

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

THAINÁ LOUZADA DOS SANTOS

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE MODELOS ANÁLOGOS DOS ÁCIDOS
HÚMICOS COM ÍONS METÁLICOS Fe^{+3} E Al^{+3}

VOLTA REDONDA
2016

THAINÁ LOUZADA DOS SANTOS

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE MODELOS ANÁLOGOS DOS ÁCIDOS
HÚMICOS COM ÍONS METÁLICOS Fe^{+3} E Al^{+3}

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof^ª Dra. Lílian Weitzel Coelho Paes
Coorientador: Prof^º Dr. Carlos Eduardo de Souza Teodoro

VOLTA REDONDA, RJ
2016

S237 Santos, Thainá Louzada dos.

Estudo teórico da interação de modelos analógicos dos ácidos húmicos com íons metálicos Fe +3 E Al +3 / Thainá Louzada dos Santos – Volta Redonda, 2016.

83 f. il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) –
Universidade Federal Fluminense.

Orientador: Lílían Weitzel Coelho Paes.

Coorientador: Carlos Eduardo de Souza Teodoro

1. Substâncias húmicas. 2. Íons metálicos. 3. Complexação.
I. Paes, Lílían Weitzel Coelho. II. Teodoro, Carlos Eduardo de
Souza. III. Título.

CDD 543

THAINÁ LOUZADA DOS SANTOS

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE MODELOS ANÁLOGOS DOS ÁCIDOS HÚMICOS
COM ÍONS METÁLICOS Fe^{3+} e Al^{3+}

Dissertação apresentada ao
programa de pós-graduação em
tecnologia ambiental da Universidade
Federal Fluminense, como requisito
parcial à obtenção do título de
mestre.

Aprovada em 18 de julho de 2016.

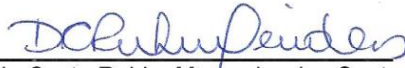
BANCA EXAMINADORA



Profa. Lilian Weitzel Coelho Paes
EEIMVR/UFF



Prof. Jacques Fernandes Dias
FAT-UERJ/ (Faculdade de Tecnologia UERJ/Resende)



Profa. Danielle da Costa Rubim Messeder dos Santos
ICEX - UFF

Volta Redonda
2016

Não poderia haver Outro a quem eu pudesse dedicar este trabalho senão a **Deus** que passa 24 horas comigo, que houve o mais tímido dos meus sussurros e fez cumprir em minha vida a seguinte palavra: “Não temas, porque sou contigo; não te assombres, porque sou o seu Deus; eu te fortaleço e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça”. (Isaías 4. 1-10)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Eliane que é meu porto seguro e meu maior exemplo com sua humildade, paciência, sabedoria e palavras encorajadoras me incentivando nos momentos em que eu não acredito em mim e via a desistência como a melhor saída.

Ao meu pai José que sempre me mostrou que o trabalho dignifica o homem e que para ele ser completo, o homem, precisa trabalhar, estudar e lutar.

Ao meu avô Francisco “in memoriam” e aos meus irmãos Vinícius e Victor Hugo que junto com meus pais sonham os meus sonhos se emocionando, vibrando e se orgulhando a cada conquista minha.

À UFF, aos professores e funcionários, ao Programa de Pós – Graduação em Tecnologia Ambiental.

À minha orientadora prof^a Dr^a Lílian Weitzel que compartilhou os seus conhecimentos e me apresentou o mundo da química teórica o qual eu não fazia a mínima idéia de como funcionava.

Ao meu coorientador Prof^o Dr. Carlos Eduardo pelo conhecimento compartilhado ao longo do trabalho.

Aos meus amigos de longa data e aos que a pós-graduação me proporcionou, em especial Maria Maura, Leandro, André, Valquíria e Roberta, com os quais compartilhei medos, anseios e aflições de nossas pesquisas e juntos alcançamos nossos objetivos.

Ao meu melhor amigo André Lima que mesmo distante mantém uma relação estreita comigo e faz o possível e o impossível para me fazer sorrir.

E a todos que ao longo da minha vida contribuíram para que eu chegasse até aqui.

“Aquele que leva a preciosa semente, andando e chorando, voltará, sem dúvidas, com alegria, trazendo consigo sua colheita”. (Salmos 126:6)

RESUMO

Os ácidos húmicos são resultado da decomposição de vegetais sendo encontrados em todos os ecossistemas do planeta. Sua estrutura química apresenta diferentes grupos funcionais que permite desempenhar uma série de processos químicos como complexação com metais, como também a capacidade de retenção de nutrientes influenciando no desenvolvimento dos vegetais. Os ácidos húmicos apresentam uma afinidade com os íons metálicos devido a sua função quelante permitindo o aprisionamento do íon metálico dificultando sua mobilidade; esta função é desempenhada devido a grupos funcionais contendo oxigênio. Os íons metálicos são considerados micronutrientes essenciais as plantas, as bactérias fixadoras de nitrogênio e aos animais; sua presença no solo pode ser de origem natural ou antropogênica. Quando em excesso estes íons prejudicam o desenvolvimento dos vegetais causando desequilíbrio no ecossistema. A Teoria Funcional de Densidade (DFT) tem sido utilizada para cálculos de química quântica buscando compreender como ocorre a interação entre os íons metálicos e os ligantes estimando parâmetros teóricos estruturais e eletrônicos. O objetivo deste trabalho é estudar teoricamente a interação de modelos de ácidos húmicos com íons metálicos Fe^{3+} e Al^{3+} . Para alcançar tais objetivos, foram utilizados os programas computacionais Gaussian w 09 e Gauss View. O presente estudo conclui que a compreensão da interação de substâncias húmicas e metais pesados é de grande valia para a compreensão da mobilidade das espécies Fe^{3+} e Al^{3+} no ambiente e consequentemente a sua remediação.

Palavras-chave: Substâncias Húmicas, íons metálicos, complexação.

ABSTRACT

Humic acids are the result of plant decomposition is found in all ecosystems. Its chemical structure shows different functional groups which allows to perform a series of chemical processes such as metal complexation, but also the nutrient retention capacity influencing the development of the plant. Humic acids have an affinity for the metal ions due to their chelation function allowing the imprisonment of metal ion hindering their mobility; this function is performed because of functional groups containing oxygen. The metal ions are considered essential micronutrients plants, nitrogen-fixing bacteria and animals; its presence in soil may be natural or anthropogenic origin. In excess these ions damage the development of the plant causing imbalance in the ecosystem. Density Functional Theory (DFT) has been used for quantum chemical calculations trying to understand how does the interaction between the metal ions and ligands estimating structural and electronic theoretical parameters. The objective of this study is theoretically study the interaction of humic models with metal ions Fe^{3+} and Al^{3+} . To achieve these goals, the computer programs Gaussian 09 and Gauss View were used. This study concludes that understanding the interaction of humic substances and heavy metals is very valuable asset for the understanding of the mobility of the species Fe^{3+} and Al^{3+} the environment and hence its remediation.

Keywords: Humic substances, metal ion, complexation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura bidimensional proposta para os ácidos húmicos.....	24
Figura 2: Representação das funções de distribuição radial de carga dos orbitais d.....	31
Figura 3: Complexo octaédrico com seis ligantes.....	32
Figura 4: Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d em um arranjo octaédrico.....	32
Figura 5: Possibilidades de (a) spin alto e (b) spin baixo para os complexos octaédricos de $d^4 - d^7$	34
Figura 6: Complexo tetraédrico com quatro ligantes.....	35
Figura 7: Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d em um arranjo tetraédrico.....	36
Figura 8: Estrutura otimizada do SALA (a) e ânion salicilato (b) com a base 6-311+G (d,p).....	40
Figura 9: Estrutura otimizada do ácido salicílico (SALA) com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	44
Figura 10: Orbitais moleculares de fronteira <i>HOMO</i> (à esquerda) e <i>LUMO</i> (à direita) para o SALA com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	46
Figura 11: Potencial eletrostático molecular (MEP) SALA com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	47
Figura 12: Estrutura otimizada do ânion salicilato (SALA ânion) com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	49
Figura 13: Orbitais moleculares de fronteira <i>HOMO</i> (à esquerda) e <i>LUMO</i> (à direita) para o ânion salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).....	51
Figura 14: Potencial eletrostático molecular (MEP) do ânion salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	52
Figura 15: Estrutura otimizada do complexo íon Fe^{+3} com 1 ligante salicilato com a base 6-311+G (d,p).....	54
Figura 16: Orbitais moleculares de fronteira <i>HOMO</i> (I) e <i>LUMO</i> (II) para o complexo com íon Fe^{+3} com 1 ligante salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).....	55

Figura 17: Estrutura otimizada do complexo ferro com 2 ligantes salicilato com a base 6-311+G(d,p).....	57
Figura 18: Orbitais moleculares de fronteira <i>HOMO</i> (I) e <i>LUMO</i> (II) para o complexo íon Fe^{+3} com 2 ligantes salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).....	58
Figura 19: Estrutura otimizada do complexo íon Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato com a base 6-311+G(d,p).....	60
Figura 20: Orbitais moleculares de fronteira <i>HOMO</i> (I) e <i>LUMO</i> (II) para o complexo íon Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).....	62
Figura 21: Estrutura otimizada do complexo íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato com a base 6-311+G (d,p).....	64
Figura 22: Orbitais moleculares de fronteira <i>HOMO</i> (I) e <i>LUMO</i> (II) para o complexo íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	66
Figura 23: Estrutura otimizada do complexo íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato com a base 6-311+G (d,p).....	67
Figura 24: Orbitais moleculares de fronteira <i>HOMO</i> (I) e <i>LUMO</i> (II) para o complexo íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).....	69
Figura 25: Estrutura otimizada do complexo íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato com a base 6-311+G (d,p).....	71
Figura 26: Orbitais moleculares de fronteira <i>HOMO</i> (I) e <i>LUMO</i> (II) para o complexo íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros geométricos calculados para o SALA(distância (Å) e angulo (°)).....	43
Tabela 2: Energias do orbital de fronteira (<i>LUMO</i> e <i>HOMO</i>) e ΔE calculado pelo DFT do SALA (eV).....	45
Tabela 3: Carga de Mulliken para o SALA com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	48
Tabela 4: Parâmetros geométricos calculados para o ânion salicilato (distância (Å) e angulo (°)).....	49
Tabela 5: Energias do orbital de fronteira (<i>LUMO</i> e <i>HOMO</i>) e ΔE calculado pelo DFT do ânion salicilato (eV).....	50
Tabela 6: Cargas de Mulliken para o ânion salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	52
Tabela 7: Parâmetros geométricos otimizados para o complexo íon Fe^{+3} com 1 ligante salicilato (distância (Å))	54
Tabela 8: Cargas de Mulliken para o complexo íon Fe^{+3} com 1 ligante salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	56
Tabela 9: Parâmetros geométricos otimizados para o complexo ion Fe^{+3} com 2 ligantes salicilato (distância (Å) e angulo (°)).....	57
Tabela 10: Cargas de Mulliken para o complexo íon Fe^{+3} com 2 ligantes salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	59
Tabela 11: Parâmetros geométricos otimizados para o complexo ion Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato (distância (Å) e angulo (°)).....	61
Tabela 12: Cargas de Mulliken para o complexo íon Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	63
Tabela 13: Parâmetros geométricos otimizados para o complexo ion Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato.....	65
Tabela 14: Cargas de Mulliken para o complexo com íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	66
Tabela 15: Parâmetros geométricos otimizados do complexo íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato (distância (Å) e angulo (°)).....	68

Tabela 16: Cargas de Mulliken para o complexo íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	70
Tabela 17: Parâmetros geométricos otimizados para o complexo íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato (distância (Å) e ângulo (°)).....	72
Tabela 18: Cargas de Mulliken para o complexo íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).....	74
Tabela 19: Energias absolutas calculadas.....	75
Tabela 20: Valores dos cálculos de energia de interação (kcal/mol).....	76

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Δ_0 – Desdobramento do orbital octaédrico

Δ_T – Desdobramento do orbital tetraédrico

3-NSA-acid - Ácido 3-nitrossalicílico

Al^{3+} - Íon alumínio (III)

C - Carbono

Cd - Cádmio

CTC - Capacidade de troca catiônica

EECC - Energia de estabilização do campo cristalino

EP - Energia de emparelhamento

EROs – Espécies reativas do oxigênio

Fe^{2+} - Íon ferro (II)

Fe^{3+} - Íon ferro (III)

H - Hidrogênio

HOMO - Orbital molecular de maior energia ocupado por elétrons

LUMO - Orbital molecular de menor energia ocupado por elétrons

Ni - Níquel

O - Oxigênio

Pb - Chumbo

SALA - Ácido salicílico

SH - Substâncias húmicas

TFD - Teoria do funcional de densidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVO.....	19
3. RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA.....	20
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
4.1 ÁCIDOS HÚMICOS.....	22
4.2 ÍONS DE Fe ³⁺ E Al ³⁺ NO SOLO.....	24
4.3 ESTADO DA ARTE.....	26
4.3.1 Interação dos ácidos húmicos com íons metálicos.....	26
4.3.2 Modelos de ácidos húmicos.....	28
4.3.3 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO.....	30
4.3.3.1 Efeito do campo cristalino: complexos octaédricos.....	31
4.3.3.2 Energia de estabilização do campo cristalino.....	33
4.3.3.3 Efeito do campo cristalino: complexos tetraédricos.....	35
4.3.3.4 Fatores que afetam a magnitude do desdobramento do campo cristalino.....	36
4.3.4 Ácidos e bases de Pearson.....	37
4.4 MÉTODO DA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (TFD).....	38
5. METODOLOGIA.....	40
5.1 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO ÁCIDO SALICÍLICO E DO ÂNION SALICILATO.....	40
5.1.2 Análise das propriedades eletrônicas do ácido salicílico e ânion salicilato.....	40
5.2 ANALISES DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS COMPLEXOS COM ÍONS FERRO E ALUMÍNIO.....	41
5.2.1 Análise das propriedades eletrônicas dos complexos com íons ferro e alumínio.....	41
5.3 CÁLCULOS DA ENERGIA DE INTERAÇÃO.....	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
6.1 ÁCIDO SALICÍLICO (SALA).....	43
6.1.1 Análise das propriedades geométricas.....	43
6.1.2 Análise das propriedades eletrônicas.....	45
6.2 ÂNION SALICILATO (SALA ânion).....	48
6.2.1 Análise das propriedades geométricas.....	48

6.2.2	Análise das propriedades eletrônicas.....	50
6.3	Complexos com íons de Fe^{3+} e Al^{3+}	53
6.3.1	Complexos com íon de Fe^{3+}	53
6.3.1.1	Complexo íon Fe^{3+} com 1 ligante salicilato.....	53
6.3.1.1.1	Análise dos parâmetros geométricos.....	53
6.3.1.1.2	Análise dos parâmetros eletrônicos.....	55
6.3.1.2	Complexo ion Fe^{3+} com 2 ligantes salicilato.....	56
6.3.1.2.1	Análise dos parâmetros geométricos.....	56
6.3.1.2.2	Análise dos parâmetros eletrônicos.....	58
6.3.1.3	Complexo ion Fe^{3+} com 3 ligantes salicilato.....	60
6.3.1.3.1	Análise dos parâmetros geométricos.....	60
6.3.1.3.2	Análise dos parâmetros eletrônicos.....	62
6.3.2	Complexos com íon Al^{3+}	63
6.3.2.1	Complexo com íon Al^{3+} com 1 ligante salicilato.....	64
6.3.2.1.1	Análise dos parâmetros geométricos.....	64
6.3.2.1.2	Análise dos parâmetros eletrônicos.....	65
6.3.2.2	Complexo com íon Al^{3+} com 2 ligantes salicilato.....	67
6.3.2.2.1	Análise dos parâmetros geométricos.....	67
6.3.2.2.2	Análise dos parâmetros eletrônicos.....	69
6.3.2.2.3	Complexo com íon Al^{3+} com 3 ligantes salicilato.....	70
6.3.2.2.3.1	Análise dos parâmetros geométricos.....	70
6.3.2.2.3.2	Análise dos parâmetros eletrônicos.....	73
6.4	ANÁLISE DA ENERGIA DE INTERAÇÃO.....	74
7.	CONCLUSÃO.....	77
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente por metais pesados é um dos principais problemas ecológicos da era moderna, representando uma ameaça potencial para os seres vivos (VETROVA et al., 2014). Esta contaminação é resultado do aumento de atividades agrícolas, industriais e de mineradoras que destroem a cobertura vegetal agravando a degradação do solo, promovendo erosão hídrica e eólica e a lixiviação dos contaminantes para o lençol freático o que conseqüentemente promove o progressivo grau de contaminação de outras áreas (COLES & YONG, 2006; ANDRADE et al. 2009).

Uma vez introduzidos no solo, os metais pesados não sofrem biodegradação sendo que muitos deles são solúveis em água, desta forma, eles se tornam disponíveis para os sistemas vivos e se acumulam no meio ambiente permanecendo durante anos (ALEXANDRE et al., 2012; VETROVA et al., 2014; GÜNGÖR & BERBÖLET, 2010). A contaminação de solos influencia as plantas, animais e população de microorganismos e interfere geralmente no ambiente global da área afetada podendo originar problemas de saúde pública (TAVARES et al., 2009).

No meio ambiente as espécies metálicas podem ser encontradas em diferentes formas químicas como: livres ou adsorvidas; adsorvidas ou assimiladas a partículas em suspensão; adsorvidas ou assimiladas por organismos vivos; fracamente complexadas com ligantes inorgânicos e complexadas com ligantes orgânicos, macromoléculas ou ligantes coloidais (BOTERO, 2010; HOLMBERG, 2006).

Os metais pesados apresentam significativo papel biológico na construção de estruturas orgânicas, fluxos de nutrientes e de energia nos organismos, desta forma, são biologicamente essenciais e por estarem ligados a nutrição mineral são também chamados de micronutrientes (MARTINS et al., 2011). Porém, dependendo de suas concentrações são considerados tóxicos podendo contaminar o solo bem como corpos d'água devido a utilização destes elementos na indústria agrícola e quebrar a produtividade de culturas (McBRYDE et al., 1970).

O transporte e a mobilidade dos íons metálicos no meio ambiente é influenciado fortemente por sua complexação com substâncias húmicas (SH) (ÜBER, et al; 2004); estas substâncias são consideradas um dos mais importantes grupos de

biomoléculas não pertencendo a nenhuma categoria química única (BURLAKOV et al., 2013). Segundo Garcia (2003) as substâncias húmicas podem ser encontradas em ambientes aquáticos e terrestres e são consideradas como o componente orgânico que está amplamente distribuído no planeta.

Os grupos funcionais carboxila, hidroxila fenólica e carbonila que as substâncias húmicas apresentam permite a formação de compostos de coordenação com íons metálicos com grande afinidade (STEVENSON, 1994; AREND, 2010). Esta afinidade capacita as substâncias húmicas gerarem sítios de adsorção que atuarão como quelantes na solução do solo e/ou via solução iônica (troca de elétrons). A quelação poderá favorecer o transporte do metal, mantê-lo em solução ou torná-lo indisponível pela precipitação e envelhecimento do complexo formado (STEVENSON, 1994).

O comportamento ambiental e toxicológico dos metais pesados apresenta formas extremamente diferenciadas na presença de diferentes formas químicas; esta característica é devido a estrutura atômica desses elementos que apresentam orbitais *d* livres que reage como aceptores de elétrons.

Quando em excesso no solo, estes metais podem inibir o crescimento das plantas causando alterações nas comunidades vegetais exercendo efeitos adversos sobre os microrganismos do solo interferindo nas funções do ecossistema com graves conseqüências a todo meio (ANDRADE et al., 2009; CANELLAS et al., 2009).

Aliados a esses interesses, o avanço tecnológico possibilitou a realização de cálculos de sistemas químicos através de recursos computacionais. Tais cálculos estão baseados na aplicação de modelos moleculares para a obtenção de soluções matemáticas, as quais fornecem parâmetros físicos-químicos e estruturas que possibilitam uma interpretação química dos processos. A química computacional simula as propriedades estruturais e eletrônicas, além das reações químicas, levando a estudar os fenômenos químicos através de cálculos computacionais.

Nas últimas décadas surgiu um grande interesse no estudo da formação de complexos ao nível molecular, ou seja, da especiação química destes complexos em meio aquoso, devido a sua importância para o meio ambiente e sistemas biológicos. Dentro deste contexto, os métodos teóricos podem contribuir para o estudo de tais complexos.

Um dos métodos que se destaca com sucesso no estudo de interações de íons metálicos com ligantes é o da Teoria Funcional de Densidade (TFD). Através da abordagem teórica, torna-se possível compreender o mecanismo de formação dos complexos e obter informações sobre propriedades estruturais e eletrônicas. (SOUZA, 2015).

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo o estudo teórico da interação de modelos análogos aos ácidos húmicos com íons metálicos. O modelo utilizado neste trabalho será o ácido salicílico (SALA) e os íons metálicos serão Fe^{3+} e Al^{3+} .

3.RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

As variadas características que as substâncias húmicas apresentam fazem com que as mesmas desempenhem um importante papel no meio ambiente.

Devido a sua coloração tipicamente escura, as substâncias húmicas propiciam o aumento da retenção de calor pelo solo ajudando a germinação de sementes; conservam o solo contra a erosão por apresentar alta capacidade de retenção de água de até 20 vezes a sua massa evitando o escoamento da mesma; cimentam partículas do solo em agregados quando se combinam com argilas minerais permitindo à troca de gases e conseqüentemente a permeabilidade; NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} são produzidos quando a matéria orgânica é decomposta sendo que estes elementos são nutrientes importantes para o crescimento das plantas (LEAL, 2013; SANTOS, 2005).

A habilidade de interagir com íons metálicos formando complexos de diferentes estabilidades e características estruturais é uma outra importante propriedade das substâncias húmicas; esta habilidade é devida ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas (AREND, 2010).

O ferro é considerado nas plantas um metal chave em transformações energéticas que são necessárias para a síntese e outros processos vitais das células, a absorção excessiva deste elemento pode produzir efeitos tóxicos para os vegetais que são variáveis entre as espécies e nos estágios de crescimento (McLEAN & BLEDSOE, 1992; SANTOS, 2005; CHEN et al., 2006).

Outro íon metálico que influencia na produtividade das plantas é o alumínio, sua toxidez causa malefícios destacando-se o reduzido crescimento radicular dos vegetais que ficam impossibilitados de obter água e nutrientes de maneira adequada do subsolo tornando-os conseqüentemente menos produtivos e mais susceptíveis a seca (MIGUEL et al., 2010).

A contaminação do ambiente com metais pesados é considerada atualmente como um dos principais problemas ecológicos; estes elementos não sofrem biodegradação e muitos deles são solúveis em água o que conseqüentemente os tornam disponíveis para os sistemas vivos bem como se acumularem no meio (VETROVA et al., 2014).

As reações entre as substâncias húmicas e os íons metálicos, presentes no solo e na água, formam compostos de coordenação estáveis devido a sua função quelante; desta forma, as substâncias húmicas aprisionam os íons metálicos auxiliando na degradação de substâncias tóxicas e desempenhando um papel chave na informação do nível de poluição do meio ambiente (BURLAKOVSKY et al., 2013; WHITBY & VANDER BERG, 2015).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Ácidos húmicos

As transformações que a matéria orgânica sofre origina um material que pode ser dividido em dois grupos: as substâncias não húmicas e as substâncias húmicas (SH); considerando a solubilidade em meio aquoso estas substâncias são classificadas usualmente em ácidos fúlvicos, humina e ácidos húmicos (FILHO & SILVA, 2002).

Dentre suas classificações, os ácidos fúlvicos são considerados complexos quimicamente, apresentando grande capacidade catiônica além de serem solúveis em meio alcalino ($\text{pH} > 7$). Ao combinar-se com elementos metálicos formam humatos que podem permanecer em dispersão coloidal ou precipitarem. Já a humina apresenta reduzida capacidade de reação sendo insolúvel tanto em meio alcalino ($\text{pH} > 7$) como em meio ácido ($\text{pH} < 7$) (JÚNIOR et al., 2001; BARRIQUELLO, 2005).

Os ácidos húmicos são solúveis em meio alcalino e de cor escura e insolúveis em meio ácido ($\text{pH} < 2$) apresentando-se amorfo e mantendo a coloração. São quimicamente muito complexos formados por polímeros compostos aromáticos e alifáticos com elevado peso molecular e grande capacidade de troca catiônica. Quando combinados com elementos metálicos forma humatos que podem permanecer em dispersão coloidal ou precipitar (JÚNIOR et al., 2001).

As substâncias húmicas são derivadas da decomposição da matéria orgânica e sua composição pode variar de acordo com a localização geográfica, origem e história. Geralmente apresenta coloração preta/ marrom tendo um efeito sobre as propriedades físicas, químicas do solo como cor, textura e retenção de umidade (FONTANA, 2009; ATIYEH et al., 2002).

As composições das substâncias húmicas sofrem influencias de fatores diversos como solo, clima e vegetação. As substâncias húmicas encontradas no solo são originadas da decomposição de vegetais que liberam ligninas, fato que propicia grande quantidade de grupos fenólicos e, conseqüentemente, maior aromaticidade (GARCÍA et al., 2012). Estas substâncias constituem de 85 a 90% da reserva total de carbono orgânico estando amplamente distribuídas sobre a Terra (BARRIQUELLO, 2005).

Em condições naturais, as substâncias húmicas consistem em uma complexa mistura de substâncias que apresentam baixo peso molecular e diferentes grupos funcionais. Esses grupos funcionais, carboxila e hidroxila fenólica, que são ricos em oxigênio, conferem as substâncias húmicas habilidades de formarem complexos estáveis com íons metálicos devido a sua afinidade por estes sítios (LÓPEZ et al., 2012).

De acordo com Stevenson (1994) esta afinidade das substâncias húmicas com os íons metálicos é capaz de gerar sítios de adsorção que atuarão como quelantes na solução do solo e/ou via solução iônica (troca de elétrons). A quelação poderá favorecer o transporte do metal, mantê-lo em solução ou torná-lo indisponível pela precipitação e envelhecimento do complexo formado.

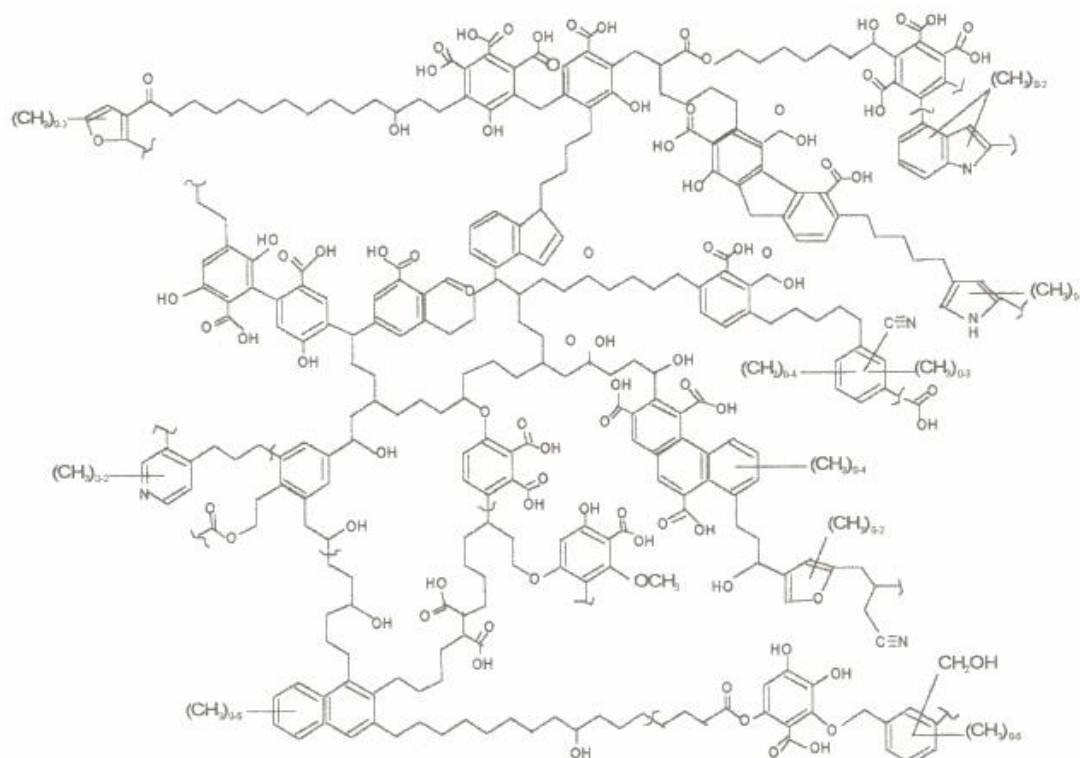
Considerando a adsorção ou complexação de metais por substâncias húmicas, existem dois aspectos que são de plena importância: i) a interação do metal-ligante ocorre por meio de reações de sorção entre o metal e os ácidos orgânicos com baixo peso molecular, sendo este, resultado de uma íntima associação ao nível molecular entre o metal e um ligante ou entre o metal e um ou mais grupos funcionais das substâncias húmicas; ii) a estabilidade constante dos complexos formados que ao relacionar as substâncias húmicas com os metais, permite o entendimento da afinidade entre ambos bem como uma percepção sobre o destino final do metal no ambiente (JEONG et al., 2007).

Para Kyziol et al (2006) a relação das substâncias húmicas no solo e os íons metálicos dependem de variadas características como massa molecular, tamanho molecular, estrutura e características de solubilidade e das condições de pH.

As diferentes formas que os metais estão distribuídos no solo dependem de suas propriedades químicas e das características do solo, tais como: potencial redox, textura, capacidade de troca catiônica (CTC), temperatura do solo, competição entre metais e o pH (ALLOWAY, 1995). Dentre estas, o pH é considerado um dos fatores que mais afetam a mobilidade, distribuição química e disponibilidade dos íons metálicos no solo pois o aumento no pH resulta no aumento da CTC devido a desprotonação dos grupamentos ácidos das substâncias húmicas e da superfície dos óxidos, na formação de hidróxidos, carbonatos e fosfatos insolúveis com os íons

metálicos e na complexação mais efetiva pelas substâncias húmicas. (KABATA-PENDIAS & ADRIANO, 1995).

Tem-se observado, segundo os modelos propostos recentemente, que a estrutura das substâncias húmicas apresenta espaços vazios de diferentes (fig 1) tamanhos possibilitando que outros compostos orgânicos hidrofílicos ou hidrofóbicos como carboidratos e matérias proteináceas, lipídeos, agrotóxicos e outros poluentes bem como elementos inorgânicos se alojem (VAZ, 2006; AREND, 2010, BARRIQUELLO, 2005).



Retirado de Filho & Silva, 2002.

Figura 1. Estrutura bidimensional proposta para os ácidos húmicos.

4.2 Íons de Fe³⁺ e Al³⁺ no solo

O ferro é considerado o quarto elemento mais abundante na natureza sendo encontrado no solo dissolvido ou formando complexos orgânicos e dentro da estrutura cristalina de diferentes minerais como silicatos e óxidos de metal (SHUQAIR, 2002; ALEXANDRE et al., 2012).

Segundo Wolter (2010) no solo o ferro ocorre na forma de íon ferroso (Fe^{2+}) onde se encontra reduzido apresentando alta solubilidade ou íon férrico (Fe^{3+}) onde se encontra oxidado e muito solúvel.

A forma que o íon de ferro ocorre no solo depende do pH e do potencial redox. O pH atua na dinâmica do ferro, assim, quanto mais alcalino for o pH menor é a solubilidade do ferro favorecendo sua precipitação como hidróxido, o contrário ocorre em solos com pH mais ácido onde o ferro apresenta-se mais solúvel. Já o potencial redox em condições de baixos valores favorece o aparecimento da forma de íon reduzida enquanto em condições de altos valores de potencial redox favorece a forma do íon oxidada (SHUQAIR, 2002; WOLTER, 2010; ALEXANDRE et al., 2012).

O ferro apresenta duas características muito importantes que são a alta afinidade para formar complexos com vários ligantes, como ácidos orgânicos e fosfatos, e a capacidade em alterar sua valência sendo estas características a base de numerosos efeitos fisiológicos desse nutriente (MOTHÉ, 2012).

O nutriente mineral ferro é essencial para as plantas pois é um catalisador para a síntese de clorofila além de estar presente em diversas enzimas fundamentais e atuar no metabolismo vegetal nos processos de respiração mitocondrial, fotossíntese, assimilação de nitrogênio, biossíntese hormonal, produção e sequestro de espécies reativas de oxigênio e proteção contra patógenos. Seu excesso pode interferir na adsorção de manganês, zinco, cobalto, fósforo, cobre e cálcio que resulta no aumento da produção de espécies reativas do oxigênio (EROs). Estas EROs acarretam sérias lesões nos componentes celulares além de alterações morfológicas, bioquímicas e fisiológicas como inibição do crescimento, alterações na fotossíntese e diminuição na concentração da clorofila (MOTHÉ, 2012; WOLTER, 2010; ALEXANDRE et al., 2012).

O alumínio é considerado o metal mais abundante no solo pois as rochas formadas pelo intemperismo são compostas por silicatos que ao se decomporem pela ação da água liberam o alumínio em sua forma trocável (Al^{3+}) (MIGUEL et al., 2010; ALEXANDRE et al., 2012).

A forma na qual o alumínio é encontrado no solo depende do pH. O íon Al^{3+} é encontrado em solos com pH 4, conforme o pH vai elevando ocorre a conversão para $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ $\text{Al}(\text{OH})^+$ e quando o pH atinge valores acima de 5 o elemento é convertido para $\text{Al}(\text{OH})_3$ (PAGANINI et al., 2004).

Desta forma, o pH é o fator principal no controle da disponibilidade do alumínio que é classificado como anfótero atuando como cátion em meio ácido e como ânion em meio alcalino sendo que sua solubilidade é variável aumentando em pH abaixo de 5,5 e acima de 7,5 (MIGUEL et al., 2010; MALAVOLTA, 1980).

No solo, as altas concentrações de alumínio em solução são tóxicas para a maioria das plantas e conseqüentemente bloqueiam os mecanismos de aquisição e transporte de água bem como déficit nutricional (potássio, fósforo, cálcio, magnésio e molibdênio) causando alterações celulares severas. Em contrapartida, plantas tolerantes apresentam bom desenvolvimento radicular possibilitando a obtenção de água e nutrientes em maiores profundidades em períodos secos (MIGUEL et al., 2010).

4.3 Estado da arte

4.3.1 Interação dos ácidos húmicos com íons metálicos

As substâncias húmicas são capazes de interagir com íons metálicos no solo formando complexos organometálicos e quelatos. Esta característica confere a estas substâncias um controle da disponibilidade dos íons para as plantas (MARTINS et al., 2011, FILHO; SILVA, 2002).

Os grupos carboxila e as hidroxilas fenólicas encontradas nas substâncias húmicas apresentam alta capacidade de complexação com íons metálicos possibilitando sua ligação e/ou remoção dos metais pesados do solo. Desta forma, as substâncias húmicas tornam-se uma aplicação promissora na descontaminação de solos (GÜNGÖR; BEKBÖLET, 2010), visto que estas ligações aprisionam estes íons estabilizando-o e auxiliando na degradação de substâncias tóxicas como a maioria dos pesticidas orgânicos reduzindo os seus efeitos para organismos aquáticos e solos (WHITBY & VAN DER BERG, 2015; VETROVA et al., 2014).

Os ácidos húmicos constituem um dos grupos mais representativos das substâncias húmicas do solo e suas interações com os íons metálicos estão restritas as qualidades destes ácidos que são solúveis a um determinado pH (POMBO, 1992).

O pH é um fator que influencia as interações entre os ácidos húmicos e os íons metálicos pois em pH baixo os íons metálicos são solúveis estando na forma M^{n+} (aq),

sendo os ácidos húmicos não solúveis. Em pH elevado os íons metálicos encontram-se na sua forma não solúvel enquanto que os ácidos húmicos são solúveis. Já o ácido fúlvico é solúvel em larga faixa de pH, assim, a maioria dos trabalhos que relatam as interações entre as substâncias húmicas e os íons metálicos se restringem a este ácido (POMBO,1992).

Holtzclaw et al. (1978), comprovou a restrição do pH em seu estudo quando analisava a distribuição de diversos metais pesados entre as frações de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e precipitável (fosfatos e hidróxidos metálicos) evidenciando que Cd e Ni tendem a se associar as frações precipitáveis e ao ácido fúlvico.

Para Stevenson (1994) o entendimento das reações dos ácidos húmicos com os íons metálicos é variável devido a presença da mistura dos ligantes encontrados nos diferentes grupos funcionais e também a capacidade de dissociação dos grupamentos funcionais em diferentes faixas de pH permitindo que os ácidos húmicos atuem como polieletrólitos fracos; além disto os ácidos húmicos apresentam flexibilidade estrutural pelo fato de poderem ou não estarem dissolvidos na solução do solo (CANELLAS et al., 2009).

Em seu estudo de adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana Canellas et al. (2009) concluiu que estes ácidos apresentam grande capacidade em adsorver os íons citados, além disto, concluiu também que os ácidos húmicos extraídos dos compostos de resíduo urbano apresentaram maior capacidade de adsorção quando comparados com os extraídos do lodo da estação de tratamento de esgoto, porém com menor energia.

Considerado um micronutriente essencial para a manutenção da vida, o ferro está pouco disponível na maioria dos solos (ALEXANDRE et al., 2012); este fato é consequência da formação de complexos insolúveis na presença de oxigênio e em condições de pH neutro ou alcalino. Em excesso no solo, o ferro pode interferir na absorção de outros elementos como zinco, manganês, cobre, cálcio, fósforo, cobalto e cálcio (WOLTER, 2010); outro sintoma deste processo é o alaranjado que se inicia quando as folhas inferiores apresentam suas extremidades amareladas, quadro que evolui para a base das folhas superiores até que todas sequem completamente (MOTHÉ, 2012).

No estudo sobre o Al^{+3} no solo e sua tolerância em plantas Conceição et al. (2008) afirma que em altas precipitações pluviométricas, como nos solos tropicais e os subtropicais úmidos, os nutrientes solúveis como Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+2} e outros elementos básicos são lixiviados; com a remoção destes cátions e a degradação da matéria orgânica o pH do solo é reduzido.

O pH baixo influencia na liberação dos íons do Al^{+3} que ficam retidos pelas cargas negativas das partículas de argila que estão presentes no solo (MIGUEL et al., 2010). Segundo Faquin (2005) esta situação acontece devido a liberação de Al estar ligada a acidificação do solo, os íons Al^{+3} , quando em solução, sofrem hidrólise formando hidróxidos incompletos de Al (CONCEIÇÃO et al., 2008). A hidrólise é um processo importante pois fornece prótons no solo gerando acidez (FAQUIN, 2005).

A elevada concentração de alumínio é considerada um fator limitante ao desenvolvimento das plantas, pois sua presença reduz o crescimento das raízes, afetando o seu desenvolvimento, levando a diminuição da absorção de nutrientes afetando a produção agrícola (MIGUEL et al., 2010).

Buscando compreender como ocorre a ligação entre os ácidos húmicos e o cobre em águas marinhas Whitby & Van Der Berg (2015) concluíram que a presença da ligação dos ácidos húmicos com o metal demonstra a importância destes ácidos neste meio visto que o cobre é um importante micronutriente, porém, em elevadas concentrações pode afetar o crescimento de microorganismos.

A compreensão dos mecanismos da interação de ácidos húmicos com os íons metálicos para Chen et al. (2006) faz-se necessária para que sejam desenvolvidos métodos para o controle ativo de mitigação de poluentes no meio ambiente natural bem como a obtenção de novos materiais a serem utilizados para a proteção deste meio.

4.3.2 Modelos de ácidos húmicos

As substâncias húmicas, no final do século XIX, já eram compreendidas como uma mistura complexa de substâncias orgânicas coloidais com propriedades fracamente ácidas que podiam interagir com outros componentes do solo.

A proposta de uma estrutura das substâncias húmicas, sua natureza química e sua origem, foram temas de inúmeros trabalhos no início do século XX prevalecendo

duas teorias principais sendo que a primeira defendia a lignina como molécula precursora das substâncias húmicas enquanto a segunda considerava a celulose ou açúcares simples como fontes destas substâncias (SCHNITZER, 1991; MARTINS et al., 2011).

Para Barriquello (2005), reações puramente químicas sem envolvimento direto de micro-organismos com exceção da produção de açúcares de carboidratos e aminoácidos de proteínas tinham como produto substâncias húmicas. Estas reações, que ocorrem entre açúcares redutores e aminoácidos ou aminas para formar polímeros nitrogenados escuros, são conhecidas como reação de Maillard sendo de grande importância na desidratação comercial de produtos alimentares.

Fuchs (1967) e outros pesquisadores avançaram com a idéia de que a lignina seria precursora dos ácidos húmicos; esta teoria foi adotada exercendo grande influencia na química das substâncias húmicas por algumas décadas. Uma estrutura química das substâncias húmicas foi proposta por Fuchs e muito citada na literatura.

Uma variedade de técnicas e análise foram as bases para que Sculden & Schnitzer (1994), propusessem uma estrutura para as substâncias húmicas, o oxigênio está presente como grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos, ésteres e éteres, nitrogênio, apresenta-se como estruturas heterocíclicas e como nitrilas.

Mercê et al. (1996) utilizou os ácidos 3-nitrossalicílico (3-NSA), 5-nitrossalicílico e 3,5-dinitrossalicílico como modelos de sítios de complexação de íons metálicos e os comparou ao modelo do ácido salicílico (SALA) que foi o modelo escolhido para o ácido húmico. Neste trabalho os autores concluíram que os compostos nitrados são agentes queladores mais eficientes frente aos íons metálicos no solo do que o presente no ácido húmico natural.

Recentemente Conard & Lapouge (2006) estudaram a estrutura dos sítios de complexação do ácido caféico com o alumínio (III). O ácido caféico é um precursor na formação da matéria orgânica no solo e participa do transporte de íons metálicos presentes no solo, este ácido apresenta dois possíveis sítios quelantes, o catecol e o ácido carboxílico.

Os ácidos gálico e protocatecóico foram utilizados como modelo dos ácidos húmicos nos estudos de Ginnakopoulos et al (2006). Em seu estudo sobre a absorção e

estabilização do íon Pb (II) com modelos de ácidos húmicos em argila, pode concluir que a argila promove a formação de complexos entre o ácido gálico e o íon metálico

As substâncias húmicas eram consideradas como polímeros macromoleculares até alguns anos atrás, anteriormente as afirmações e citações feitas baseavam-se na proposta que as substâncias húmicas seriam macromoléculas orgânicas. A existência de espaços vazios de diferentes tamanhos onde outros elementos orgânicos e inorgânicos poderiam se alojar foi proposta mais recentemente (AREND, 2010; MCLEAN & BLEDSOE, 1992; FONTANA, 2009).

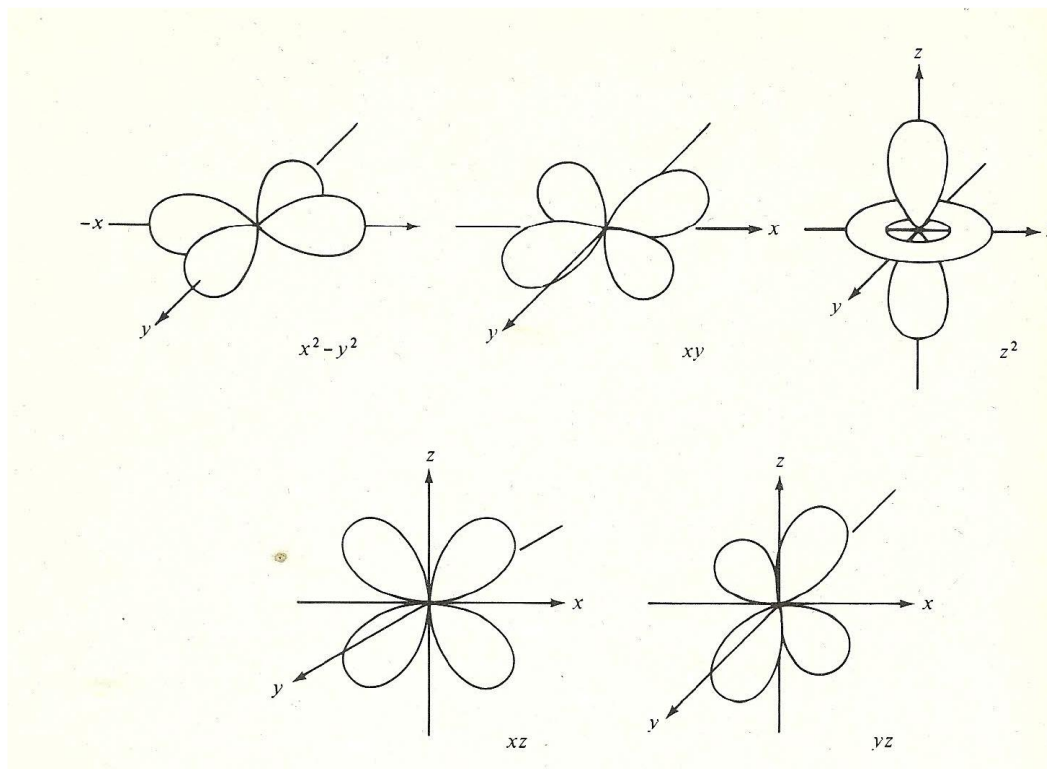
4.3.3 Teoria do campo cristalino

Desenvolvida por Beth e Van Vleck esta teoria fornece um conceitual simples e é utilizada para que dados termoquímicos e espectroscópicos sejam interpretados considerando os valores empíricos da variação de um arranjo tetraédrico Δ_T bem como de um arranjo octaédrico Δ_0 .

A teoria do campo cristalino define um complexo como um íon metálico central cercado por íons ou ligantes polares que são atraídos eletrostaticamente pelo íon metálico. A formação deste complexo se dá devido à atração eletrostática existente entre os elétrons do íon metálico central e os possíveis ligantes, além disto, este modelo eletrostático serve de introdução às teorias modernas de química de coordenação.

Para o entendimento do efeito do campo cristalino nas interações que ocorrem entre o íon metálico e os ligantes, se faz é necessária a compreensão da relação geométrica dos orbitais d.

A figura 2 representa as funções de distribuição radial de carga dos orbitais d ilustrando a região ocupada por um elétron no dado orbital. Os orbitais d_z^2 e d_{x-y}^2 apresentam lobos orientados segundo os eixos cartesianos enquanto os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} apresentam-se orientados entre os eixos.



Retirado de HUHEEY et al., 1993.

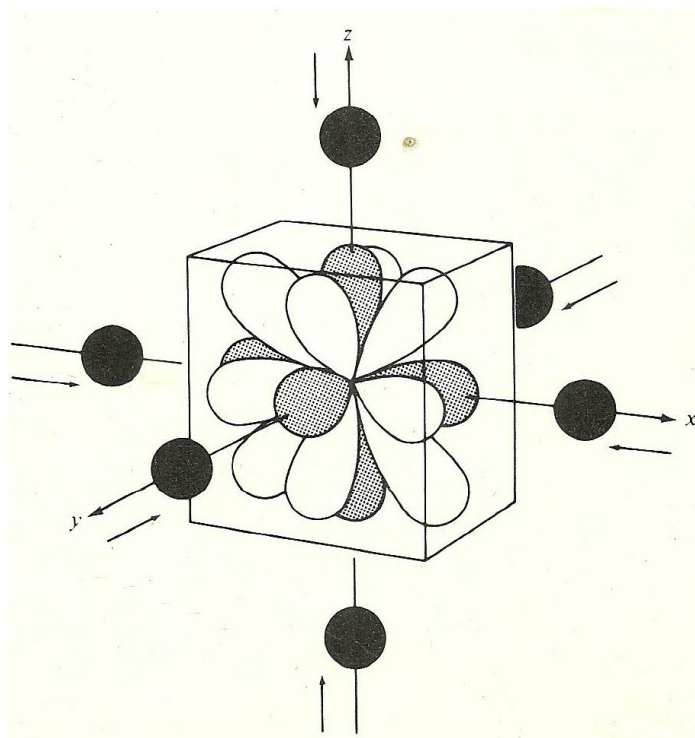
Figura 2. Representação das funções de distribuição radial de carga dos orbitais d.

Considerando o íon metálico isolado os cinco orbitais d são degenerados no ponto de vista energético apresentando, portanto a mesma energia, se um campo de simetria esférica de carga negativa for colocado em volta do íon metálico ocorrerá a repulsão entre os elétrons do íon metálico e os elétrons do campo e modificando consequentemente a energia dos elétrons dos orbitais que ficará mais alta.

A compreensão do desdobramento da energia dos orbitais d e suas consequências são a base da teoria do campo cristalino.

4.3.3.1 Efeito do campo cristalino: complexos octaédricos

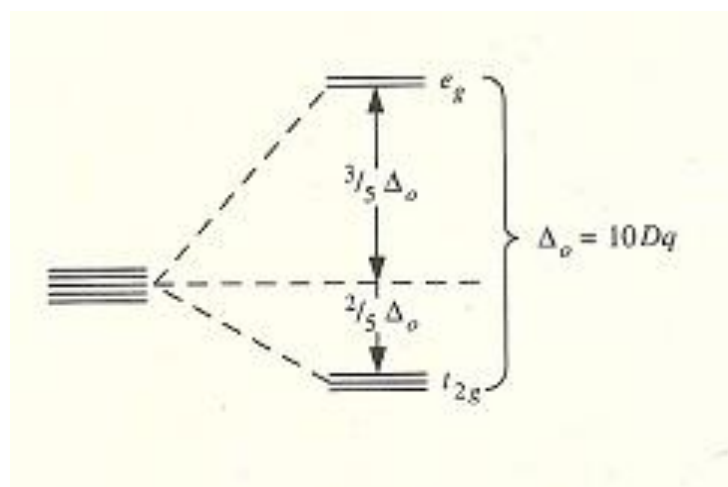
Um complexo octaédrico é formado por um íon metálico central coordenado com seis ligantes que estão posicionados simetricamente ao longo dos eixos de um sistema cartesiano (figura 3).



Retirado de HUHEEY et al., 1993.

Figura 3. Complexo octaédrico com seis ligantes.

Quando um ligante se aproxima do íon metálico ocorre uma interação repulsiva entre os elétrons do íon metálico e os elétrons do ligante desestabilizando os elétrons de valência do metal causando o aumento da energia destes elétrons. Esta situação nos metais de transição causa o desdobramento do orbital d em t_{2g} e e_g como mostra o diagrama da figura 4 (SHRIVER & ATKINS, 2003; HUHEEY et al., 1993).



Retirado de HUHEEY et al., 1993.

Figura 4. Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d em um arranjo octaédrico.

Os orbitais que estão sobre os eixos (d_z^2 e d_{x-y^2}) apresentam maior energia devido a maior interação intereletrônica ocupando o orbital e_g e para manter o baricentro de energia os orbitais que estão dispostos entre os eixos (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) terão suas energias diminuídas ocupando o orbital t_{2g} .

O baricentro é considerado um referencial (centro de gravidade do desdobramento), todos os orbitais que se encontram abaixo deste referencial apresenta energia negativa e estabilizam o sistema, já os orbitais que se encontram acima do referencial apresentam energia positiva e desestabilizam o sistema.

As contribuições energéticas e o número de orbitais presentes nos grupos e_g e t_{2g} são diferentes, desta forma, para que a separação entre eles seja igualitária o baricentro do sistema é descrito da seguinte maneira:

$$\Delta_0 = 3/5 t_{eg} + 2/5 e_{t2g}$$

4.3.2.2 Energia de estabilização do campo cristalino

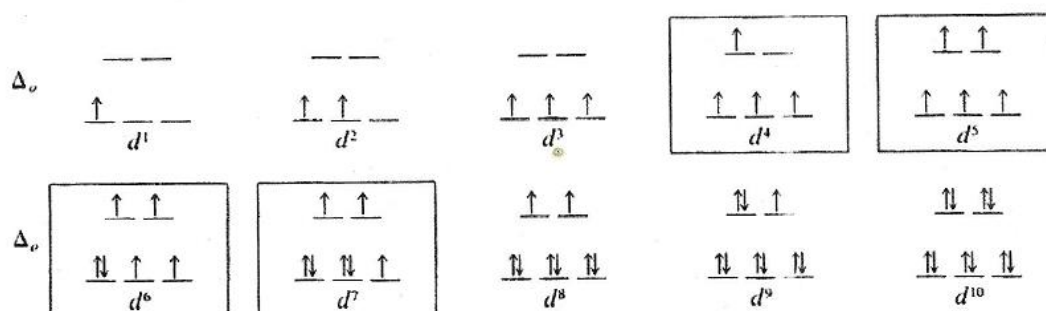
Como visto na figura 4, a energia de cada orbital ocupado é maior (orbital e_g) ou menor (orbital t_{2g}) que o baricentro, assim, cada elétron que ocupar um desses orbitais terá sua energia aumentada ou diminuída. Para que exista o equilíbrio, cada elétron que ocupa o orbital t_{2g} corresponde a $-0,4 \Delta_0$ ou $-0,4 Dq$ e cada elétron que ocupa o orbital e_g corresponde a $0,6 \Delta_0$ ou $0,6 Dq$. Estes valores permitem o cálculo da energia de estabilização do campo cristalino (EECC) que é definida pela seguinte fórmula:

$$EECC = (-3/5 \times N_{elétrons\ t_{2g}} + 2/5 \times N_{elétrons\ e_g}) \Delta_0$$

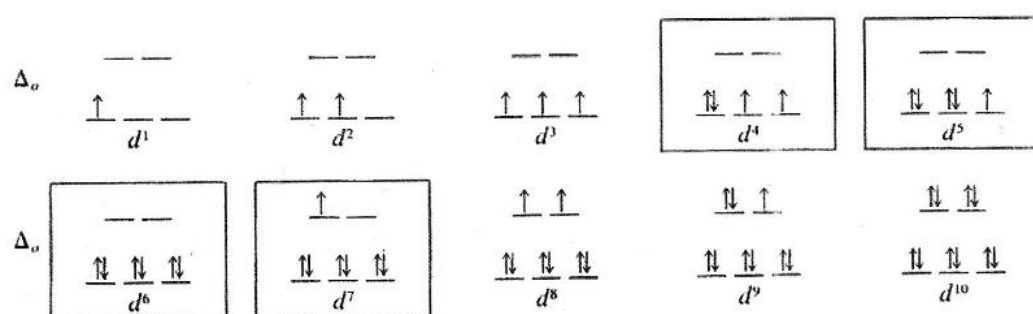
Os elétrons tendem a ocupar espontaneamente os orbitais de menor energia, com isso pode-se concluir que para complexos octaédricos onde os orbitais apresentam configuração d^1 até d^3 todos os elétrons ocuparão o orbital t_{2g} seguindo a regra de Hund, onde os elétrons ocupam diferentes orbitais permanecendo com spins paralelos já que esta é a configuração de menor energia.

A partir dos complexos octaédricos que apresentam configuração eletrônica d^4 a d^7 existem duas possibilidades de distribuição dos elétrons pelos orbitais. Se a

interação entre o íon metálico e os ligantes for grande em comparação a energia de emparelhamento (EP) necessária para forçar o emparelhamento do elétron no mesmo orbital torna-se energeticamente favorável a adição do quarto elétron no orbital t_{2g} . Os ligantes capazes de reproduzir este efeito são definidos como ligantes de campo cristalino forte ($\Delta_0 > EP$) formando complexos de spin baixo. Quando a interação entre o íon metálico e os ligantes for pequena em comparação a energia de emparelhamento não é energeticamente favorável a adição do quarto elétron no orbital t_{2g} . Estes ligantes são conhecidos como ligantes de campo fraco ($\Delta_0 < EP$) formando complexos de spin alto (JONES, 2002). De acordo com a figura 5, para os íons d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 e d^{10} elétrons no orbital d, existe apenas uma possível configuração eletrônica não havendo diferença de spin dos elétrons tanto para o campo forte como para o fraco. Todavia, para os íons de d^4 a d^7 os elétrons apresentam os dois estados de spin alto e baixo.



(a) Complexos com ligantes do campo fraco (spin alto)



(b) Complexos com ligantes do campo forte (spin baixo)

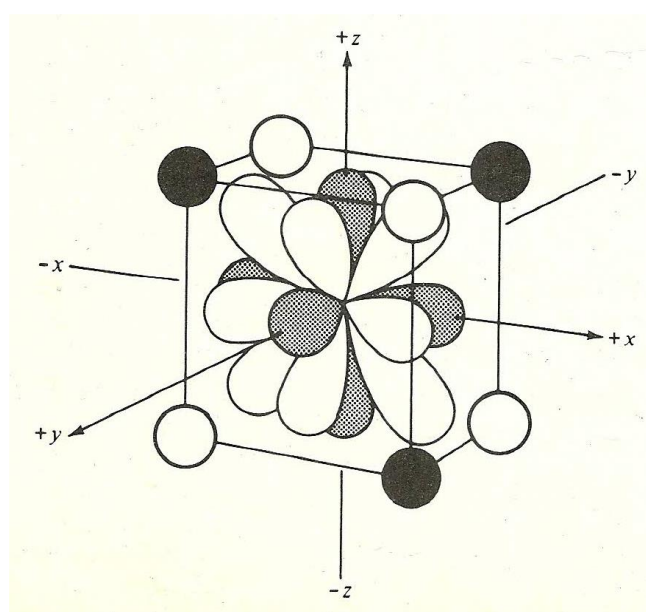
Retirado de LIMA, 2008.

Figura 5. Possibilidades de (a) spin alto e (b) spin baixo para os complexos octaédricos de $d^4 - d^7$.

4.3.3.3 Efeito do campo cristalino: complexos tetraédricos

O desdobramento do campo cristalino dos orbitais na geometria tetraédrica segue os procedimentos similares ao desdobramento que ocorre na geometria octaédrica.

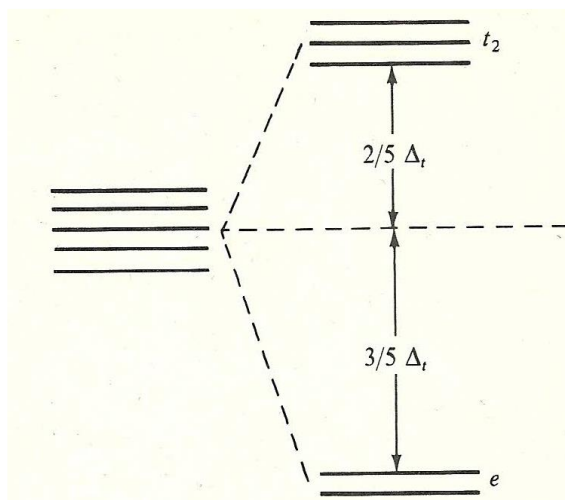
Os complexos tetraédricos são formados por um íon metálico central cercado de quatro ligantes que estão dispostos em cantos alternados de um cubo conferindo a geometria deste complexo (figura 6).



Retirado de HUHEEY et al., 1993.

Figura 6. Complexo tetraédrico com quatro ligantes.

A localização dos ligantes no complexo tetraédrica faz com que a interação mais intensa destes ligantes seja com os orbitais d do metal que tem orientação entre os eixos (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) em relação aos orbitais d que estão orientados ao longo dos eixos (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$). Desta forma, os orbitais t_{2g} que apresentam maior energia estão acima do baricentro e os orbitais e_g que apresentam menor energia estando abaixo do baricentro (figura 7).



Retirado de HUHEEY et al., 1993.

Figura 7. Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d em um arranjo tetraédrico.

Devido ao menor número de ligantes e a geometria o valor de Δ_T é sempre menor do que Δ_0 quando comparado a um complexo octaédrico.

4.3.3.4 Fatores que afetam a magnitude do desdobramento do campo cristalino

A magnitude do desdobramento do campo cristalino sofrida pelo íon metálico é influenciada por diversos fatores.

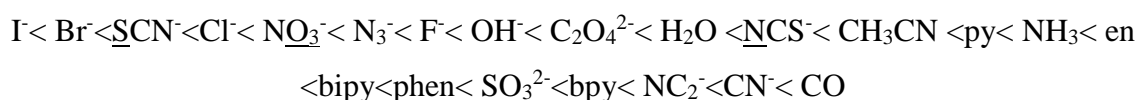
Um deles é o estado de oxidação do íon metálico que demonstra que quanto maior for o estado de oxidação maior será o desdobramento do campo cristalino. Isto acontece pois as cargas positivas atraem os ligantes com grande intensidade e conseqüentemente maior será a repulsão entre os elétrons do íon metálico e do ligante.

Outro fator que influencia a magnitude do desdobramento do campo cristalino é a natureza do íon metálico. Os íons metálicos quando se apresentam em seu estado de oxidação mais alto tendem a interagir mais fortemente com os ligantes, resultando em maiores desdobramentos do campo cristalino. Diferenças significativas em Δ podem ocorrer devido a complexos análogos dentro de um determinado grupo, havendo uma tendência $3d > 4d > 5d$. Esta tendência apresenta um resultado importante onde os complexos da segunda e da terceira série de transição tem uma tendência muito maior para ser de spin baixo do que para os complexos da primeira série de transição; este fato acontece pois a medida em que desce o grupo maior é o alcance dos orbitais d na

segunda e na terceira série do bloco d, possibilitando uma interação maior entre os ligantes e o íon metálico.

O número e natureza dos ligantes influencia a magnitude do Δ quanto a simetria do campo eletrostático, pois quanto mais simétrico este campo for maior será o desdobramento do campo cristalino. Desta forma, quanto maior for o número de ligantes em torno do íon metálico mais simétrico será o campo eletrostático.

A natureza dos ligantes também influencia a magnitude do Δ . No modelo do campo cristalino os ligantes são aproximados por cargas pontuais ou dipolos. Para um particular complexo o valor de Δ_0 depende da magnitude de carga que está sobre o metal sugerindo que pode ser possível colocar os ligantes em ordem crescente de carga efetiva, e, conseqüente aumento do Δ_0 . Esta ordem, que é conhecida por série espectroquímica, pode ser a mesma para todos os metais sendo a mesma demonstrada abaixo com o átomo doador em um ligante ambientado está sublinhado (SHRIVER & ATKINS, 2003):



4.3.4 Ácidos e bases de Pearson

Os conceitos de ácido e de base são relativos, pois ao longo dos anos sofreram revisões que foram complementando as lacunas entre as teorias e as práticas. A teoria de Pearson define os ácidos e bases de Lewis de acordo com a dureza e maciez que é a relação da distribuição dos elétrons nos orbitais de fronteira.

Geralmente, bases tendem a ter o *HOMO* (orbitais moleculares ocupados de maior energia) mais alto, facilitando a doação de elétrons; já os ácidos tendem a ter o *LUMO* (orbitais moleculares desocupados de menor energia) mais baixo, facilitando o recebimento de elétrons. Se a diferença entre *HOMO* e *LUMO* for grande, a substância é considerada dura, mas, se esta diferença for pequena a substância é considerada macia (JÚNIOR et al., 2007; LEAL et al., 2010).

De acordo com sua constante estabilidade, os ligantes e íons metálicos foram classificados como pertencentes ao tipo (a) que são os metais alcalinos, metais alcalinos

terrosos e metais de transição mais leves em seus estados de oxidação, ou tipo (b) que são os metais de transição pesados e os de estado de oxidação mais baixos.

Os membros das classes (a) e (b) segundo Pearson podem ser descritos com os termos “duro” e “macio”; estas espécies duras, tanto ácidas como bases, tendem a ser pequenas pouco polarizáveis e os ácidos e bases macios tendem a ser grandes e mais polarizáveis. Desta forma, Pearson também sugeriu uma regra predizendo a estabilidade de complexos formados entre ácidos e bases onde ácidos duros preferem se ligar a bases duras e ácidas macias preferem se ligar a bases macias (PEARSON & SONGSTAD, 1967).

O conhecimento dos conceitos de ácidos e bases de Pearson é importante para a compreensão da estabilidade das ligações dos complexos metálicos nos compostos de coordenação.

4.4 Método da teoria do funcional de densidade (TFD)

Dentre os vários métodos quânticos, destaca-se a teoria do funcional de densidade (DFT), desenvolvido por Kohn e colaboradores (1965). A teoria do funcional da densidade (DFT) é uma teoria Quântica utilizada para investigar sistemas de muitos corpos, em particular, átomos e moléculas. Esta teoria vem crescendo em popularidade na última década, e tem-se mostrado um dos métodos mais eficientes para cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental (SOUZA, 2015). Os custos computacionais do método DFT são relativamente baixos quando comparados a outros métodos quânticos tradicionais.

No método DFT, as propriedades de um sistema podem ser determinadas usando-se funcionais, ou seja, funções de outra função, as quais neste caso são dependentes de densidade eletrônica.

A ideia básica por detrás da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica total ρ (ZIEGLER, 1991).

Esta teoria ganhou impulso após a publicação dos teoremas de Kohn e Hohenberg (1964), onde provaram o teorema, que diz que a energia E_0 e todas as

propriedades do estado fundamental de um sistema ficam univocamente determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental.

Para um sistema de n elétrons, a energia eletrônica E é dita ser um funcional da densidade eletrônica, representada como $E[\rho]$, no sentido que para uma dada função $\rho(r)$ existe uma única energia correspondente.

Dizemos que a energia é um funcional da densidade, dada pela expressão:

$$E_0 = E_0[\rho]$$

Entretanto, o teorema de Hohenberg e Kohn não nos diz como calcular E_0 a partir da densidade, e nem mesmo como achar a densidade sem primeiro calcularmos a função de onda. O objetivo dos métodos de TFD é o de elaborar funcional que liguem a densidade eletrônica à energia do sistema.

Para atingir tal objetivo, a energia do sistema é dividida em três partes (ZIEGLER, 1991; KOCH & HOLTHAUSEN, 2002).

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

Onde T é a energia cinética, E_{ne} é a energia de atração elétron-núcleo e E_{ee} é a energia de repulsão intereletrônica (o termo de repulsão internuclear é uma constante na aproximação de Born-Oppenheimer).

A chave para o uso dos métodos TFD em química computacional é a introdução de orbitais para expressar a densidade, como mostrado por Kohn-Sham (ZIEGLER, 1991; KOCH & HOLTHAUSEN, 2002).

A dificuldade para resolver as equações KS consiste em determinar o funcional de troca-correlação (ZIEGLER, 1991; KOCH & HOLTHAUSEN, 2002), uma vez que a forma analítica exata do potencial de troca-correlação não é conhecida. Muitos trabalhos têm sido devotados ao desenvolvimento e teste das diferentes aproximações dos funcionais de troca-correlação.

5. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi dividida em três etapas:

- Primeiramente foram analisadas as propriedades estruturais e eletrônicas do ligante SALA e o ânion salicilato.

- Segundo foram analisadas as propriedades estruturais eletrônicas dos complexos com íon Fe^{3+} e Al^{3+} .

- Terceiro foram calculadas as energias de interação entre o íon metálico e o ligante.

Todos os cálculos foram realizados com os programas computacionais Gaussian w09 e Gaussview 05 para sistema Windows.

5.1 Análises das propriedades estruturais do ácido salicílico e do ânion salicilato

O composto ácido salicílico (SALA), modelo do ácido húmico (figura 8) foi otimizado utilizando o método DTF com o conjunto de bases 6-31 G (d,p), 6-311G (d,p), 6-311+G (d,p) e 6-31++G (d,p). O ânion salicilato (SALA ânion) (figura 8) foi otimizado da mesma forma e seguindo os mesmos padrões que o composto SALA.

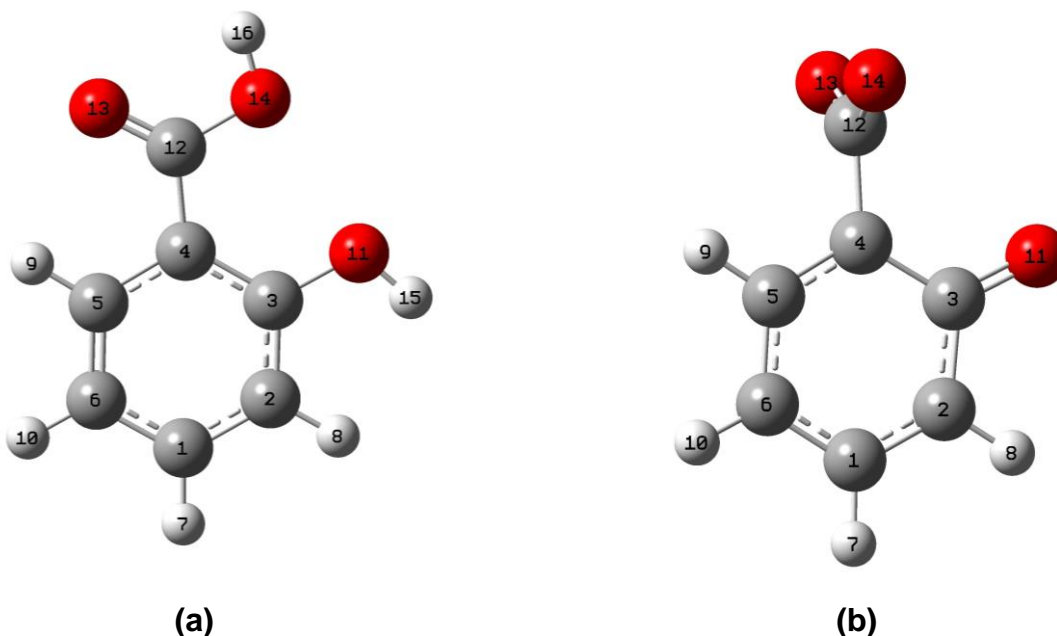


Figura 8. Estrutura otimizada do SALA (a) e ânion salicilato (b) com a base 6-311+G (d,p).

5.1.2 Análise das propriedades eletrônicas do ácido salicílico e ânion salicilato

Estes cálculos serviram para que as energias dos orbitais de fronteira (*HOMO* e *LUMO*) e a variação de energia (ΔE) fossem analisadas e comparadas entre as bases 6-31 G (d), 6-311 G(d,p), 6-311+ G (d,p) e 6-311+ G (d,p).

Buscando analisar quais regiões mais prováveis que os reagentes se liguem com as moléculas orgânicas foram calculados para o SALA e ânion salicilato o potencial eletrostático molecular (MEP).

Finalizando a análise dos parâmetros eletrônicos foram calculadas as cargas de Mulliken para o complexo SALA e o ânion salicilato.

5.2 Análises das propriedades estruturais dos complexos com íons ferro e alumínio

Os complexos de ferro e alumínio foram otimizados com uma, duas e três moléculas de SALA utilizando o método DFT com o conjunto de bases LanL2dz para os metais e a base 6-311+ G (d,p) para os átomos leves. Nesta etapa foi realizada uma análise da multiplicidade de spin para o aquo complexo de ferro. A multiplicidade (*M*) spin para uma molécula é dado através da equação 1:

$$M = 2S + 1 \text{ Eq. 1}$$

Onde, *S* é o total de spin para a molécula.

5.2.1 Análise das propriedades eletrônicas dos complexos com íons ferro e alumínio

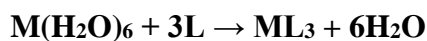
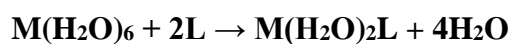
Nesta etapa foram analisadas e comparadas as energias dos orbitais de fronteira (*HOMO* e *LUMO*) e a variação de energia (ΔE) dos complexos de ferro e dos complexos de alumínio com uma, duas e três moléculas de SALA foram feitos os parâmetros químicos e quânticos em fase gasosa utilizando o método DFT.

O potencial eletrostático molecular (MEP) foi calculado buscando observar quais regiões mais prováveis que os íons metálicos se ligam com as moléculas do SALA.

Por fim, foram calculadas as cargas de Mulliken para todos os complexos em questão.

5.3 Cálculos da energia de interação

Para o cálculo da energia de interação foram utilizadas as estruturas otimizadas do aquo complexo, ligante aniônico salicilato, do complexo e da água. A energia de interação entre o ligante (ânion salicilato) e os íons Fe^{3+} e o Al^{3+} foi definida de acordo com as reações abaixo.



.A energia de interação foi calculada de acordo com a equação 1.

$$\Delta E^{M-L} = (E^A + E^B) - (E^C + E^D)$$

Onde ΔE^{M-L} é a energia de interação entre o aquo complexo e o ligante; E^A é a energia do complexo; E^B a energia da molécula de água; E^C a energia do aquo complexo; E^D a energia do ligante.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Ácido salicílico (SALA)

6.1.1 Análise das propriedades geométricas

Todos os cálculos foram realizados com o funcional B3LYP e as seguintes bases 6-31 G (d,p), 6-311 G (d,p), 6-311+ G (d,p) e 6-311++G (d,p) em seu estado fundamental com otimizações de geometria em fases gasosa.

As bases foram escolhidas de acordo com a literatura. Sabe-se que para descrever corretamente a ligação química se faz necessário a inclusão de funções de polarização (d,p). Já as funções difusas (++) são necessárias para descrever ânions.

A caracterização dos estados estacionários foi realizada através do cálculo de frequências vibracionais com o mesmo nível de teoria usado nas otimizações. A inexistência de modos vibracionais com frequências imaginárias (negativa) mostra que as estruturas otimizadas encontram-se em mínimos locais.

Na tabela 1 são apresentadas as comparações dos parâmetros geométricos otimizados com os dados experimentais de Suresh et al (2014).

Tabela 1. Parâmetros geométricos calculados para o SALA (distância (Å) e ângulo (°))

Parâmetros	Exp ^a	6-311++G(d,p) ^b	6-31 G (d,p)	6-311G (d,p)	6-311+ G (d,p)	6-311++ G (d,p)
R (C13 - O14)	1,235	1,197	1,218	1,230	1,212	1,212
R(C4 - C3)	1,403	1,406	1,395	1,411	1,395	1,395
R (C4 - C5)	1,398	1,4	1,395	1,403	1,395	1,395
R (C13 - C4)	1,477	1,502	1,488	1,490	1,490	1,490
R (C13 - O15)	1,311	1,366	1,352	1,349	1,350	1,350
R (O15 - H16)	1,01	0,965	0,976	0,969	0,970	0,969
R (C3 - O11)	1,357	1,358	1,359	1,356	1,358	1,358
R (O11 - H12)	0,82	0,963	0,970	0,963	0,963	0,963
∠ (C4 - C13- O15)	115	114,8	112,3	115,0	112,3	112,3
∠ (O14 - C13 - O15)	122,9	120,2	121,4	121,6	121,5	121,5
∠ (C3 - C4 - C5)	119,8	118,9	118,4	118,4	118,3	118,3

^aHsu et al.; 1983

^bSuresh et al.; 2014.

Pode-se observar que os resultados obtidos para as distâncias calculadas são poucos dependentes do base, visto que não ocorreu variações significativas. A base 6-311+G (d,p) foi escolhida para análises posteriores por apresentar boa concordância com os dados experimentais e levar em conta as funções difusas e polarizadas, além do fato desta apresentar bons resultados para complexos metálicos (BERTOLLI, 2014).

A figura 9 apresenta a geometria otimizada do SALA com a base 6-311+ G (d,p) e os números dos átomos adotados neste estudo.

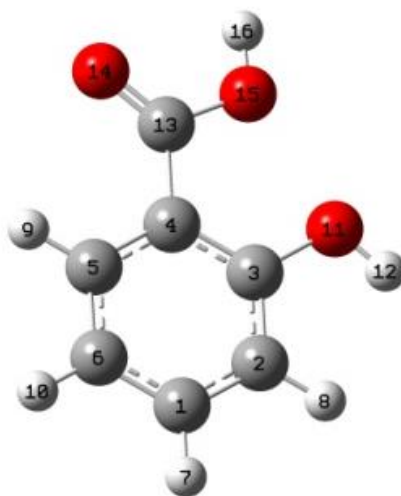


Figura 9. Estrutura otimizada do ácido salicílico (SALA) com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Analisando a tabela 1 observa-se que as distâncias entre os átomos de carbono (C4-C3; C4-C5 e C13-C4) do anel aromático da estrutura experimental e o calculado de todas as bases utilizadas, percebe-se que elas apresentam valores muito próximos.

Examinando os comprimentos das ligações entre os átomos de carbono e hidrogênio nota-se que o comprimento de ligação entre C13 – O14 é menor do que C13 – O15 sendo este fato atribuído à dupla ligação existente entre C13 - O14.

Considerando os ângulos C4-C13-O15, O14-C13-O15 e C3-C4-C5 pode-se concluir que os valores encontrados para a estrutura experimental e o calculado também são muito próximos para todas as bases demonstrando, portanto, mais uma vez que os resultados calculados estão de acordo com a estrutura experimental.

6.1.2 Análise das propriedades eletrônicas

A tabela 2 apresenta as energias dos orbitais de fronteira da molécula SALA. A variação de energia (ΔE) entre a energia do orbital molecular mais alto ocupado (*HOMO*) e a energia do orbital molecular mais baixo ocupado (*LUMO*) é importante para a determinação da reatividade química da molécula.

Tabela 2: Energias do orbital de fronteira (*LUMO* e *HOMO*) e ΔE calculado pelo DFT do SALA (eV)

	6-31 G (d,p)			6-311 G (d,p)			6-311 + G (d, p)			6-311++ G (d,p)		
	H	L	ΔE	H	L	ΔE	H	L	ΔE	H	L	ΔE
SALA*	-6.36	-1.17	5.19	-6.59	-1.43	5.17	-6.78	-1.69	5.09	-6.78	-1.69	5.09
	H= <i>HOMO</i>			L= <i>LUMO</i>			ΔE = variação de energia					

Analisando os valores obtidos observa-se que as diferentes bases utilizadas apresentam valores negativos para o orbital *HOMO* comprovando a capacidade elétron doadora da molécula SALA, pois quanto mais negativos forem os valores de energia do *HOMO* maior será a interação com os átomos de oxigênio com os íons metálicos.

Sabe-se que a diferença de energia do *HOMO* e *LUMO*, é um índice de grande relevância na previsão de estabilidade da molécula. O valor alto do ΔE indica molécula altamente estável, enquanto valores baixos indicam molécula pouco estável e conseqüentemente alta reatividade nas reações químicas. As diferenças ΔE são praticamente as mesmas em todas as bases calculadas, sendo que o menor valor de ΔE para as bases 6-311 + G (d, p) e 6-311++ G (d,p).

A figura 10 apresenta os orbitais moleculares *HOMO* e o *LUMO* para a molécula em questão.

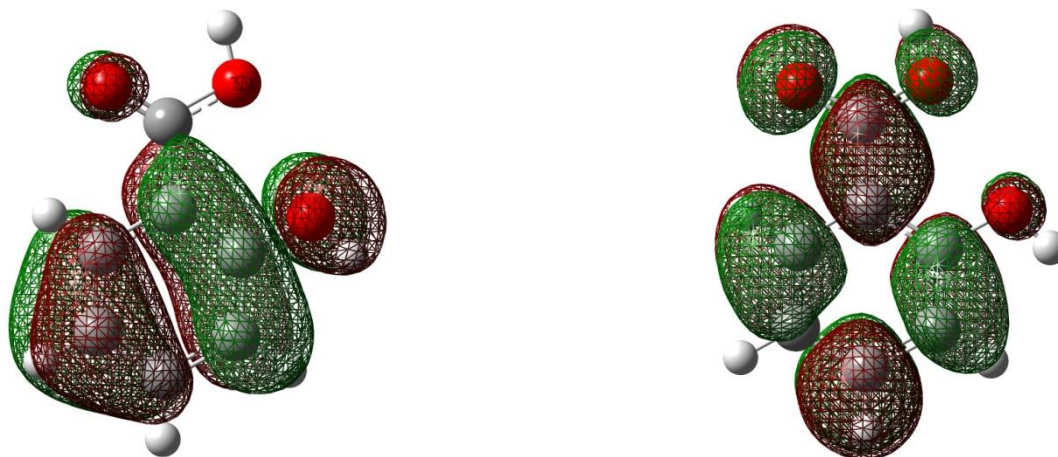


Figura 10. Orbitais moleculares de fronteira *HOMO* (à esquerda) e *LUMO* (à direita) para o SALA com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Analisando a figura 10 observa-se que o *HOMO* das moléculas do SALA apresentam caráter π ligante, enquanto o *LUMO* apresenta caráter π antiligante.

O *HOMO* apresenta uma densidade de carga deslocalizada sobre o anel aromático, mas o *LUMO* é caracterizado pela localização da densidade de carga e também pela contribuição de um grupo hidroxila. Observa-se também que o *HOMO* apresenta grande contribuição do átomo de oxigênio da carboxila e do OH do anel.

O potencial eletrostático molecular (MEP) é utilizado para exibir as regiões reativas mais prováveis que os reagentes se liguem com moléculas orgânicas, assim, o MEP fornece uma máxima previsão de como as diferentes geometrias poderiam interagir sendo muito útil em estudos de modelagem computacional.

A figura 11 apresenta a densidade total de elétrons e o MEP do SALA.

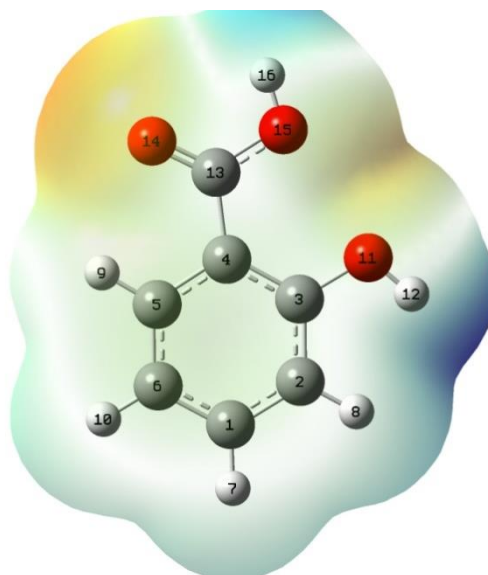


Figura 11. Potencial eletrostático molecular (MEP) SALA com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

O esquema de cores na superfície do MEP está diretamente ligado com a carga de cada região; a região vermelha representa carga rica em elétrons, a região azul representa carga deficiente em elétron e parcialmente positiva, a região amarela representa carga ligeiramente rica em elétrons e a região verde representa carga neutra.

Os cálculos demonstram que as regiões negativas são regiões eletrofílicas dos átomos de oxigênio e as regiões positivas são as regiões nucleofílicas onde os átomos de carbono estão ligados a um átomo de oxigênio e o átomo de hidrogênio ligado à molécula de estudo. Desta forma, pode-se inferir que em torno dos átomos de oxigênio poderá ocorrer uma atração pelo íon metálico sendo a provável região de interação.

A tabela 3 representa as cargas de Mulliken para a molécula do SALA.

Tabela 3. Carga de Mulliken para o SALA com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Molécula	Carga	Molécula	Carga	Molécula	Carga
C1	- 0,340	C6	- 0,125	H16	0,295
C2	0,292	H7	0,138	O11	- 0,199
C3	- 0,855	H8	0,105	O14	- 0,323
C4	1,135	H9	0,168	O15	- 0,218
C5	- 0,647	H12	0,258		

Analisando as cargas de Mulliken observa-se que os valores referentes ao átomo de oxigênio são negativo, quanto mais negativo maior a quantidade de elétrons disponíveis e conseqüentemente a possibilidade de atração dos íons metálicos.

Os valores negativos dos átomos de oxigênio corroboram os resultados obtidos no MEP onde as regiões mais eletronegativas são mais reativas sendo, portanto, as regiões quelantes por onde os complexos provavelmente irão interagir.

6.2 Ânion salicilato (SALA ânion)

6.2.1 Análise das propriedades geométricas

Todos os cálculos foram realizados com otimizações de geometria em fases gasosa em seu estado fundamental nas seguintes bases 6-31 G (d,p), 6-311 G (d,p), 6-311+ G (d,p) e 6-311++G (d,p).

Novamente foi realizado um cálculo de frequências vibracionais com o mesmo nível de teoria usado nas otimizações. A inexistência de modos vibracionais com frequências imaginárias (negativa) mostra que as estruturas otimizadas encontram-se em mínimos locais.

O cálculo da estrutura otimizada do ânion salicilato é realizado com o objetivo de analisar o comportamento do ligante visto que esta molécula não apresenta os átomos H12 e H16, local por onde se espera que ocorra a coordenação dos íons metálicos. A tabela 3 apresenta as comparações dos parâmetros geométricos otimizados do ânion salicilato para as diferentes bases utilizadas.

Tabela 4. Parâmetros geométricos calculados para o ânion salicilato (distância (Å) e ângulo (°)).

Parâmetros	6-31 G (d,p)	6-311G(d,p)	6-311+ G (d,p)	6-311++ G (d,p)
R (C12 - O13)	1,274	1,230	1,230	1,230
R(C4 - C3)	1,474	1,395	1,395	1,395
R (C4 - C5)	1,397	1,394	1,394	1,394
R (C12 - C4)	1,558	1,540	1,540	1,540
R (C12 - O14)	1,253	1,356	1,356	1,356
R (C3 - O11)	1,264	1,430	1,430	1,430
Θ (C4 - C12- O14)	118,8	112,2	112,2	112,2
Θ (O13 - C12 - O14)	125,7	117,6	117,6	117,6
Θ (C3 - C4 - C5)	118,4	119,9	119,9	119,9

A figura 12 apresenta a geometria otimizada do ânion salicilato (SALA ânion) com a base 6-311+ G (d,p) e os números dos átomos adotados neste estudo.

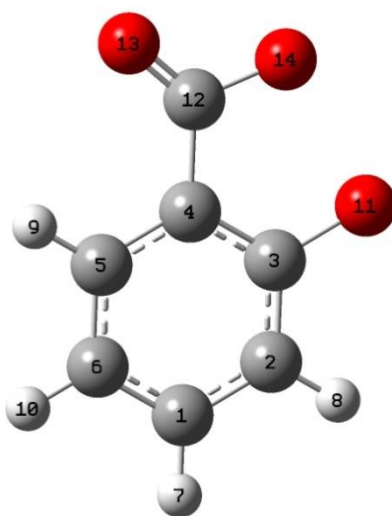


Figura 12. Estrutura otimizada do ânion salicilato (SALA ânion) com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Os comprimentos de ligação das bases 6-31 G (d,p), 6-311 G (d,p), 6-311+ G (d,p) e 6-311++G (d,p) analisadas apresentam praticamente os mesmos valores demonstrando que as bases não influenciam esse parâmetro.

Considerando os ângulos apresentados na tabela percebe-se que os valores encontrados também são praticamente o mesmo comprovando mais uma vez que as diferentes bases também não influenciam neste parâmetro.

6.2.2 Análise das propriedades eletrônicas

A tabela 5 apresenta os valores das energias dos orbitais de fronteira do ânion salicilato.

Tabela 5. Energias do orbital de fronteira (*LUMO* e *HOMO*) e ΔE calculado pelo DFT do ânion salicilato (eV)

	6-31 G (d,p)			6-311 G (d,p)			6-311 + G (d, p)			6-311++ G (d,p)		
	H	L	ΔE	H	L	ΔE	H	L	ΔE	H	L	ΔE
Ânion salicilato	-7.46	-3.07	3.91	3.73	8.08	4.35	3.17	5.60	2.43	3.16	4.80	1.63
	H= <i>HOMO</i>			L= <i>LUMO</i>			ΔE = variação de energia					

Pode-se observar que ao analisar a tabela 5 os valores das energias do *HOMO* das três bases (6-311 G (d,p), 6-311+ G (d,p) e 6-311++ G (d,p)), são positivos e maiores do que o valor encontrado para o orbital *HOMO* da base 6-31 G (d,p). Este fato é devido ao erro inerente as interações dos elétrons presente na maioria dos conjuntos funcionais/ base, desta forma, os ânions geralmente apresentam energias positivas para o *HOMO* (KIM et al., 2011; TOZER & DE PROFT, 2005).

Analisando a tabela 5 observa-se que as diferenças ΔE é menor para as bases 6-311 + G (d, p) e 6-311++ G (d,p).

A figura 13 apresenta os orbitais moleculares *HOMO* e o *LUMO* para as moléculas estudadas.

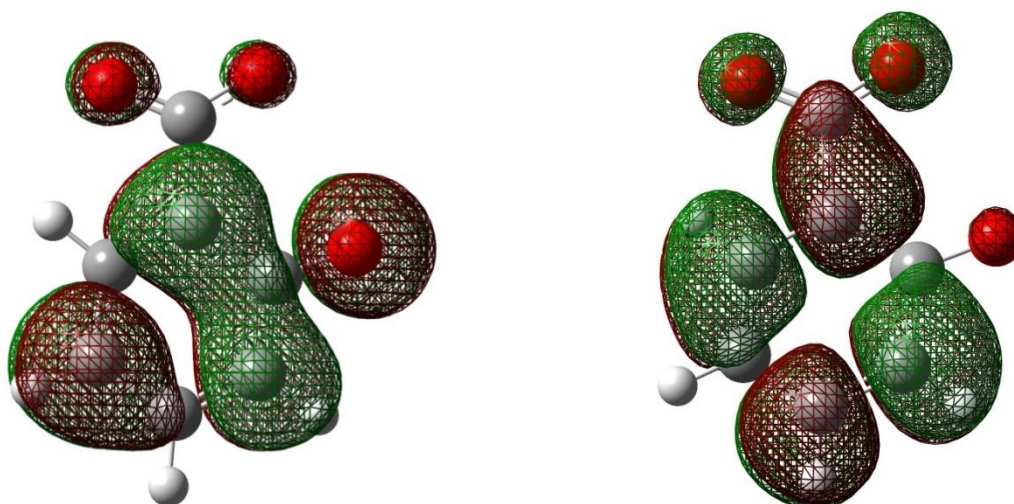


Figura 13. Orbitais moleculares de fronteira *HOMO* (à esquerda) e *LUMO* (à direita) para o ânion salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).

Analisando a figura 13 observa-se que estas moléculas também apresentam o *HOMO* com caráter π ligante e densidade de carga deslocada sobre o anel aromático, enquanto o *LUMO* apresenta caráter π antiligante e a densidade de carga está sobre o anel aromático.

Observa-se também as contribuições dos orbitais atômicos dos átomos de oxigênio pertencente à carbonila na formação do *HOMO*, orbital este responsável pela coordenação com o íon metálico no complexo.

A figura 14 demonstra a densidade total de elétrons e o MEP do ânion salicilato.

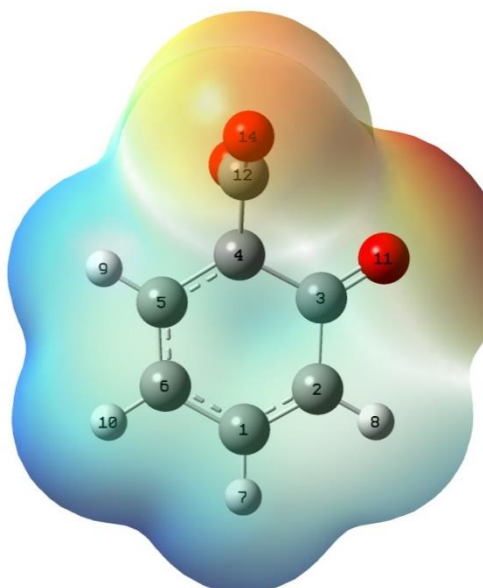


Figura 14. Potencial eletrostático molecular (MEP) do ânion salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Analisando os cálculos pode-se observar que as regiões onde se encontram os átomos de oxigênio são as regiões ricas em elétrons, desta forma, entende-se que esta região atrai os íons metálicos sendo o local onde os mesmos irão interagir.

A tabela 6 apresenta as cargas de Mulliken calculada para a molécula do ânion salicilato.

Tabela 6. Cargas de Mulliken para o ânion salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Molécula	Carga	Molécula	Carga
C1	- 0,203	H7	0,039
C2	0,319	H8	0,052
C3	- 1,140	H9	0,071
C4	0,484	O11	- 0,494
C5	- 0,208	O14	- 0,431
C6	- 0,148	O15	- 0,431

Comparando a cargas calculadas para o SALA e o íon salicilato observa-se uma diminuição da densidade de carga no átomo de carbono do anel ligado a carbonila (C4-

C12), e o aumento da densidade de carga nos átomos de oxigênio (O13; O14), o que pode ser explicado devido a ressonância que ocorre com a carbonila e o anel aromático.

Ao analisar as cargas de Mulliken do ânion salicilato que os átomos de oxigênio apresentam valores negativos estando em concordância com os resultados obtidos no MEP e assim, esta região apresenta uma grande quantidade de elétrons disponíveis o que conseqüentemente atrai os íons metálicos.

6.3 Complexos com íons de Fe^{3+} e Al^{3+}

Todos os complexos formados pelos íons Fe^{3+} e Al^{3+} com uma, duas e três moléculas do ligante salicilato foram otimizadas em fase gasosa utilizando a base 6-311+ G (d,p) com o funcional B3LYP.

6.3.1 Complexos com íon de Fe^{3+}

A otimização dos complexos de ferro utilizando uma, duas e três moléculas do ligante salicilato foram realizadas utilizando a multiplicidade spin 2 e a multiplicidade spin 6, porém, a multiplicidade spin 6 apresentou menor energia sendo portanto utilizada em todos os cálculos.

Os cálculos de frequências vibracionais foram realizados com o mesmo nível de teoria utilizado nas otimizações. Não foram encontrados modos vibracionais com frequências imaginárias (negativas) comprovando que as frequências são reais e o ponto estacionário é um mínimo local, não sendo desta forma, um estado de transição.

6.3.1.1 Complexo íon Fe^{3+} com 1 ligante salicilato

6.3.1.1.1 Análise dos parâmetros geométricos

A figura 15 representa a geometria otimizada do complexo de ferro com 1 ligante salicilato e os números dos átomos adotados neste estudo.

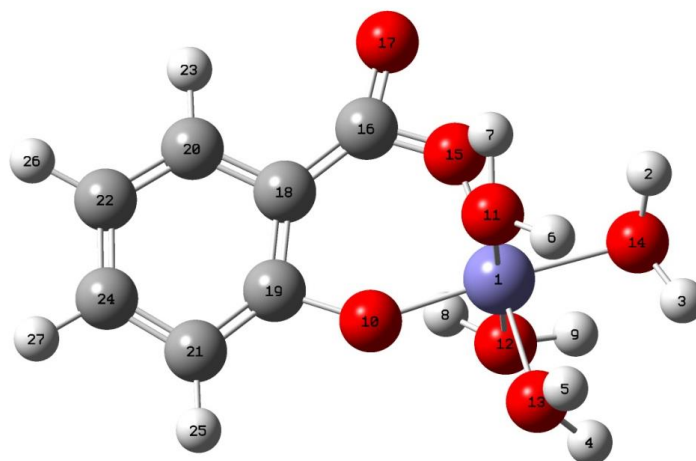


Figura 15. Estrutura otimizada do complexo íon Fe^{+3} com 1 ligante salicilato com a base 6-311+G(d,p).

A estrutura otimizada do complexo íon Fe^{+3} com 1 ligante salicilato apresenta geometria octaédrica distorcida.

A tabela 7 demonstra os parâmetros geométricos otimizados da molécula em questão.

Tabela 7. Parâmetros geométricos otimizados para o complexo íon Fe^{+3} com 1 ligante salicilato (distância (Å))

Parâmetros	Complexo Fe^{+3} 1 ligante salicilato
R (Fe -O10)	1,99
R (Fe -O11)	2,24
R (Fe -O12)	2,22
R (Fe -O13)	2,16
R (Fe -O14)	2,28
R (Fe -O15)	1,92

Analisando a tabela 7 observa-se que a ligação Fe-O11, Fe-O12, Fe-O13 e Fe-O14 são mais longas que as ligações Fe-O15 e Fe-O10, devido a hibridação sp^3 dos átomos de oxigênio pertencente as moléculas de água.

Todos os ângulos do complexo, O10- Fe -O11 ($91,71^\circ$), O10- Fe -O12 ($97,60^\circ$), O10- Fe -O13 ($102,13^\circ$), O10- Fe -O14 ($163,82^\circ$), O10- Fe -O15 ($89,43^\circ$), O11- Fe -O12 ($157,77^\circ$), O11- Fe -O13 ($79,34^\circ$), O11- Fe -O14 ($96,89^\circ$), O11- Fe -O15 ($99,63^\circ$), O12-

Fe -O13 (78,98°), O12- Fe -O14 (79,37°), O12- Fe -O15 (100,59°), O13- Fe -O14 (92,94°), O13- Fe -O15 (168,40°) e O14- Fe -O15 (75,66°), diferem de 90° comprovando a geometria octaédrica distorcida (GARAI et al.; 2015)

6.3.1.1.2 Análise dos parâmetros eletrônicos

A figura 16 apresenta os orbitais moleculares *HOMO* e o *LUMO* para o complexo íon Fe^{+3} com 1 ligante salicilato.

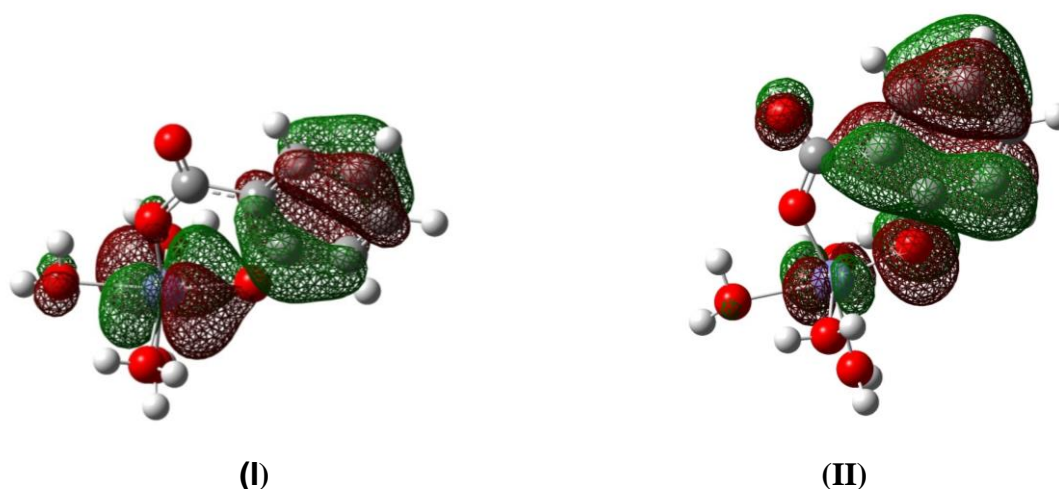


Figura 16. Orbitais moleculares de fronteira *HOMO* (I) e *LUMO* (II) para o complexo íon Fe^{+3} com 1 ligante salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).

Analisando a figura 16 observa-se que o *HOMO* do complexo é de caráter π do ligante, com a contribuição dos orbitais atômicos *d* do íon Fe^{+3} . O perfil do *HOMO* do complexo com 1 ligante salicilato mostra grande participação do anel aromático e participação sem contribuição carboxilato, o oxigênio fenólico também contribui para *HOMO*.

Em relação ao perfil do *LUMO* observa-se que tanto o anel aromático do ligante salicilato como o orbital *d* do íon Fe^{3+} contribuem para sua formação.

A tabela 8 apresenta as cargas calculadas.

Tabela 8. Cargas de Mulliken para o complexo íon Fe^{+3} com 1 ligante salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Molécula	Carga	Molécula	Carga	Molécula	Carga
Fe	0,159	H3	0,316	H26	0,173
C16	0,026	H4	0,332	H27	0,165
C18	1,052	H5	0,327	O10	- 0,177
C19	- 0,646	H6	0,302	O11	- 0,341
C20	- 0,113	H7	0,306	O12	- 0,326
C21	- 0,60	H8	0,314	O13	- 0,344
C22	- 0,162	H9	0,295	O15	- 0,332
C24	- 0,220	H23	0,192	O17	- 0,285
H2	0,311	H25	0,159		

Analisando as cargas dos átomos de oxigênio O11 e O14 do ligante livre e do complexo foi observado uma mudança nas cargas dos dois átomos analisados; no ligante livre as cargas apresentam valores -0,494 e -0,431 respectivamente, já no complexo os valores apresentados são -0,177 e -0,332 respectivamente. Comprovando uma diminuição da densidade de carga nos átomos de oxigênio após a complexação.

6.3.1.2 Complexo ion Fe^{+3} com 2 ligantes salicilato

6.3.1.2.1 Análise dos parâmetros geométricos

A figura 17 representa a geometria otimizada do complexo de ferro com 2 ligantes salicilato e os números dos átomos adotados neste estudo.

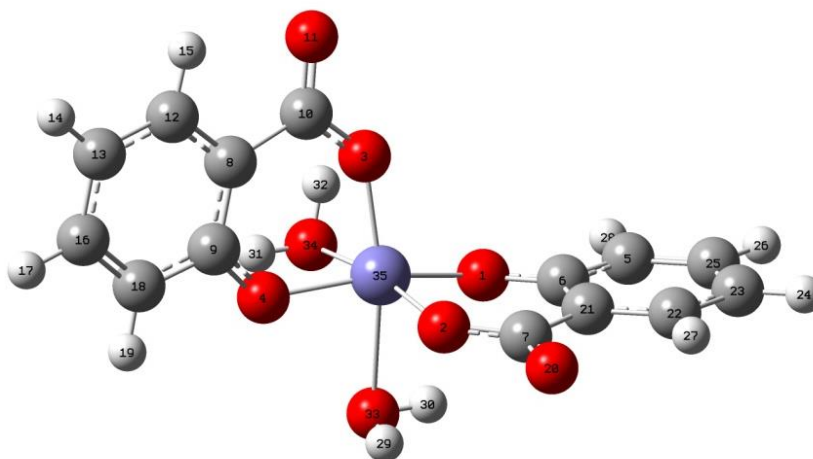


Figura 17. Estrutura otimizada do complexo ion Fe^{+3} com 2 ligantes salicilato com a base 6-311+G(d,p).

A estrutura otimizada do complexo Fe^{+3} com 2 ligantes SALA apresenta uma geometria octaédrica distorcida.

A tabela 9 apresenta os parâmetros geométricos otimizados calculados do complexo Fe^{+3} com 2 SALA.

Tabela 9. Parâmetros geométricos otimizados para o complexo ion Fe^{+3} com 2 ligantes salicilato (distância (Å) e angulo ($^{\circ}$))

Parâmetros	Complexo Fe^{+3} 2 ligantes salicilato	Parâmetros	Complexo Fe^{+3} 2 ligantes salicilato
R (Fe -O1)	1,95	Θ (O2 -Fe - O3)	109,91
R (Fe -O2)	1,93	Θ (O2 -Fe - O4)	103,66
R (Fe -O3)	1,93	Θ (O2 -Fe - O33)	85,75
R (Fe -O4)	1,95	Θ (O2 - Fe -O34)	163,66
R (Fe -O33)	2,36	Θ (O3 -Fe - O4)	89,61
R (Fe -O34)	2,36	Θ (O3 -Fe -O33)	164,15
Θ (O1 -Fe - O2)	89,56	Θ (O3 -Fe - O34)	86,19
Θ (Fe - O1 -O3)	103,21	Θ (O4 -Fe - O33)	84,13
Θ (O1 -Fe - O4)	157,39	Θ (O4 -Fe - O34)	78,43
Θ (O1 -Fe - O33)	78,56	Θ (O33 -Fe - O34)	78,30
Θ (O1 -Fe - O34)	83,85		

Comparando os valores das distâncias do íon metálico Fe^{+3} com os átomos de oxigênio do complexo contendo um ligante salicilato com o do complexo com 2

ligantes salicilato observa-se que houve uma pequena variação nos valores entre o íon metálico e os átomos de oxigênio que fazem parte dos anéis aromáticos dos ligantes.

Analisando a tabela percebe-se que os átomos de oxigênio (O33 e O34) que pertencem a molécula de água e que estão ligados ao íon metálico são os únicos que apresentam os comprimentos diferentes e maiores que os demais átomos de oxigênio, o que era esperado, visto que são ligantes monodentados.

Observa-se que a ligação Fe -O33 e Fe -O34 são mais longas que as ligações Fe -O1, Fe -O2, Fe -O3 e Fe -O4, devido a hibridação sp^3 dos átomos de oxigênio pertencente as moléculas de água.

Considerando os ângulos O1 -Fe - O2 ($89,56^\circ$), O1 -Fe - O3 ($103,21^\circ$), O1 -Fe - O4 ($157,39^\circ$), O1 -Fe - O33 ($78,56^\circ$), O1 -Fe - O34 ($83,85^\circ$), O2 -Fe - O3 ($109,91^\circ$), O2 -Fe - O4 ($103,66^\circ$), O2 -Fe - O33 ($85,75^\circ$), O2 -Fe - O34 ($163,66^\circ$), O3 -Fe - O4 ($89,62^\circ$), O3 -Fe - O33 ($164,15^\circ$), O3 -Fe - O34 ($86,19^\circ$), O4 -Fe - O33 ($84,13^\circ$), O4 -Fe - O34 ($78,43^\circ$) e O33 -Fe - O34 ($78,30^\circ$) apresentados na tabela nota-se que todos diferem de 90° corroborando a geometria octaédrica distorcida.

6.3.1.2.2 Análise dos parâmetros eletrônicos

A figura 18 apresenta os orbitais moleculares *HOMO* e o *LUMO* para o complexo íon Fe^{+3} com 2 ligantes salicilato.

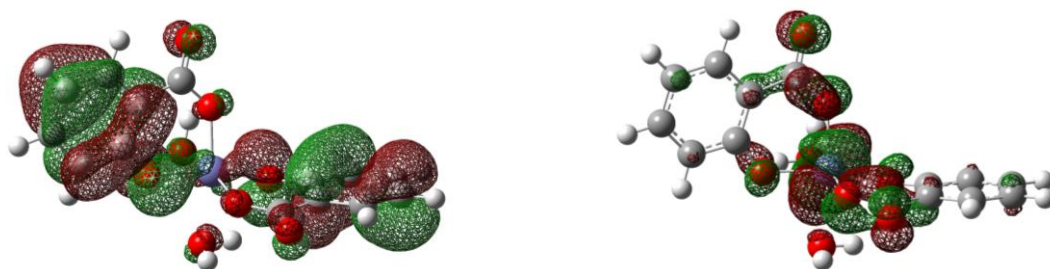


Figura 18. Orbitais moleculares de fronteira *HOMO* (I) e *LUMO* (II) para o complexo íon Fe^{+3} com 2 ligantes salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).

Observa-se que ocorre a participação dos orbitais atômicos do ferro na formação do *HOMO* e *LUMO*.

A maior contribuição para formação do *HOMO* são os orbitais do anel aromático pertencente ao ligante salicilato, já para a formação do *LUMO* a maior contribuição é do átomo de ferro e dos átomos de oxigênio.

A tabela 10 apresenta as cargas calculadas.

Tabela 10. Cargas de Mulliken para o complexo íon Fe^{+3} com 2 ligantes salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Molécula	Carga	Molécula	Carga	Molécula	Carga
Fe	- 0,658	C22	- 0,253	H30	0,258
C5	- 0,232	C23	- 0,220	H31	0,259
C6	- 1,173	C25	- 0,230	H32	0,255
C7	- 0,068	H14	0,100	O1	- 0,161
C8	1,784	H15	0,144	O2	- 0,181
C9	- 1,152	H17	0,102	O3	- 0,178
C10	- 0,067	H19	0,109	O4	- 0,162
C12	- 0,259	H24	0,100	O11	- 0,334
C13	- 0,221	H26	0,102	O20	- 0,334
C16	- 0,226	H27	0,143	O33	- 0,085
C18	- 0,233	H28	0,109	O34	- 0,091
C21	1,804	H29	0,253		

Analisando as cargas dos átomos de oxigênio dos ligantes salicilato observa-se mais uma vez que houve modificação nos valores nos átomos O11 e O14 que eram - 0,494 e -0,431 e com a formação do complexo os valores apresentados foram -0,162 e - 0,181 para um ligante e -0,161 e -0,181 para o outro ligante, sendo que os mesmos ficaram menos negativos. Houve também uma mudança na densidade eletrônica dos átomos que formam os anéis aromáticos, quando comparados com os mesmos átomos do ligante isolado após a complexação.

6.3.1.3 Complexo ion Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato

6.3.1.3.1 Análise dos parâmetros geométricos

A figura 19 representa a geometria otimizada do complexo de ferro com 3 ligantes salicilato e os números dos átomos adotados neste estudo.

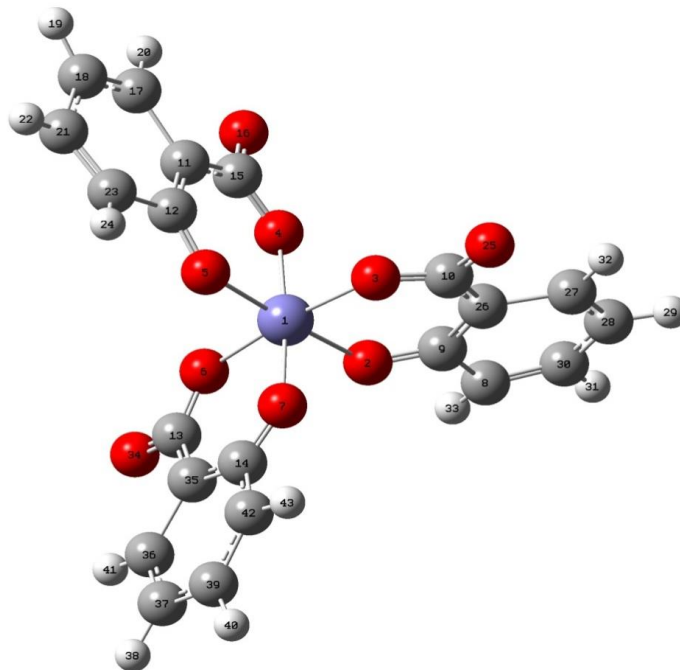


Figura 19. Estrutura otimizada do complexo ion Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato com a base 6-311+G(d,p).

A estrutura otimizada do complexo Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato demonstra que sua geometria é octaédrica distorcida.

A tabela 11 apresenta os parâmetros geométricos otimizados calculados do complexo Al^{+3} com 3 ligantes salicilato.

Tabela 11. Parâmetros geométricos otimizados para o complexo ion Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato (distância (Å) e angulo ($^{\circ}$))

Parâmetros	Complexo Fe^{+3} 3 ligantes salicilato	Parâmetros	Complexo Fe^{+3} 3 ligantes salicilato
R (Fe –O2)	2,03	Θ (O3 –Fe –O4)	94,83
R (Fe –O3)	2,05	Θ (O3 –Fe –O5)	91,75
R (Fe –O4)	2,05	Θ (O3 –Fe –O6)	171,02
R (Fe –O5)	2,03	Θ (O3 –Fe –O7)	88,90
R (Fe –O6)	2,05	Θ (O4 –Fe –O5)	84,75
R (Fe –O7)	2,04	Θ (O4 –Fe –O6)	92,34
Θ (O2 –Fe –O3)	84,76	Θ (O4 –Fe –O7)	173,16
Θ (O2 –Fe –O4)	91,80	Θ (O5 –Fe –O6)	94,28
Θ (O2 –Fe –O5)	174,88	Θ (O5 –Fe –O7)	89,42
Θ (O2 –Fe –O6)	89,64	Θ (O6 –Fe –O7)	84,52
Θ (O2 –Fe –O7)	94,25		

Comparando os valores das distâncias do íon metálico com os átomos de oxigênio do complexo com 1 ligante salicilato e do complexo com 2 ligantes salicilato com o complexo com 3 ligantes salicilato observa-se que houve uma pequena variação nos valores entre o íon metálico e os átomos de oxigênio que fazem parte dos anéis aromáticos dos ligantes.

Analisando a tabela percebe-se que as distâncias entre o íon metálico e os átomos de oxigênio dos ligantes salicilato apresentam praticamente o mesmo valor.

A distorção do complexo é evidenciada, por exemplo pelos ângulos O2 –Fe –O3 (84,76 $^{\circ}$), O2 –Fe –O4 (91,80 $^{\circ}$), O2 –Fe –O5 (174,88 $^{\circ}$), O2 –Fe –O6 (89,64 $^{\circ}$), O2 –Fe –O7 (94,25 $^{\circ}$), O3 –Fe –O4 (94,83 $^{\circ}$), O3 –Fe –O5 (91,75 $^{\circ}$), O3 –Fe –O6 (171,02 $^{\circ}$), O3 –Fe –O7 (88,90 $^{\circ}$), O4 –Fe –O5 (84,75 $^{\circ}$), O4 –Fe –O6 (92,34 $^{\circ}$), O4 –Fe –O7 (173,16 $^{\circ}$), O5 –Fe –O6 (94,28 $^{\circ}$), O5 –Fe –O7 (89,42 $^{\circ}$) e O6 –Fe –O7 (84,52 $^{\circ}$) que são significativamente diferentes de 90 $^{\circ}$.

Nuchi et al. (2010) utilizou um complexo com 3 ligantes, o 5-hidroxi-2-hidroxi-metil-4-piran-4-ona (ácido kójico) onde o ambiente de coordenação é octaédrico distorcido similar ao modelo estudado.

A estrutura cristalina do complexo apresenta distâncias Fe – O em torno de 2,0 Å bem como ângulos O2 –Fe –O3 (80,50 $^{\circ}$), O2 –Fe –O4 (88,98 $^{\circ}$), O2 –Fe –O5

(169,47°), O2 –Fe –O6 (88,27°), O2 –Fe –O7 (98,11°), O3 –Fe –O4 (92,76°), O3 –Fe –O5 (97,29°), O3 –Fe –O6 (168,12°), O3 –Fe –O7 (96,21°), O4 –Fe –O5 (80,82°), O4 –Fe –O6 (90,93°), O4 –Fe –O7 (169,36°), O5 –Fe –O6 (94,45°), O5 –Fe –O7 (92,35°) e O6 –Fe –O7 (81,42°).

Comparando estes valores com a tabela 11 observa-se uma boa concordância entre os dados experimentais e calculados com o íon Fe^{+3} contendo 3 ligantes bidentados oxigenados.

6.3.1.3.2 Análise dos parâmetros eletrônicos

A figura 20 apresenta os orbitais moleculares *HOMO* e o *LUMO* para o complexo íon Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato.

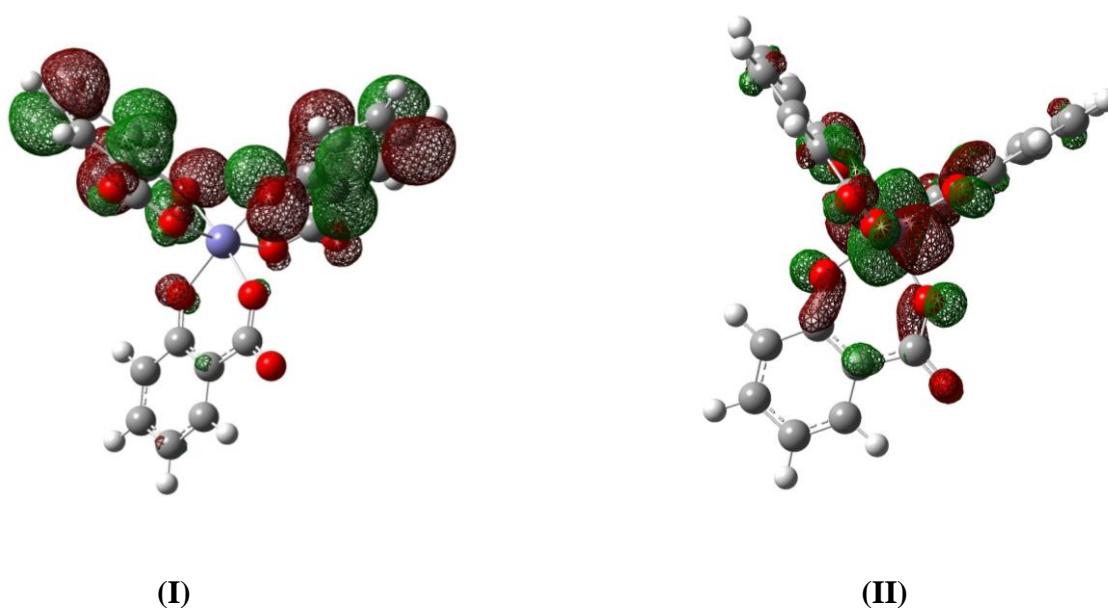


Figura 20. Orbitais moleculares de fronteira *HOMO* (I) e *LUMO* (II) para o complexo íon Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).

Analisando os orbitais moleculares observa-se que o átomo do íon metálico não contribui para a formação do *HOMO*, já para a formação do *LUMO* há contribuição do íon metálico e dos átomos de oxigênio dos ligantes.

A tabela 12 apresenta as cargas calculadas.

Tabela 12. Cargas de Mulliken para o complexo íon Fe^{+3} com 3 ligantes salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Molécula	Carga	Molécula	Carga	Molécula	Carga
Fe	- 4,930	C28	- 0,357	H38	0,052
C8	- 0,596	C30	- 0,193	H40	0,057
C9	- 1,394	C35	1,967	H41	0,119
C10	0,680	C36	- 0,111	H43	0,086
C11	1,744	C37	- 0,355	O2	0,385
C12	- 1,240	C39	- 0,207	O3	0,253
C13	0,497	C42	- 0,468	O4	0,207
C14	- 1,461	H19	0,052	O5	0,470
C15	0,894	H20	0,118	O6	0,220
C17	- 0,073	H22	0,056	O7	0,483
C18	- 0,333	H24	0,084	O16	- 0,427
C21	- 0,191	H29	0,052	O25	- 0,425
C23	- 0,541	H31	0,057	O34	- 0,423
C26	2,043	H32	0,118		
C27	- 0,054	H33	0,087		

Os resultados dos cálculos para o complexo apresentados na tabela 12 mostram que o íon Fe^{+3} possui uma carga negativa maior quando comparado ao complexo com 2 ligantes salicilato. Analisando as cargas de Mulliken podemos observar que os átomos de oxigênio O2, O3, O4, O5, O6 e O7 pertencentes ao ligante salicilato diminuem sua carga após a complexação, pois seus elétrons são puxados pelo íon alumínio, aumentando assim, sua densidade de carga.

6.3.2 Complexos com íon Al^{+3}

Todos os cálculos foram realizados com o funcional B3LYP e com a base 6-311+ G (d,p) em fase gasosa utilizando a multiplicidade de spin igual a 1.

Os cálculos de frequências vibracionais foram realizados com o mesmo nível de teoria utilizado nas otimizações. Não foram encontrados modos vibracionais com frequências imaginárias (negativas) comprovando que as frequências são reais e o ponto estacionário é um mínimo local, não sendo desta forma, um estado de transição.

6.3.2.1 Complexo com íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato

6.3.2.1.1 Análise dos parâmetros geométricos

A figura 21 apresenta a geometria otimizada do complexo íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato.

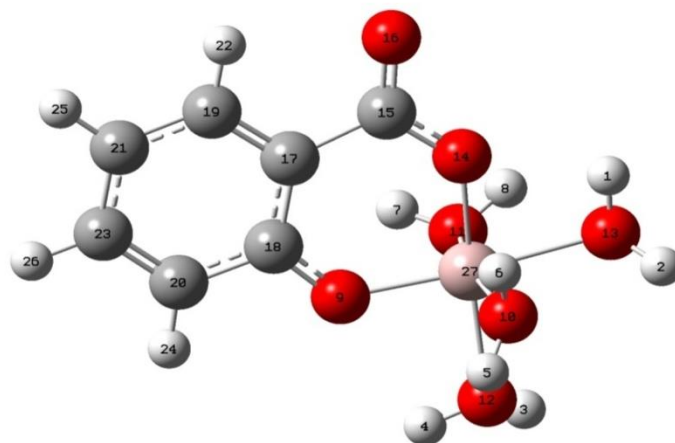


Figura 21. Estrutura otimizada do complexo íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato com a base 6-311+G (d,p).

A estrutura otimizada do complexo íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato apresenta geometria uma octaédrica distorcida.

A tabela 13 apresenta as comparações dos parâmetros geométricos otimizados com os dados experimentais de Kubicki et al (1997).

Tabela 13. Parâmetros geométricos otimizados para o complexo íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato (distância (Å))

Parâmetros	Exp ^a	Complexo Al^{+3} 1 ligante salicilato
R (Al -O9)	1,95	1,78
R (Al -O10)	1,95	2,05
R (Al -O11)	1,95	2,06
R (Al -O12)	1,75	2,01
R (Al -O13)	1,95	2,02
R (Al -O14)	1,75	1,78

^aKubicki et al.; 1997.

Analisando a tabela 13 observa-se que as distâncias entre o íon metálico e os átomos de oxigênio do ligante (Al-O9; Al-O10; Al-O11; Al-O12; Al-O13 e Al-O14) da estrutura experimental e o calculado apresentam valores muito próximos demonstrando que os resultados calculados estão de acordo com a estrutura experimental.

Observa-se que a ligação Al -O13 e Al-O12 são mais longas que as ligações Al -O9 e Al-O14, devido a hibridação sp^3 dos átomos de oxigênio pertencente as moléculas de água.

Todos os ângulos do complexo, O9- Al -O10 (110,05°), O9- Al -O11 (90,12°), O9- Al -O12 (83,54°), O9- Al -O14 (101,31°), O10- Al -O11 (165,09°), O10- Al -O12 (83,62°), O10- Al -O13 (86,39°), O10- Al -O14 (89,82°), O11- Al -O12 (86,75°), O11- Al -O13 (82,82°), O11- Al -O14 (98,89°), O12- Al -O13 (93,24°), O12- Al -O14 (172,48°) e O13- Al -O14 (82,51°), diferem de 90° comprovando a distorção da estrutura geométrica do complexo.

6.3.2.1.2 Análise dos parâmetros eletrônicos

A figura 22 apresenta o *HOMO* e *LUMO* para o complexo íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato.

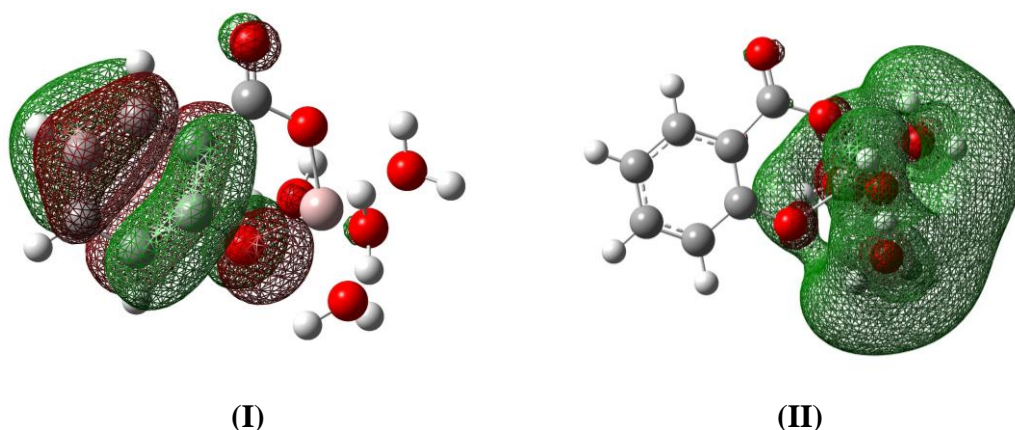


Figura 22. Orbitais moleculares de fronteira *HOMO* (I) e *LUMO* (II) para o complexo íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Analisando a figura 22 observa-se que o *HOMO* do complexo é de caráter π , sem a contribuição dos orbitais atômicos do íon Al^{+3} . O perfil do *HOMO* do complexo com 1 ligante salicilato mostra grande participação do anel aromático e participação uma menor contribuição do oxigênio pertencente ao carboxilato.

Em relação ao perfil do *LUMO* observa-se que o anel aromático do ligante salicilato não contribui para sua formação sendo a maior contribuição do ligante água.

A tabela 14 apresenta as cargas calculadas.

Tabela 14. Cargas de Mulliken para o complexo com íon Al^{+3} com 1 ligante salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Molécula	Carga	Molécula	Carga	Molécula	Carga
Al	0,302	H3	0,337	H26	0,148
C17	1,958	H4	0,332	O9	- 0,221
C18	- 1,212	H5	0,330	O10	- 0,367
C19	- 0,351	H6	0,352	O11	- 0,380
C20	- 0,295	H7	0,357	O12	- 0,369
C21	- 0,155	H8	0,332	O13	- 0,359
C23	- 0,279	H22	0,174	O14	- 0,286
H1	0,333	H24	0,122	O16	- 0,301
H2	0,336	H25	0,147		

Analisando as cargas dos átomos de oxigênio (O11 e O14) do ligante livre e do complexo foi observado uma mudança nas cargas dos dois átomos analisados; no ligante livre as cargas apresentam valores -0.494 e -0.431 respectivamente, já no complexo os valores apresentados são -0.221 e -0.286 respectivamente, comprovando uma diminuição de densidade de carga no anel aromático após a complexação.

6.3.2.2 Complexo com íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato

6.3.2.2.1 Análise dos parâmetros geométricos

A figura 23 apresenta a geometria otimizada do complexo íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato com a base 6-311+ G (d,p) e os números dos átomos adotados neste estudo.

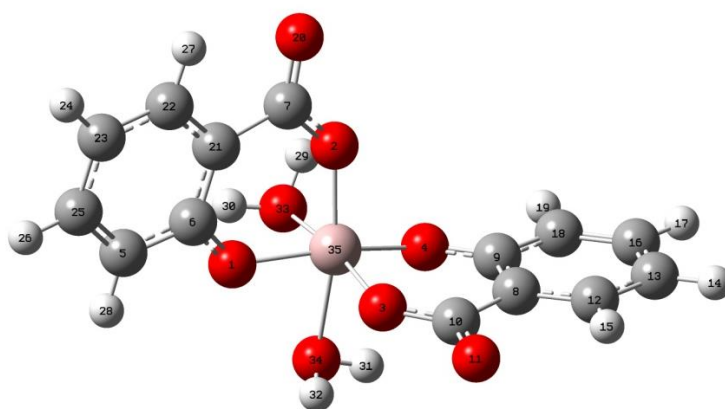


Figura 23. Estrutura otimizada do complexo íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato com a base 6-311+G (d,p).

A estrutura otimizada do complexo Al^{+3} com 2 ligantes SALA apresenta uma geometria octaédrica distorcida.

A tabela 15 apresenta os parâmetros geométricos otimizados calculados do complexo Al^{+3} com 2 ligantes salicilato.

Tabela 15. Parâmetros geométricos otimizados do complexo íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato (distância (Å) e angulo ($^{\circ}$))

Parâmetros	Complexo Al^{+3} 2 ligantes salicilato	Parâmetros	Complexo Al^{+3} 2 ligantes salicilato
R (Al -O1)	1,86	Θ (O2- Al –O3)	108,62
R (Al -O2)	1,86	Θ (O2- Al –O4)	58,64
R (Al -O3)	1,86	Θ (O2- Al –O33)	85,47
R (Al -O4)	1,86	Θ (O2- Al –O34)	165,66
R (Al -O33)	2,16	Θ (O3- Al –O4)	92,80
R (Al -O34)	2,16	Θ (O3- Al –O33)	165,66
Θ (O1 - Al –O2)	92,81	Θ (O3- Al –O34)	85,46
Θ (O1 - Al –O3)	98,18	Θ (O4 - Al –O33)	82,22
Θ (O1 - Al –O4)	161,11	Θ (O4 - Al –O34)	83,38
Θ (O1 - Al –O33)	83,4	Θ (O33 - Al – O34)	80,61
Θ (O1 - Al –O34)	82,23		

Comparando os valores das distâncias do íon metálico Al^{3+} com os átomos de oxigênio do complexo contendo um ligante SALA com o do complexo com 2 ligantes SALA observa-se que houve uma pequena variação nos valores entre o íon metálico e os átomos de oxigênio que fazem parte dos anéis aromáticos dos ligantes.

Analisando a tabela percebe-se que os átomos de oxigênio (O33 e O34) que pertencem a molécula de água e que estão ligados ao íon metálico são os únicos que apresentam os comprimentos diferentes e maiores que os demais átomos de oxigênio, o que era esperado, visto que são ligantes monodentados.

Observa-se que a ligação Al -O33 e Al -O34 são mais longas que as ligações Al -O1, Al- O2, Al -O3 e Al -O4, devido a hibridação sp^3 dos átomos de oxigênio pertencente as moléculas de água.

Considerando os ângulos apresentados na tabela nota-se que todos diferem de 90° corroborando a geometria octaédrica distorcida.

6.3.2.2.2 Análise dos parâmetros eletrônicos

A figura 24 apresenta o *HOMO* e *LUMO* para o complexo íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato.

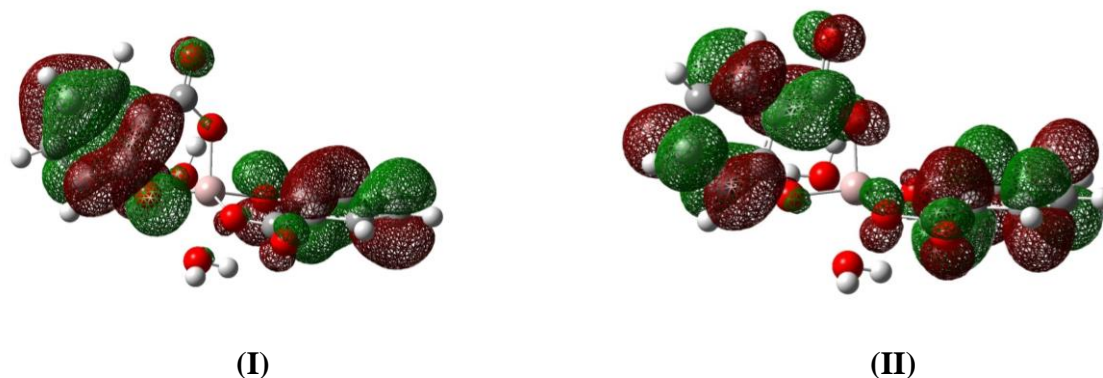


Figura 24. Orbitais moleculares de fronteira *HOMO* (I) e *LUMO* (II) para o complexo íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).

Observa-se que não há participação dos orbitais atômicos do alumínio na formação do *HOMO* e *LUMO*.

A maior contribuição para formação do *HOMO* e *LUMO* são os orbitais do anel aromático pertencente ao SALA.

A tabela 16 apresenta as cargas calculadas.

Tabela 16. Cargas de Mulliken para o complexo íon Al^{+3} com 2 ligantes salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Molécula	Carga	Molécula	Carga	Molécula	Carga
Al	- 0,122	C22	- 0,360	H30	0,291
C5	- 0,280	C23	- 0,203	H31	0,291
C6	- 1,075	C25	- 0,289	H32	0,315
C7	0,180	H14	0,097	O1	- 0,278
C8	1,735	H15	0,143	O2	- 0,203
C9	- 1,075	H17	0,099	O3	- 0,204
C10	0,180	H19	0,099	O4	- 0,279
C12	- 0,361	H24	0,097	O11	- 0,383
C13	- 0,204	H26	0,099	O20	- 0,383
C16	- 0,289	H27	0,143	O33	- 0,326
C18	- 0,280	H28	0,099	O34	- 0,326
C21	1,736	H29	0,315		

Analisando as cargas dos átomos de oxigênio dos ligantes observa-se mais uma vez que houve modificação nos valores nos átomos O11 e O14, no ligante isolado os valores destes átomos eram $- 0,494$ e $- 0,431$ respectivamente. Ao formar o complexo os valores destes átomos modificam para $-0,278$ e $-0,204$ respectivamente, assim, os valores dos mesmos ficaram menos negativos. Houve também uma mudança na densidade eletrônica dos átomos que formam os anéis aromáticos, quando comparado com o ligante isolado ocorrendo uma diminuição de densidade de carga após a complexação.

6.3.2.2.3 Complexo com íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato

6.3.2.2.3.1 Análise dos parâmetros geométricos

A figura 25 apresenta a geometria otimizada do complexo íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato com a base 6-311+ G (d,p) e os números dos átomos adotados neste estudo.

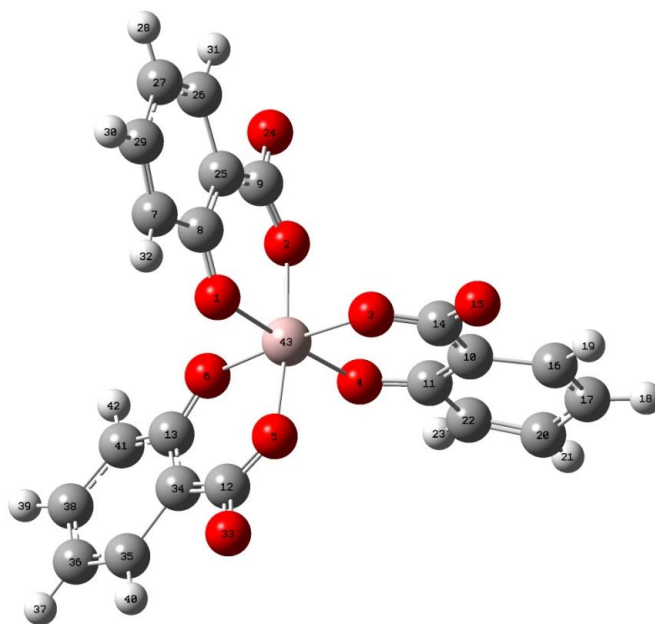


Figura 25. Estrutura otimizada do complexo íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato com a base 6-311+G (d,p).

A estrutura otimizada do complexo Al^{+3} com 3 ligantes salicilato demonstra que sua geometria é octaédrica distorcida.

A tabela 17 apresenta os parâmetros geométricos otimizados calculados do complexo Al^{+3} com 3 ligantes salicilato.

Tabela 17. Parâmetros geométricos otimizados do complexo íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato (distância (Å) e ângulo ($^{\circ}$))

Parâmetros	Complexo Al^{+3} 3 ligantes salicilato	Parâmetros	Complexo Al^{+3} 3 ligantes salicilato
R (Al -O1)	1,93	Θ (O2- Al -O3)	91,98
R (Al -O2)	1,95	Θ (O2- Al -O4)	90,76
R (Al -O3)	1,94	Θ (O2- Al -O5)	176,91
R (Al -O4)	1,93	Θ (O2- Al -O6)	88,95
R (Al -O5)	1,95	Θ (O3- Al -O4)	88,49
R (Al -O6)	1,94	Θ (O3- Al -O5)	91,19
Θ (O1 - Al -O2)	88,28	Θ (O3- Al -O6)	177,62
Θ (O1 - Al -O3)	90,94	Θ (O4 - Al -O5)	91,42
Θ (O1 - Al -O4)	178,86	Θ (O4 - Al -O6)	89,32
Θ (O1 - Al -O5)	89,57	Θ (O5 - Al - O6)	87,95
Θ (O1 - Al -O6)	91,28		

Comparando os valores das distâncias do íon metálico com os átomos de oxigênio do complexo com 1 ligante salicilato e do complexo com 2 ligantes salicilato com o complexo com 3 ligantes salicilato observa-se que houve uma pequena variação nos valores entre o íon metálico e os átomos de oxigênio que fazem parte dos anéis aromáticos dos ligantes.

Analisando a tabela percebe-se que as distâncias entre o íon metálico e os átomos de oxigênio dos ligantes apresentam praticamente o mesmo valor.

A distorção do complexo é evidenciada, por exemplo pelos ângulos O1 - Al - O2 (88,28 $^{\circ}$), O1 - Al -O3 (90,94 $^{\circ}$), O1 - Al -O4 (178,86 $^{\circ}$), O1 - Al -O5 (89,57 $^{\circ}$), O1 - Al -O6 (91,28 $^{\circ}$), O2- Al -O3 (91,98 $^{\circ}$), O2- Al -O4 (90,76 $^{\circ}$), O2- Al -O5 (176,19 $^{\circ}$), O2- Al -O6 (88,95 $^{\circ}$), O3- Al -O4 (88,48 $^{\circ}$), O3- Al -O5 (91,19 $^{\circ}$), O3- Al -O6 (177,62 $^{\circ}$), O4 - Al -O5 (91,42 $^{\circ}$), O4 - Al -O6 (89,32 $^{\circ}$), O5 - Al - O6 (89,95 $^{\circ}$) que são significativamente diferentes de 90 $^{\circ}$.

Ao comparar as distâncias entre o íon Fe^{+3} e os átomos de oxigênio do ligante salicilato com as distâncias entre o íon Al^{+3} e os átomos de oxigênio do ligante

salicilato, observa-se que as distâncias do íon Fe^{+3} são sempre maiores do que do íon Al^{+3} devido ao seu raio iônico.

6.3.2.2.3.2 Análise dos parâmetros eletrônicos

A figura 26 apresenta o *HOMO* e *LUMO* para o complexo íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato.

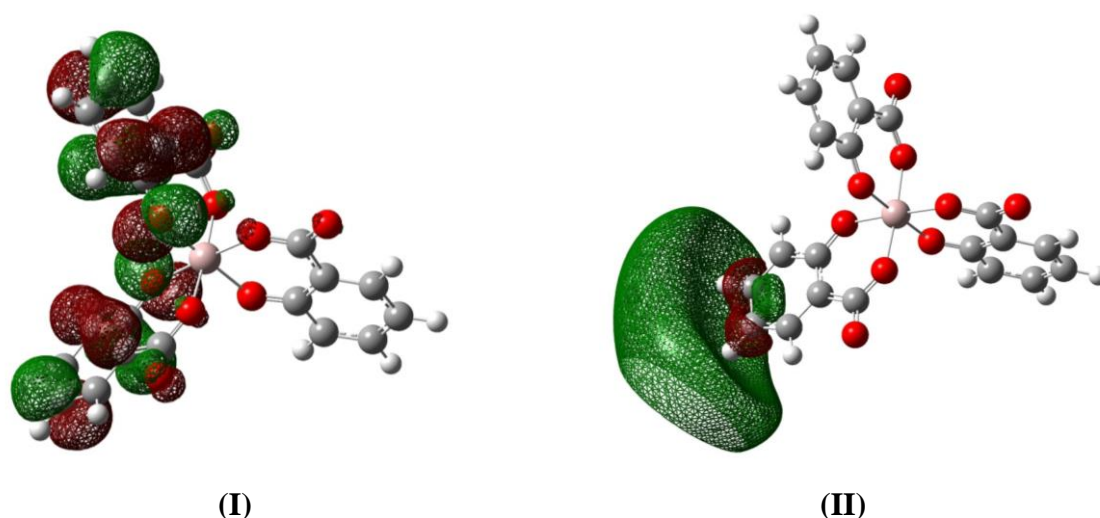


Figura 26. Orbitais moleculares de fronteira *HOMO* (I) e *LUMO* (II) para o complexo íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato com o método B3LYP/ 6-311+G (d,p).

Analisando os orbitais moleculares observa-se que o átomo do íon metálico não contribui para a formação do *HOMO* e do *LUMO*.

Para a formação do *HOMO* apenas a participação dos anéis aromáticos dos orbitais moleculares de duas moléculas do SALA, já para a formação do *LUMO* observa-se que o anel aromático do ligante SALA não contribui de maneira significativa.

Na tabela 18 observa-se os valores calculados para as cargas de Mulliken.

Tabela 18. Cargas de Mulliken para o complexo íon Al^{+3} com 3 ligantes salicilato com o método B3LYP base 6-311+G (d,p).

Molécula	Carga	Molécula	Carga	Molécula	Carga
Al	- 1,974	C27	- 0,332	H37	0,051
C7	- 0,418	C29	- 0,265	H39	0,056
C8	- 0,850	C34	1,498	H40	0,117
C9	0,334	C35	- 0,296	H42	0,082
C10	1,510	C36	- 0,296	O1	0,155
C11	- 1,011	C38	- 0,257	O2	0,007
C11	0,364	C41	- 0,341	O3	0,066
C13	- 1,037	H18	0,051	O4	0,146
C14	0,369	H19	0,116	O5	0,015
C16	- 0,273	H21	0,055	O6	0,088
C17	- 0,384	H23	0,079	O15	- 0,459
C20	- 0,258	H28	0,051	O24	- 0,464
C22	- 0,359	H30	0,056	O33	- 0,466
C25	1,467	H31	0,116		
C26	- 0,278	H32	0,082		

Os resultados dos cálculos para o complexo apresentados na tabela 18 mostram que o íon Al^{3+} possui uma carga negativa maior quando comparado ao complexo com 2 ligantes salicilato. Analisando as cargas de Mulliken podemos observar que os átomos de oxigênio O1, O2, O3, O4 O5 e O6 pertencentes ao ligante salicilato antes apresentavam valores negativos e após a complexação sua carga passou a ficar positiva, pois, seus elétrons são puxados pelo íon alumínio.

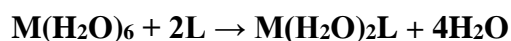
6.4 Análise da energia de interação

A tabela 19 apresenta as energias absolutas calculadas para cada espécie.

Tabela 19. Energias absolutas calculadas.

Molécula	Energia HF
SALA	- 496,19
Ânion salicilato	- 494,94
Fe ³⁺ 1 SALA	-924,14
Fe ³⁺ 2 SALA	-1266,53
Fe ³⁺ 3 SALA	-1608,50
Al ³⁺ 1 SALA	-802,78
Al ³⁺ 2 SALA	- 1145,20
Al ³⁺ 3 SALA	-1487,17
Fe ³⁺ água	-581,12
Al ³⁺ água	-459,81
Água	- 76,49

Para o cálculo da energia de interação foram utilizadas as estruturas otimizadas do aquo complexo, ligante aniônico salicilato, do complexo e da água. A energia de interação entre o ligante (ânion salicilato) e os íons Fe³⁺ e o Al³⁺ foi definida de acordo com as reações abaixo.



.A energia de interação foi calculada de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta E^{M-L} = (E^A + E^B) - (E^C + E^D) \text{ Equação 1}$$

A tabela 20 demonstra os valores para os cálculos da energia de interação entre o ligante (ânion salicilato) e os íons Fe³⁺ e o Al³⁺ calculados.

Tabela 20. Valores dos cálculos de energia de interação (kcal/mol).

Molécula	Energia (Kcal/ mol)
Fe ³⁺ 1 SALA	- 621,23
Fe ³⁺ 2 SALA	- 853,41
Fe ³⁺ 3 SALA	- 928,71
Al ³⁺ 1 SALA	- 589,86
Al ³⁺ 2 SALA	- 840,86
Al ³⁺ 3 SALA	- 916,16

Analisando a tabela 20 observa-se que a medida que o número de ligantes quelantes aumenta mais negativo é o valor da energia calculada para ambos os íons metálicos.

As energias de interação calculadas são apresentas na tabela 12, de acordo com a Equação 1. A interação entre o íon metálico e o ligante salicilato em todos os casos é favorável, pois todos os valores são negativos indicando um processo exotérmico (GAMA et al., 2005).

Quando se compara as energias de interação calculada para os íons Fe³⁺ e Al³⁺, nota-se que estes valores são mais negativos para o íon Fe³⁺.

Nuchi et al. (2009) em seus estudos sobre a estabilidade de complexos formados com os íons ferro e alumínio demonstrou que os complexos formados com o íon Fe³⁺ é mais estável do que os complexos formados com o íon Al³⁺ devido a eletronegatividade do ferro visto que a carga de ambos é a mesma.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho buscou estudar a energia de interação entre o ligante salicilato, modelo do ácido húmico, com os íons metálicos Fe^{3+} e Al^{+3} . Cálculos DFT/B3LYP com as bases 6-31 G (d,p), 6-311G (d,p), 6-311+G (d,p), 6-311++G (d,p) foram realizados para a estrutura dos ligantes SALA e seu anion, e para todos os complexo somente a base 6-311+G (d,p) foi utilizada.

O ligante SALA e seu anion tiveram suas estruturas otimizadas, as quais apresentam boa concordância com os dados experimentais.

As propriedades eletrônicas da molécula do ligante e seu ânion foram analisados comprovando que a região aonde o íon metálico irá se coordenar é a região onde se encontram os átomos de oxigênio.

Para o complexo contendo o íon Fe^{3+} as estruturas foram otimizadas no estado de spin sexteto, e para o complexo contendo o íon Al^{+3} as estruturas foram otimizadas no estado singleto.

O *HOMO* do complexo com o íon Fe^{3+} contendo 1 ligante é de caráter π do ligante salicilato, com a contribuição dos orbitais *d* do íon Fe^{+3} . Para o complexo contendo 2 ligantes salicilato, foi observado que a maior contribuição para formação do *HOMO* são os orbitais do anel aromático pertencente ao ligante. Para o complexo com o íon Fe^{3+} contendo 3 ligantes, observa-se que o átomo do íon metálico não contribui para a formação do *HOMO*.

A análise do *HOMO* do complexo contendo o íon Al^{+3} e 1 ligante é de caráter π , sem a contribuição dos orbitais atômicos do íon Al^{+3} . O mesmo perfil foi observado para o complexo contendo 2 e 3 ligantes salicilato, o íon Al^{+3} não contribui para sua formação.

Os valores calculados para as cargas de Mulliken para todos os complexos mostraram-se satisfatório, ou seja, ocorreu uma diminuição de densidade eletrônica após a complexação do ligante com os íons metálicos.

Foram calculadas as energias de interação entre os íons metálicos em estudo e o ligante salicilato demonstrando que todos os valores encontrados são negativos indicando que a interação é exotérmica sendo desta forma, favorável.

O ácido salicílico compreende uma parte significativa da estrutura química do húmico que são substâncias que apresentam um papel importante nas propriedades de complexação de HA.

A energia de interação calculada entre o Fe^{3+} e o ligante salicilato é mais forte do que para o íon Al^{3+} . Os resultados deste estudo são de grande valia para a compreensão da mobilidade das espécies Fe^{3+} e Al^{3+} no ambiente visto que a energia de interação entre os íons metálicos e os ligantes comprova o seu efeito quelante.

A utilização dos cálculos teóricos para os complexos de alumínio e ferro, foi útil na otimização de estrutura e determinação dos parâmetros geométricos e eletrônicos indicando a possibilidade de existência de complexos com 1, 2 e três ligantes SALA. Este trabalho deixam muitas perspectivas futuras em relação aos mecanismos de interação metal-ligante.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALES, R. Metodologia para obtenção de imagens de ácido húmico por meio da técnica de microscopia de força atômica. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Setor de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.

ALEXANDRE, M.J.R. OLIVEIRA, M.L.F.; SANTOS, T.C.; CANTON, G.C.; CONCEIÇÃO, J.M.; EUTROPIO, F.J.; CRUZ, Z.M.A.; DOBBS, L.B.; RAMOS, A.C. Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes de solo. *Natureza on line*, 10(1): 23-28, 2012.

ANDRADE, M.G.; MELO, V.F.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.P.; REISSMANN, C.B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I- Fitoextração. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33: 1879-1888, 2009.

AREND, K. Substâncias húmicas e formas de cobre em solos de áreas de videira. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 922p.

ATIYEH, R.M.; LEE, S.; EDWARDS, C.A.; ARANCON, N.Q.; METZGER, J.D. The influence of humic acids derived from earthworm- processed organic wastes on plant growth. *Biorsource Technology*, 84: 7-14, 2002.

BARRIQUELO, M.F. Influência de íons metálicos na estrutura de substâncias húmicas detectadas por eletroscopia. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

BARROS, M.C.P.; PAULA, J.R.; REZENDE, M.O.O. Caracterização físico-química do ácido húmico de solo da ilha de Cananéia e de sua interação com Fe (III), Cu (II) e Cd (II). *Química Nova*. v. 17, nº 5: 376-380, 1994.

BERTOLI, A.C. Estudos teóricos, espectroscópicos e identificação via ESI-MS de complexos citrato: metal (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+}) em solução aquosa. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

BOTERO, W.G. Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

BURLAKOV, J. et al. The impact of humic substances as remediation agents to the speciation forms of metal in soil. *APCBEE Procedia*, 5: 192-196, 2013.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Disponível em: <<http://www.uenf.br>>. Acesso em: 06. jan. 2016.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; RUMJANEK, V.M.; MORAES, A.A. GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. *Revista Agropecuária Brasileira*, 36(12): 1529-1538, 2001.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; SOBRINHO, M.B.A.; MORAES, A.A.; RUMJAMEK, V. Adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. *Revista Ciência Rural*. 29 (1) 21-26, 2009.

CHEN, Y.; GAT, P.; FRIMMER, F.H. BRAUN, G.A. Metal binding by humic substances and dissolved organic matter derived from compost. *Springer link*, 69: 275-297, 2006.

COLES, C.A.; YOUNG, R.N. Humic acid preparation, properties and interactions with metals lead and cadmium. *Engineering Geology*, 85: 26-32, 2006.

COLOMBO, S.M. Isolamento, purificação e caracterização de substâncias húmicas isoladas de vermicomposto. Propriedades ácido-base e de complexação com íons Cu (II). Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

CONARD, J.P.; LAPOUGE, C. Absorption spectra of caffeic acid, caffeate and their 1:1 complex with Al (III): density functional theory and time-dependent density functional theory investigations. *J. Phys. Chem. A*, 110: 7159 – 7166, 2006.

CONCEIÇÃO, L.D.H.C.; SERENO, M.J.C.M.; NETO, J.F.B. Tolerância ao alumínio em plantas: toxicidade, mecanismos e genes em espécies cultivadas. *Revista Brasileira de Agrociência*, 13 (3-4): 01-10, 2008.

COSTA, E.M.; SILVA, H.F.; RIBEIRO, P.R.A. Matéria orgânica do solo e o seu papel na manutenção e produtividade dos sistemas agrícolas. *Enciclopédia Biosfera*, 9(7): 1842-1860, 2013.

FAQUIN, V. Nutrição mineral de plantas – TCC (Especialização a distância solos e meio ambiente), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

FILHO, A.V.; SILVA, M.I.V. Importância das substâncias húmicas para a agricultura. Disponível em: <<http://audienciapublica.ana.gov.br>> Acesso: 06.jan.2016.

FONTANA, A. Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no sistema brasileiro de classificação de solos. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

GAO, L.; HU, Y.; ZHANG, H.; LIU, Y.; SONG, Z.; DAI, Y.; DFT computational study on decarboxylation mechanism of salicylic acid and its derivatives in the anionic state. *Journal of Molecular Structure*, 1116: 56-61, 2016.

GAMA, S.; DRON, P.; CHAVES, S.; FARKAS, E.; SANTOS, M.A. A bis (3-hydroxi-4-pyridinone) – EDTA derivative as a strong chelator for M^{3+} hard metal ions: complexation ability and selectivity. *Dalton Transactions*, 2009.

GARAI, A.; PANI, I.; KONDAIAH, P.; CHAKRAVARTY, A.R. Iron (III) salicylates of dipicolylamine bases showing photo-induced anticancer activity and cytosolic localization. *Science Direct*, 2015.

GARCIA, A.C. Frações sólidas humificadas de vermicomposto: seus efeitos em plantas e capacidade para a retenção de metais pesados. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

GUIMARÃES, L. Estudo da especiação química do Fe^{3+} e Fe^{2+} em meio aquoso a partir de cálculos DFT: implicações para o mecanismo de oxidação da pirita. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

HAYNES, R.J.; MOKOLOBATE, M.S. *Nutr. Cycl. Agroecosys*, 59:47-63, 2001.

HOTZCLAW, K.M.; KEECH, D.A.; PAGE, A.L.; SPOSITO, G.; GANJE, T.J.; BALL, N.B *J. Environ Qual. Madison*, 7: 124-127, 1978.

HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A.; KEITER, R.L. *Inorganic Chemistry: principles os structure and reactivity*. 4^a ed. San Diego: Harper Collins, 1993. 964p.

JUNIOR, E.E.; ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; ZARA, L.F.; SANTOS, A. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. *Química Nova*, 24 (3):399-344, 2001.

KIM, M.C.; SIM, E.; BURKE, K. Communication: avoiding unbound anion in density functional calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 134: 171103, 2011.

KUBICKI, J.D.; ITOH, M.J., SCHROETER, L.M.; APITZ, S.E. Bonding mechanisms of salicylic acid absorbed onto olite clay: and ATR – FTIR and molecular orbital study. *Environ. Sci. Technol*, 31: 1151-1156, 1997.

LÓPEZ, R.H. et al. Propiedades químicas y química-físicas de derivados estructurales de ácidos húmicos obtenidos de vermicompost. *Actividad biológica. Revista Ciencias Técnicas Agropecuárias*, 2(22): 55-60, 2013.

MARTINS, C.A.S.; NOGUEIRA, N.O.; RIBEIRO, P.H.; RIGO, M.M.; CANDIDO, A.O. A dinâmica de metais traço no solo. *Revista Brasileira de Agrociencia*. 17 (3-4) 383-391, 2011.

MIGUEL, P.S.B.; GOMES, F.T.; ROCHA, W.S.D.; MARTINS, C.E.; CARVALHO, C.A.; OLIVEIRA, A.V. Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas:

mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. *CES revista*, 24: 13-29, 2010.

MIKKELSEN, R.L. Humic materials for agriculture, *Better Crops*, 89 (3): 6-10, 2005.

MOTHÉ, G.P.B.; Capacidade fotossintética e crescimento de dois genótipos de *Ricinus communis* L. em resposta a doses de material sólido particulado a base de ferro aplicados ao solo. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento de Plantas) - Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2012.

NOVOTNY, E.H. Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo. Tese (Doutorado em Ciências - Físico Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2002.

OLIVEIRA, E.A.B. Avaliação de método alternativo para extração e fracionamento de substâncias húmicas em fertilizantes orgânicos. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agronômico de Campinas, Campinas. 2011.

PAGANINI, W.S.; SOUZA, A.; BOCCHIGLIERI, M.M. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de efluentes por disposição no solo. *Eng. Sanit. Ambient*, 9 (3): 225 – 239, 2004.

PERASON, R.G. *J. Am. Chem. Soc.*; v. 85, 22:3533-3539, 1963.

POMBO, L.C.A. Absorção de metais pesados por plantas e métodos de avaliação da disponibilidade de cádmio no solo. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1992.

POZDNEYAKOV, I.P.; PLYUSNIN, V.F.; GRIVIN, V.D.; OLIVEROS, E. Photochemistry of Fe (III) complexes with salicylic acid derivatives in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 2015.

SAKAJIRI, T.; YAJIMA, H.; YAMAMURA, T. Density functional theory study on metal-binding energies for human serum transferrin metal complexes. *International Scholarly Research Network*, 2012.

SANTOS, N.M. et al. Biodisponibilidade de chumbo por extratores químicos em solo tratado com ácidos húmicos e carvão ativado. *Revista Ciência Agronômica*, 4 (46): 663-668, 2015.

SHRIVER, P.F.; ATKINS, P.W. *Química inorgânica*. 3ªed. Porto Alegre: Bookman, 2003. 816p.

SOUZA, C.A. Estudos de primeiros princípios da interação de derivados da semicarbazona e tiosemicarbazona com aglomerados metálicos – Um modelo de inibidor de corrosão – Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2015.

STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: genesis composition, reactions*. New York: John Wiley, 1994, 496 p.

TOZER, D.J.; DE PROFT, F. Computation of the hardness and the problem of negative electron affinities in density functional theory. *J. Phys Chem*, 109: 8933-8929, 2005.

VAZ, D.O. Estudo das interações de íons metálicos divalentes com ácidos fúlvicos extraídos das águas do rio Suwane. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

VETROVA, O.V.; KONOVALOV, K.B. GAVRILENKO, M.A. Application of humic sorbents for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} ions preconcentration from aqueous solutions. *Procedia Chemistry*, 10: 120- 126, 2014.

WHITBY, H.; VAN DER BERG, C.M.G. Evidence for copper -binding humic substances in seawater. *Journal Marine Chemistry*, 173: 282- 290, 2015.

WOLTHER, R.C.D. Prognóstico da toxidez de ferro em arroz irrigado por alagamento através da análise de solo pelo método oxalato de amônio. Dissertação (Mestrado em Ciências), Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.

YEL, E.; AHMETLI, G. Enviromental dilemma of humic substances: being absorbents and being carcinogens. *International Journal of Evironmental Science and Developments*, 1(6): 73- 76, 2015.