

ACTÍNIO



Júlio Carlos Afonso

Recebido em 18/07/2010, aceito em 13/01/2012

Número Atômico	Z = 89
Massa Molar (isótopo mais estável)	M = 227,03 g/mol
Ponto de Fusão	T_f = ca. 1050 °C
Ponto de Ebulição	T_e = ca. 3200 °C
Densidade	10,07 g/cm ³

Em 1899, André-Louis Debierne (1874-1949), seguindo uma sugestão de Pierre Curie (1859-1906, Prêmio Nobel de Física em 1903) e Marie Sklodowska Curie (1867-1934, Prêmio Nobel de Física em 1903 e de Química em 1911), procurou observar se, nas frações obtidas no processamento da pechblenda (um mineral contendo óxidos de urânio), não haveria outras frações radioativas além daquelas que o casal Curie havia identificado. Debierne se voltou para o estudo dos lixiviados ácidos desse mineral, cujo tratamento com hidróxido de amônio levava à precipitação do urânio, juntamente com outros elementos. Ele processou esse precipitado visando remover o urânio. Dentre as várias frações obtidas, a que continha titânio apresentava uma radioatividade considerável. Como as propriedades químicas desse elemento diferiam-se notavelmente daquelas do polônio e do rádio, essa radiação deveria corresponder a um novo elemento. Em 1900, ele observou que as propriedades químicas desse elemento guardavam semelhanças com o tório. O nome escolhido por Debierne, actínio, provém do grego *aktis* (ou *aktinos*), significando raio. O actínio foi o sexto elemento radioativo identificado (após urânio, tório, polônio, radônio e rádio).

De forma independente, em 1902, Friedrich Oskar Giesel (1852-1927) notou que, no processamento de minérios de urânio, havia uma atividade radioativa considerável na fração dos elementos da série lantanídea isolados desses minérios. Tratava-se da primeira propriedade química efetivamente caracterizada para o actínio. Giesel propôs o nome *emanium* (símbolo Em). O crédito sobre quem descobriu o actínio gerou uma polêmica que perdurou por décadas. Em geral, o crédito é dado a Debierne, por isso, o nome do novo elemento foi fixado com base em sua proposta, que foi a pioneira.

Após sua descoberta, levou-se cerca de uma década para determinar a massa molar do actínio. Isso se deve à presença em quantidades extremamente diminutas do elemento nos minerais naturais de urânio e tório. Para se obter uma massa que pudesse ser determinada com as balanças analíticas da época, era preciso uma quantidade muito grande de matéria-prima. Calcula-se que 1 t de

pechblenda contém 0,15 mg do elemento, enquanto que nos minerais de tório existe 0,05 µg de Ac por t de ²³²Th (a abundância na crosta terrestre é estimada em 0,55 pg/t). Na natureza, existem dois isótopos do actínio: ²²⁷Ac (série do ²³⁵U, meia-vida 21,77 anos) e ²²⁸Ac (série do ²³²Th, meia-vida 6,13 h). A primeira determinação do período de meia-vida do ²²⁷Ac se deveu à Marie Curie em 1911. O segundo isótopo foi descoberto em 1908 por Otto Hann (1879-1968, Prêmio Nobel de Química em 1944) num mineral de tório. ²²⁷Ac desintegra-se de dois modos: por emissão de partícula beta (elétron), gerando ²²⁷Th (98,8%), ou por emissão de partícula alfa (núcleo do elemento químico hélio), convertendo-se em ²²³Fr (1,2%). ²²⁸Ac desintegra-se por emissão de partículas beta, produzindo ²²⁸Ra.

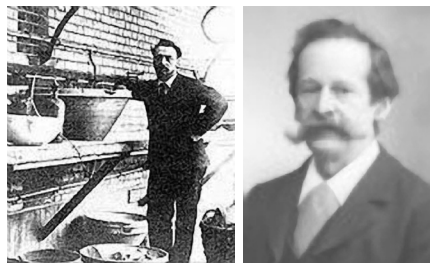
Face à extrema raridade em minerais naturais, é mais cômodo preparar o actínio (em escala de miligrama) a partir de reações nucleares. Para isso, o rádio (²²⁶Ra) é bombardeado por nêutrons em um reator nuclear. Produz-se o isótopo ²²⁷Ra, que emite uma partícula beta, convertendo-se em ²²⁷Ac.

O primeiro composto de actínio isolado foi o oxalato [Ac₂(C₂O₄)₃] em 1947. O metal pode ser obtido mediante redução do fluoreto AcF₃ com vapor de lítio no vácuo a 1000-1300 °C ou de AcCl₃ com vapor de potássio a 350 °C. O actínio metálico apresenta brilho branco-prateado. No escuro, exibe uma fraca luz azulada devido à sua radioatividade. Exposto ao ar, o metal se cobre com uma película esbranquiçada do óxido Ac₂O₃.

O actínio e o seu óxido dissolvem-se facilmente em ácidos, produzindo soluções contendo o cátion Ac³⁺, incolor. É um elemento um pouco mais eletropositivo que o lantânio (o potencial para a reação $\text{Ac} \rightleftharpoons \text{Ac}^{3+} + 3\text{e}^-$ é $E^0 = +2,6$ V, contra +2,52 V no caso do lantânio). Salvo o sulfeto, que é negro, os demais compostos de actínio são brancos.

A química do actínio em solução aquosa é muito similar à dos elementos da série lantanídea. São insolúveis oxalato, fluoreto, fosfato, sulfeto, carbonato, iodato, fluorossilicato (SiF₆²⁻), hidróxido e os oxaleto AcOX (X = F, Cl, Br e I). São solúveis cloreto, brometo, iodeto, nitrato, perclorato, sulfato, formiato e acetato. Com poucas exceções, os compostos de actínio são isomorfos com os de lantânio (cristalizam com a mesma estrutura cristalina). O raio iônico do Ac³⁺ (1,1 Å ou 1,1 × 10⁻¹⁰ m) é apenas ligeiramente maior que o do íon La³⁺ (1,04 Å).

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.



André-Louis Debierne (esquerda) e Friedrich Oskar Giesel (direita), personagens na descoberta e na identificação do actínio.

A estreita relação entre as propriedades químicas do actínio e dos lantanídeos (particularmente o lantânio) permite a sua concentração juntamente com aqueles elementos dos minerais de urânio (e tório) por cristalização, sendo as melhores técnicas a precipitação dos nitratos duplos do tipo $\text{NH}_4\text{M}(\text{NO}_3)_4$ ou dos oxalatos $\text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Contudo, a separação Ac-La é tediosa devido à grande semelhança entre as propriedades dos compostos dos dois elementos. Os melhores resultados foram obtidos mediante o emprego de resinas trocadoras de cátions (resinas catiônicas), técnica também empregada com sucesso na separação dos elementos da série lantanídea. A separação do actínio de seus produtos de desintegração é também outro desafio da química analítica, sendo novamente superado mediante o emprego de resinas trocadoras de cátions. É nesse contexto que se inserem os principais trabalhos com actínio no Brasil, realizados na década de 1970.

Em 1928, Charles Janet (1849-1932) previu uma série de elementos análoga à série lantanídea já conhecida ($Z = 58$ a 71), devido ao preenchimento dos orbitais 5f. À medida que a descoberta e as propriedades dos primeiros elementos transurânicos ($Z = 93$ [neptúnio] a 96 [cúrio]) avançavam no final dos anos 1930 e na década de 1940, as evidências químicas sugeriam que era incorreto colocar os elementos a partir do tório ($Z = 90$) como membros do 4º período de metais de transição (nas tabelas periódicas daquele tempo, o tório era colocado abaixo do háfnio; o protactínio [$Z = 91$], abaixo do tântalo; e o urânio [$Z = 92$], abaixo do tungstênio). O número de oxidação +3 tende a se tornar mais estável com a elevação do número atômico do elemento transurânico, além de ser o único para o actínio. Ora, esse é o número de oxidação comum a todos os elementos da série lantanídea. Por isso, em junho de 1946, Glenn T. Seaborg (1912-1999, Prêmio Nobel de Química em 1951) propôs a existência de uma série análoga à lantanídea, que denominou *série actinídea* (elementos actinídios, $Z = 90$ a 103), devido ao fato de o actínio se localizar abaixo do lantânio na tabela periódica (ele não conhecia as ideias de Janet). Isso indica o preenchimento dos orbitais 5f e não 6d. O lantânio e o actínio são posicionados no grupo 3 da Tabela Periódica (abaixo do escândio e do ítrio) porque não contêm elétrons em orbitais f. O desdobramento a que estamos hoje acostumados a ver nas tabelas periódicas se refere aos elementos que contêm elétrons inseridos nesses orbitais. Com o preenchimento dos orbitais 5f, observa-se a estabilização do número de oxidação +3 ao longo da série actinídea, e as propriedades dos compostos desses

elementos nesse número de oxidação se assemelham bastante àqueles de actínio. A proposição da série actinídea é talvez a mais importante evolução da Tabela Periódica de Mendeleev ao longo do século XX.

A interação do actínio com seres vivos foi investigada com cobaias. O elemento ingerido por via oral praticamente não é absorvido pelos organismos, mas o elemento diretamente introduzido na corrente sanguínea acumula-se no fígado e no esqueleto. Ele é aos poucos eliminado do fígado através da bile, mas fica essencialmente retido no tecido ósseo. Por esse motivo, face ao fato de o isótopo ^{227}Ac ser um poderoso emissor alfa, o actínio (juntamente com o polônio, o rádio e o plutônio) é um elemento extremamente perigoso à saúde. Equipamentos e meios de proteção especiais são adotados nos trabalhos envolvendo os isótopos de actínio.

O actínio tem relativamente poucas aplicações. O isótopo ^{227}Ac serve para a produção de nêutrons. Nesse particular, esse isótopo tem uma atividade cerca de 150 vezes maior do que a do isótopo ^{226}Ra . Outro isótopo, ^{225}Ac (meia-vida 10 dias), possui potencial aplicação na medicina nuclear. Ele pode ser empregado diretamente num novo tratamento de radioimunoterapia denominado *Terapia Alfa do Alvo* (*targeted alpha therapy*), na qual várias formas de câncer são tratadas com moléculas biológicas marcadas com determinados isótopos radioativos (emissores de partículas alfa) de meia-vida relativamente curta para destruir seletivamente tumores localizados em órgãos específicos do corpo, minimizando danos às células saudáveis. Esse tratamento também parece ser promissor para infecções provocadas por vírus, bactérias e fungos. No decaimento do ^{225}Ac , produz-se por emissão de três partículas alfa o radioisótopo ^{213}Bi (meia-vida 46 min), que é também empregado nesse tipo de tratamento.

Júlio Carlos Afonso (julio@iq.ufrj.br), graduado em Química e Engenharia Química; 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.

Referências

- DEBIERNE, A.L. Sur une nouvelle matière radioactive. *Comptes Rendus Hebdomadaires de L'Académie des Sciences*, n. 129, p. 593-595, 1899.
- _____. Sur une nouvelle matière radioactive – l'actinium. *Comptes Rendus Hebdomadaires de L'Académie des Sciences*, n. 130, p. 906-908, 1900.
- HAHN, O. *The atoms*. Amsterdam: Elsevier, 1950.
- LAVELLE, L. Lanthanum (La) and Actinium (Ac) should remain in the d-block. *Journal of Chemical Education*, 2008, n. 85, p. 1482-1483, 2008.
- NASTASI, M.J.C. *Separação de actínio-227 de seus descendentes pela técnica de resinas catiônicas*. 1970. Dissertação (Mestrado)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 1970.
- PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*, vol. VII, p. 1413-1446. Paris: Masson, 1959.
- SEABORG, G.T. *The transuranium elements*. Science, n. 104, p. 379-386, 1946.