

Figura 3. Espectro de excitação eletrônica do átomo de argônio, na faixa de 11 a 33 eV.

a uma transição proibida por regras de seleção dipolares (e que portanto não pode ser vista normalmente em espectrômetros usando fótons como fonte excitante) e a estrutura IV, associada a processos autoionizantes. Maiores detalhes sobre os espectros obtidos para o átomo de argônio podem ser encontrados em outra publicação⁷.

V – CONCLUSÕES

A interface e os programas descritos no presente artigo possibilitaram um aperfeiçoamento bastante relevante dos procedimentos de obtenção, armazenamento, tratamento e registro gráfico de espectros de ultravioleta de vácuo medidos no Instituto de Química da UFRJ.

DIVULGAÇÃO

OURO, METAL INERTE?

Jacinta Enzweiler* e Inés Joekes**

* Instituto de Geociências – UNICAMP – Caixa Postal 6152, 13081 Campinas, SP

** Instituto de Química – UNICAMP – Caixa Postal 1170, 13081 Campinas, SP

Recebido em 17/2/88

Nos últimos anos, uma nova corrida do ouro provocou o retorno a questões ainda não resolvidas sobre o comportamento daquele elemento na superfície da terra. Apesar de ser considerado um metal inerte, há evidências de que sob certas condições, o ouro pode ser solubilizado e, uma vez em solução, ser transportado e redepositado em ambientes cujas condições físico-químicas (E_h^* , pH, força iônica) não sejam mais favoráveis à solubilização. A reprecipita-

A estrutura flexível desta interface permite não apenas sua ampliação (por exemplo para incluir o controle e medida de outros parâmetros, através do emprego adequado de conversões analógico-digital e digital-analógica), bem como a sua utilização em outros dispositivos experimentais.

VI – AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP pelo apoio financeiro. GGBS e FCP agradecem ao CNPq pela concessão de uma bolsa de pesquisa e apoio técnico, respectivamente.

VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Melvin, B. Robin; "Higher Excited States of Polyatomic Molecules" – Academic Press, Inc., N. York (1985), vol. III.
- Souza, G.G.B. de; Souza, A.C. de A.; *J. Phys. E: Scient. Instrum.*, (1985) 18, 1037.
- Peixoto, E.M.A.; Souza, G.G.B.; Santos, M.C.A.; *Optik* (1979) 53, 405.
- Gayler, W.D.; "The Apple II Circuit Description", H. SAMS, 1983.
- Component Data Catalog*, INTEL, pg. 8-59, 1981.
- Softcard "Z-80" Manual MICROSOFT.
- Bielschowsky, C.E.; Souza, G.G.B.; Roberty, H.M.B.; Lucas, C.A.; *Physical Review A* (aceito para publicação).

ção do metal dá origem às ocorrências conhecidas como depósitos secundários formados por concentração química. Estes se distinguem dos depósitos aluvionares, também secundários, porém resultantes de concentração mecânica. O ouro secundário resultante de processos de dissolução e reprecipitação superficiais geralmente é de elevada pureza (podendo chegar a 95%)¹, contrastando com o ouro primário e aluvionar que costuma conter proporções variáveis de outros elementos como Ag, Cu, Pt, Pd, Al, Fe, Bi, Sn, Pb e Zn. Além disso, em depósitos primários, compostos como a aurostibita (Au_2Sb_3), fischerita (Ag_3AuSe_2), silvanita ($AgAuTe_4$) e calaverita ($AuTe_2$) e certos sulfetos como a pirita, (FeS_2), podem conter quantidades apreciá-

* E_h : Potencial de oxidação-redução, definido por:

$$E_h = E^\ominus + \frac{Rt}{nF} \ln Q; \quad E^\ominus = \frac{\Delta G^\ominus}{nF}$$

veis de ouro. O ouro laterítico*, encontrado em certas ocorrências no Brasil e em outros países de clima semelhante, caracteriza-se pelo elevado grau de pureza, o que é uma evidência de enriquecimento químico secundário.

Na presente década, os preços ascendentes do ouro no mercado financeiro (excetuando o ano de 1985) provocaram mudanças quanto a sua exploração: minas de menores teores tornaram-se viáveis economicamente ao mesmo tempo em que, rejeitos de extração passaram a ser reprocessados através de técnicas mais finas. Estes dois fatores aliados à descoberta de novas jazidas foram responsáveis pelo aumento constante da produção mundial, a qual alcançou 1.573 toneladas em 1986². A participação oficial do Brasil, nesse total, foi de 24,1 toneladas enquanto a real é estimada entre 80 e 90 toneladas. Aproximadamente 70% da produção oficial provém de garimpos, tratando-se de ouro aluvionar.

A concentração média de ouro na crosta terrestre é de 2 a 5 ppb (1 parte em 10⁹). Teores mais elevados, isto é, na faixa de ppm já caracterizam zonas mineralizadas, que nada mais são que os depósitos de ouro.

O modelo proposto para a formação de depósitos secundários envolve a dissolução de ouro primário (ou mesmo secundário), eventual transporte em solução e precipitação.

Dessas etapas, a mais discutida, e sem dúvida de fundamental importância, é a dissolução. Para que o ouro seja solubilizado são necessárias algumas condições: meio oxidante, pH adequado e presença de ânions capazes de mantê-lo complexado em solução. Na superfície ou próximo dela, raramente aquelas condições são encontradas, o que impõe sérias restrições à mobilidade química do ouro, como será visto adiante.

As espécies às quais mais frequentemente é atribuída a solubilidade são $[\text{AuCl}_4]^-$ e $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Os diagramas das figuras I e II mostram a estabilidade daqueles complexos em função do pH e Eh. No campo de estabilidade da água, o complexo com cloreto $[\text{AuCl}_4]^-$ (figura I) só ocorre em condições oxidantes (Eh > 0,9 V), pH ácido (pH < 4,5) e na presença de íon cloreto ($a_{\text{Cl}^-} > 10^{-3,2}$)^{3,4}. Espécies como MnO_2 ou Fe^{3+} podem atuar como agentes oxidantes, desde que o meio seja suficientemente ácido e com íon cloreto. Este conjunto de condições é bastante raro na natureza, donde se conclui que se a espécie $[\text{AuCl}_4]^-$ eventualmente é formada, ela provavelmente é responsável pelo transporte de pequenas quantidades de ouro em locais muito restritos, como por exemplo, áreas desérticas com concentração salina favorável.

Em depósitos contendo sulfetos, a forma solúvel de ouro costuma ser atribuída à espécie $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. O ânion tiosulfato é um dos produtos da oxidação de sulfetos. O tiosulfato de ouro (I) é estável^{5,6} em soluções levemente ácidas, neutras ou alcalinas (figura II), condição encontrada em zonas oxidadas de depósitos com sulfetos que contenham carbonatos. Segundo Mann⁷ a acidez de ambientes lateríticos** torna instáveis os tiosulfatos e sul-

* Caolinita, óxidos de ferro e de alumínio são os principais componentes das lateritas.

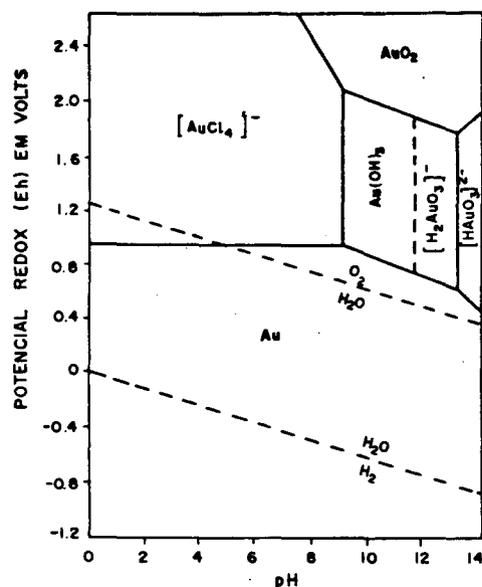


Figura 1. Diagrama (Eh - pH) para o sistema Au-H₂O-Cl a 25°C e pressão total de 1 atm; $[\text{Au}(\text{III})] = 10^{-2}\text{M}$, $[\text{Cl}^-] = 2\text{M}$. Os tipos mais escuros representam espécies sólidas enquanto os mais claros representam as espécies dissolvidas (extraída da referência 13).

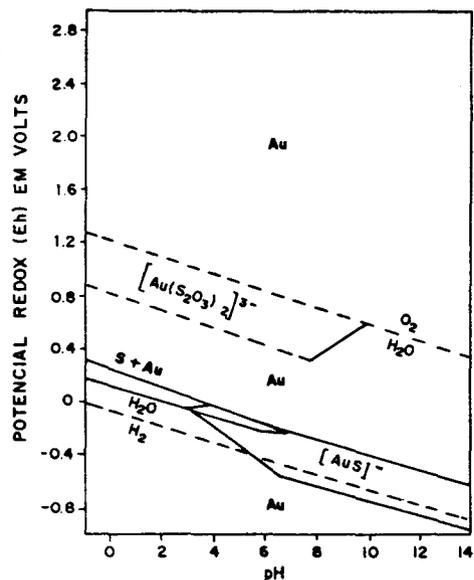


Figura 2. Diagrama (Eh - pH) para o sistema Au-S a 25°C e pressão total de 1 atm; concentração de todas espécies de enxofre = 10^{-1}M . Os tipos mais escuros representam espécies sólidas enquanto os mais claros representam as espécies dissolvidas (extraído da referência 13).

fetos. No entanto a oxidação de sulfetos na presença de carbonatos, favorece a formação de intermediários como tiosulfatos e politionatos, o que aumentaria a solubilidade do ouro⁸.

** A acidez de ambientes lateríticos é devido à reação de ferrólise:
 $2\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeOOH} + 4\text{H}^+$

Uma forma de transporte comumente citada são organocomplexos de ouro⁹. Os ácidos húmicos e fúlvicos provenientes da degradação de matéria vegetal e animal podem formar complexos com metais, mas restam grandes dúvidas sobre se o ouro pode de fato migrar na forma de organocomplexo.

Ong e Swanson¹⁰ afirmam que o ouro solúvel na forma de cloreto pode ser reduzido pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando partículas coloidais negativamente carregadas, às quais aderiria uma camada protetora dos mesmos ácidos e que desta forma o metal poderia ter uma elevada mobilidade em ambientes superficiais.

Quando se trata de ambientes lateríticos, o meio oxidante inviabiliza a estabilidade da matéria orgânica, razão pela qual esses modelos são praticamente ignorados.

O transporte de ouro pode também ocorrer na forma suspensa, isto é, adsorvido a algum tipo de componente sólido, presente no meio: óxidos de ferro, sílica, argilas, etc.

Os modelos citados são os mais comumente aceitos para a mobilidade do ouro em condições superficiais. No entanto, as condições de formação dos complexos bem como sua estabilidade são bastante restritivas.

Mudanças de temperatura, de força iônica, de pH e de potenciais de oxidação-redução desestabilizam os complexos, em geral decompondo-os. A consequência é a precipitação do ouro nos locais em que tais reações ocorrem.

Supomos no entanto, que a precipitação pode não ser imediata, pois tratando-se de soluções que contêm baixas concentrações de ouro*, a redução a ouro metálico deverá resultar em uma dispersão coloidal com partículas de diversos tamanhos. A estabilidade dessas partículas frente à coagulação dependerá de sua carga superficial e da força iônica do meio circundante.

Partículas coloidais de ouro metálico possuem carga superficial negativa na faixa de pH de 4 a 8, que é o pH da maior parte das águas naturais. Nos solos e águas existe uma grande quantidade de substâncias coloidais, tais como os óxidos de ferro e de alumínio, sílica, argilas e substâncias orgânicas. Os óxidos de ferro são positivamente carregados em pH inferior a 7,5, e negativamente carregados acima desse pH. Os óxidos de alumínio, da mesma forma, são positivamente carregados até aproximadamente pH 8,4. Estes fatos permitem prever que na faixa de pH acima mencionada, tanto partículas coloidais de ouro como complexos do metal podem ser adsorvidos aos óxidos de ferro e alumínio por atração eletrostática. Desta forma o ouro adsorvido poderia continuar a migrar junto àqueles óxidos. Durante a precipitação dos óxidos, o ouro permaneceria intimamente ligado aos óxidos de ferro, daí sua disseminação nas lateritas.

Partículas coloidais de ouro também podem ser formadas de forma mecânica. Goni et alli¹² mostraram que a abrasão de grãos de quartzo sobre ouro metálico em meio

aquoso produz dispersões coloidais deste metal. As partículas obtidas mecanicamente são mais estáveis na presença de carbonato, que as obtidas por reação química.

É de fundamental importância observar que os processos de solubilização, transporte e deposição de ouro são essencialmente controlados pelo comportamento dos componentes principais que formam a massa básica de rochas e minérios. Por outro lado, já é senso comum considerar os depósitos de ouro na forma individual, consequentemente os fatores que influenciaram a mobilidade e a precipitação do ouro devem ser estudados para cada caso¹³.

O interesse pelos mecanismos de deposição secundária de ouro apresenta-se sob vários aspectos: na pesquisa básica há necessidade de mais informações; estas poderão ser utilizadas, por exemplo, na caracterização de jazidas por associações minerais encontradas em determinado local. E por fim, os processos de extração do metal poderão ser aprimorados com o aproveitamento de novos conhecimentos.

Já foi observado que em certos locais, apesar de o ouro encontrar-se disseminado entre os minerais presentes, alguns minerais parecem ter maior afinidade pelo metal que outros. Não se sabe se tal fenômeno está relacionado à precipitação do metal ou a fenômenos interfaciais de interação metal/mineral. Por exemplo, já foi mostrado que sulfetos adsorvem KAuCl_4 de suas soluções e ainda, que o Au(III) é rapidamente reduzido a Au(O) formando-se uma monocamada de ouro na superfície dos sulfetos em tempo próximo a um minuto¹⁴.

Não foram mencionados neste trabalho outros mecanismos de solubilização propostos na literatura como a formação de outros complexos com enxofre ($[\text{AuS}_2]^-$, p. ex.) ou hidróxido-complexos ($[\text{Au(OH)}_2]^-$ p. ex.) porque as suas condições de formação e de estabilização são ainda mais extremas que as dos complexos anteriores, tornando improvável a sua colaboração no processo descrito.

A ação de microorganismos também é às vezes defendida, apesar de não haver evidências específicas de sua atuação no caso da mobilização geoquímica do ouro. A ação indireta de bactérias que oxidam Mn^{2+} a Mn^{4+} e Fe^{2+} a Fe^{3+} com posterior hidrólise e precipitação dos respectivos (hidr)óxidos pode resultar na co-precipitação do ouro ou na sua adsorção pelos (hidr)óxidos¹³.

A compreensão dos reais mecanismos responsáveis pela solubilização, transporte e reprecipitação do ouro sempre foi de grande interesse, principalmente pelos seus aspectos econômicos. A precipitação pode ter sido mais intensa junto a certos minerais, por razões de energia superficial, por exemplo. Por outro lado, a extração nunca abrange a totalidade do ouro presente em determinado material: o rejeito sempre contém teores que não são economicamente desprezíveis. Apesar deste ser um problema de mineração e de extração de minério, a sua solução deve estar intimamente relacionada com a química do ouro.

* Os dados de literatura existentes são variáveis; medidas efetuadas acusam um intervalo de concentração de 0,05 a 0,3 $\mu\text{g/l}$ ¹¹.

AGRADECIMENTO

As autoras agradecem à Profa. Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira, dos Institutos de Geociências da UNICAMP e USP, pela leitura do manuscrito e valiosas sugestões.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Wilson, A.F.; *Austr. J. Earth Sci.* (1984), 31, 303.
- 2 Sumário Mineral, Depto. Nacional de Produção Mineral, 1987.
- 3 Krauskopf, K.B.; *Econ. Geol.* (1951), 46, 858.
- 4 Cloke, P.L.; Kelly, W.; *Econ. Geol.* (1964), 59, 259.
- 5 Lakin, H.W.; Curtin, G.C.; Hubert, A.E.; *U.S. Geol. Survey Bull.* (1974), 1330, 80 pp.
- 6 Webster, J.G.; *Geochim. Cosmochim. Acta* (1986), 50, 1837.
- 7 Mann, A.W.; *Econ. Geol.* (1984), 79, 38.
- 8 Listova, L.P.; Vainshtein, A.Z.; Ryabinina, A.A.; *Chem. Abs.* (1966), 68, 88967.
- 9 Baker, W.E.; *Geochim. Cosmochim. Acta* (1978), 42, 645.
- 10 Ong, H.L.; Swanson, V.E.; *Colorado School of Mines Quarterly* (1969), 64, 395.
- 11 Goleva, G.A.; Krivenkov, V.A.; Gutz, Z.G.; *Geochem. Int.* (1970), 7, 518.
- 12 Goni, J.; Guillemain, C.; Garcia, C.; *Mineralium Deposita* (1967), 1, 259.
- 13 Boyle, R.W.; *Geol. Survey of Canada Bull.* (1979), 80, 584 pp.
- 14 Jean, G.E.; Bancroft, G.M.; *Geochem. Cosmochem. Acta* (1985), 49, 979.

DIVULGAÇÃO

PLANEJAMENTO RACIONAL DE FÁRMACOS*

Andrejus Korolkovas e Elizabeth Igne Ferreira

Departamento de Farmácia – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP; C. Postal 30786; 01000 – São Paulo (SP)

Recebido em 6/1/88

A Organização Mundial da Saúde define fármaco como “toda substância contida em produto farmacêutico empregado para modificar ou explorar sistemas fisiológicos ou estados patológicos em benefício da pessoa a que se administra”. Planejamento é a procura programada de algum objetivo; é o projeto visando a alcançar determinado fim. Planejamento de fármacos, portanto, consiste na série de programas postos em prática com o propósito de descobrir novas substâncias químicas que possam ser usadas em medicina, quer para a cura ou prevenção de doença, quer para o restabelecimento da saúde física ou mental.

Define-se racional nos seguintes termos: “que se concebe ou se deduz pela razão; que se baseia unicamente na razão; que é conforme à razão ou ao raciocínio e nada tem de empírico”. Planejamento racional de fármacos é, pois, a busca de novos fármacos com base lógica e teórica.

O grande sonho dos químicos farmacêuticos e farmacologistas tem sido obter fármacos mediante planejamento verdadeiramente racional, isto é, fármacos sob medida – vale dizer, fármacos que apresentem ação farmacoló-

gica específica¹⁻⁸. Vários recursos têm sido utilizados para atingir este objetivo. As probabilidades de êxito, todavia, são escassas. Em geral, é preciso sintetizar e depois ensaiar dezenas ou centenas de novos compostos químicos antes que um chegue a ser introduzido na clínica e terapêutica como medicamento^{9,10}.

O planejamento racional de fármacos, portanto, ainda está na infância. Para a introdução de novos fármacos a contribuição deste método, até agora, tem sido reduzida. Na verdade, ainda não é possível planejar fármacos de modo puramente lógico e teórico. Contudo, as perspectivas atuais são mais brilhantes que há algumas décadas^{1, 10-16}.

Em conferência intitulada “Planejamento de fármacos: fato ou fantasia?”, proferida por ocasião da 3ª Mesa Redonda promovida pela Rhône-Poulenc, em Eastbourne, de 3 a 5 de novembro de 1982, os cientistas envolvidos em pesquisa de fármacos selecionaram as técnicas de geração de protótipos preferidas para obter novos fármacos e classificaram estas técnicas da seguinte forma¹²:

* Este artigo é tradução de parte do capítulo 2, “Development of Drugs”, do livro de Andrejus Korolkovas, “Essentials of Medicinal Chemistry”, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, no prelo.