3
Natureza dos metais e dos seus respectivos cátions

É importante examinar o envolvimento dos metais no processo da vida e rever algumas considerações. A matéria viva é seletiva em relação ao seu meio ambiente. Um exemplo desta seletividade é a diferença entre a abundância dos elementos disponíveis na Terra e aqueles encontrados na matéria viva. Cerca de 99% da crosta terrestre é composta dos elementos oxigênio, silício, alumínio, sódio, cálcio, magnésio, potássio e ferro.

Os organismos vivos, por outro lado, são compostos em 99% de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio [1]. Somente no caso do oxigênio, há um paralelo entre a abundância na crosta terrestre e no material biológico. A matéria viva prefere incorporar os elementos mais leves do que os mais pesados [1].

Do ponto de vista nutricional, os sais minerais são tão importantes que se pode afirmar que quase toda doença está relacionada a uma deficiência mineral. O corpo humano pode sintetizar algumas vitaminas, mas não pode fabricar um único mineral [13]. Pesquisas empíricas sobre elementos traço biológicos começaram no final do século dezessete, quando a deficiência do ferro como causa da anemia foi reconhecida; ou durante o século dezoito, quando a deficiência do iodo foi associada ao bócio. As primeiras pesquisas sistemáticas surgiram com a descoberta do pesquisador J. Raulin, um aluno de Pasteur e professor de química em Lyon na França, sobre a essencialidade do zinco em *Aspergillus niger*, em 1869 [14].

A importância do conceito de essencialidade foi imediatamente assimilada por fisiologistas, bacteriologistas e nutricionistas, mas estudos mais pertinentes para estabelecer o pleno requerimento de minerais traços para plantas e animais só foram realizados recentemente, portanto, o ferro e o iodo foram os dois únicos elementos considerados como essenciais para animais, incluindo o homem, até o século vinte [14].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

3.1.
Aspectos químicos e bioquímicos do cobalto

O cobalto foi descoberto por Georg Brandt (Alemanha) em 1735. A origem do nome vem da palavra Alemã *kobald* significando gnomo ou mau espírito. O cobalto é um metal duro, relativamente não-reativo, com um brilho azul-prateado e apresenta ponto de fusão na ordem de 1490 ^{o}C [5]. Apresenta massa atômica de aproximadamente 58,9332 g mol^{-1}. Como o ferro, o cobalto é ferromagnético [4-15] e se torna passivo de reagir com agentes oxidantes fortes. É muito empregado em ligas com ferro, níquel, alumínio e outros metais.

O cobalto ocorre em minerais como a cobaltita (CoS_2*$CoAs_2$ ou CoAsS), eritrina ($3CoO*As_2O_5*8H_2O$ ou $Co_3(AsO_4)_2*8H_2O$), esmaltita ($CoAs_2$), *linnaeite* (Co_3S_4) e, mais freqüentemente, está associado a minérios de níquel, prata, chumbo, cobre e ferro, dos quais é obtido como subproduto. Sua presença também é detectada em meteoritos. O mesmo é obtido dos seus minerais com enriquecimento e sucessivo tratamento de fusão. Está presente também no solo e na água do mar, e faz parte de moléculas importantes para o metabolismo animal, como a vitamina B_{12} (cianocabalamina) [4].

Tende a ser uma mistura de dois alótropos (sistemas cristalinos diferentes) e, por isso, suas propriedades físicas variam consideravelmente. A forma beta, de estrutura hexagonal, predomina abaixo de aproximadamente 417ºC. Acima dessa temperatura e até o ponto de fusão, predomina a variedade alfa, de estrutura cúbica (menos estável) [15]. Apresenta permeabilidade magnética na ordem de 2/3 da do ferro e cinco vezes a do níquel [6].

Nos seus compostos, o cobalto se comporta como bi e como trivalente fornecendo compostos cobaltosos e cobálticos e manifesta de maneira notável a tendência a formas compostas complexas [5].

Os seus óxidos são usados como corantes e pigmentos na indústria da cerâmica e de vidros. Os seus sais possuem diversos empregos e funcionam freqüentemente como catalisadores em muitas reações.

A concentração do cobalto no organismo é extremamente baixa. Um adulto possui entre 2 a 5 mg de vitamina B_{12} e seus derivados, localizados fundamentalmente no fígado [14-16]. O cobalto é um elemento essencial a todos os organismos, estando presente na vitamina B_{12}, uma coenzima responsável por diversos processos bioquímicos, o mais importante deles é a formação de eritrócitos (células vermelhas do sangue). A sua estrutura, apresenta o elemento central cobalto(III) que se coordena com quatro átomos de nitrogênio coplanares, um átomo de nitrogênio do grupo imidazol e a sexta posição,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

sendo lábil, pode ser ocupada pelo íon cianeto na vitamina isolada ou pela água na aquocobalamina [4].

O íon cobalto(III) da vitamina B_{12} pode ser reduzido a cobalto(II) mediante hidrogenação catalítica com tratamento com o acetato de cromo(II) em pH 5, originando a vitamina $B_{12}r$. Uma posterior redução ao complexo de cobalto(I) pode ser realizada com tratamento de acetato de cromo(II) em pH 9,5, com pó de zinco em cloreto amoniacal aquoso; dando origem à vitamina $B_{12}s$. Esta vitamina $B_{12}s$ está intimamente envolvida com várias funções biológicas, sendo um dos mais fortes agentes nucleofílicos. Comporta-se, então, como um transportador de átomo de hidrogênio; daí a importância da labilidade que esta enzima apresenta na sexta coordenação [4].

Em soluções aquosas, o cobalto está normalmente presente como íon cobalto(II). Os íons cobalto(III) apresentam em seus compostos de coordenação alta estabilidade tanto em solução como na forma seca. Os sais de cobalto(II) hidratados já apresentam a espécie $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ octaédrica, de cor caracteristicamente rosa, é considerado um agente redutor fraco para reduzir o oxigênio (contraste com Fe^{2+}). Adicionando-se ácido clorídrico concentrado às soluções deste íon metálico, forma-se o complexo azul e tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$. Este é apenas um exemplo que retrata a labilidade da mudança de coordenação octaédrica para tetraédrica, que depende de uma série de fatores, entre os quais a própria energia de solvatação [4].

A estabilidade do complexo está relacionada às características do elemento central e o do ligante. Entre elas, a configuração eletrônica do elemento central que condiciona a própria afinidade do elemento central com os ligantes, assim como a estabilização adicional por efeito do campo ligante, já que as reações de complexação são essencialmente reações de substituição de moléculas de solvente. Outros fatores tais como o raio iônico e eletronegatividade também influenciam na estabilidade. Em relação aos ligantes, pode-se destacar a força básica, o número de átomos doadores e os efeitos de quelação, que influenciam na estabilidade [17].

Cátions metálicos com carga nuclear efetiva alta incrementam um aumento da força do campo ligante, havendo contração da nuvem eletrônica e sendo mais atraído pelo ligante; cobalto(III) induz uma maior estabilização do campo ligante (-24 Dq – baixo spin) comparado ao cobalto(II) que apresenta menor estabilidade (-18 Dq), quando submetidos a um ligante comum de campo forte [15].

Em virtude da grande Energia de Estabilização do Campo Ligante (EECL) para os complexos de cobalto(III) "t_{2g}^6", deve-se considerar a possibilidade de oxidação dos complexos de cobalto(II), principalmente se estes estiverem em soluções alcalinas e na presença de ligantes de campo forte [4]. O íons Co^{2+} apresentam configuração d^7, que origina complexos paramagnéticos, normalmente tetraédricos (sp^3 – ligante de campo

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

fraco) ou octaédricos. Complexos quadrados planares (dsp^2 – ligante de campo forte) também podem ser formados com Co^{2+} [4-15].

Analisando a carga dos cátions, podemos perceber que a constante de formação do complexo é maior para o cobalto(III), devido a um aumento da carga nuclear efetiva (cátion mais duro liga-se mais fortemente a um ligante mais duro) [4].

$Co^{2+} + 6\ NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{2+}$ $K_{eq} = 7{,}7*10^4$

$Co^{3+} + 6\ NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{3+}$ $K_{eq} = 4{,}5*10^{33}$ (maior estabilidade).

Observa-se também que os complexos de cobalto(II) de baixo spin são muito mais prontamente oxidados pela facilidade de retirar-se um elétron isolado do orbital mais energético "eg":

$[Co(CN)_6]^{4-} = [Co(CN)_6]^{3-} + e^-$ $E^0 = +0{,}83$ V (baixo spin) – maior espontaneidade à oxidação.

$[Co(NH_3)_6]^{2+} = [Co(NH_3)_6]^{3+} + e^-$ $E^0 = -0{,}1$ V (spin mais alto).

A forma mais estável do cobalto nas condições padrão, em solução aquosa dos seus referidos cátions, é a forma oxidada cobalto(II) [1-4]:

$Co^{3+}_{(aq)} + e^- = Co^{2+}_{(aq)}$ $E^0 = +1{,}81$ V (mais espontânea).

$Co^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- = Co_{(s)}$ $E^0 = -0{,}28$ V

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

3.2.
Aspectos químicos e bioquímicos do níquel

O níquel forma uma grande quantidade de compostos e complexos nos quais apresentam os estados de oxidação -1, 0, +1, +2, +3 e +4. Os compostos de Ni(0) são comuns e estáveis, tendo particular interesse o carbonilo $Ni(CO)_4$, líquido incolor muito volátil que se utiliza na niquelagem de diversos materiais. O estado de oxidação +2 é o mais comum, conhecendo-se um grande número de compostos em que o metal se encontra neste estado, nomeadamente o hidróxido $Ni(OH)_2$, o óxido NiO, sais de todos os ácidos inorgânicos e de grande número de ácidos orgânicos [15].

Entre estes se salientam o sulfato, normalmente usado nas soluções de niquelagem, o acetato, usado como catalisador e mordente para a indústria têxtil, o formiato, intermediário na produção de catalisadores, o isodecilortofosfato e o naftenato, aditivos de óleos de motores e de lubrificantes e muitos outros com aplicações diversas nos laboratórios e na indústria química. Entre os numerosos complexos de níquel(II), são de referir o di-n-butilditiocarbamato, inibidor de oxidação na indústria de borracha sintética, o bis-dimetilglioximato, usado em análise e como pigmento em produtos de beleza, a ftalocianina de níquel(II), pigmento azul usado na indústria dos corantes, o niqueloceno, composto organometálico usado como catalisador, etc.

Devido à sua proximidade do ferro e do cobalto na tabela periódica, as propriedades do níquel são bastante semelhantes às daqueles. O níquel e os seus compostos não aparentam ser tóxicos. O níquel se cristaliza na forma cúbica de faces centradas [15-18]. Pensava-se que a ingestão de alimentos preparados com utensílios de cozinha feitos de ligas de níquel fosse perigosa. No entanto, investigações cuidadas mostraram que tal não acontece.

O Ni(II) está presente na urease, enzima catalisadora da hidrólise da uréia em carbamato de amônio, encontrada em algumas plantas, fungos e bactérias. O aumento observado na velocidade da reação de hidrólise é cerca de 10^{14} vezes maior, comparado com a decomposição não-catalisada da uréia em pH biológico a 25 ^{o}C [19]. Existem dois aspectos interessantes em relação à urease. Ela foi à primeira enzima a ser cristalizada, em 1925 [20], que preservou a sua atividade catalítica mesmo no estado cristalino, comprovando a idéia de que as enzimas eram de fato proteínas. Há aproximadamente cinqüenta anos, foi constatado que a urease continha o íon Ni(II), tornando-se a primeira enzima de níquel conhecida. Até então, havia uma grande indagação, sem explicação, sobre a ausência de Ni(II) em enzimas, já que é um íon tão abundante na crosta terrestre.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

Estudos espectrofotométricos e de EXAFS mostraram que o Ni(II) está coordenado octaedricamente com átomos de nitrogênio e oxigênio e que existem dois íons de Ni(II) atuando cooperativamente [20].

Na uréase contida em bactérias, o grupo carbamato do resíduo ε–amino de lisina (Lis–217) atua como ponte entre dois íons de Ni(II) no sítio ativo, estando cada íon Ni(II) coordenado com dois grupos imidazol de histidina [21]. Os complexos de Ni(II) têm sido muito utilizados para mimetizar o sítio ativo da urease, trazendo novos esclarecimentos a este respeito. O mecanismo de hidrólise da uréia em um sítio binuclear de Ni(II) já foi proposto por Zerner, consistindo na ligação de um íon Ni(II) ao substrato, seguida de um ataque nucleofílico pelo hidróxido que está ligado ao outro íon Ni(II) [19-20].

Este íon foi escolhido, então, pela sua participação do metabolismo da uréia, que é o produto final do ciclo dos compostos guanidínicos. Cabe ressaltar que, pelo fato do ácido guanidoacético ser sintetizado nos rins, o metabolismo renal é um dos processos mais importantes do qual este aminoácido participa [4].

O níquel(II) pode formar compostos octaédricos, tetraédricos e quadrados planares. O cátion na presença de ligantes de campo fraco, como o cloreto, brometo e iodeto, formam compostos tetraédricos. Esses compostos tetraédricos são paramagnéticos, apresentando dois elétrons desemparelhados. Compostos octaédricos – paramagnéticos e podem ser formados com ligantes de campo forte, tais como em moléculas contendo átomos de nitrogênio e oxigênio.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA