

# PROTACTÍNIO



Júlio Carlos Afonso

Recebido em 03/03/2011, aceito em 18/01/2012

Número Atômico	Z = 91
Massa Molar (isótopo mais estável)	M = 231,04 g/mol
Ponto de Fusão	$T_f = 1558 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de Ebulição	$T_e = 4027 \text{ }^\circ\text{C}$
Densidade	15,37 g/cm <sup>3</sup>

Na compilação de sua tabela periódica, Dimitri Mendeleev (1834-1907) previu que o elemento de Z = 91, *ekatântalo*, teria massa molar em torno de 235 e suas propriedades lembrariam as do tântalo e do nióbio. Em 1913, Kazimierz Fajans (1887-1975) e Oswald Helmuth Göhring detectaram a existência de uma espécie radioativa de meia-vida muito curta (~1 min) produzido no decaimento do urânio. Eles denominaram esse suposto elemento *brevium* (do latim *brevis*, breve). Hoje, sabe-se que essa espécie corresponde ao isômero metaestável do isótopo <sup>234</sup>Pa, formado na série de decaimento do <sup>238</sup>U. Cinco anos depois, após processar os resíduos da pechblenda (um mineral contendo óxidos de urânio) da mina de Joachimsthal, Otto Hahn (1879-1968) e Lisa Meitner (1878-1968), e quase ao mesmo tempo, Frederick Soddy (1877-1956) e John Arnold Cranston (1891-1972), descobriram um novo elemento cujas propriedades lembravam as do tântalo. Hahn e Meitner o denominaram *protoactínio* (do grego *protos* + *aktis*, precursor do actínio). Essa descoberta corresponde ao isótopo <sup>231</sup>Pa, pertencente à série do decaimento do <sup>235</sup>U. Em reunião da IUPAC em 1949, o nome do elemento foi encurtado para protactínio por questões de eufonia.

<sup>231</sup>Pa ( $t_{1/2} = 32.760$  anos) e <sup>234</sup>Pa, que existem na forma de dois isômeros nucleares encontrados na natureza com  $t_{1/2}$  de 1,17 min (<sup>234m</sup>Pa, metaestável) e 6,69 h (<sup>234g</sup>Pa, estado fundamental), são os isótopos naturais do protactínio. <sup>231</sup>Pa decai por emissão de partículas alfa, convertendo-se em <sup>227</sup>Ac (o que justifica o nome do elemento). <sup>234g</sup>Pa é um emissor beta, convertendo-se em <sup>234</sup>U. É um elemento extremamente raro: sua abundância na crosta terrestre é calculada em 0,8 partes por trilhão (ng kg<sup>-1</sup>). Existe cerca de 0,1 g de Pa em equilíbrio com o urânio por tonelada de minério. Ele é menos abundante do que o rádio, apesar de a meia vida do isótopo <sup>226</sup>Ra ser bem menor (~1600 anos) quando comparado ao <sup>231</sup>Pa. Isso se deve ao fato de os isótopos <sup>231</sup>Pa e <sup>226</sup>Ra originarem-se, respectivamente, do decaimento dos radioisótopos <sup>235</sup>U e <sup>238</sup>U, que perfazem 0,7 e 99,3% do urânio natural, respectivamente.

Isolar o protactínio de fontes naturais é uma tarefa extremamente difícil. Em 1927 (10 anos depois da descoberta do elemento), Aristid Von Grosse (1905-1985) isolou cerca de 2 mg de um sólido branco, o pentóxido Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a partir de resíduos da pechblenda de Joachimsthal. Em seguida, com



Da esquerda para a direita: Kazimierz Fajans, Otto Hahn, Lise Meitner, Frederick Soddy e John Arnold Cranston, personagens na descoberta e na identificação do protactínio.

a ajuda de Meyer S. Agruss (1906-1968), Grosse preparou 100 mg a partir de mais de 500 kg dos resíduos da mesma mina, depois de um complicado processo de separação: o resíduo foi tratado com HCl, e a fração insolúvel, rica em silício e zircônio, contendo Pa, foi submetida à fusão com NaOH. O zircônio foi precipitado como ortofosfato [Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>], arrastando consigo o Pa, o qual foi livrado do Zr por sublimação deste. Em 1934, Grosse foi o primeiro a isolar o protactínio metálico a partir de 0,1 mg de Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ele converteu o óxido em iodeto (PaI<sub>3</sub>), o qual foi decomposto no vácuo sob um filamento de tungstênio aquecido. Outro método hoje conhecido é a redução do pentóxido com vapor de cálcio, lítio ou bário a 1300-1400 °C no vácuo. Grosse determinou a massa do elemento como sendo 231. As pesquisas com protactínio prosseguiram na França no *Institut du Radium*, fundado por Marie Sklodowska Curie (1867-1934), no Projeto Manhattan, na Inglaterra e na então União Soviética (URSS). Face ao desenvolvimento da indústria nuclear a partir do final da II Guerra Mundial, havia a possibilidade de isolar <sup>231</sup>Pa dos resíduos das usinas nucleares. Entre 1959 e 1961, a partir de 60 t de resíduos, foram isolados cerca de 125 g de protactínio a 99,9% m/m na Inglaterra, o que permitiu estudar em detalhe as propriedades físicas e químicas do elemento e de seus compostos. Outro método é a produção artificial do <sup>231</sup>Pa em escala de grama por meio de bombardeio dos isótopos <sup>230</sup>Th com nêutrons lentos e <sup>232</sup>Th com nêutrons rápidos em reator nuclear (produz-se <sup>231</sup>Th ( $t_{1/2} = 25,6$  h), emissor beta, que se converte em <sup>231</sup>Pa). Contudo, a maior parte do protactínio provém do processamento do combustível nuclear. Em qualquer das rotas de obtenção do elemento, há o desafio de isolá-lo dos demais elementos presentes. Métodos baseados na extração com solventes orgânicos são muito eficazes para o isolamento do protactínio produzido artificialmente ou a partir do combustível nuclear. Resinas de troca iônica e adsorção em carvão

ativo ou sílica gel se aplicam ao isolamento do elemento dos resíduos de minérios de urânio. Nos Estados Unidos, o Laboratório Nacional de Oak Ridge vende o protactínio a um custo aproximado de US\$ 280,00 o grama, constituindo-se num dos elementos mais caros hoje.

O protactínio é um metal cinzento, de dureza e maleabilidade comparáveis às do urânio. Suas propriedades físicas são geralmente intermediárias entre as do tório ( $Z = 90$ ) e do urânio ( $Z = 92$ ). Ele retém seu brilho por algum tempo quando exposto ao ar. É supercondutor abaixo de 1,4 K. O metal é atacado por soluções de HCl e de HF, mas a reação cessa algum tempo depois devido à formação de géis insolúveis. A combustão ao ar produz o óxido  $\text{Pa}_2\text{O}_5$ . O processo é acelerado na presença de vapor d'água. Reage com  $\text{H}_2$  a 250-300 °C, produzindo um hidreto de fórmula aproximada  $\text{PaH}_3$ . Combina-se também diretamente com o iodo, produzindo  $\text{PaI}_5$ . A maioria dos compostos de Pa é produzida a partir do  $\text{Pa}_2\text{O}_5$ . Eles são principalmente óxidos, haletos e oxialetos.

O protactínio apresenta números de oxidação de +2 a +5. Os compostos de Pa(II) e Pa(III) somente existem em fase sólida, são poucos ( $\text{PaO}$ ,  $\text{PaH}_3$ ,  $\text{PaN}$ ,  $\text{PaI}_3$ ) e corados. Em solução aquosa, existem compostos de Pa(IV) e Pa(V). Os primeiros são produzidos mediante redução de Pa(V) com zinco. Todos os compostos de Pa(IV) são corados e fortes agentes redutores. A exposição ao ar, a incidência de luz e o aquecimento aceleram a oxidação a Pa(V). A maioria dos compostos de Pa(V) é branca. Em solução, especialmente em acidez ( $[\text{H}^+]$ ) inferior a 3 mol  $\text{L}^{-1}$ , Pa(V) tem forte tendência a sofrer hidrólise e polimerização, o que gera inúmeras espécies diferentes, dificultando o estudo do comportamento dos íons do elemento em solução. A maioria dos produtos de hidrólise de Pa(V) é insolúvel em água e tende a formar dispersões coloidais, aderindo a paredes de vidro ou plástico. Uma maneira de impedir esse fenômeno é adicionar um reagente que forme complexos solúveis com Pa(V). Tartaratos, citratos, fluoretos, oxalatos e, em especial, o EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), mantêm o elemento solúvel mesmo em pH alcalino.  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  somente se dissolve em misturas ácidas contendo HF (lembrando o comportamento dos óxidos  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Esse óxido reage com NaOH (fusão alcalina),  $\text{KHSO}_4$  (fusão ácida) e com óxidos de metais alcalinos, alcalino-terrosos e da série lantanídea, formando óxidos duplos.

As propriedades dos compostos de Pa(IV) e Pa(V) são relevantes por causa da presença ou não de elétrons no orbital 5f. O átomo em seu estado fundamental deve ter configuração eletrônica  $7s^2 6d^1 5f^2$ . O protactínio no número de oxidação +5 corresponde à remoção de todos esses elétrons, e o comportamento do Pa(V) lembra bastante o do Ta(V) e do Nb(V), justificando a inclusão do elemento abaixo do tântalo nas tabelas periódicas até a década de 1940, antes da inclusão da série actinídea por Glenn T. Seaborg (1912-1999). Já o comportamento do Pa(IV) é muito próximo do Th(IV) e do U(IV) e muito diferente de Nb(IV) e Ta(IV). Estudos das propriedades magnéticas de compostos de Pa(IV) indicam a existência de um elétron no orbital 5f.

Estudos clínicos indicam que uma mínima fração do protactínio ingerido (0,05%) passa para a corrente sanguínea (o restante é excretado nas fezes). Dessa fração no sangue, 40% se fixam nos ossos (meia-vida biológica estimada em 50 anos) e 20% no fígado e rins (meia vida biológica entre 10 e 60 dias). Ele favorece o aparecimento de tumores nesses órgãos e nos ossos. Como o isótopo  $^{231}\text{Pa}$  é um emissor alfa de meia-vida muito longa, e seus produtos de decaimento têm atividades específicas muito maiores do que a do  $^{231}\text{Pa}$ , esse elemento é extremamente perigoso à saúde. São necessárias medidas de proteção especiais, da mesma forma quando se manipulam compostos de polônio, actínio e plutônio. A quantidade máxima permissível de  $^{231}\text{Pa}$  no corpo humano equivale a 0,1 Bq (Becquerel – uma desintegração por segundo), correspondendo a  $5 \times 10^{-7}$  g de  $^{231}\text{Pa}$ . Massa por massa, esse isótopo é  $2,5 \times 10^8$  vezes mais tóxico que o HCN (cianeto de hidrogênio). A concentração máxima de  $^{231}\text{Pa}$  admitida no ar é  $3 \times 10^{-4}$  Bq  $\text{m}^{-3}$ .

O protactínio não tem aplicações práticas devido à dificuldade em obtê-lo, alto custo e toxicidade. O Brasil não tem ou realizou pesquisas envolvendo o elemento. De fato, os estudos com protactínio estão restritos a poucos laboratórios. Todavia, face à evolução do instrumental analítico (espectrômetro de massas de alta sensibilidade), vislumbra-se uma aplicação do  $^{231}\text{Pa}$  como traçador em estudos geológicos e paleo-oceanográficos. A razão entre os isótopos  $^{231}\text{Pa}$  e  $^{230}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 75.380$  anos) se mostrou extremamente útil na datação de sedimentos de até 175.000 anos e na modelagem na formação de minerais. O estudo de sedimentos oceânicos com essa técnica permitiu reconstituir o movimento das águas do Atlântico Norte durante a fase final da última idade do gelo.

**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

- EMSLEY, J. *Nature's building blocks: an a-z guide to the elements*. Oxford: Oxford University Press, 2003, p. 347-349.
- GREENWOOD, N.N. e EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004.
- HAHN, O. *The atoms*. Amsterdam: Elsevier, 1950.
- IYER, P.N. e SMITH, A.J. Double oxides containing niobium, tantalum, or protactinium. III. Systems involving the rare earths. *Acta Crystallographica*, 1967, v. 23, p. 740-745.
- MCMANUS, J.F.; FRANCOIS, R.; GHERARDI, J.-M.; KEIGWIN, L.D. e BROWN-LEGER, S. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes. *Nature*, 2004, v. 428, p. 834-837.
- PAL'SHIN, E.S.; MYASOEDOV, B.F. e DAVYDOV, A.V. *Analytical chemistry of protactinium*, Londres: Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, 1970.
- SELLERS, P.A.; FRIED, S.; ELSON, R.E. e ZACHARIASEN, W.H. The preparation of some protactinium compounds and the metal. *Journal of the American Chemical Society*, 1954, v. 76, p. 5935-5940.
- WEEKS, M.E. Discovery of the elements. *Journal of the Chemical Education*: Easton, 1945, p. 497-499.