboxílicos de estrutura de ácido fúlvico (AFRS) proposta para o rio Suwannee e  $Hg^{2+}$  foi estudada teoricamente por DFT (*density functional theory*) e NBO (*natural bond orbital*), utilizando o funcional B3LYP e a base LANL2DZ. Os resultados indicam que a complexação e redução depende da localização dos grupos carboxílicos na estrutura de ácido fúlvico. Além disso, a energia de ligação, a geometria e GAP são alteradas pela interação de grupos carboxílicos de AFRS com  $Hg^{2+}$ .

---

\* wambersa@gmail.com

Palavras-chave: Substâncias húmicas, redução, complexação, DFT, NBO

## 7.2. Abstract

Experimental evidences propose that the interaction between the humic substances (fulvic and humic acids) and  $\text{Hg}^{2+}$  is performed in two steps: i) reduction  $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$  and  $\text{Hg}^{2+}$  complex by binding sites from humic substances structure such as carboxylic, phenolic, thiols and amines. The interaction between carboxylic groups from fulvic acid (AFRS) structure proposed for the Suwannee River and  $\text{Hg}^{2+}$  was theoretically studied by DFT (density functional theory) and NBO (natural bond orbital) using to B3LYP on basis sets up to LANL2DZ. Findings indicate the complexation and reduction being dependent on carboxylic group location into fulvic acid structure. Additionally, the binding energy, geometry, and GAP are altered by interaction of carboxylic groups from AFRS with  $\text{Hg}^{2+}$ .

**Keywords:** humic substances, reduction, complexation, DFT, NBO

## 7.3. Introdução

As substâncias húmicas (SH) são o material orgânico produzido pela decomposição oxidativa de moléculas orgânicas complexas como carboidratos, proteínas, ligninas, lignanas, raízes, organismos mortos e excrementos de organismos vivos (OGNER e SCHNITZER, 1970). Por diversas razões as SH, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos são considerados como mantenedores de condições ambientais (LAKSHMAN, et al., 1993). Quando presente no ambiente aquático, os ácidos húmicos podem ser oxidados pelo oxigênio presente na água. Como consequência a depleção de oxigênio provoca efeito

adversos sobre a vida aquática, tais como condições anóxicas e baixo estado de pE (redução). Os ácidos húmicos também reagem com compostos orgânicos encontrados em águas naturais. Além disso, os ácidos húmicos e fúlvicos são conhecidos por serem capazes de formarem complexos organometálicos (WANG, et al, 2013). Em geral, as SH são responsáveis pela mobilização, transporte, segregação e deposição de metais traços no solo, sedimento, rochas sedimentares e depósitos biogênicos de diversos tipos (DUDARE e KLAVINS, 2013). Portanto, a complexação de metais por SH é de interesse para a compreensão de processos ecotoxicológicos, principalmente em ambientes aquosos.

Comumente a interação de SH com íons metálicos ocorrem principalmente entre O-doadores “duros” como grupos carboxílicos com metais “duros” como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , e  $\text{Al}^{3+}$ , enquanto que, grupos doadores como N e S “macios” tais como aminas e tióis interagem com íons “macios” tais como  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ , e  $\text{Fe}^{2+}$ . Apesar de numerosos estudos a identificação da composição molecular primária das SH ainda é matéria de investigação (NEBBIOSO e PICCOLO, 2012). Entretanto, evidências experimentais baseadas em propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de amostras de água coletadas do rio Suwannee sugerem que a estrutura química para o ácido fúlvico é composto por vários grupos funcionais, principalmente ácidos carboxílicos e fenólicos (NANTSIS e CARPER, 1998). A figura 6.1 mostra que os grupos carboxílicos podem ser considerados como os principais sítios ligantes de ácidos fúlvicos do rio Suwannee (MARTYNIUK e WIECKOWSKA, 2003; RAMALHO et al., 2007). Adicionalmente, evidências experimentais também sugerem dois tipos de interações entre  $\text{Hg}^{2+}$  e SH: complexação ou redução.

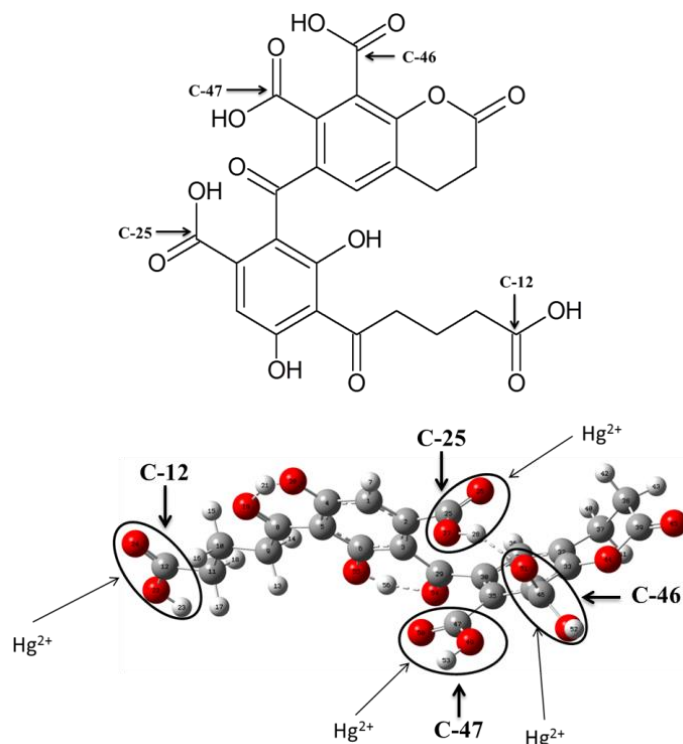


Figura 7.1. Estrutura proposta e otimizada para o ácido fúlvico do rio Suwannee e os sítios ligantes considerados para o estudo teórico.

O estudo teórico é considerado uma ferramenta importante na consolidação de dados experimentais, pois contribuem significativamente para a compreensão dos processos de interação entre SH e  $\text{Hg}^{2+}$ . A teoria do funcional de densidade (DFT) e o orbital de ligação natural (NBO) foram usados para compreender a química de coordenação do Hg com diversos ligantes (RAMALHO e FIGUEROA, 2002; LV, et al., 2012), assim como, o estudo dos efeitos químicos de grupos funcionais na adsorção de mercúrio (SUN, et al., 2011; LIU, et al, 2011).

DFT e NBO foram usados para estudar as interações entre  $\text{Hg}^{2+}$  e grupos carboxílicos de ácido fúlvico do rio Suwannee (AFRS) afim de contribuir para o entendimento se as reações que ocorrem são de complexação e/ou redução.

#### 7.4. Métodos teóricos

O método da teoria do funcional da densidade com o funcional híbrido B3LYP (Funcional híbrido de troca de Becke e de correlação de Lee, Yang e Parr) (LEE, et al., 1988) e o conjunto de base LANL2DZ ( HAY e WADT, 1985) foram escolhidos (BAKALOVA, et al., 2010; YAN, et al., 2012; SUN, et al., 2011) para estudar as interações entre  $\text{Hg}^{2+}$  e AFRS.

Normalmente, átomos de metais de transição possuem um número muito grande de elétrons e desta forma, um número consideravelmente grande de funções de base deve ser utilizado. Geralmente, a maioria dos elétrons presentes nos metais de transição é de camada interna (core) e, a princípio, não estão diretamente envolvidos em formação (ou quebra) de ligações químicas. Para o átomo de mercúrio, podemos distinguir as camadas internas e de valência através dos 80 elétrons: Hg ( $Z=80$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ . Neste caso, os orbitais de valência são representados por  $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$  que serão tratados de forma explícita. Os outros orbitais de *core* são tratados por um pseudopotencial. Uma aproximação bastante utilizada para simplificar o uso de funções de base, principalmente em metais de transição, é a substituição destes orbitais internos por pseudopotenciais de caroço e tratar explicitamente apenas os elétrons presentes na camada de valência. Neste caso são utilizados os Potenciais efetivos de caroço, ou ECP (“Effective Core Potentials”), como os encontrados no conjunto de base LANL2DZ, que é empregada para estudar metais pesados, como o Hg (HAY e WADT, 1985).

A Figura 7.1 mostra a estrutura otimizada do AFRS no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ e os sítios ligantes C-12 (AFRS12Hg), C-25 (AFRS25Hg), C-46

(AFRS46Hg) e C-47 (AFRS47Hg). A geometria, energia de ligação ( $\Delta E_L$ ), distribuição de carga, orbital molecular de fronteira e NBO foram calculados para entender as interações entre o  $Hg^{2+}$  e os sítios ligantes do AFRS, C-12, C-25, C-46 e C-47.

A estabilidade das interações entre AFRS e  $Hg^{2+}$  foi investigada via cálculo da energia de ligação ( $\Delta E_L$ ). A energia de ligação ( $\Delta E_L$ ) é definida como a diferença entre a energia total do produto menos a energia total dos reagentes, assim,

$$\Delta E_L = (E_P - E_R),$$

$E_P$  e  $E_R$  são a energia eletrônica do produto (AFRS-Hg) e dos reagentes ( $AFRS^- + Hg^{2+}$  nos sítios ligantes C-12, C-25, C-46 e C-47).

O método do orbital de ligação natural (NBO) (RAJAMANI e MUTHU, 2013; REED, et al., 1988) fornece um esquema para análise das interações ácido/base de Lewis como enfatizado nos cálculos de deslocalização de densidade eletrônica dentro de orbitais vazios. A análise NBO é realizada pelo exame de todas as possíveis interações entre NBOs doadores tipo Lewis “preenchido” e NBO aceptores tipo não Lewis “vazios”, e sua energia é estimada pela teoria de perturbação de segunda ordem. Uma vez que estas interações levam à perda de ocupação dos NBOs localizadas da estrutura idealizada de Lewis dentro dos orbitais vazios de não-Lewis, sendo referidos como correções de deslocalização da estrutura natural de Lewis de ordem zero. Para cada orbital NBO doador(i) e NBO acceptor(j) com deslocalização  $i \rightarrow j$  é estimado como

$$E = \Delta E_{i,j} = q_i \frac{F^2(i,j)}{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}$$

$q_i$  é o enésimo orbital doador ocupado,  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_j$  são os elementos diagonais (energia dos orbitais) e  $F(i,j)$  elemento fora da diagonal, respectivamente associado com a matriz Fock NBO.

Todas as geometrias otimizadas foram seguidas pelos cálculos de frequência para garantir que a estrutura final corresponda a um mínimo verdadeiro sobre a energia potencial de hiper-superfície. Somente as estruturas contendo todas as frequências positivas foram consideradas para análise no presente trabalho. Todos os cálculos teóricos foram realizados com o pacote de programa de química computacional Gaussian 03 (FRISH, et al., 2004).

## **7.5. Resultados e Discussão**

### **7.5.1. Análise da Geometria**

Os valores teóricos dos comprimentos e ângulos de ligação dos grupos carboxílicos do AFRS estão muito próximos dos encontrados na literatura para substâncias com grupos carboxílicos (CHITRA, 2004). A comparação entre nossos valores e valores experimentais mostram erros de -0,6% para C=O, +3,3% para C–O e -6,17% para O–H em comprimentos de ligação, e ângulos de ligação <OCO em -1,44% (Tabela 7.1). Adicionalmente, os resultados dos cálculos teóricos desse trabalho estão próximos dos obtidos por (TROUT e KUBICKI, 2006) para ácidos fúlvicos extraídos do rio Suwannee, em que os comprimentos de ligação são: 1,22Å para C=O, 1,33 Å para C–O e 0,96Å para O–H. A proximidade dos cálculos teóricos e experimentais indicam que o modelo B3LYP/LANL2DZ podem precisamente serem usados para explicar os comprimentos e ângulos de ligação dos grupos carboxílicos do AFRS.

Tabela 7.1. Valores médios teóricos e experimentais dos comprimentos e ângulos de ligação dos grupos carboxílicos do AFRS.

Grupo carboxílico	B3LYP/LANL2DZ	Valor experimental(CHITRA, 2004)
	Comprimento de ligação (Å)	
C=O	1,210(±0,008)	1,217(±0,015)
C-O	1,345(±0,011)	1,300(±0,016)
O-H	0,988(±0,008)	1,053(±0,076)
Ângulo de Ligação		
O-C-O	122,1(±2,1)°	123,89(±1,17)°

Como mostrado na Figura 7.2 a estrutura AFRS46Hg é caracterizada por possuir comprimentos de ligações não simétricos entre os átomos de oxigênio e o  $\text{Hg}^{2+}$ . O átomo de oxigênio (O51) é ligado por ligação de hidrogênio intramolecular (H29) do grupo carboxílico localizado no C-25. A conformação espacial de três grupos carboxílicos (C-25, C-46 e C47) permite que 4 átomos de oxigênio se liguem ao  $\text{Hg}^{2+}$  na estrutura AFRS25Hg. Notavelmente, os 4 átomos de oxigênio ligados estão divididos da seguinte maneira entre os sítio: dois no C-25 ( $\text{COO}\cdots\text{Hg}$ ), um no C-46 ( $=\text{O}\cdots\text{Hg}$ ) e outro no C-47 ( $-\text{O}\cdots\text{Hg}$ ). Os valores médios teóricos dos comprimentos de ligação dos dois átomos de oxigênio dos grupo carboxílicos com  $\text{Hg}^{2+}$  apresenta a seguinte ordem: AFRS25Hg (2,377 Å) < AFRSHg12Hg (2,386Å) < AFRS47Hg (2,388 Å) < AFRS46Hg (2,396 Å).



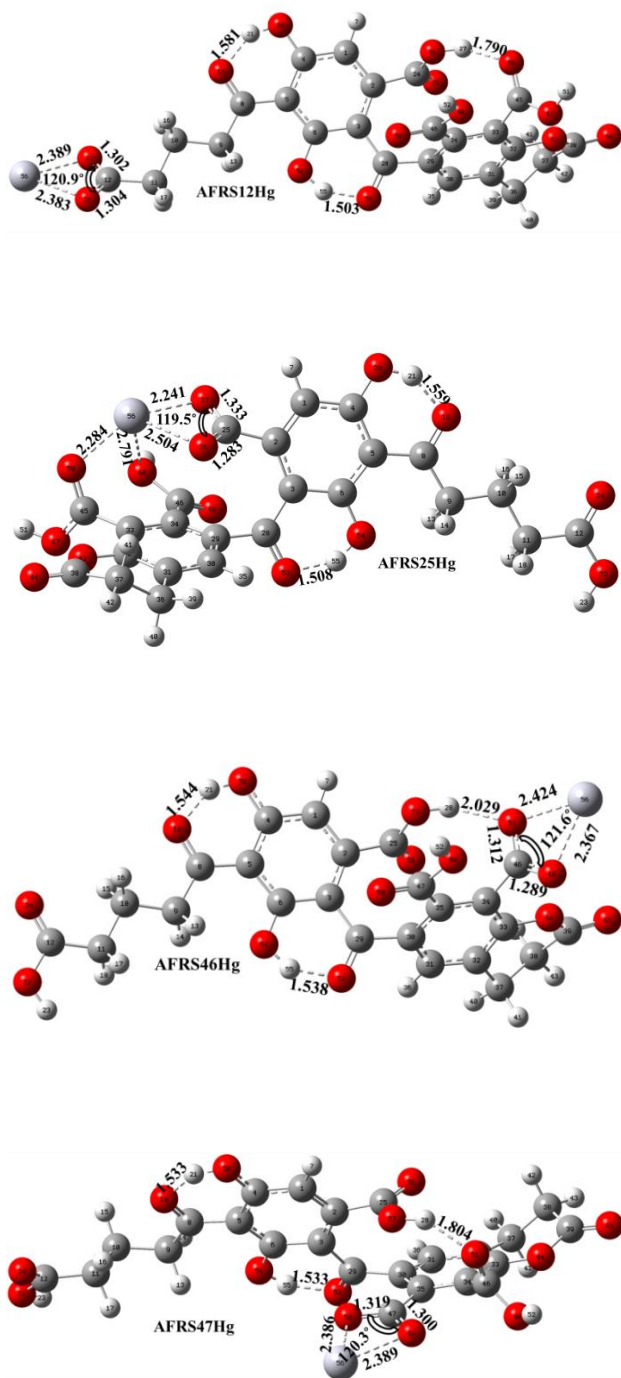


Figura 7.2. Estruturas otimizadas do ácido fúlvico (AFRS) no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ (vermelho para o oxigênio, cinza para o carbono, branco para o hidrogênio e cinza-claro para o mercúrio)

### 7.5.2. Distribuição de Carga

Os valores de distribuição de carga sugerem a redução e complexação do  $\text{Hg}^{2+}$  pelos grupos carboxílicos (Tabela 7.2). A seguinte ordem foi observada para a distribuição de carga:  $\text{AFRS47Hg} (\text{Hg}^{1,073+}) \sim \text{AFRS46Hg} (\text{Hg}^{1,074+}) < \text{AFRS12Hg} (\text{Hg}^{1,321+}) < \text{AFRS25Hg} (\text{Hg}^{1,504+})$ . Os maiores valores de transferência de carga mostram que a redução do  $\text{Hg}^{2+}$  é mais efetiva nas estruturas AFRS46 e AFRS47. Além disso, as interações dos átomos de oxigênio do grupo carboxílico da estrutura AFRS46 e AFRS47 apresentam modos de interação similares. O menor valor de transferência de carga foi encontrado para a estrutura AFRS25Hg que propõe a formação de complexo entre AFRS25 e  $\text{Hg}^{2+}$ .

Os resultados da transferência de carga revelam que a redução ou complexação está relacionado com o número de átomos de oxigênio das estruturas do AFRS que interagem com o  $\text{Hg}^{2+}$ . Quando dois átomos de oxigênio do grupo carboxílico estão interagindo com  $\text{Hg}^{2+}$  a transferência de carga sugere a redução, como observado para as estruturas AFRS12, AFRS47 e AFRS46. Enquanto 4 átomos dos grupos carboxílicos estão interagindo com  $\text{Hg}^{2+}$  a transferência de carga sugere a complexação, como na estrutura AFRS25.

Tabela 7.2. Cargas dos átomos de oxigênio dos sítios ligantes ( $S_L$ ) antes da interação ( $Q_{AI}$ ) e após ( $Q_{DI}$ ), carga no  $Hg^{2+}$  após interação ( $Q'_{Hg}$ ) e a transferência de carga Ligante-Hg ( $\Delta Q'_{Hg}$ ) obtidos da análise da populacional natural.

Structure	$S_L$	$Q_{AI}$	$Q_{DI}$	$Q'_{Hg}$	$\Delta Q'_{Hg}$
AFRS12Hg	O22	-0,738	-0,646	1,321	0,679
	O23	-0,568	-0,649	-	-
AFRS46Hg	O48	-0,685	-0,650	1,047	0,953
	O51	-0,631	-0,732	-	-
AFRS25Hg	O26	-0,608	-0,709	1,504	0,496
	O27	-0,742	-0,764	-	-
AFRS47Hg	O49	-0,731	-0,695	1,073	0,927
	O50	-0,593	-0,702	-	-

### 7.5.3. Orbital Molecular de Fronteira (OMF)

A diferença de energia entre o HOMO (orbital molecular ocupado de energia mais alta) e LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia), conhecidos coletivamente como orbitais de fronteira fornecem importantes informações sobre a estabilidade cinética e reatividade de espécies moleculares. Os orbitais moleculares (OMs) dos grupos carboxílicos do AFRS com  $Hg^{2+}$  são caracterizados por valores altos de gap de energia, quanto maior o valor de gap de energia maior a estabilidade da molécula. O valor de gap de energia obedece a seguinte ordem de estabilidade  $AFRS46Hg < AFRS47Hg < AFRS12Hg$

< AFRS25Hg (Tabela 7.3). Em princípio, a localização do Hg nos grupos carboxílicos alteram a estabilidade de interação da estrutura AFRS.

Tabela 7.3. Orbital molecular de fronteira dos AFRS...Hg.

Structure	$\epsilon_{\text{Homo}}$	$\epsilon_{\text{Lumo}}$	$\Delta\epsilon^*(\text{eV})$
AFRS12Hg	- 0,33576	- 0,32676	0,009
AFRS25Hg	- 0,33869	- 0,29181	0,04688
AFRS46Hg	- 0,34741	- 0,34004	0,00737
AFRS47Hg	- 0,34939	- 0,34182	0,00757

\*  $\Delta\epsilon = |\text{Homo-Lumo}|$

A Figura 7.3 mostra que na estrutura AFRS25Hg não existe densidade eletrônica sobre o Hg (HOMO) enquanto que para o Hg (LUMO) apresenta grande concentração de densidade eletrônica em relação as outras estruturas, o que evidenciando sua maior estabilidade.

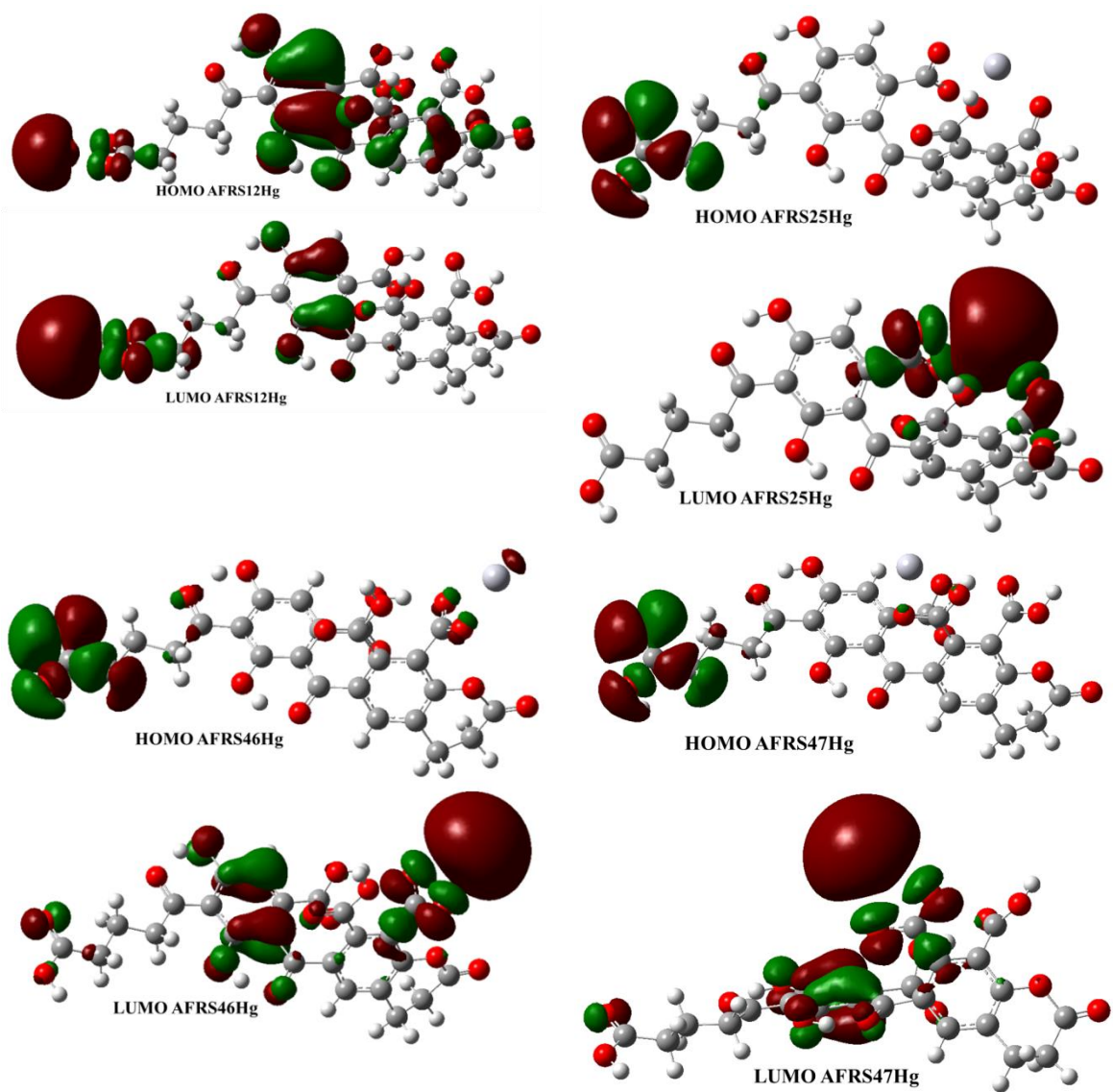


Figura 7.3.Orbital Molecular de Fronteira (OMF) da interação do AFRS com  $\text{Hg}^{2+}$ .

### 7.6. Análise do orbital de Ligação Natural (NBO)

A análise NBO foi realizada no nível de cálculo B3LYP/LANL2DZ afim de elucidar a transferência de densidade eletrônica dos átomos de oxigênio para o  $\text{Hg}^{2+}$  são apresentados na Tabela 7.4. Quanto maior a tendência doador-aceptor de elétrons maior é a

extensão do conjugado que obedece a seguinte ordem: AFRS47Hg > AFRS46Hg > AFRS12Hg > AFRS25Hg.

Tabela 7.4. Análise de teoria de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock na base NBO para AFRS...Hg.

Donor(i)	Type	Acceptor(j)	Type	E <sup>(2)a</sup>	E(j)-E(i) <sup>(b)</sup> (a.u)	F(ij) <sup>c</sup> (a.u)
<b>AFRS12Hg</b>						
O22	LP(2)	Hg56	LP*(6)	24,08	0,14	0,057
O23	LP(2)	Hg56	LP*(6)	24,36	0,13	0,056
<b>AFRS25Hg</b>						
O26	LP(2)	Hg56	LP*(6)	12,59	0,15	0,042
O27	LP(2)	Hg56	LP*(6)	32,37	0,19	0,075
O50	LP(2)	Hg56	LP*(6)	24,18	0,23	0,072
<b>AFRS46Hg</b>						
O48	LP(2)	Hg56	LP*56	23,40	0,12	0,056
O51	LP(2)	Hg56	LP*56	17,75	0,13	0,051
<b>AFRS47Hg</b>						
O49	LP(2)	Hg56	LP*56	20,42	0,12	0,054
O50	LP(2)	Hg56	LP*56	17,82	0,09	0,042

A análise NBO (WEINHOLD e LANDIS, 2005; REED, et al., 1988) revelou que a energia de estabilização de segunda ordem das interações ácido/base de Lewis para o AFRS25Hg ocorrem entre os NBOs doador -LP(2)O26-acceptor-LP\*(6)Hg56 (12,59 kcal mol<sup>-1</sup>) e doador-LP(2)O27-acceptor-LP\*(6)Hg56 (32,37 kcal mol<sup>-1</sup>) e doador-LP(2)O50-

acceptor-LP\*(6)Hg56 (24,18 kcal mol<sup>-1</sup>). Esses resultados mostram que ocorrem interações entre três átomos de oxigênio com Hg<sup>2+</sup> propondo a complexação do Hg pela estrutura AFRS25. A energia de estabilização de segunda ordem do quarto átomo de oxigênio apresenta baixo valor, ou seja, não contribui para a interação do Hg<sup>2+</sup> com AFRS25.

Por outro lado, o NBO do AFRS12Hg em que as interações ocorrem entre: NBOs doador-LP(2)O22-acceptor LP\*(6)Hg56 (24,08 kcal mol<sup>-1</sup>) e doador-LP(2)O23-acceptor LP\*(6)Hg56 (24,36 kcal mol<sup>-1</sup>) sugere que o AFRS25Hg e AFRS12Hg são as estruturas mais estáveis. Os cálculos teóricos de NBO englobam todas as possibilidades de interações entre doadores tipo Lewis “preenchidos” com aceptores tipo Lewis “vazios” mostram que o AFRS25Hg e AFRS12Hg são as melhores estruturas de Lewis.

Além disso, os valores de energia de estabilização de segunda ordem mostram que as estruturas AFRS46Hg e AFRS47Hg são estáveis, porém suas energias são menores do que as encontradas para a estrutura AFRS25Hg e AFRS12Hg.

### 7.7. Energia de Ligação ( $\Delta E_L$ )

A  $\Delta E_L$  obedece a seguinte ordem: AFRS46Hg (-62,328 kcal mol<sup>-1</sup>) > AFRS47Hg (-63,955 kcal mol<sup>-1</sup>) > AFRS12Hg (-75,067 kcal mol<sup>-1</sup>) > 12AFRS25Hg (-84,508 kcal mol<sup>-1</sup>). As diferenças de  $\Delta E_L$  indicam que AFRS25Hg é 9,335, 20,645 e 22,450 kcal mol<sup>-1</sup> mais estável do que AFRS12Hg, AFRS47Hg e AFRS46Hg, respectivamente. O aumento da estabilidade da estrutura AFRS25Hg foi confirmada pela  $\Delta E_L$ .

## 7.8. Conclusão

Experimentalmente a literatura mostra que o  $\text{Hg}^{2+}$  é notavelmente influenciado por grupos carboxílicos com os quais existe forte competição entre complexação e redução do  $\text{Hg}^{2+}$  (ROCHA, 2003). Este estudo mostra que a complexação ou a redução dependem da localização dos grupos carboxílicos (Figura 7.4). A complexação do  $\text{Hg}^{2+}$  foi observada na estrutura AFRS25. A redução do  $\text{Hg}^{2+}$  ocorre nas estruturas AFRS12Hg, AFRS46Hg e AFRS47Hg. Os valores de NBO sugerem que a complexação observada para a estrutura AFRS25 ocorre com três átomos de oxigênio. As interações entre os grupos carboxílicos do AFRS e  $\text{Hg}^{2+}$  alteram significativamente as energias de ligação, geometria e gap de energia.

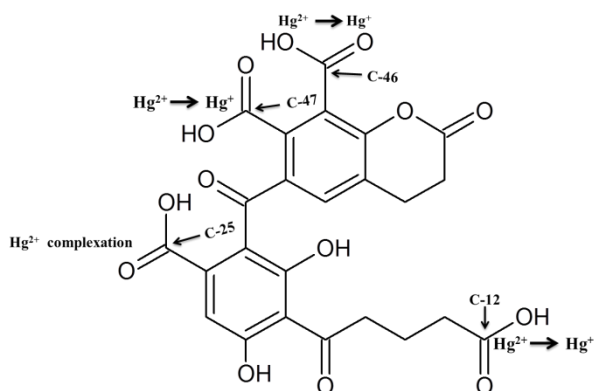


Figura 7.4. Partes da estrutura do ácido fúlvico do rio Suwannee (AFRS) onde o  $\text{Hg}^{2+}$  é complexado e reduzido pelos grupos carboxílicos.



## 7.9. Referências

BAKALOVA, A.; VARBANOV, H.; BUYUKLIEV, R. et al. Novel Pt(II) and Pt(IV) complexes with 3-amino-5-methyl-5-(4-pyridyl)-2,4-imidazolidinedione. Synthesis, physicochemical, chemometric and pharmacological investigation. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, n. 7, p. 1568-1576, 2010.

CHITRA, R.; DAS, A.; CHOUDHURY, R. R.; RAMANADHAM, M.; CHIDAMBARAM, R. Hydrogen bonding in oxalic acid and its complexes: A database study of neutron structures. **Pramana**, v. 63, p. 263-269, 2004.

DUDARE, D; KLAVINS, M. Complex-forming properties of peat humic acids from a raised bog profiles. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 129, p. 18-22, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.12.001>>.

FRISH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY JR., J. A.; STRAMANN, R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; T, J. A.; MALICK, D. K; RABUCK, A. D; RAGHAVACHARI, K; FORESMAN, J. B; ORTIZ, J. V; CUI, Q; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P; KOMAROMI, I; . MARTIN, R. L; . FOX, D. J; . KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A; PENG, C. Y; NANAYAKKARA, A; CHALLACOMBE, M; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W; WONG, M. W; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. Gaussian 03, Revision D.01. Gaussian Inc, Wallington, CT. **2004**.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270-283, 1985.

LAKSHMAN, S.; MILLS, R.; PATTERSON, H. et al. Apparent differences in binding site distributions and aluminum(III) complexation for three molecular weight fractions of a coniferous soil fulvic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 282, p. 101-108, 1993.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R., G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LIU, J.; CHENEY, M.; WU, F. et al. Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 1, p. 108-113, 2011.

LV, J.; LUO, L.; ZHANG, J. et al. Adsorption of mercury on lignin: combined surface complexation modeling and X-ray absorption spectroscopy studies. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 162, p. 255-61, 2012.

MARTYNIUK, H.; WIECKOWSKA, J. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. **Fuel Processing Technology**, v. 84, p. 23-36, 2003.

NANTSIS, E. A.; CARPER, W. R. Molecular structure of divalent metal ion – fulvic acid complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 423, n. February 1997, p. 203-212, 1998.

NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Advances in humeomics: enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid. **Analytica chimica acta**, v. 720, p. 77-90, 2012.

OGNER, G.; SCHNITZER, M. Chemistry of Fulvic Acid, a Soil Humic Fraction, and its Relation to Lignin. **Soil Research Institute**, v. 951, n. 4, p. 1053-1063, 1970.

RAJAMANI, T.; MUTHU, S. Electronic absorption, vibrational spectra, non-linear optical properties, NBO analysis and thermodynamic properties of 9-[(2-hydroxyethoxy) methyl] guanine molecule by density functional method. **Solid State Sciences**, v. 16, p. 90-101, 2013.

RAMALHO, C. T.; CUNHA, E. F. F.; ALENCASTRO, R. B. et al. Differential Complexation between  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  with Fulvic Acid: A Computational Chemistry Study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 183, n. 1-4, p. 467-472, 2007.

RAMALHO, T. C.; FIGUEROA, V. J. D. Thermodynamic evaluation of complexes of zinc and cadmium that mimitize metallic centers in transcription factors. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 580, n. 1-3, p. 217-223, 2002.

REED, A. E.; CURTISS, L.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 6, p. 899-926, 1988.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E.; ZARA, L. F. et al. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro)-Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). **Talanta**, v. 61, n. 5, p. 699-707, 2003.

SUN, X.; HWANG, J. Y.; XIE, S. Density functional study of elemental mercury adsorption on surfactants. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1061-1068, 2011.

TROUT, Chad C.; KUBICKI, James D. Deprotonation energies of a model fulvic acid. I. Carboxylic acid groups. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 1, p. 44-55, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703705007519>>. Acesso em: 3 Dec. 2012.

WANG, Y.; WANG, L.; FANG, G. et al. Enhanced PCBs sorption on biochars as affected by environmental factors: Humic acid and metal cations. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 172, p. 86-93, 2013.

WEINHOLD, F.; LANDIS, CR. **Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective**. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press., 2005.

YAN, M. K.; ZHENG, C.; YIN, J. et al. Theoretical study of organic molecules containing N or S atoms as receptors for Hg(II) fluorescent sensors. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 7-8, p. 641-649, 2012.

# Capítulo 8

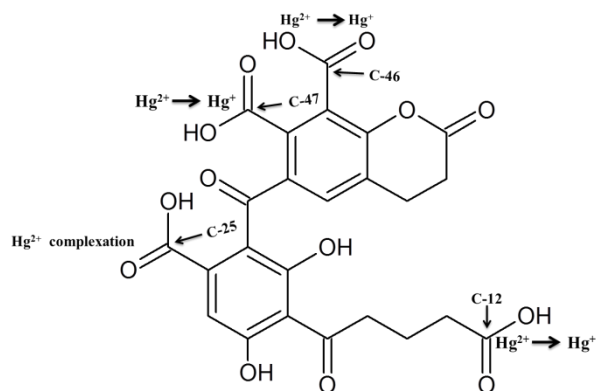
## 8. Considerações finais

Muito embora, existam uma quantidade enorme de estudos sobre o Hg e seus compostos, esse elemento ainda não foi totalmente desvendado. Sabe-se que o metilmercúrio é potencialmente tóxico ao ambiente e ao ser humano e ocasiona diversos tipos de doenças, destacam-se disfunção do sistema nervoso central, coordenação motora, doenças cardiovasculares, cegueira, entre outras.

Evidentemente, os efeitos tóxicos está atrelado à forma química e ao estado de oxidação do Hg. Neste contexto, as substâncias húmicas desempenham papel importante no ambiente, pois diminuem a toxicidade/imobilidade do Hg. A questão a ser discutida é o consenso sobre a estrutura das substâncias húmicas, bem como sua interação com o Hg. Neste estudo, buscou-se entender a estrutura de compostos de Hg como forma de explicar o seu comportamento no ambiente.

Dentre as contribuições deste estudo está a comprovação da estabilidade do metil-Hg e dimetil-Hg. Os resultados mostraram que a estrutura do metil-Hg é mais reativa do que a estrutura do dimetil-Hg, enquanto que a estrutura do dimetil-Hg é mais estável do que a estrutura do metil-Hg. Em geral, o Hg é reduzido ao invés de se complexar após a interação com os íons carboxílicos de moléculas modelos. As ligação de hidrogênio intramolecular influenciam na perda de simetria no comprimento da ligação dos átomos de oxigênio dos grupos carboxílico com o  $\text{Hg}^{2+}$ , existindo uma forte interação entre os átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos das MMSH. Em termos de estrutura dos ácidos fúlvicos este trabalho demonstrou que realmente ocorre a redução e a complexação com o

Hg. A grande contribuição deste trabalho é, sem sombras de dúvidas, mostrar as posições onde ocorre a redução e a complexação. A estrutura abaixo apresenta essas posições:



Nota-se que realmente a molécula dos ácidos fúlvicos participam diretamente do ciclo de Hg, modificando o seu estado de oxidação e fixando-o pela complexação. Essas duas interações podem ser usadas para explicar a alta mobilidade do Hg na natureza. No estado elementar e por ser líquido e com baixo ponto de ebulição, o Hg se distribui facilmente por todos os compartimentos do ambiente.

O contato com grupos carboxílicos de moléculas pequenas o nosso estudo mostrou que o Hg é reduzido; ou seja, não é necessário mudanças drástica do potencial de oxirredução do sistema para modificar o estado de oxidação do Hg. Essa mudança rápida pode explicar a facilidade de fixação do Hg no estado elementar por tecidos adiposo. Nesse sentido é necessário a realização de mais estudos teóricos envolvendo a estabilidade e a interação do Hg com outras substâncias potenciais.

Entender a relação do Hg com outras substâncias permitirá encontrar a resposta para a sua dinâmica no ambiente, bem como seu processo toxicológicos nos organismos vivos. Nesse sentido este trabalho possibilita a busca de novas respostas para uma série de questionamentos que estão sem resposta na literatura.

Como perspectivas futuras pretendemos estudar teoricamente em meio aquoso as interação entre  $\text{Hg}^{2+}$ , metilmercúrio, dimetilmercúrio com os grupos carboxílicos, nitrogenados e tióis encontrados em moléculas modelos de substâncias húmicas afim de entender a toxicidade das espécies de mercúrio.

Assim, criar uma linha de pesquisa em química teórica aplicada a química ambiental.