

RÁDIO

Júlio Carlos Afonso

Recebido em 21/05/09, aceito em 07/12/09



Numa comunicação à Academia de Ciências de Paris em abril de 1898, Marie Sklodowska Curie (1867-1934) e Pierre Curie (1859-1906) constataram que dois minerais de urânio – a pechblenda (óxido de urânio) e a calcolita (fosfato de cobre e uranila) – eram mais radioativos que o próprio urânio.

Como a composição desses minerais era conhecida, eles suspeitaram que havia outro elemento mais radioativo que o urânio em quantidade muito pequena. A calcolita sintética se mostrou menos radioativa do que o mineral natural. Eles então se empenharam em um trabalho árduo de Química Analítica para isolar o elemento desconhecido a partir da pechblenda. Em uma das duas frações radioativas obtidas com a ajuda de Gustave Bémont (1867-1932), o casal apresentou evidências de um novo elemento, quimicamente semelhante ao bário (extraído também da pechblenda), que foi denominado “rádio” (do latim *radius*, raio), por parecer mais radioativo do que qualquer outro elemento. Eugène-Anatole Demarçay (1852-1904) analisou espectroscopicamente a mistura dos cloretos de bário e de rádio, verificando uma nova linha na região do ultravioleta (381,47 nm), prova importante da descoberta do rádio.

No início de 1899, o casal Curie começou a tarefa de isolar o rádio a partir de uma tonelada de resíduos de pechblenda das minas de urânio de Joachimsthal na Boêmia (então parte do Império Austro-Húngaro). Foram três anos de exaustivos trabalhos. Obteve-se um concentrado de sulfatos de rádio, bário, cálcio e chumbo. Após redução desses sulfatos a sulfeto com carbono e dissolução em água (o PbS, insolúvel, se separa), tratou-se a solução com HCl, seguido de evaporação. Num relevante exercício de paciência e perseverança sobre-humanas, após cerca de 10.000 recristalizações entre BaCl₂ e RaCl₂, obteve-se 90 mg desse último (o cloreto de rádio é menos solúvel em água do que o sal de bário). O cristal, que brilhava no escuro, tinha radioatividade 2.000 vezes maior que a do urânio. O casal Curie determinou a massa molar do rádio (tratando o cloreto com nitrato de prata), chegando ao valor aproximado de 225, colocando-o abaixo do bário na tabela periódica de Mendeleev. Mais tarde, a partir de uma quantidade maior de RaCl₂ (0,4 g), ela recalculou a massa molar do metal, obtendo o valor 226,18. Em 1910, Marie Curie e André-Louis Debierne (1874-1949) obtiveram rádio metálico

Número atômico	Z = 88
Massa molar (isótopo mais estável)	M = 226,025 g/mol
Ponto de Fusão	T _f = ca. 700 °C
Ponto de Ebulição	T _e = ca. 1140 °C
Densidade	5,0 g/cm ³

mediante eletrólise de solução de RaCl₂ em catodo de mercúrio. No ano seguinte, Marie Curie recebeu seu segundo Prêmio Nobel (de Química) pela descoberta do rádio e do polônio, por isolar o rádio metálico e por estudar seus compostos. Foi a primeira pessoa a receber dois prêmios Nobel (o primeiro foi de Física, em 1903, em conjunto com seu marido e Antoine-Henry Becquerel (1852-1908), pela descoberta da radioatividade).

Estima-se que haja uma parte por trilhão (1 ppt ou 1 ng kg⁻¹) de rádio na crosta terrestre. Dentre seus isótopos, apenas os de massa 226 (t_{1/2} = 1599 anos) e 228 (t_{1/2} = 5,76 anos) têm meias-vidas superiores a um ano. O primeiro provém da série do decaimento do nuclídeo ²³⁸U, sendo um emissor alfa; o outro é oriundo da desintegração do nuclídeo ²³²Th e é um emissor beta.

O rádio metálico tem lustro prateado, mas escurece sob exposição ao ar, devido provavelmente à formação de nitreto (Ra₃N₂) e reage com a água, formando o hidróxido Ra(OH)₂ e H₂. Os sais RaSO₄, RaCl₂, RaBr₂ e Ra(NO₃)₂ são os menos solúveis dentre todos os metais alcalino-terrosos, enquanto que o hidróxido é o mais solúvel e básico dentro do grupo.

Sais de rádio dão coloração vermelho-carmin à chama, similar àquela exibida pelos sais de estrôncio. Um grama de rádio libera cerca de 0,00001 mL de gás radônio nas CNTP (condições normais de temperatura e pressão), por isso o ambiente contendo compostos de rádio deve ser bem ventilado para evitar o acúmulo desse gás radioativo. Essa massa de um grama sofre 3,7x10¹⁰ desintegrações por segundo, correspondendo a 1 Curie (Ci), antiga unidade de atividade radioativa (hoje emprega-se Becquerel – Bq –, equivalente a uma desintegração por segundo).

O rádio teve papel importante na proposição de novas teorias atômicas. A partir das experiências de bombardeio de placas de ouro com partículas alfa oriundas da desintegração do rádio, Hans Geiger (1882-1945) e Ernest Marsden (1889-1970), membros da equipe de Ernest Rutherford (1871-1937), notaram que o modelo atômico então vigente – o átomo de Thompson (“pudim de passas”) – não explicava as observações feitas nos experimentos de espalhamento daquelas partículas. A partir desse fato, Rutherford desenvolveu o seu modelo atômico, posteriormente utilizado por Niels Bohr (1885-1962) na construção de sua proposta.



Marie e Pierre Curie, descobridores do rádio

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.

Em 1908, Frederick Soddy (1877-1956) afirmava que a energia liberada na desintegração do rádio era quase um milhão de vezes maior do que aquela obtida por uma mesma massa de matéria submetida a qualquer uma das transformações conhecidas anteriormente à descoberta da radioatividade. Isso levou a uma onda desenfreada de entusiasmo e de esperança acerca desse elemento como a energia do futuro: iluminação, aquecimento, combustível para mover a nascente frota automobilística e movimentar as máquinas das indústrias eram exemplos de aplicações imaginadas. Isso explica o papel dominante do rádio na fase inicial da história da radioatividade. Naquela época, floresceu uma indústria que oferecia os mais diversos produtos radioativos (contendo rádio adicionado), prometendo ao consumidor a satisfação de haurir proveito da nova maravilha da ciência, principalmente cura de enfermidades: água radioativa, produtos de beleza, artigos médico-farmacêuticos, tônicos e revigorantes eram os itens mais comuns. Muitos desses produtos eram fraudulentos, pois não possuíam radioatividade alguma. A aplicação comercial do rádio era no preparo de tintas luminosas para mostradores de relógios e outros instrumentos, tornando-os visíveis no escuro e, na medicina, no tratamento de cânceres. Até 1939, cerca de 85% do rádio era empregado na medicina e 10% na produção de produtos luminosos.

A demanda por maiores quantidades de rádio levou à necessidade de obtê-lo em larga escala a partir de minérios de urânio, os quais contêm, em média, 1 g de rádio em 7 t de minério. A primeira planta para a produção de rádio data de 1906 em Joachimsthal. O processo baseava-se no método desenvolvido pelo casal Curie. Eram necessários nove meses para cumprir as etapas desde a mineração até a obtenção do concentrado final. A produção anual era de 1 g de rádio. A segunda planta iniciou suas atividades na França em 1907. Em 1914, entraram em operação nos Estados Unidos as primeiras usinas para processar a carnotita (vanadato de urânio e potássio) e, em 1922, a planta para processar a uraninita (dióxido de urânio) de Shinkolobwe-Katanga (Congo), com capacidade inicial de produzir 3 g de rádio por mês, o que reduziu o preço do elemento de US\$ 120 para US\$ 70 o miligrama. O rádio podia valer mais de 10.000 vezes o preço da platina e chegou a ser considerado a *commodity* do século XX. Pesquisadores, médicos e empresários investiam no rádio assim como se investe no ouro. Estima-se que a produção anual desse elemento situava-se entre 50 e 120 g nos anos 1920 e 1930. Hoje, há dúvidas se existe um estoque apreciável do elemento.

Para produzir 1 g de rádio, consumiam-se tipicamente 500 t de produtos químicos, 1.000 t de carvão e 10.000 t de água. Para um elemento tido como a energia do futuro, essa produção exigia uma quantidade desproporcional de recursos naturais, gerando enormes quantidades de resíduos.

No início do século XX, as aplicações do rádio eram fundamentalmente empíricas, sem um meio de proteção adequado às pessoas. O desejo de resultados imediatos sobrepujava eventuais efeitos adversos com o tempo. A radioatividade era um assunto novo, não havendo nenhuma experiência prévia em algo similar a ela. As notas sobre os perigos do rádio não eram páreo para as mirabolantes no-

tícias sobre os “milagres” obtidos com o elemento, particularmente na medicina e na área de beleza. Cientistas como Thomas Alva Edison (1847-1931) alertavam para o perigo oculto e ao mesmo tempo real: inicialmente fascinado pelo fenômeno, passou mais tarde a criticar “o culto ao rádio e à infame radioatividade”.

Com a utilização da radiação por médicos e cientistas, observaram-se irritações cutâneas, queimaduras, cegueiras e formas cancerosas vários anos após as primeiras manipulações. Alguns faleceram possivelmente devido à exposição a fontes radioativas. Dentre eles, talvez Marie Curie, vítima de leucemia. Consumidores, manipuladores das tintas luminosas e trabalhadores das minas de urânio apresentaram efeitos indesejáveis devido ao contato com materiais radioativos. O metabolismo do rádio assemelha-se ao do cálcio, acumulando-se nos ossos e nos dentes.

A partir de meados dos anos 1920, com a realização dos primeiros congressos internacionais de radiologia e com a edição das primeiras regulamentações trabalhistas nos Estados Unidos, na então Tchecoslováquia e na Alemanha (proteção aos mineiros e aos manipuladores das tintas luminosas), o empirismo com que a radioatividade era tratada começou a desaparecer. O início dos anos 1930 marcou o fim da “era do rádio” nos Estados Unidos. Na Europa, os lançamentos de produtos radioativos perduraram até próximo do início da II Guerra Mundial. No Brasil, o rádio nunca foi produzido, e o alto custo dos tratamentos com sais de rádio restringia o acesso a uma parcela diminuta da população. Por isso, a “era do rádio” praticamente inexistiu por aqui. Contudo, deve-se citar que Marie Curie e sua filha Irène visitaram o país em agosto de 1926, conhecendo o “Instituto do Radium” em Belo Horizonte, primeiro centro destinado à luta contra o câncer no Brasil. Marie Curie proferiu uma conferência sobre a radioatividade e suas aplicações na medicina.

O rádio é ainda empregado no tratamento de alguns tipos de câncer (braquiterapia), no qual fontes seladas liberam uma dose de radiação a uma distância de até alguns centímetros da superfície onde se localiza o tumor. RaSO_4 serve para calibração de instrumentos para detecção de defeitos em objetos metálicos. A liga rádio-berílio, emissora de nêutrons, serve para a prospecção geofísica de petróleo. Essa liga tem grande importância histórica. Foi com ela que James Chadwick (1891-1974, prêmio Nobel de Física em 1935) descobriu o nêutron (1932), e Enrico Fermi (1901-1954, prêmio Nobel de Física em 1938) e sua equipe a empregou em seus trabalhos em transmutação nuclear.

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

Para saber mais

VDOVENKO, V.M. e DUBASOV, V.U. *Analytical chemistry of radium*. Jerusalém: Keter, 1975.

BARDWELL, D. C. Radium. *Journal of Chemical Education*, n. 3, p. 623-627, 1926.

MALHEIROS, T. *Histórias secretas do Brasil nuclear*. Rio de Janeiro: WVA, 1996.