

## FRÂNCIO



Júlio Carlos Afonso

Recebido em 27/07/2010, aceito em 13/01/2012

Número Atômico	Z = 87
Massa Molar (isótopo mais estável)	M = 223,02 g/mol
Ponto de Fusão	$T_f = 22\text{ }^\circ\text{C}$ (estimado)
Ponto de Ebulição	$T_e = 665\text{ }^\circ\text{C}$ (estimado)
Densidade	2,5 g/cm <sup>3</sup> (estimado)

Em 1870, Dimitri Mendeleev (1834-1907) previu a existência de um elemento de  $Z = 87$  com massa molar entre 210 e 230 g/mol, abaixo do céσιο (eka-césio). Os primeiros relatos sobre a possível existência desse elemento se devem ao químico russo D. K. Dobroserdov (1876-1936), que em 1925 observou uma fraca radioatividade numa amostra de potássio, concluindo que isso se devia à presença do elemento 87. Ele propôs o nome rússio (*russium*), relativo à Rússia, sua terra natal. Provavelmente, a radioatividade que ele detectou se deve ao isótopo <sup>40</sup>K (emissor beta, que compõe ~0,012% do potássio natural). Em 1926, os químicos ingleses Gerald J. F. Druce (1894-1950) e Frederick H. Loring analisaram as linhas espectrais do sulfato de manganês(II), MnSO<sub>4</sub>, detectando algumas que presumiram ser do elemento 87. Eles propuseram o nome alcalínio (*alkalinium*). Naquela época, outras amostras foram testadas: cinzas de cigarro, águas minerais e do mar, cogumelos, palhas, beterrabas..., mas os pesquisadores não ousaram reivindicar a descoberta do elemento 87 pela fragilidade das supostas evidências.

Em 1930, Fred Allison (1882-1974), do Instituto Politécnico do Alabama, empregando o método magneto-óptico que desenvolveu, anunciou a descoberta do elemento 87 em amostras de polucita (minério rico em céσιο, Cs<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>9</sub>O<sub>26</sub>·H<sub>2</sub>O) e lepidolita (minério de lítio de fórmula aproximada (K,Li)Al<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH,F)<sub>2</sub>). Ele propôs o nome virgínio (*virginium*, relativo à Virgínia, estado norte-americano onde nasceu). Em 1934, H. G. MacPherson, da Universidade de Berkeley, demonstrou a incorreção da descoberta de Allison. Dois anos depois, o romeno Horia Hulubei (1896-1972) e a francesa Yvette Cauchois (1908-1999), analisando uma amostra de polucita com uma aparelhagem de raios X de alta resolução, notaram várias linhas espectrais de fraca intensidade, que pensaram ser do elemento 87. Eles propuseram o nome moldávio (*moldavium*, símbolo MI), de Moldávia, região da Romênia onde Hulubei nasceu. Esse trabalho também foi duramente criticado pelas incertezas quanto ao rigor da interpretação dos resultados. O motivo de todos esses insucessos seria compreendido mais tarde: todos os isótopos do elemento 87 são instáveis e de meia-vida curtíssima. Na verdade, chegou-se mesmo a cogitar a inexistência desse elemento ou que ele pertenceria a uma série de decaimento radioativo ainda desconhecida.

Em 1914, Stefan Meyer (1872-1949), Viktor F. Hess (1883-1964) e Friedrich Adolf Paneth (1887-1958), estudando uma amostra enriquecida em actínio (<sup>227</sup>Ac), notaram uma emissão peculiar de partículas alfa de baixa energia, não atribuível aos elementos da série do <sup>235</sup>U conhecidos (da qual o <sup>227</sup>Ac faz parte). O início da I Guerra Mundial interrompeu a pesquisa deles. Vinte e cinco anos depois, Marguerite Perey (1909-1975), que trabalhava no Instituto do Rádio, fundado por Marie Curie (1867-1934), também analisando uma amostra recentemente purificada e enriquecida em <sup>227</sup>Ac, verificou o rápido surgimento de uma emissão beta de uma espécie radioativa cuja meia-vida estimada era de 20 min. Ela também foi a primeira pessoa a determinar as propriedades químicas dessa espécie. A emissão beta permaneceu em solução após a precipitação do actínio e dos demais elementos presentes como carbonatos, sulfetos, fluoretos e hidróxidos. A adição de ácido perclórico e um pouco de cloreto de céσιο (CsCl) fez com que toda a emissão beta fosse para o precipitado, e a meia-vida dessa radiação era novamente em torno de 20 min. Perey estimou a massa molar em 223, com base na hipótese de a nova espécie ser decorrente da emissão alfa do <sup>227</sup>Ac. Por meio de cuidadosas medidas das radiações alfa e beta emitidas pela amostra recém-purificada de actínio em uma câmara de ionização, ela concluiu que cerca de 1% do <sup>227</sup>Ac se desintegrava por emissão alfa (o percentual correto é 1,2%). Em março de 1939, ela anunciou (com prudência) sua descoberta. Em março de 1946, ela defendeu sua tese de doutorado com o título *O elemento 87: Actínio-K*. Ela



Laboratório do Instituto do Rádio (fundado por Marie Curie) em Paris, ca. 1931. Marguerite Perey, recém-admitida como técnica em química, encontra-se ao fundo.

denominou o elemento frâncio, relativo ao seu país-natal, com símbolo Fa. Em 1949, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) confirmou o nome que ela propôs, mas o símbolo foi mudado para Fr em 1951.

Todos os isótopos do frâncio são extremamente instáveis, os de meia-vida mais longa são  $^{212}\text{Fr}$  (21,2 min) e  $^{223}\text{Fr}$  (22,1 min). Esse último, pertencente à série do  $^{235}\text{U}$ , é produto da desintegração alfa do isótopo  $^{227}\text{Ac}$ . Na natureza, há ainda outro isótopo,  $^{224}\text{Fr}$  (pertencente à série do  $^{232}\text{Th}$ ), de meia-vida em torno de 2 min. Ambos os isótopos desintegram-se por emissão de partículas beta, convertendo-se respectivamente em  $^{223}\text{Ra}$  e  $^{224}\text{Ra}$ . Uma diminuta fração (0,005%) de  $^{223}\text{Fr}$  desintegra-se por emissão alfa, produzindo  $^{219}\text{At}$ . O frâncio é notável por ser o elemento mais instável dentre todos até  $Z = 103$  da Tabela Periódica. Com base no teor médio de actínio em minerais de urânio (0,15 mg/t), estima-se que neles o teor médio de frâncio é de 0,38 ng/t. Daí calcula-se que haja na crosta terrestre cerca de 30 g do elemento, sendo o mais raro na natureza depois do astato. Cabe salientar que os isótopos *naturais* do astato são ainda mais instáveis que os do frâncio (a meia-vida mais longa é do isótopo  $^{219}\text{At}$ , 56 s). Os isótopos *artificiais*  $^{209-211}\text{At}$  têm meias vidas de algumas horas, o que explica o fato de o frâncio ser o elemento mais instável como anteriormente citado. O frâncio pode ser produzido mediante bombardeio de ouro ( $^{197}\text{Au}$ ) com  $^{18}\text{O}$  em reator nuclear (produz-se o isótopo  $^{212}\text{Fr}$ ). A maior preparação desse elemento envolveu apenas cerca de 300 mil átomos, em 2002.

Com tremenda instabilidade atômica, não é possível obter depósitos visíveis e pesáveis de compostos de frâncio. Suas propriedades físicas só podem ser estimadas por extrapolação a partir dos dados dos demais metais alcalinos. Se um dia se conseguir obter frâncio metálico visível, ele estará no estado líquido devido ao calor liberado durante sua desintegração radioativa.

Todas as propriedades que se pôde determinar em solução empregam condições de extrema diluição ( $< 10^{-17}\text{M}$ ). Entretanto, sua posição na Tabela Periódica permite prever algumas de suas propriedades. Na qualidade de metal alcalino, seu número de oxidação é invariavelmente +1. Experiências demonstraram que a separação do metal em um catodo de mercúrio ocorre a uma velocidade menor do que no caso do céσιο. Isso indica que o potencial de redução  $\text{Fr}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Fr}$  é mais negativo do que para o céσιο ( $E^0 = -3,04\text{ V}$ ), confirmando que o frâncio é o elemento mais eletropositivo da Tabela Periódica.

As propriedades químicas do frâncio confirmam as expectativas com base na extrapolação das propriedades dos compostos dos demais metais alcalinos, particularmente rubídido e céσιο. A grande maioria de seus sais é solúvel em água. São pouco solúveis perclorato ( $\text{FrClO}_4$ ), hexacloroplatinato ( $\text{Fr}_2\text{PtCl}_6$ ), iodato ( $\text{FrIO}_3$ ), perrenato ( $\text{FrReO}_4$ ) e permanganato ( $\text{FrMnO}_4$ ). Quando o frâncio é coprecipitado com o céσιο, a ordem de adição dos reagentes não altera os resultados, indicando que os sais dos dois metais alcalinos são isomorfos. Como a separação rubídido-céσιο é mais difícil do que entre potássio e rubídido, prevê-se que a separação

céσιο-frâncio seja ainda mais difícil. O frâncio não tende a formar colóides e adere pouco às paredes de vidro.

A separação entre rubídido, céσιο e frâncio, bem como de  $^{223}\text{Fr}$  de  $^{227}\text{Ac}$  e dos produtos de desintegração de ambos, foi intensamente estudada entre as décadas de 1960 e 1970. Evidentemente, os métodos analíticos para se chegar às separações desejadas precisam ser rápidos e seletivos. Com efeito, o emprego de resinas trocadoras de cátions permite separar os três metais alcalinos mais pesados em menos de 30 min, compatível com a meia-vida dos isótopos mais estáveis do frâncio. Métodos de precipitação (hidróxidos, oxalatos, fosfatos, carbonatos e sulfetos) permitem isolar o frâncio do actínio e de quase todos os produtos de desintegração de ambos em menos de 10 min. Outra técnica empregada com relativo sucesso é a sublimação do  $\text{FrCl}$  a elevadas temperaturas ( $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Testes com ratos indicam que o frâncio se acumula basicamente nos rins, no fígado e nas glândulas salivares. Apesar da extrema instabilidade de seus isótopos, foram pesquisadas aplicações de  $^{212}\text{Fr}$  e  $^{223}\text{Fr}$  em medicina nuclear (diagnóstico e tratamento de cânceres). Entretanto, a dificuldade em preparar e isolar o frâncio acabou por inviabilizar esses projetos. Por isso, esse elemento não tem aplicações práticas, e permanece como uma curiosidade a despertar o interesse dos cientistas e de todos aqueles que se interessam pela periodicidade das propriedades dos elementos químicos. O Brasil parece não ter pesquisas envolvendo o elemento.

O frâncio foi o último elemento a ser descoberto e isolado em amostras naturais, sendo precedido pelo rênio (1925) e pelo háfnio (1923). O astato, a rigor, é um elemento existente na natureza, mas ele só pode ser preparado e isolado de forma artificial, dada a extrema instabilidade de seus isótopos naturais e a diminuta produção destes a partir da desintegração dos radioisótopos que lhes dão origem.

**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. Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

## Referências

- ADLOFF, J.P. e KAUFFMAN, G.B. Francium (Atomic Weight 87), the last discovered natural element. *The Chemical Educator*, v. 10, n. 5, 2005. Disponível em: <http://chemeducator.org/sbibs/s0010005/spapers/1050387gk.htm>. Acessado em jul. 2010.
- HYDE, E.K. Francium and astatine. *Journal of Chemical Education*, n. 36, p. 15-19, 1959.
- 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. *Ann Arbor-Humphrey Science Publishers*, Londres, 1970, p. 261-304.
- OROZCO, L.A. Francium. *Chemical & Engineering News*, 2003. Disponível em: <http://pubs.acs.org/cen/80th/francium.html>. Acessado em out. 2011.
- Trimble, R.F. What happened to alabamine, virginium and illinium? *Journal of Chemical Education*, n. 52, p. 585-588, 1975.