

## ASTATO



Júlio Carlos Afonso

Recebido em 23/07/2010, aceito em 17/07/2011

Número Atômico	Z = 85
Massa Molar (isótopo mais estável)	M = 209,99 g/mol
Ponto de Fusão	$T_f = 302\text{ °C}$ (estimado)
Ponto de Ebulição	$T_e = 337\text{ °C}$ (estimado)
Densidade	7 g/cm <sup>3</sup> (estimado)

Nas primeiras décadas do século XX, à medida que a tabela periódica de Mendeleev era preenchida com a descoberta de novos elementos, vários grupos de pesquisa se dedicaram à identificação das últimas posições vazias da tabela (Z = 43, 61, 85 e 87). Apesar da sofisticação das técnicas de separação e de análise, a descoberta de tais elementos mantinha-se como um desafio. As primeiras buscas ao elemento 85 começaram em 1925, envolvendo toda uma variedade de amostras naturais (minérios de manganês, ferro, urânio, águas do Mar Morto, ampolas de gás radônio, iodo elementar etc.). As descobertas anunciadas mostraram-se mais tarde falsas. Somente na década de 1940 é que a existência desse elemento foi, enfim, inequivocamente comprovada.

Em 1931, o físico americano Fred Allison (1882-1974) e sua equipe, do Instituto Politécnico do Alabama, anunciaram a descoberta de isótopos do elemento 85 com uma metodologia de análise química que eles desenvolveram – o método magneto-óptico –, que se revelaria capaz de distinguir isótopos de um mesmo elemento químico, fato então notável. Eles citam que obtiveram 2  $\mu\text{g}$  do elemento 85 a partir de uma amostra de monazita (um minério de fosfato de elementos da série lantanídea, contendo teores consideráveis de tório, abundante no Brasil). Allison o denominou *alabamino* (símbolo Ab), relativo ao estado norte-americano do Alabama. Essa denominação, bem como *alabâmio* (de *alabamium*, símbolo Am), perdurou em livros-texto de química e em tabelas periódicas até o final dos anos 1940. Entretanto, ainda nos anos 1930, a descoberta de Allison e sua equipe foi questionada, vindo a ser provada como errônea.

Em 1939, o romeno Horia Hulubei (1896-1972) e a francesa Yvette Cauchois (1908-1999), utilizando uma ampola contendo radônio, observaram linhas espectrais desconhecidas além das que pertenciam ao gás nobre. Eles supuseram que pelo menos algumas delas poderiam corresponder ao elemento 85. Tal descoberta foi imediatamente comunicada à comunidade científica. No ano seguinte, o físico Walter Minder (1905-1992) notou uma emissão beta (elétron) de fraca intensidade em uma

amostra de polônio. Em uma câmara de ionização dupla contendo um eletrômetro, Minder sugeriu que o suposto novo elemento era análogo quimicamente ao iodo, chegando a propor o nome *helvécio* (símbolo Hv) de *Helvetia* (nome latino para a atual Suíça). Contudo, ele próprio reconhecia a fragilidade daquela descoberta. Em 1940 e 1941, em Roma, Manuel Valadares (1904-1982) refez os experimentos de Hulubei e Cauchois com uma amostra maior de radônio, vindo a detectar mais raias espectrais desconhecidas, além daquelas anteriormente vistas. Em outubro de 1944, em Londres, Hulubei divulgou à Royal Academy of Science a identificação espectroscópica completa do elemento 85, após um paciente e perseverante trabalho de interpretação. Nessa época, ele propôs o nome *Dor* (Do), evocando o desejo de uma paz duradoura após o terror que ainda se vivia com a II Guerra Mundial.

Em 1940, Dale R. Corson (1914-), Kenneth R. McKenzie (1912-2002) e Emilio Segré (1905-1989) bombardearam bismuto com partículas alfa (núcleos de hélio) em um ciclotron na Universidade de Berkeley, vindo a confirmar efetivamente que o elemento 85 havia sido isolado pela primeira vez. Em 1947, eles propuseram o nome *astato*, do grego *astatos*, significando instável.

Tamanha dificuldade em identificar o elemento 85 na natureza se justifica pela extrema instabilidade de todos os seus isótopos. Somente em 1943 é que os pesquisadores austríacos Berta Karlik (1904-1990) e Traude Bernet apresentaram as primeiras evidências da presença do astato em minérios de urânio e tório. Na natureza, existem quatro isótopos: <sup>218</sup>At (série do <sup>238</sup>U), <sup>216</sup>At (série do <sup>232</sup>Th), <sup>219</sup>At e <sup>215</sup>At (série do <sup>235</sup>U). Dentre eles, o de meia vida mais longa é o <sup>219</sup>At (56 s). Além disso, eles são produzidos em diminutas proporções (< 0,02%) a partir da desintegração dos radioisótopos que lhes precedem nas séries de decaimento radioativo. Assim, não é de se estranhar que ele seja considerado (inclusive no *Livro dos Records – Guinness World Records*) o elemento mais raro da natureza. É impossível isolá-lo de fontes naturais, pois se estima que haja menos de 28 g em toda a crosta terrestre. Por isso, embora seja um elemento existente na natureza, só se consegue obtê-lo de forma artificial. Ele é produzido da mesma forma como foi descoberto: pelo bombardeamento de bismuto (<sup>209</sup>Bi) com partículas alfa de alta energia. Os isótopos produzidos, <sup>210</sup>At (8,1 h) e <sup>211</sup>At

A seção "Elemento químico" traz informações científicas e tecnológicas sobre as diferentes formas sob as quais os elementos químicos se manifestam na natureza e sua importância na história da humanidade, destacando seu papel no contexto de nosso país.

(7,2 h), são os de meia vida mais longa do elemento. O astato é separado mediante destilação em presença de ar, já que ele é bem mais volátil que o bismuto.

Presume-se que o astato elementar seja um sólido negro, tendo em vista o escurecimento progressivo das substâncias simples dos halogênios ( $F_2$  a  $I_2$ ) com o incremento do número atômico. A proximidade de seus pontos de fusão e de ebulição sugere que o astato deve sublimar como o iodo a temperaturas mais elevadas. O astato elementar é solúvel em solventes orgânicos ( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ , benzeno etc.), o que permite a sua extração de soluções aquosas como o iodo e o bromo.

O trabalho com o astato envolve condições de elevada diluição (concentrações da ordem de  $10^{-11}$  a  $10^{-13}$  M), mediante o emprego da técnica de arraste com outros elementos, particularmente o iodo, ou a espectrometria de massas (análise dos compostos de astato em fase gasosa). Os dados conhecidos sobre a química do astato confirmam as expectativas com base na extrapolação das propriedades dos compostos dos demais halogênios. Não é ainda certo se ele forma moléculas diatômicas ( $At_2$ ), mas combina-se com hidrogênio, formando  $HAt$ , um hidrácido (ácido astatídrico) extremamente forte. Forma compostos aparentemente iônicos com metais alcalinos e alcalino-terrosos ( $NaAt$ ,  $CaAt_2$  e  $MgAt_2$ ) e é precipitado junto com o iodo ao reagir com sais solúveis de prata ( $AgAt$ ), chumbo ( $PbAt_2$ ) e tálio ( $TlAt$ ). Em solução de hidróxido de sódio, parece se desproporcionar da mesma forma que cloro, bromo e iodo, de acordo com a reação presumível  $3 At_2 + 6 NaOH \rightleftharpoons 5 NaAt + NaAtO_3 + 3 H_2O$ . Com o carbono, foram

Tabela Periódica da antiga Escola Nacional de Engenharia da Universidade do Brasil (atual Escola Politécnica da UFRJ), década de 1940, hoje no Instituto de Química da UFRJ. Nela, observam-se antigos símbolos que foram mudados após a 15ª reunião da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), em Amsterdam, em 1949: Cb (colúmbio, hoje nióbio,  $Z = 41$ ); Ma (masúrio, hoje tecnécio,  $Z = 43$ ); Il (ilínio, hoje promécio,  $Z = 61$ ); Ab (alabamino, hoje astato,  $Z = 85$ ); Vi (virgínio, hoje frâncio,  $Z = 87$ ). Tório ( $Z = 90$ ), protactínio ( $Z = 91$ ) e urânio ( $Z = 92$ ) estão posicionados abaixo de háfnio, tântalo e tungstênio, respectivamente. O símbolo do argônio ( $Z = 18$ ), A, foi mudado para Ar em 1957. Destaca-se ainda o nêutron como “elemento” de número atômico zero, posicionado no grupo dos gases nobres. O padrão de massas dos químicos era baseado no oxigênio (mistura isotópica), sendo que foi mudado para  $^{12}C$  em 1961 após acordo entre a IUPAC e a IUPAP (União Internacional de Física Pura e Aplicada).

relatados os compostos  $CA_4$  e  $CH_3At$ . São conhecidos ainda os compostos inter-halogênicos  $AtCl$ ,  $AtBr$  e  $AtI$ .

O íon  $At$  (astateto) é obtido mediante redução do astato com zinco, magnésio,  $SO_2$  ou  $Na_2SO_3$  em meio de  $NaOH$ . Ele é deslocado pelos demais halogênios, correspondendo à regra de que um halogênio mais leve desloca o mais pesado de suas combinações no número de oxidação -1. Ele também é oxidado pelos íons  $Cu^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , tal como o íon  $I^-$ . O potencial padrão de redução  $At (At_2) + e^- (2 e^-) \rightleftharpoons At^- (2 At^-)$  é da ordem de 0,2 V, confirmando o decréscimo da reatividade e do poder oxidante do halogênio com a elevação do número atômico. A oxidação do astato ao número de oxidação +5 (íon astatato,  $AtO_3^-$ ) é conhecida, sendo um agente oxidante mais fraco que o íon iodato ( $IO_3^-$ ). Não há ainda evidências do número de oxidação +7, mas a julgar o comportamento do iodo e do polônio, a oxidação do astato a esse nível deve ser um processo difícil. Por outro lado, sabe-se que o elemento forma uma espécie catiônica quando é tratado com  $HNO_3$  concentrado em presença de  $K_2Cr_2O_7$  (dicromato de potássio). O astato em solução aquosa tende a aderir às paredes de recipientes de vidro, assemelhando-se nesse particular ao bismuto e ao polônio.

Estudos com porcos, macacos, ratos e até seres humanos revelaram que o astato acumula-se na tireoide como o iodo, mas uma quantidade significativa distribui-se pelo corpo com tendência a se concentrar no fígado.

Até bem pouco tempo atrás, o astato era apenas uma curiosidade científica e um exercício de previsibilidade de propriedades físicas e químicas de seus compostos com base na extrapolação das propriedades dos compostos análogos dos demais halogênios e de outros elementos vizinhos. O isótopo  $^{211}At$ , emissor alfa, foi pesquisado para servir no diagnóstico das doenças da tireoide e tem potencial no tratamento de várias formas de câncer, especialmente tumores de pequenas dimensões.

**Júlio Carlos Afonso** (julio@iq.ufrj.br), graduado em Química e Engenharia Química e doutor em Engenharia Química pelo IRC/CNRS (França), é professor associado do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

### Para saber mais

HYDE, E.K. Francium and astatine. *Journal of Chemical Education*, n. 36, p. 15-19, 1959.

CORSON, D.R.; MACKENZIE, K.R. e SEGRÉ, E. Artificially radioactive element 85. *Physical Review*, n. 58, p. 672-678, 1940.

KOPPENOL, W.H. Paneth, IUPAC and the naming of elements. *Helvetica Chimica Acta*, n. 88, p. 95-99, 2005.

LAVRUKHINA, A.K. e POZDNYAKOV, A.A. *Analytical chemistry of technetium, promethium, astatine and francium*. Londres: Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, 1970. p. 227-260.

ROY, K. e LAHIRI, S. Production and separation of astatine radionuclides: some new addition to astatine chemistry. *Applied Radiation and Isotopes*, n. 66, p. 571-576, 2008.

WILBUR, D.S. Overcoming the obstacles to clinical evaluation of  $^{211}At$ -Labeled Radiopharmaceuticals. *Journal of Nuclear Medicine*, n. 42, p. 1516-1518, 2001.