

Claudio Airoidi

Instituto de Química - UNICAMP - Caixa Postal 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 3/11/92; cópia revisada em 22/10/93

Some examples which illustrate how Inorganic Chemistry can be useful to explain the production and the reactions of several compounds in living organisms are presented, together with some useful models to interpret the reactions. The objective is to excite mainly undergraduate students interest in Inorganic Chemistry and to enhance their understanding of these phenomena.

**Keywords:** inorganic compounds in life; inorganic model; macromolecule; microorganism.

## INTRODUÇÃO

No grande avanço da ciência, claramente perceptível no cotidiano, ressalta-se a participação efetiva de Química, devido a sua abrangência multidisciplinar. Assim, os seus conhecimentos teóricos ou fundamentos experimentais, propiciam condições para solucionar grande número de problemas em diferentes níveis e escalas de importâncias econômicas. As contribuições a estes conhecimentos provêm em grande parte, do trabalho desenvolvido em universidades. Os resultados destas pesquisas abrangem as quatro áreas clássicas, como são denominadas no meio acadêmico. Nesta investigação existe uma tendência generalizada em associações de grupos de pesquisas, com o intuito de usufruir de técnicas diversas, que são acompanhadas de especialistas, a fim de se obter uma interpretação inequívoca do fenômeno estudado.

Cada especialidade neste mundo da Química traça suas próprias diretrizes quer seja na dinâmica de coleta de dados, ou no aprimoramento em tratar os mesmos, para conduzir a uma segura interpretação dos resultados. Claro que, a Química Inorgânica segue esta mesma sistemática. Assim, os dados gerados pela pesquisa acadêmica pode desembocar diretamente na aplicação tecnológica, ou gerar subsídios para um simples ou complexo industrial. Este aspecto não será focado aqui, dado à vastidão de aplicabilidades ou mesmo às próprias dificuldades em focar apenas parte deste conhecimento. Feita esta restrição, chama-se aqui a grande importância da Química Inorgânica como um todo e em particular, de alguns aspectos da sua participação na dinâmica da vida, ressaltando-se modelos ilustrativos dos fenômenos.

A abrangência no tratamento do problema está longe de esgotar-se por aqui, cujo objetivo maior é atingir alunos ou mesmo educadores, tendo em mente despertar interesse aos alunos de graduação, que se encontram em final de curso. Pois, nota-se, uma decrescente procura pela Química Inorgânica na pós-graduação, neste momento, conforme dados obtidos na UNICAMP e informações providas de outras Universidades.

Como o que será exposto enfocará contribuições da inorgânica em vários fenômenos, o que se pode argumentar, do ponto de vista educativo, é como todos estes aspectos se enquadram na própria conceituação de Química Inorgânica. Nesta linha de raciocínio, serão apresentados subsídios, no sentido de reforçar este conceito.

## CONCEITUAÇÃO

A maioria dos textos que dedicam-se exclusivamente à Química Inorgânica não se atreve à alguma sorte de conceitua-

ção. Este fato pode talvez estar ligado à própria dificuldade em estabelecer possíveis limites, se é que os mesmos servem de entrave à conceituação. Numa maneira mais simplória e decantada, exclui-se o carbono da tabela periódica e abre-se a célere conclusão - a Química Inorgânica é, portanto, mais rica. Não é neste sentido que se deseja estabelecer um princípio mas, tendo em mente um conjunto de dados que reflitam numa significativa importância, à conceituação proposta.

Nesta direção busquemos alguns exemplos, onde a composição química do sistema evidencia a participação inorgânica. Na química da vida destacam-se vinte e cinco elementos essenciais, que controlam o metabolismo dos mamíferos. O magnésio na estrutura da clorofila é o responsável pela fotossíntese, um terço das enzimas possuem um átomo metálico como o centro ativo e o molibdênio desempenha papel fundamental na fixação do nitrogênio. Muitas drogas anticancerígenas possuem átomos metálicos na sua composição. Os antiácidos incluem hidróxidos, carbonatos e óxidos. Os ossos e dentes possuem fosfato de cálcio. A crosta terrestre é constituída por matéria sólida, que contém mais de 90% de compostos inorgânicos. Componentes de uso tecnológico como detectores e sensores de um modo geral, vidros, cerâmicas, etc, são também constituídos de material inorgânico.

A sequência de exemplos apresentados mostra a extensão da Química Inorgânica, tanto do ponto de vista acadêmico como do ponto tecnológico. Desta maneira, a cada sistema pode dar um enfoque inorgânico, o que leva-se a dizer que a Química Inorgânica engloba tudo o que é de seu interesse.<sup>1</sup> Esta conceituação abrangente mostra como deve ser tratado o problema inorgânico no contexto global da Química. Em particular, os exemplos disponíveis servirão para sanar indagações de alunos, que, como é natural, buscam correlacionar o aprendizado com os vários aspectos do cotidiano.

## ELEMENTOS ESSENCIAIS

A seleção natural, baseada na disponibilidade e vantagens que os animais têm no uso alimentar, leva a propor a existência de pelo menos vinte e cinco elementos essenciais, que se encontram sublinhados na Tabela 1: hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio, fluor, sódio, magnésio, silício, fósforo, enxofre, cloro, potássio, cálcio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, selênio, molibdênio, estanho e iodo. Alguns estudiosos propõem ainda o acréscimo do boro à esta sequência. Porém, a bioquímica natural destes elementos essenciais é, em muitos casos, pobre para se concluir a respeito da ação de certos compostos, que administrados interferem no metabolismo de muitos deles. Como exemplo,

**Tabela 1.** Os elementos essenciais na tabela periódica encontram-se sublinhados.

H																	He
Li	Be											B	<u>C</u>	N	<u>O</u>	F	Ne
<u>Na</u>	<u>Mg</u>											Al	<u>Si</u>	P	<u>S</u>	<u>Cl</u>	Ar
<u>K</u>	<u>Ca</u>	Sc	Ti	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	Ga	Ge	As	<u>Se</u>	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	<u>Mo</u>	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	<u>Sn</u>	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

sabe-se da importância mas, pouco se conhece de como cromo, vanádio, manganês, níquel e molibdênio são absorvidos, transportados e estocados no corpo. Os elementos arsênio, cádmio e chumbo são considerados potencialmente essenciais.

As informações a respeito dos metabolismos de todos estes elementos podem ser obtidas por agentes farmacêuticos através de duas maneiras: fornecendo um composto específico com propriedades conhecidas, que assegure a saída ou remoção do elemento do determinado organismo, ou interferindo nos caminhos bioquímicos deste elemento. Neste particular é comum o uso de compostos orgânicos, como por exemplo, certos esteróides que induzem a síntese da proteína ligada ao cálcio.<sup>2</sup> Este mecanismo envolvendo elementos inorgânicos e compostos orgânicos parece dar uma condição íntima de correlação entre as partes.

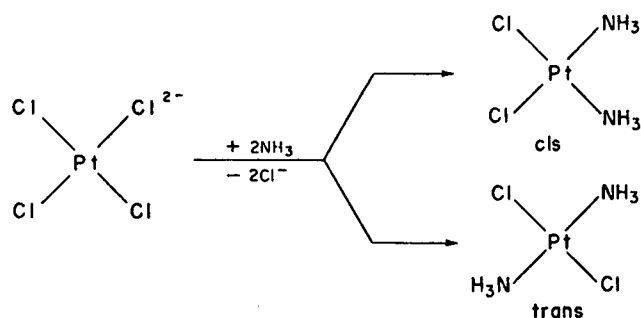
O uso de compostos inorgânicos pode afetar a saúde se a dose se sobrepuser a um limite mínimo suportável. Um clássico exemplo é o arsênio, costumeiramente conhecido como tóxico, porém a variação de toxidez depende do composto. No caso, os compostos de arsênio(V) são muito menos tóxicos que os compostos de arsênio(III) e a arsenobetaína ( $\text{Me}_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ ) é relativamente não tóxica, pois, são encontrados regularmente em peixes e crustáceos. No caso do zinco, 10 a 15mg são necessários diariamente;<sup>3</sup> já alta dose, na forma de sulfato, pode ser letal. A deficiência de cobre pode causar anemia, que está relacionada ao metabolismo do ferro. Esta é uma situação que está diretamente ligada a muitas implicações da Química Inorgânica, no sentido de elucidar através de moléculas modelos, os efeitos competitivos de cátions.

Os elementos não essenciais seguem o mesmo princípio quanto à tolerância do corpo.<sup>4</sup> Assim, passam a ser úteis farmacologicamente na faixa de baixas-doses. No entanto, muitos elementos inorgânicos não tóxicos atuam como veículo e fazem parte de larga escala de compostos usados em indústria farmacêutica. Neste sentido, o entendimento da ação destes compostos, em relação às propriedades de adsorção ou ativação de alguns agentes, na superfície dos mesmos, pode ser perfeitamente aprimorado com aplicação de técnicas usadas corriqueiramente em Química Inorgânica do estado sólido.

## DROGAS ANTICANCERÍGENAS

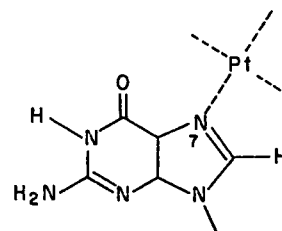
A indústria farmacêutica tem-se beneficiado com o uso crescente de drogas e agentes diagnosticantes à base da Química Inorgânica. Este incremento facilita não só a disponibilidade de novas drogas, mas também, supre a ausência de ação farmacológica do composto orgânico. De qualquer maneira, muitos desses compostos dependem do elemento inorgânico na sua constituição, já que os mesmos agentes devem assemelhar o centro ativo de uma metaloenzima.

O efeito trans na Química de coordenação é classicamente ilustrado através dos compostos de platina.<sup>5</sup> A ação da amônia sobre  $\text{PtCl}_4^{2-}$  conduz aos isômeros cis e trans (Figura 1), que quando injetados, manifestam-se diferentemente no organismo. O isômero cis age efetivamente no combate ao câncer de testículo e ovário, já o isômero trans mostra-se inativo.<sup>2</sup>



**Figura 1.** Efeito trans em  $\text{PtCl}_4^{2-}$ .

Embora o complexo cis quadrado planar seja bastante estável, mesmo assim, é sensível à reação de substituição de ligantes. Como consequência, o efeito trans da amônia possibilita a lenta substituição do ligante cloreto pela água. O novo água-complexo formado torna-se mais reativo que o seu precursor e no interior da célula cancerígena atua diretamente no DNA, bloqueando a célula afetada. O ponto principal de ataque é o nitrogênio 7 da base guanina, que é um dos componentes do DNA, cujo local de coordenação é facilitado, devido à presença de um par de elétrons livre como mostra a Figura 2. Nesta coordenação o cis complexo de platina,  $\text{cis-Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ , pode-se ligar à duas unidades de guanina, que compõem a mesma cadeia de DNA, interferindo assim na replicação da célula e com isso, inibindo o crescimento do câncer.<sup>6</sup>



**Figura 2.** Interação do nitrogênio na posição 7 da guanina do DNA com o complexo de platina.

Um fato interessante a ser registrado é que a reatividade destas drogas está relacionada à distribuição de elétrons no cátion e à estrutura do complexo formado. Assim, ouro(III), que é isoeletrônico e isoestrutural à platina(II), também apresenta propriedades anti-cancerígenas.<sup>7</sup> Por outro lado, não só estes aspectos parecem definir a atividade, porque o complexo similar de paládio(II) é inativo.

O cis complexo de platina(II) apresenta certa toxidez a algum tipo de células quando ingerido oralmente, podendo pro-

vocar câncer de cólon e pulmão.<sup>2</sup> Para evitar tal desconforto, faz-se reagir este complexo com um quelante biscalboxilato. Os cloretos são substituídos dando a carboplatina (A), (Figura 3), que é mais resistente à hidrólise e cuja baixa toxicidade permite a admissão oral de altas doses. Outro composto anticancerígeno (B), também mostrado na Figura 3, possui as mesmas propriedades do anterior. O mesmo é obtido pela adição oxidativa de complexos de platina(II) com água oxigenada, levando ao complexo de platina(IV) com grupos OH em posições axiais, os quais sofrem substituição ao reagirem com anidridos de ácidos, para formar o complexo de platina(IV).

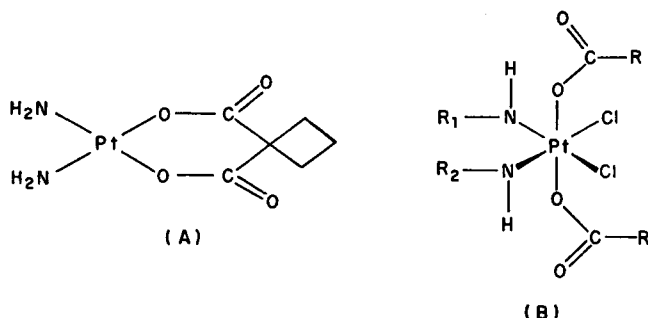


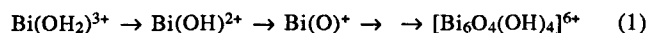
Figura 3. Carboplatina (A) e outro agente anticancerígeno (B), que podem ser ingeridos oralmente.

## ANTIÁCIDOS

Compostos pouco solúveis de metais alcalinos terrosos, como cálcio e magnésio, na forma de carbonatos, hidróxidos, silicatos e óxidos liberam lentamente base no estômago para neutralizar o excesso de ácido.<sup>2</sup> Neste processo o cátion pode ser absorvido sem provocar efeitos colaterais. Porém, o magnésio é uma exceção, pois o sulfato de magnésio é largamente empregado como laxativo.

Sais de alumínio(III) e bismuto(III) na forma de hidróxido, citrato e carbonato são também antiácidos, destacando-se o hidróxido de alumínio com sua forte ação antiácida. O modo de agir dos dois cátions está relacionado ao pKa da água coordenada ao metal, que é menor que 4 para o alumínio e 2 para o bismuto, oferecendo, assim, uma capacidade tampante a um certo pH. Por outro lado, a absorção de altas doses de alumínio(III) pela corrente sanguínea pode levar à demência, isto porque este cátion pode interferir na ligação ferro-transferrina, causando o depósito de placas de aluminossilicato (argila) no cérebro. Altas doses também são responsáveis pela deficiência de funcionamento dos rins, causando o mal de Alzheimer. A absorção de alumínio é auxiliada por dieta contendo citrato, do tipo encontrado em frutas e refreada por silicatos. Tudo indica que o silício é um elemento essencial, cuja função é evitar a toxicidade do alumínio.

Os compostos de bismuto sempre tiveram variados usos, particularmente o nitrato. Este, na forma de um pigmento branco, que foi usado no passado como cosmético, pigmento de pintura e em medicamentos. A hidrólise deste sal acontece em pH menor que 1, formando no final um polímero contendo pontes de oxo e hidroxilo:



Nos nossos dias, vários tipos de colóides de bismuto(III) têm uso como esterilizantes de bactérias que afetam úlceras, agente antimicrobiótico, antiácido e unguento.

## ELEMENTOS INORGÂNICOS EM MACROMOLÉCULAS

A parte da Química Inorgânica que se ocupa de fenômenos ligados à vida recebe a denominação de bioinorgânica. Em muitos casos o bioinorgânico procura estabelecer modelos para elucidar o funcionamento catalítico das enzimas. Estas são proteínas, essencialmente polipeptídicas, formadas por aminoácidos ligados através de ligações peptídicas. O centro ativo destas macromoléculas contém pelo menos um cátion metálico, portanto, são chamadas metaloenzimas, sendo que, cerca de trinta por cento das enzimas são metaloenzimas.<sup>5</sup> Estas metaloenzimas desempenham papel fundamental na Química da vida.

A função do transporte e estocagem do oxigênio em animais considerados grandes é feita através da hemoglobina e mioglobina. Esta parece ter maior afinidade que a hemoglobina em transferir oxigênio para as células. Neste transporte ocorre a respiração, sendo que o oxigênio completa o único ponto de coordenação disponível do ferro(II) da estrutura cíclica, contendo átomos de nitrogênio coordenantes, como representado na Figura 4. Já a fotossíntese, realizada pelas plantas verdes, envolve a ação da clorofila, que apresenta no centro ativo o magnésio, preso a uma estrutura semelhante ao grupo heme.<sup>1</sup> Ambos os casos ilustram a presença de ferro e magnésio, que desempenham papel importante no transporte e reação envolvendo o oxigênio e/ou dióxido de carbono. Porém, a literatura específica é por demais vasta e aqui está sendo apenas mencionada a utilidade dos elementos inorgânicos.

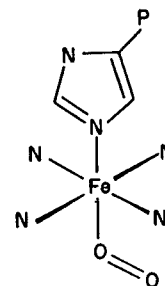


Figura 4. Esquema que representa a coordenação do oxigênio pelo grupo heme da hemoglobina e mioglobina. P indica a presença da parte protéica.

Alguns compostos inorgânicos sintéticos possuem propriedades de se ligar ao oxigênio, cujas características de ligação servem de modelo aos carregadores naturais hemoglobina e miohemoglobina. O complexo de Vaska<sup>8</sup> do tipo  $(\phi_3\text{P})_2\text{IrCOCl}$  (C) e  $(\phi_3\text{P})_2\text{IrCOClO}_2$  (D) (Figura 5) mostram grande habilidade em catalisar reações orgânicas, como na hidrólise de olefinas. Em solução o primeiro complexo (C) forma aduto com o oxigênio molecular gasoso de maneira reversível.<sup>9</sup> Este processo é semelhante ao comportamento da

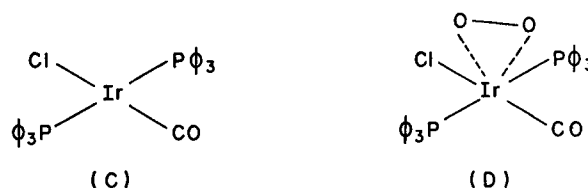


Figura 5. Complexo de Vaska (C) e o respectivo modelo de ligação com oxigênio molecular (D).

hemoglobina existente no sangue de mamíferos. Em solução de clorobenzeno a saída da molécula de oxigênio ( $\Delta H = -71 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) é termodinamicamente semelhante ao valor encontrado para a oxihemoglobina ( $-54$  a  $-75 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e outras hemoproteínas. A distância de ligação oxigênio-oxigênio é 151 pm o que corresponde à ligação simples. Porém, a energia de ligação corresponde à existência de um peróxido, como deve ocorrer na hemoglobina,<sup>10</sup> o que leva a supor um comportamento bastante complexo da ligação.

Outro modelo de carregador interessante baseia-se no cobalto (II) que, como ferro(II) reage com oxigênio. A distância oxigênio-oxigênio no composto  $(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5$  (E) é 147 pm, bastante próxima da distância de ligação peróxido 149 pm. A base de Schiff salen complexada ao cobalto(II) (F) também reage reversivelmente com oxigênio molecular (equação 2), lembrando a hemoglobina.<sup>5</sup> A Figura 6 mostra as estruturas citadas.



A difração de raio X deste aduto contendo oxigênio molecular (F) revela que a distância de 126 pm para oxigênio-oxigênio é muito próxima daquela encontrada na molécula de oxigênio livre, que é 121 pm. Muito se discute a respeito desta distância de ligação. Porém, num exame detalhado deve-se levar em conta não só a molécula que se liga, mas também, o ligante trans à mesma. Assim, a molécula de oxigênio pode agir como base  $\sigma$  e ácido  $\pi$ . A doação do par de elétrons do oxigênio ao metal forma a ligação  $\sigma$ , que é acompanhada de uma participação  $\pi$ , pelo fato de que, o metal retribui elétrons dos orbitais dxy ou dxz aos orbitais antiligante  $\pi$  do oxigênio. Nesta retrodoação espera-se um enfraquecimento da ligação oxigênio-oxigênio. Por outro lado, a existência do ligante ácido  $\pi$  piridina em posição trans ao oxigênio, também compete com os mesmos orbitais d do cobalto na aceitação de elétrons em orbitais antiligante  $\pi$ , e portanto, a distância oxigênio-oxigênio no aduto passa a ser pouco afetada, como mostram os valores destas distâncias.

Em se tratando de cobalto, o organismo é bem específico quanto à sua necessidade, sendo que a ausência causa anemia profunda. Em condições normais, o organismo tem a capacidade de síntese, desta que é considerada uma droga natural, no sentido de sanar a deficiência. Esta droga é um composto organometálico denominado complexo vitamínico B<sub>12</sub>, que contém a ligação cobalto-carbono da adenosina.<sup>11</sup> A coenzima B<sub>12</sub> é o único composto de cobalto que o organismo necessita em sua dieta diária.

## EFEITO DE MINERALIZAÇÃO

O controle da Química dos minerais do corpo é um processo que requer cuidados especiais e envolve importantes aspectos farmacológicos. Os íons estrôncio e fluoreto são usados corriqueiramente em pastas dentais, com a finalidade de fortalecer o cimento do dente.<sup>2</sup> Porém, o uso inadequado pode causar substituição isomorfa do cálcio pelo estrôncio e do hidróxido pelo fluoreto da hidroxiapatita  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  do cimento do dente. A hidroxiapatita também faz parte da composição do osso, assim como outros fosfatos,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$  e  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ . Estes fosfatos dão uma estrutura dura ao mesmo, mas também agem numa dinâmica de remodelamento. Assim, a formação óssea requer a precipitação de algum fosfato de cálcio. Algumas drogas à base de pirofosfatos são usadas para correções de possíveis desordens do metabolismo do esqueleto.

Na boca, a mineralização é controlada por proteínas provenientes de glândulas salivares, que mantêm a supersaturação de cálcio e fosfato. Porém, a mineralização desregulada pode provocar o aparecimento de outros compostos, como por exemplo, o fosfato ou oxalato de cálcio, que são os responsáveis pelas chamadas pedras nos rins.<sup>12</sup> Alguns minerais encontrados no corpo estão listados na Tabela 2.

O alumínio pode substituir o cálcio ou magnésio, ocasionando o aparecimento de material insolúvel de alumínio, como é suposto acontecer no mal de Alzheimer.<sup>12</sup> No osso, o cálcio pode ser substituído, sendo que a nova constituição não fun-

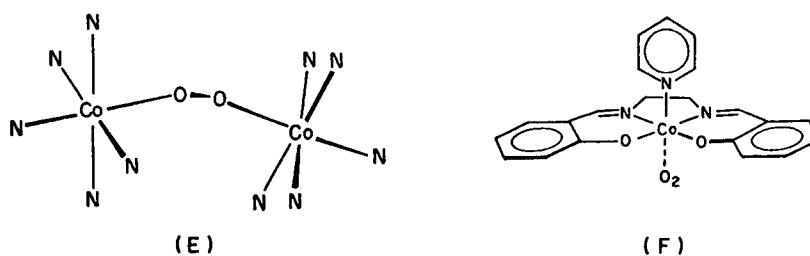


Figura 6. Modelos de ligação metal-oxigênio nos complexos: a) ponte peróxido (E) e b) possível formação de aduto com oxigênio.

Tabela 2. Alguns minerais encontrados no corpo.

Mineral	Nome	Local
$\text{CaCO}_3$	aragonita	dentro do ouvido
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	hidroxiapatita	dente, osso, cálculo urinário
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$	fosfato octacálcio	osso e cálculos dental e urinário
$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	brushita	osso, dente, pedra renal
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	witloquita	cálculo dental e pedra renal
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pirofosfato	cristais nas juntas do joelho
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	wewelita	pedra urinária
$\text{CaC}_2\text{O}_4(2 + x)\text{H}_2\text{O}$	wedelita	pedra urinária
$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{PO}_4^{3-}$	ferridrita	depósito de ferro

ciona adequadamente, devido à lenta reação de troca, o que é uma característica do alumínio em inibir muitas atividades de enzimas que requerem fosfato.<sup>13</sup>

Na corrente sangüínea muitos íons metálicos são conduzidos por carregadores, daí o alumínio(III) seguir o mesmo trajeto do ferro(III), já que ambos apresentam características similares. No entanto, o alumínio não é encontrado em quantidades significativas na hemoglobina. Ao contrário do ferro, o alumínio só apresenta um estado de oxidação, porém, em termos de ligação e estereoquímica, se assemelham. Ambos preferem ligantes contendo átomos de oxigênio coordenantes para formarem complexos octaédricos ou tetraédricos, cuja solubilidade depende do pH. A cinética de reação difere consideravelmente, sendo que a troca de água no complexo  $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  é muito mais rápida do que no complexo similar de alumínio. O raio menor deste elemento confere-lhe um caráter inerte.<sup>14</sup>

A complexidade reacional do ferro está relacionada ao estado de oxidação, com ferro(II) e ferro(III) tendo configurações eletrônicas  $d^6$  e  $d^5$ , respectivamente, podendo ambos existir com estados de alto e baixo spin.<sup>1</sup> O potencial redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  varia amplamente com o tipo de ligante. Carboxilatos e fosfatos estabilizam ferro(III) e formam complexos com baixo potencial de redução.

Na alimentação, a tendência é o uso de sais de ferro(II), porém, na corrente sangüínea o cátion é oxidado a ferro(III) e transportado pela proteína transferrina, que inclui oxigênios fenolatos da tirosina, provocando a cor púrpura. Neste processo o ferro é estocado no corpo como  $\text{FeO}(\text{OH})$ , cuja composição pode ser vista como a mesma do ferrugem.<sup>15</sup>

Os cátions cobre(II) e zinco da corrente sangüínea são também removidos. O primeiro, através de um agente quelante poderoso derivado de um péptido ionizante e o zinco pela albumina. Esta deve ter três ou quatro doadores de nitrogênio ou enxofre, resultando em um complexo de geometria tetraédrica. Por outro lado,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  fazem parte da mesma corrente sangüínea. Quando a quantidade de Ca atinge um valor alto pode provocar a insolubilidade do fosfato ou do carbonato. O organismo age no sentido de evitar que se atinja o produto de solubilidade, gerando, através de hormônios, uma proteína especial que tem uma cadeia lateral fosforilada, cuja função é remover o cálcio. A remoção de todos os metais de transição como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  pelos centros coordenantes sempre vai sofrer a competição do  $\text{Ca}^{2+}$  na formação do complexo.<sup>4</sup>

## QUÍMICA DO SOLO

O solo é um sistema aberto à atmosfera e à hidrosfera, que sofre contínuas transformações químicas e biológicas. A sua constituição química é complexa, rica e engloba toda sorte de elementos químicos, cuja combinação entre os mesmos conduz a fases sólidas de composição uniforme, como acontece com os minerais, os quais podem ser encontrados em quaisquer solos. Estas inumeráveis estruturas minerais formadas por silicatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, haletos, etc, compõem o sistema inorgânico, suscetível a intermináveis reações, destacando-se a troca iônica com substâncias húmicas contidas neste meio.<sup>16</sup>

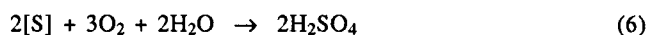
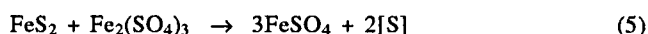
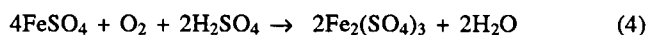
Neste mundo microscópico de constituição inorgânica, bactérias, actinomicetos, fungos e flora são os responsáveis pela dinâmica da vida em grande extensão. Assim, em dez gramas de um solo fértil, só a população de bactéria pode se igualar à população humana do nosso planeta.<sup>16</sup>

A população de micro-organismos do solo torna-se sensível ao estímulo provocado. O fornecimento de alimento à base de carbono (glucose), nitrogênio (sulfato de amônio) e água provoca o estímulo dos mesmos, cujo efeito pode ser perfeitamente seguido através da calorimetria.<sup>17</sup> O efeito térmico

obtido está diretamente ligado à população do solo, refletindo a composição orgânica do mesmo, que por sua vez diz respeito à fertilidade. De acordo com esta proposição, o Latossolo roxo não cultivável ( $\Delta H = -204$  kJ por mol de glucose) é quarenta vezes superior em fertilidade ao mesmo solo usado em plantação de cana de açúcar. O Latossolo laranja do cerrado ou o mesmo solo tratado com vinhaça nenhum efeito térmico apresentou. A adição de cobre(II) ao alimento provoca uma queda do efeito térmico proporcional ao incremento, resultando, nesta situação, na morte da população de microorganismos do meio.<sup>18</sup>

Do ponto de vista tecnológico, os micro-organismos apresentam interesse na extração de certos metais disponíveis em pequena escala em solução, como em resíduos. Neste processo os microorganismos podem causar a deposição ou solubilização de minerais. Na deposição acontece a precipitação de compostos metálicos, notadamente na forma de óxido, sulfeto ou carbonato.<sup>19</sup> O mecanismo proposto sugere que os micro-organismos produzem suficientes ânions ao meio para precipitar o composto. No caso específico de sulfeto, a bactéria reduz o sulfato, ocasionando a formação do sulfeto metálico insolúvel. Na solubilização o fenômeno está ligado à biomineeralização e que tem recebido maior destaque. Assim, neste mecanismo sugere-se que as células microbianas têm preciso controle sobre o mineral em si,<sup>20</sup> onde o composto metálico provavelmente deposita na matriz orgânica, induzindo uma cristalização orientada. Como exemplos têm-se o dióxido de manganês, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), os sulfetos minerais, etc.<sup>21,22</sup>

Grande variedade de bactérias contendo específicas enzimas participam na oxidação de certos minerais à base de sulfetos. Estas bactérias têm a capacidade de oxidar cataliticamente ferro (II) em presença de oxigênio.<sup>19</sup> A seqüência de reações proposta para o processo global, envolvendo a pirita é a seguinte:



Desta seqüência, as reações (3), (4) e (6) são catalisadas por bactérias. Certas classes de bactérias só oxidam ferro(II), enquanto outras só oxidam espécies reduzidas de enxofre, aqui representadas por [S]. Estes organismos são menos efetivos em solubilizar minerais em culturas puras do que são as bactérias que oxidam ferro e enxofre.

Algumas reações descritas acima apresentam respostas exotérmicas pronunciadas. Assim, um fator importante neste processo é a temperatura; existindo uma condição ótima de crescimento para mesófilas, termófilas moderadas e termófilas extremas, que são 30, 45-50 e 70°C, respectivamente. Alguns casos de termófilas apresentam crescimento em torno de 100°C.<sup>19</sup>

No solo existe um outro aspecto importante a ser tratado, que é a fixação de nitrogênio. Neste processo existe um sistema enzimático especial, responsável pela transformação do nitrogênio atmosférico em fonte de nutrição de plantas. A enzima capaz de exercer esta função é a nitrogenase, contida em micro-organismos alojados nos nódulos de certas raízes de várias espécies de leguminosas. Destacam-se três sistemas de nitrogenases baseadas em a) molibdênio, b) vanádio e c) combinação de ferro com baixo teor de molibdênio ou vanádio. No conjunto existe uma certa similaridade de função entre elas.<sup>23</sup> A Figura 7 mostra um possível modelo contendo um centro ativo da nitrogenase.

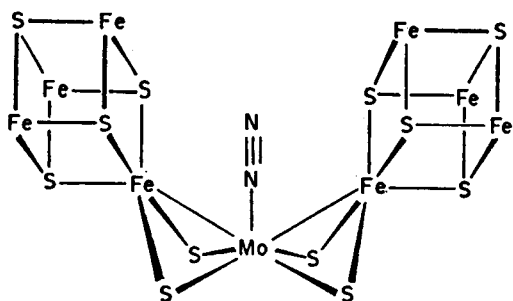


Figura 7. Modelo do centro ativo da nitrogenase, mostrando a ligação do nitrogênio molecular com o molibdênio.

Do ponto de vista químico, o que se discute é como pode reagir a aparente molécula inerte de nitrogênio, contendo a ligação tripla e, portanto, possuindo alta entalpia de dissociação de  $946 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De fato a ativação biológica do nitrogênio é catalisada pela nitrogenase, no sentido de ser reduzido a amônia e daí ficar disponível às plantas. Para que isto aconteça, propõe-se a formação da ligação da molécula neutra com o centro ativo da enzima, tendo participação efetiva do metal. Neste processo moléculas de hidrogênio são geradas, enquanto a amônia é formada, ao que se atribui à presença do meio aquoso.<sup>24</sup>

Na procura de estabelecer modelos, foram isolados adutos de nitrogênio como  $(\phi_3P)_2MN_2H$  ( $M=Co, Ir$ ),  $Ti(OR)_2N_2$ ,  $Ru(NH_3)_5N_2^{2+}$ , etc.,<sup>1</sup> que in vitro produziram amônia e hidrazina. Quanto à estrutura dos sítios ativos, a complexa estrutura da nitrogenase consiste em arranjo de átomos metálicos pesados, ligados a átomos de enxofre.<sup>25</sup>

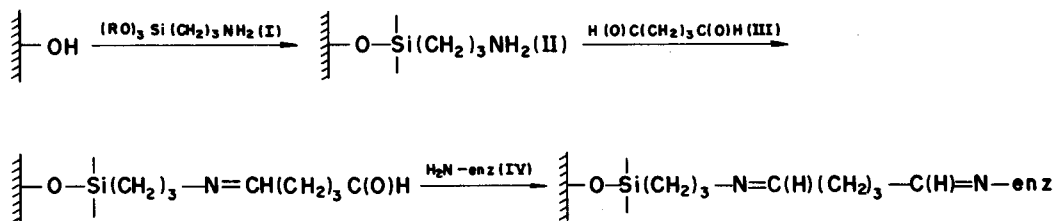


Figura 8. Esquema de funcionalização de superfície de sílica gel.

## POLÍMEROS INORGÂNICOS

O arranjo de elementos inorgânicos numa estrutura, quase sempre bem orientada, caracteriza um polímero inorgânico natural que pode, em muitos casos, ser reproduzido em laboratório através da condensação de pequenas unidades. O polímero natural ou sintético apresenta flexibilidade do esqueleto polimérico que é formado, dispondo de certas propriedades reacionais ligadas à superfície, que podem ser aproveitadas do ponto de vista tecnológico.<sup>26</sup>

No procedimento de trabalho laboratorial com estes polímeros, procura-se reagir a superfície do mesmo, de maneira a efetivar uma ligação covalente com a molécula de interesse. O centro reativo imobilizado deve ser estável quimicamente, o que permite uma atuação por longo tempo, com fácil acesso das espécies reagentes, possibilitando a remoção do produto formado, com o uso contínuo da superfície imobilizada em sucessivas operações. As superfícies inorgânicas

mais usadas neste tipo de imobilização são o vidro, a alumina e a sílica.<sup>27</sup> Após a ativação destas superfícies (Figura 8), a molécula precursora (I) é imobilizada (II), possibilitando a obtenção de várias superfícies modificadas em subseqüentes reações.<sup>28</sup> Para o aumento da cadeia a superfície imobilizada (II) reage-se com o espaçador, sendo normalmente usado o glutaraldeído (III), que finalmente reage com uma enzima (IV), como ilustra o esquema de imobilização em superfície de sílica gel, mostrado na Figura 8.

Nesta imobilização o que se pretende é a ação de uma enzima fixa com propriedades mais próximas possíveis da natural, mantendo efeitos catalíticos imutáveis, visando um processo eficiente e econômico.<sup>29</sup> As mais promissoras investigações neste campo estão relacionadas à tecnologia de alimentos, medicina, análise de compostos biologicamente ativos, imunologia, biotecnologia e engenharia genética, possível combinação de reações de óxido-redução em eletrodos para produzir energia.

## CONCLUSÃO

Os assuntos tratados com relativa profundidade nesta publicação tiveram, como objetivo principal, mostrar a importância da Química Inorgânica tanto nos aspectos relativos à vida humana, como também, na vida microbiana e mesmo no aproveitamento de polímeros inorgânicos, que sirvam de suportes reativos para a própria melhoria da vida. A profundidade de cada assunto pode ser amplamente acentuada, cabendo ao aluno ou ao interessado buscar uma literatura mais especializada. Espera-se um despertar do aluno a esta Química exuberante, onde a jovialidade e o entusiasmo do novo pesquisador poderão contribuir com toda potencialidade em avanços e entendimentos.

## REFERÊNCIAS

- Huheey, J.E.; *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, Londres, 1975.
- Sadler, P.J.; *Adv. Inorg. Chem.*, (1991), **36**, 1.
- Williams, R.J.P.; *Polyhedron*, (1987), **6**, 61.
- Fraúst da Silva, J.J.R.; Williams, R.J.P.; *Struct. Bond.*, (1976), **29**, 67.
- Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- Sherman, S.E.; Lippard, S.J.; *Chem. Rev.*, (1987), **87**, 1153.
- Pyykko, P.; Desclaux, J.P.; *Acc. Chem. Res.*, (1979), **12**, 276.
- Vaska, L.; *Acc. Chem. Res.*, (1968), **1**, 335.
- Ashcroft, S.J.; Beech, L.; *Inorganic Thermodynamics*, van Nostrand Reinhold Co. Ltd., Londres, 1973.
- Suslick, K.; Reinert, T.J.; *J. Chem. Educ.*, (1985), **62**, 974.

11. Frieden, E., *J. Chem. Educ.*, (1985), **62**, 917.
12. Perl, D.P., em *Metal Ions in Biological Systems*, Sigel, H.; Sigel, A., eds, Dekker, Nova York, 1988.
13. Mann, S.; Perry, C.C.; *Adv. Inorg. Chem.*, (1991), **36**, 137.
14. Fatemi, S.J.A.; Kadir, F.H.A.; Williamson, D.J.; Moore, G.R.; *Adv. Inorg. Chem.*, (1991), **36**, 409.
15. Harrison, P.M.; Andrews, S.C.; Artymiuk, P.J.; Ford, G.C.; Guest, J.R.; Hirzmann, J.; Lawson, D.M.; Livingstone, J.C.; Smith, J.M.A.; Treffry, A.; Yewdall, S.J.; *Adv. Inorg. Chem.*, (1991), **36**, 449.
16. Sposito, G.; *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, Nova York, 1989.
17. Ljungholm, K.; Norém, B.; Skold, R.; Wadso, I.; *Oikos*, (1979), **33**, 15.
18. Airoidi, C.; Critter, S.A.M.; resultados não publicados.
19. Ewart, D.K.; Hughes, M.N.; *Adv. Inorg. Chem.*, (1991), **36**, 103.
20. Mann, S.; Webb, J.; Williams, R.J.P.; *Biom mineralization: Chemical and Biological Perspectives*, VCH Publishers, Weinheim, 1989.
21. Farina, M.; Esquivel, D.M.S.; Lins de Barros, H.G.P.; *Nature*, (1990), **343**, 256.
22. Mann, S.; Sparks, N.H.C.; Frankel, R.B.; Bazyliński, D.A.; Jannasch, H.W.; *Nature*, (1990), **343**, 258.
23. Eady, R.R.; *Adv. Inorg. Chem.*, (1991), **36**, 77.
24. Zumft, W.G.; *Struct. Bond.*, (1976), **29**, 1.
25. Burgmayer, S.J.N.; Stiefel, E.I.; *J. Chem. Educ.*, (1985), **62**, 943.
26. Allcock, H.R.; *Chem. Eng. News*, (1985), **63** (11), 22.
27. Hodge, P.; *Mendeleev Chem. J.*, (1989), **34**, 61.
28. E.F.C. Alcântara; C. Airoidi; O. Nakamura, H.; Vargas and F. Paixão, *Polyhedron*, (1992), **13**, 1701.
29. Pifferi, P.G.; Tramontini, M.; Malacarne, A.; *Biotechnol. Bioeng.*, (1989), **33**, 1258.

**Publicação financiada pela FAPESP**