



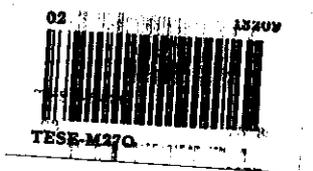
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA POR MARIA ELIZABETH AFONSO DE
MAGALHÃES E APROVADO PELA COMISSÃO JULGADORA"

18/12/90.

Matthieu Tubino



"OBTENÇÃO DE GALIO A PARTIR DE REJEITOS INDUSTRIAIS"

MARIA ELIZABETH AFONSO DE MAGALHÃES

TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. MATTHIEU TUBINO

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

CAMPINAS - 1990

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

1104

CLASSIF.	T
AUTOR	M 270
V.	EX
TOMBO BCI	13209 50

Magalhães, Maria Elizabeth Afonso de

Obtenção de galio a partir de rejeitos industriais

T/UNICAMP/M270

DEVOLVER NOME LEIT. (13209/91)

Ao som do Adágio em sol menor para cordas e órgão, de
Tomazo Albinoni, leia-se :

MUDAM-SE OS TEMPOS, MUDAM-SE AS VONTADES,
MUDA-SE O SER, MUDA-SE A CONFIANÇA;
TODO O MUNDO é COMPOSTO DE MUDANÇA,
TOMANDO SEMPRE NOVAS QUALIDADES.

CONTINUAMENTE VEMOS NOVIDADES,
DIFERENTES EM TUDO DA ESPERANÇA;
DO MAL FICAM AS MAGOAS NA LEMBRANÇA,
E DO BEM, SE ALGUM HOUVE, AS SAUDADES.

O TEMPO COBRE O CHÃO DE VERDE MANTO,
QUE JÁ COBERTO FOI DE NEVE FRIA,
E EM MIM CONVERTE EM CHORO O DOCE CANTO.

E, AFORA ESTE MUDAR-SE A CADA DIA,
OUTRA MUDANÇA FAZ DE MOR ESPANTO:
QUE NÃO SE MUDA JÁ COMO SOFIA.

Luis de Camões

dedico esta tese a minha mãe, e,
mesmo ausente, a meu pai.

PREFÁCIO

Há alguns anos, começou no meio dos Químicos, a ganhar força a opinião que a Química Analítica tradicional já não tinha mais razão de ser. O avanço da instrumentação teria tornado inútil, ou de menor importância, o conhecimento Analítico acumulado desde o século passado.

Muitos cursos de Química foram modificados com a supressão ou a diminuição da carga horária em Química Analítica Qualitativa e Quantitativa. Inclui-se, neste contexto, o Instituto de Química da UNICAMP.

Não somos contra inovações. Pelo contrário, a nossa opinião é que o conhecimento deve avançar sempre e seguramente, apoiado nos degraus anteriores das conquistas humanas. O saber adquirido no passado, e que nos serve de impulso para o futuro, nem sempre está ultrapassado. Afinal, o pão que comemos hoje não é tão diferente daquele que se comia há milênios.

Esqueceram-se, ou talvez não soubessem os "reformadores" que, além do conhecimento analítico, os cursos prejudicados transmitiam como mensagem principal, a postura científica e o raciocínio químico.

O trabalho desenvolvido nesta Tese, contudo, vem provar, mais uma vez, e sem pretensão, que o "Raciocínio Analítico" é de uma riqueza enorme.

Conhecendo conceitos relativamente simples, mas sólidos, é possível, com o seu uso, realizar trabalhos de qualidade.

.....

Baseado em "Raciocínio Analítico", que chamaremos de "clássico", o trabalho de Tese, desenvolvido pela Beth, tinha, desde o início, várias rotas possíveis de serem seguidas. Como em toda pesquisa científica, surpresas deveriam acontecer, como aconteceram, havendo a necessidade de

contorná-las.

O trabalho todo assemelhou-se a um perfeito jogo de quebra-cabeças, cuja figura final era conhecida, já que o objetivo era o gálio ou algum de seus compostos.

Neste jogo cheio de sutilezas, valeram muito a paciência e a capacidade de trabalho da mestrandia. Aliás, estas qualidades ela já havia demonstrado como bolsista de Iniciação Científica.

O uso de técnicas espectrofotométricas no Visível e no Infravermelho, de Raio-X e de Absorção Atômica, além de Termogravimetria, não só enriqueceram como, também, contribuíram para tornar mais completa e sólida a Tese apresentada.

Infelizmente, devido à falta de recursos, não foi possível seguir mais adiante, em tentativas para obter o gálio metálico ou, pelo menos, um produto final com maior teor deste elemento.

De qualquer modo, considerando-se que a pesquisa foi desenvolvida com reduzidíssimos recursos, poder-se-á perceber com facilidade o excelente trabalho que a Beth desenvolveu. Adquire-se, por outro lado, a certeza que muito podemos realizar, ainda, em Química, no Brasil, usando de trabalho, persistência, imaginação e, sem dúvida, de algum conhecimento.

O teor obtido, de gálio, no produto final, como pode ser visto na Tese, é de aproximadamente dezoito por cento. Pode não parecer, mas este valor é bem grande, o que qualifica o método apresentado, neste trabalho, como algo mais que um simples quebra-galho (gálio?).

Matthieu Tubino

AGRADECIMENTOS

- Aos Profs.Drs. Nivaldo Bacan e João Carlos de Andrade, pela colaboração no laboratório e incentivo.
- Aos Profs.Drs. Oswaldo Alves, Valéria Yoshida, Nivaldo Bacan e Luis Manuel Aleixo, pelo apoio técnico e colaboração nos resultados aqui obtidos.
- Ao Prof.Dr. Mauro de Carvalho, do I.F., pela colaboração, ajuda, incentivo e entusiasmo pelo trabalho.
- Às empresas ELETROMETAL E ALCOA, pela colaboração técnica.
- À Edna Sabadini Sato e ao Dr. Amilton Lamas, do grupo CADO, TELEBRÁS, pela troca de informações e interesse.
- Ao pessoal do SEDAI, pela ajuda na elaboração do texto da patente.
- À FAPESP, pela bolsa de mestrado concedida.
- Aos funcionários do Instituto de Química, que colaboraram com esta tese, através de apoio técnico, em especial à Helena, Cássia, "Billy" e Manuela.
- Aos amigos "Gi-the best", "Moli", Aninha, Mário Celcinho, Flávio, Bel, Flávia- e a "moçada", Grá, Marcelinho, Dú e Mônica e Inara pela paciência e amizade.
- À DRI, pela amizade, convivência e carinho, mesmo nos momentos difíceis, pela paciência, pela ajuda profissional e pessoal, me fazendo entender e respeitar, as diferenças e dificuldades que encontrei. Valeu !
- Aos Bicalho, em especial à Ciça, minha irmã postíça.

- Às minhas super irmãs, pela ordem decrescente, de idade, Ana, Vera, "Tita" e "Liginha", e agregados, Nelson, Rui, Léo, "Didi", Felipe, Thiago, Caio e Marisa, ou seja, minha pequena família, sempre atenta.

- Aos amigos distantes, "Denilse" que saudade nequinha, e Maria do Carmo as saudades são grandes, mas o mundo é uma aldeia.

- Ao Prof. Dr. Matthieu Tubino, ou o "chefe", que sempre se mostrou disposto, compreensivo e amigo, que direcionou seus esforços, durante todo o tempo a ser mais do que um orientador, mostrando caminhos, acatando sugestões e respeitando minhas opiniões, demonstrando seu carácter honesto, livre e aberto. Tenha a certeza Tubino, que neste tempo todo, amadureci, aprendi com meus próprios erros, e adquiri confiança, não só para a química. Obrigada!

ÍNDICE

I RESUMO	
I.1 Resumo.....	01
I.2 Abstract.....	03
I.3 Objetivo.....	05
II INTRODUÇÃO	
II.1 Descoberta do gálio.....	06
II.2 Ocorrência e distribuição.....	07
II.3 Propriedades gerais e principais aplicações.....	08
II.4 Análise e determinação.....	12
II.5 Obtenção.....	14
II.6 Mecanismo de extração líquido-líquido.....	16
II.7 $Ga(OH)_3$, um produto intermediário.....	19
II.8 Hidróxido de gálio a partir do tetraclorogalato. Re-extração.....	21
II.9 Caracterização do hidróxido/óxido de gálio.....	22
II.10 Demanda atual.....	23
III EXPERIMENTAL	
III.1 Aparelhagem utilizada.....	24
III.2 Testes iniciais.....	25
III.2.1 Solução de testes.....	25
III.2.2 Solução de rodamina-B.....	25
III.2.3 Descrição dos testes.....	26
III.3 Elaboração da curva padrão.....	27
III.3.1 Solução estoque de gálio.....	28

III.3.2	Mistura benzeno/acetato de etila.....	28
III.3.3	Porcentagem de extração versus Conc. de HCl..	28
III.3.4	Estudo da influência da relação volume da solução de gálio/volume de solvente.....	29
III.3.5	Curva padrão.....	29
III.4	Rejeito industrial = licor de bauxita.....	35
III.4.1	Testes.....	43
III.5	Cinética de precipitação do hidróxido de gálio.....	44
III.5.1	Descrição da cinética.....	44
III.5.2	Tentativas iniciais de obtenção do Ga(OH) ₃	44
III.6	Descrição do sistema contínuo.....	48
III.7	Obtenção do gálio na forma de Ga(OH) ₄ ⁻	56
III.8	Ga(OH) ₃ , acúmulo e caracterização.....	63
III.9	Análise do concentrado.....	63
III.9.1	Análise do alumínio.....	81
III.10	Reaproveitamento do solvente orgânico.....	84
IV CONCLUSÃO E DISCUSSÃO		
IV.1	Aspectos gerais.....	87
IV.2	Escolha do solvente e da metodologia de determinação do gálio.....	88
IV.3	Extração do gálio do licor.....	91
IV.4	Dinéticas de duas fases.....	92
IV.5	Sistema contínuo.....	94
IV.6	Precipitação do gálio.....	96
IV.7	Caracterização do precipitado.....	98

IV.8 Análise do sólido.....	101
V FINALIZANDO.....	103
VI BIBLIOGRAFIA.....	105
VII ANEXO.....	117

I RESUMO

I.1 RESUMO

A demanda de gálio no mercado internacional tem crescido nos últimos anos, com tendência à aumentar, devido à aplicação deste elemento na construção de componentes eletrônicos de última geração utilizados em, telecomunicações, computadores, etc. Este elemento é encontrado, na natureza, muito espalhado e em pequenas concentrações. Entre os diversos métodos usados para concentrá-lo, conhece-se o processo de carbonatação do licor residual de fábricas de alumínio. Forma-se um precipitado que contém entre 0,4 e 0,5 % de Ga_2O_3 . No presente trabalho, realizou-se um estudo de extração e reextração deste elemento, a partir de licor residual do tratamento da bauxita de uma fábrica de alumínio. Um dos maiores problemas encontrados foi a grande quantidade, relativa, de alumínio presente no licor, frente à de gálio. Conseguiu-se aumentar significativamente a quantidade de gálio, no produto final, em relação a concentração original do licor, através da extração do gálio na forma de tetraclorogalato, associado à rodamina-B, com solvente orgânico benzeno/acetato de etila 3:1, v/v. Uma vez em solução orgânica, o gálio é então reextraído, com solução aquosa basificada, passando para a forma de $Ga(OH)_4^-$. O gálio é finalmente recuperado, pela destilação do excesso de água, precipitando na forma de

óxido, (na verdade numa mistura de óxido e hidróxido de gálio e alumínio). O valor determinado da quantidade deste elemento, no sólido obtido, indicam porcentagens algumas dezenas de vezes maiores que as encontradas no processo de carbonatação acima citado, ou, cerca de 18 % de gálio. Além de alumínio, foram detectados outros íons metálicos, a nível de traços. Este sólido, em sua forma bruta é facilmente solubilizado em solução alcalina, podendo ser então eletrolizado (eletrólise não realizada). Todo o processo, desde o tratamento do licor à obtenção do sólido que contém o gálio, foi efetuado num sistema contínuo, permitindo que a recuperação dos reagentes seja facilitada.

Para caracterizar o sólido, ainda, foram feitos estudos de Infra-Vermelho e Difração de raio-X.

1.2 ABSTRACT

The gallium international demand has been increasing in the last few years, tending to grow, due to its application in assembling state of art electronic devices, used in telecommunication, computers, etc. This element is found, in nature, very spread and, at low concentration. Among many methods used to concentrate it, there is the carbonatation process of the residual liquor from aluminium plant. It forms a precipitate that contains between 0,4 and 0,5 % of Ga_2O_3 . In the present work, a study of extraction and re-extraction of this element was made, from the residual liquor of the bauxite treatment, from an aluminium plant. One of the biggest problems found was the great amount of aluminium present in the liquor towards the gallium one. A significative increase of the amount of gallium, at the final product was obtained. Gallium was extracted in the form of tetrachlorogallate associated with rhodamine B in an organic solvent, benzene/etil acetate 3:1 v/v. Gallium is then re-extracted with a basic aqueous solution, forming $Ga(OH)_4^-$, and is finally recovered, by water destilation, in the oxide-hidroxyde form. The determined amount (18 %) of this element in the solid obtained shows percentages significatively higher then that obtained by the carbonatation process. Besides aluminium, other metallic ions

were detected at trace levels. This solid, at his crude form, is easily solubilized in alkaline solutions, being able to be eletrolized. All the process, since the liquor treatment until the solid containing gallium was made in a continuous system, permitting the recovery of the reagents easily.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de um "concentrado" de gálio, na forma de óxido-hidróxido, a partir do licor residual do tratamento da bauxita, numa fábrica de alumínio. Pretendeu-se, desde o início, realizando testes de extração, em sistema de batelada, atingir as condições para um processo contínuo.

Embora fosse nossa intenção tentar, também, a obtenção de gálio metálico, devido às condições de trabalho e, ao tempo necessário, deixamos este aspecto para uma oportunidade futura.

II INTRODUÇÃO

II.1 *DESCOBERTA DO GÁLIO*

O gálio foi inicialmente previsto por D.I. Mendeleeff, que se baseou nas propriedades periódicas gerais dos elementos químicos, por ele estudadas, em 1871. No conjunto ordenado (tabela periódica) por ele estabelecido havia algumas lacunas. Por exemplo, faltava encontrar um elemento de massa atômica próximo de 69, que se comportasse semelhantemente ao alumínio, principalmente quanto à formação de compostos, mas que fosse, no entanto, mais volátil que este. Poucos anos depois, este elemento foi encontrado e confirmado, inicialmente, através de estudos espectrais¹.

Em 1875, o químico francês P.E. Lecoq de Boisbaudran² descobriu o gálio, previsto por Mendeleeff (que este último havia denominado como eca-alumínio), espectrometricamente, em blendas de zinco. Ele já havia estudado espectroscopia por vários anos e observou que linhas espectrais, emitidas por vapor incandescente de diferentes metais, se repetiam similar e regularmente, apresentando um padrão genérico comum, em uma mesma família. No entanto, na família do boro-alumínio, havia um vazio entre o índio e o alumínio, o qual Boisbaudran interpretou como sendo um elemento ainda desconhecido. Ele procurou, então, este elemento entre os constituintes secundários dos minerais, dissolvendo blenda de zinco (esfalerita) em água régia e excesso de ácido clorídrico. Coprecipitou com zinco e

encontrou, numa chama oxi-hidrogenada, que o depósito obtido do tratamento emitia duas novas linhas na região violeta do espectro, em 4172 e 4033 Å. Mais tarde Boisbaudran conseguiu obter até 75g do novo metal através de tratamento químico da blenda de zinco seguido de eletrólise, podendo com isso estudar melhor suas propriedades¹⁻⁶. Estas propriedades se mostraram praticamente idênticas às previstas por Mendeleeff. Ele havia previsto para o seu eca-alumínio, a densidade de 5,9 g.cm⁻³. Quando Boisbaudran descobriu o novo elemento, ao qual deu o nome de gálio e cujas propriedades indicavam tratar-se do eca-alumínio, ele encontrou, porém, uma densidade de 4,7 g.cm⁻³. Mendeleeff refutou a determinação do químico francês, com o que este se viu obrigado a repetir suas determinações com maior rigor, acabando por encontrar o mesmo valor previsto por Mendeleeff², i.e., 5,9 g.cm⁻³. Sendo assim, a descoberta do gálio foi importante por ter sido a primeira confirmação experimental das propriedades periódicas dos elementos, visualizadas por Mendeleeff^{1 e 4}.

Finalmente, o elemento de número atômico 31 e massa atômica 69,72 - gálio - se situa no grupo III da tabela periódica e de acordo com sua configuração eletrônica, 4s² 4p, pode ser encontrado nos estados de oxidação +3, +2 e +1, sendo o mais característico e comum o estado +3.

II.2 OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO

O gálio é calcofílico, isto é, se oxida facilmente, principalmente quando aquecido⁷. Ele se acumula em diferentes

minerais, preferencialmente aos de elementos próximos a ele na tabela periódica, como esfalerita, ZnS , germanita, $(Zn-Cu-As-Ge)S$, galenita, $ZnAl_2O_4$, bauxita, (mistura de hidróxidos de alumínio), etc. Apesar do gálio ter sido inicialmente encontrado em minerais de zinco, ele ocorre preferencialmente associado ao alumínio, devido às suas semelhanças com este último^{1 e 3}.

Sua extração economicamente viável acontece a partir de minérios de zinco, germânio e alumínio, com um subproduto destes, sendo a mais importante sua concentração na bauxita, presumivelmente em consequência de sua similaridade, no raio iônico, com o alumínio(III). O único mineral de gálio conhecido, $CuGaS_2$, é extremamente raro e não possui importância geológica.¹ Não existe notícia de qualquer mineral que tenha o gálio como constituinte principal, economicamente "extratível".⁸

O gálio é um elemento relativamente abundante, mas extremamente disperso.⁸ O valor de sua concentração sobre a crosta terrestre, encontra valores bastante variáveis, como mostrado na TABELA II.2.1. Nos minerais onde o gálio ocorre, a média de concentração deste elemento é de 0,01%, principalmente na bauxita^{4,6 e 9}, sendo a concentração máxima já encontrada de 1%, na germanita.⁴

II.3 PROPRIEDADES GERAIS E PRINCIPAIS APLICAÇÕES

O gálio é um elemento de propriedades diversificadas. Fisicamente, são conhecidas suas propriedades mecânicas, sua

TABELA 11.2.1 - Concentração de gálio em várias matrizes, segundo a literatura.

ORIGEM	Ga concentração	ref.#
terra	$4 \cdot 10^{-4}$ at.%	1*
"	15g/ton	4
"	5-15 ppm	5
litosfera	15g/ton	6
renierita	~1%	6
esfalerita	0,001 a 0,02%	6
germanita	1%	4
"	0,8 a 0,1%	5
"	0,8 a 0,1%	6
bauxita	0,002 a 0,01%	4
"	0,001 a 0,01%	6
"	> 0,01%	8

* crosta terrestre

estrutura cristalina (polimorfismo), suas propriedades termodinâmicas, elétricas, magnéticas, ópticas. As propriedades eletroquímicas do gálio variam bastante em função das condições de medida usadas. As propriedades nucleares de seus isótopos naturais ou artificiais têm aplicações na área médica¹⁰. Quimicamente, o gálio não é facilmente atacado, mas quando dissolvido forma o íon Ga^{+3} , que têm um comportamento ácido bastante acentuado, observando-se a precipitação do hidróxido a partir de $pH=3,4$ a $4,2$, e sua redissolução em $pH=8,8$ a $9,7$ ^{8 e 11}. Há também a formação de óxidos e sais. Nesse aspecto, o gálio se parece bastante com o alumínio⁴.

O gálio metálico possui propriedades físicas bastante particulares. Ele funde a $29,75^{\circ}C$ e seu ponto de ebulição é alto, $1983-2070^{\circ}C$. Diante desta propriedade física^{5,6}, o seu uso em termômetros foi a primeira aplicação encontrada, devido a extensa faixa de temperatura em que permanece líquido⁴. No entanto, seu uso deve ser associado à capilares de quartzo, para que possa ser usado em altas temperaturas. O metal gálio, diferentemente de outros metais, se expande quando se solidifica (3,4 % de expansão)⁴. Esta característica mostra os cuidados necessários ao armazenamento de gálio metálico⁴. Um dos usos mais comuns do metal, se deve às suas propriedades termodinâmicas, podendo ser empregado como um fluido de transmissão de calor eficiente⁸.

O gálio quando associado a elementos como arsênio,

antimônio e fósforo, formando uma liga intermetálica, caracteriza-se como um composto semi-condutor, com grande e variada faixa de propriedades, que vão desde as metálicas até as isolantes. Isto vem sendo observado com atenção desde 1952 e estes materiais semi-condutores vem se mostrando, em termos de mobilidade eletrônica, competidores potenciais do silício para certas aplicações^{12 e 13}.

Os semi-condutores de gálio são largamente usados na produção de instrumentos eletrônicos e ópticos. Na indústria eletrônica o mais usado é o arseneto de gálio. Seu uso tem tornado possível o desenvolvimento de lasers de alta eficiência, que têm sido aplicados em telecomunicações, acoplados a fibras ópticas¹, e de uma nova geração de computadores rápidos ou supercomputadores, já que os compostos semicondutores desse tipo ($A^{III}B^V$) têm um número de transportadores maior do que os de germânio e de silício (por um fator até 5 vezes maior)¹.

Além disso, compostos intermetálicos com gálio de alta pureza têm aplicações em retificadores e transistores de alta temperatura, baterias solares e outros, onde o efeito foto-voltáico pode ser utilizado⁶.

Mais recentemente, os compostos organo-gáli, como trimetilgálio, TMG, vem sendo utilizados alternativamente no crescimento de cristais de GaAs, de maneira mais eficiente¹⁴. A química dos organo-gálio vem crescendo em função das diferentes aplicabilidades destes compostos e da facilidade com que o íon Ga^{+3} tem em reagir com moléculas orgânicas^{4 e 10}.

II.4 ANÁLISE E DETERMINAÇÃO

Em solução, os íons Ga^{+3} são estáveis. Suas soluções são incolores, sendo o produto de solubilidade do hidróxido igual a $3,16 \cdot 10^{-37}$, o que proporciona a dosagem do gálio por precipitação do mesmo. Os métodos estabelecidos de análise do gálio - separação por solvente, troca iônica, volumetria de precipitação, colorimetria, espectrometria e até radiometria - vêm sendo utilizados até hoje. Atualmente um maior grau de especificidade foi alcançado nestas diversas técnicas⁸.

O gálio tem sido, também, observado como impureza em diversos materiais, como Telúrio (IV)¹⁵, Antimônio (III)¹⁶ e Arsênio (V)¹⁷. É separado destes por extração. O processo extrativo tem sido, também, utilizado na determinação espectrofotométrica de soluções de gálio. Nessas condições, o reagente 8-quinolinol é bem seletivo, exigindo, no entanto, tamponamento da solução¹⁸. Usando-se benzeno como solvente, e tendo a rodamina-B como agente complexante¹⁸⁻²⁰, o processo extrativo torna-se suficientemente adequado. As condições de extração variam de caso a caso, dependendo do material de partida, dos interferentes presentes, da técnica espectrofotométrica utilizada e do objetivo de tais determinações. Mesmo assim, pode-se verificar que, na presença de outros íons, principalmente Fe(II) e Al(III), o uso de HCl, ajustando a concentração da solução a 6M, em ácido, proporciona a extração seletiva do gálio com boa sensibilidade. Em suma, o gálio pode ser determinado usando-se técnicas diferentes, como a gravimetria²¹⁻²⁴, a

espectroscopia de absorção atômica²⁵⁻²⁷ e complexação com^{28e29} e sem extração por solvente³⁰.

A análise do gálio em material geológico, em diferentes matrizes, é bastante importante. Para solucionar este problema, já foram utilizadas diferentes técnicas analíticas para sua determinação¹⁸⁻²⁴, mas usando, quase sempre, a extração por solvente como forma de concentração e separação do gálio de vários interferentes. Em todas elas, o estudo das condições de extração, tipo de solvente utilizado, supressores de interferentes, complexantes, etc., é importante, no sentido de se obter um ponto máximo de extração do metal a partir das matrizes geológicas, levando-se em conta a técnica utilizada, posteriormente, para sua determinação analítica³⁰⁻³⁶. A grande variedade de métodos de análise já propostos demonstra a diversidade de técnicas disponíveis e aplicáveis para este metal. Sempre, no entanto, fica evidente a importância da eliminação de interferentes que, normalmente, podem estar associados com o gálio³⁷. Pensando nisso, Queiróz e Tubino³⁸ estabeleceram um método simplificado de determinação da concentração de gálio, a partir de diversos materiais geológicos que o contivessem. Esta idéia mereceu maior atenção, pois a determinação do gálio em diferentes matrizes permite avaliar a posterior utilização destes materiais para obtenção deste elemento. O processo de extração seletiva, seguido de medida espectrofotométrica, foi então usado, mostrando que o gálio pode ser extraído de solução aquosa acidificada a 6M com HCl,

utilizando-se um solvente orgânico composto de Benzeno/Acetato de Etila 3:1 v/v. Nessas condições o gálio é extraído preferencialmente à outros metais, eliminando-se a maioria dos interferentes presentes, seguindo-se a posterior medida espectrofotométrica. O método estabelecido mostra a importância do ajuste da solução aquosa a ser extraída como fator determinante na eficiência da extração. O gálio é extraído na solução orgânica na forma de complexo $RH^+.GaCl_4^-$, cor rosa-vivo (R = rodamina-B), sendo facilmente hidrolisado na presença de água não dissolvida (outra fase), formando o hidróxido correspondente.

II.5 OBTENÇÃO

O presente interesse na produção de gálio metálico de alta pureza tem levado, nos últimos anos, a uma intensa investigação dos seus métodos de obtenção e purificação.

O gálio é normalmente obtido como sub-produto da indústria de zinco ou do alumínio. Nesse sentido, são vários os trabalhos voltados à sua produção, a partir de diferentes matrizes, como por exemplo, o licor de bauxita, rejeito industrial da produção de alumínio, pelo processo Bayer. Na indústria de alumínio, a bauxita é utilizada como material de partida, sendo o $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ cristalizado a partir de soluções de alumina sódica. O gálio se concentra no licor residual de bauxita tratada¹⁸, podendo ser obtido a partir deste pois, o processo Bayer gradualmente enriquece esta solução em gálio, de uma razão Ga/Al inicial de 1/5000 para 1/300, ou seja,

atinge teores de até 0,3 g/l, o que é significativo se comparado com os teores de 0,0001 a 0,01 % contidos na bauxita^{4,6,9 e 39}.

Essa solução concentrada em gálio contém, na maioria dos casos, vanádio, fósforo, e matéria orgânica em quantidade suficiente para impedir um rendimento razoável de uma eventual eletrólise diretamente nessa solução com vistas à produção de gálio metálico^{40 e 41}.

A maioria dos métodos já apresentados, na tentativa de obtenção de gálio a partir do licor de bauxita, voltam-se para a eletrólise, após tratamento do licor. Pode-se usar para isto resinas, quelantes, etc., onde o gálio é capturado e posteriormente eluído, obtendo-se então uma solução onde ele aparece como elemento principal. É nesta solução que se processa a eletrólise. No entanto, o tratamento do licor com resinas envolve, normalmente, vários passos para que o gálio seja capturado preferencialmente a outros metais presentes⁴²⁻⁵⁶.

Para se obter um tratamento mais simplificado, de custo mais baixo, para o licor, sem utilização de resinas, seguindo-se posteriormente a eletrólise, vários trabalhos já foram apresentados, onde o gálio é concentrado em uma solução à parte, após exaustivo tratamento químico do licor, seguido, por vezes, de precipitação⁵⁷⁻⁶⁰.

Pode-se tratar o licor, também, com agentes quelantes (normalmente aminas) seguidos de extração líquido-líquido com

diferentes solventes⁶¹⁻⁶⁸.

O gálio pode, também, ser extraído do licor na forma de amálgama metálico de gálio com zinco, que é solubilizado dando uma solução alcalina galato-zincato, que é então eletrolisada para a obtenção de gálio metálico⁶⁹. Pode-se, também, fazer a eletrólise direta do licor, obtendo uma liga alumínio-gálio, donde o gálio é recuperado⁷⁰.

A extração líquido-líquido, ou, simplesmente, extração por solvente, tem se mostrado uma forma eficiente para a recuperação de gálio. O uso de diferentes solventes orgânicos, no sentido de se obter a extração quantitativa de gálio, ou de sua separação de outros íons, vem sendo empregado em conjunto com diferentes ligantes⁷¹⁻⁷⁶. Na maioria dos casos, tem sido usada uma concentração determinada de ácido clorídrico, promovendo a posterior extração do gálio na forma de $GaCl_4^-$, formando um par iônico com os diferentes ligantes. Especificamente no licor de bauxita, o gálio é facilmente extraído usando-se uma mistura de solventes (benzeno/éter) em conjunto com a rodamina-B. O gálio, nessas condições, é extraído de soluções de licor fortemente acidificadas com HCl, ajustadas a 6M em ácido⁷⁷. Estas soluções orgânicas contendo gálio podem ser consideradas as precursoras para a obtenção deste elemento, seguindo-se, então, uma posterior eletrólise.

II.6 MECANISMO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Há duas teorias principais sobre o sistema de transferência de massa líquido-líquido. Uma, a teoria do

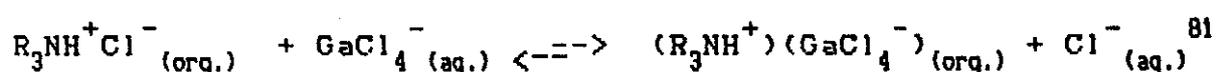
filme duplo, baseia-se na presença de filmes imóveis na interface de ambos os líquidos, nos quais a difusão molecular da substância, a se transferir, acontece. A segunda, teoria da permeação, assume que a substância é transferida de uma fase à outra por correntes da fase extratora, separando moléculas da substância a se transferir, da fase líquida extraída. Ambas as teorias não revelam totalmente a essência do mecanismo de transferência de massa mas, quando analisadas em conjunto e, com algumas modificações, podem mostrar, de modo geral, o mecanismo de um sistema específico de extração líquido-líquido⁷⁸.

No caso específico do gálio, e de elementos próximos à ele na tabela periódica, a formação de complexos halogeno-metalatos é bastante conhecida, sendo sua extração em fase orgânica, apolar ou polar, objeto de estudo para determinações analíticas destes elementos, na presença uns dos outros⁷⁹.

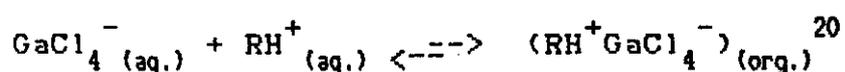
O clorocomplexo de gálio, tetraclorogalato ($GaCl_4^-$), é facilmente formado em soluções aquosas de gálio pela adição de ácido clorídrico^{18,19,31,32,34,35 e 38}, ou uma combinação do ácido com cloretos²⁰. De qualquer modo, este complexo é facilmente extraído com soluções orgânicas na presença de diferentes ligantes. A rodamina-B tem sido utilizada em conjunto com diferentes solventes, dos quais, o mais comum, é o benzeno^{18-20,32 e 38}.

O clorocomplexo de gálio (III) contendo o maior número de íons Cl^- , que pode ser formado em solução ácida de HCl, é

o tetraédrico GaCl_4^- . Este tende à formação de par iônico, como já foi observado por Taylor⁸⁰, tanto em fase aquosa, associado ao próton H^+ correspondente, quanto em fase orgânica, quando extraído na presença de ligantes como a rodamina-B, na razão 1:1, ou outros^{20,38 e 81}. Nestas condições, a extração do gálio, a partir de soluções acidificadas de HCl, usando solventes orgânicos e ligantes, pode ser entendida de diferentes formas :



ou



Dentro destas hipóteses, pode-se concluir que o clorocomplexo de gálio, GaCl_4^- , deve ser extraído em função da formação de par iônico, em solução orgânica.

A extração do gálio, na forma de seu clorocomplexo, em presença de rodamina-B, depende diretamente da concentração de ácido ou, mais especificamente, de íons cloreto, na solução aquosa que contenha o gálio. A extração será máxima se a concentração de HCl encontrar-se ao redor de 6M, e se a rodamina-B estiver presente em excesso^{18-20,31,32e38}.

Sabe-se, no entanto, que íons como, antimônio, Sb^{+5} , tálio, Tl^{+3} , ferro, Fe^{+3} e ouro, Au^{+3} , reagem também com rodamina-B em meio de ácido clorídrico, dando complexos vermelhos ou violetas, solúveis em benzeno³¹. No entanto, Fe^{+2} , Sb^{+3} , Tl^{+1} , Zn^{+2} , Au^{+3} e Ti^{+3} , não formam clorocomplexos extratíveis, quando presentes em quantidades moderadas^{32 e 38}. Outros íons metálicos não são extratíveis

nas condições de extração do gálio, quando presentes em pequenas quantidades³⁸.

II.7 $Ga(OH)_3$, UM PRODUTO INTERMEDIÁRIO

Apesar do licor de bauxita ter como característica uma maior concentração de gálio, do que aquela encontrada no mineral, este apresenta ainda, quantidades relativamente grandes de alumínio dissolvido. Junto ao alumínio, encontram-se grandes quantidades de ferro III. Estes íons, quando presentes em níveis altos, interferem consideravelmente no sistema de extração líquido-líquido, sendo extraídos em conjunto ao gálio, na forma de clorocomplexos.

Segundo Hudson⁹, para se obter uma eletrólise eficiente do licor, deve-se mudar a razão de concentração gálio / alumínio presentes. Na produção americana de gálio, a mudança dessa proporção foi, inicialmente, efetuada pela precipitação de aluminato de cálcio. Um segundo método faz uso da carbonatação, onde o carbonato de alumínio é preferencialmente precipitado em relação ao gálio. O chamado "concentrado" (licor residual) obtido contém 0,45 % de gálio (expresso como Ga_2O_3) e 47,4 % de alumínio (expresso em Al_2O_3), sendo posteriormente tratado com hidróxido de sódio para solubilizar totalmente o óxido de gálio. Desta solução é que se segue a eletrólise. É importante notar que o aumento da concentração de gálio em relação ao alumínio (que é constituinte majoritário nas soluções que contém gálio) é a

etapa mais importante na obtenção de gálio de alta pureza.

Nesse sentido, o hidróxido de gálio, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, pode funcionar como um produto intermediário importante na produção de gálio metálico. Sua precipitação é fácil, apesar de ocorrer conjuntamente com a do alumínio. No entanto, o produto assim obtido, facilitará a redução do Ga^{+3} a gálio metálico, via eletrólise, já que é facilmente solubilizado em soluções alcalinas.

Os íons Ga^{+3} são facilmente hidrolisáveis. A primeira espécie hidrolisada formada é o cátion $(\text{Ga}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{+2}$. No entanto, se íons haletos estiverem presentes em solução, o Ga(III) tende à formação de seus haletos correspondentes⁸². Nesse caso, o gálio pode ser hidrolisado na forma de seus hidróxidos correspondentes, por ajuste de pH. Normalmente, o $\text{Ga}(\text{OH})_3$ é obtido a partir de soluções ácidas, pela adição lenta de vários alcalis (KOH , NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , NaHCO_3), mantendo o pH entre 6 e 10^{8,83-85}.

O gálio é também precipitado em conjunto com outros íons metálicos, com pequenas variações de faixa de pH^{11,86-93}.

Quando precipitado, inicialmente na forma de hidróxido, o gálio tem como característica um caráter polimórfico, que varia grandemente, conforme as condições de precipitação, como por exemplo : tempo e temperatura de precipitação, presença de íons metálicos, álcali empregado e tipo de solução a partir da qual ele é precipitado. Na verdade, o do hidróxido de gálio, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, permanece na forma "gel" por um período curto, (10min), apresentando um pequeno intervalo de temperatura de precipitação, 0 a 50° C⁸³⁻⁸⁵. A

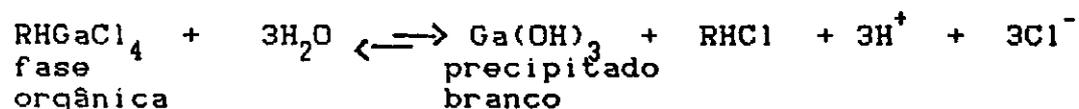
partir desses limites, observa-se o polimorfismo dos vários hidróxidos ou óxidos de gálio. A altas temperaturas a forma estável encontrada a partir do "gel" é o β -Ga₂O₃. Dependendo das condições de precipitação do Ga(OH)₃, o Ga₂O₃ formado pela decomposição térmica do hidróxido, assume diferentes graus de cristalinidade, (α , β , γ , ϵ e σ), que podem co-existir ou não⁸³⁻⁸⁵.

II.8 HIDRÓXIDO DE GÁLIO A PARTIR DO TETRACLOROGALATO.

RE-EXTRAÇÃO

Diferentes complexos de gálio, extraídos em fase orgânica, têm sido estudados no sentido de elucidar a hidrólise do gálio frente à moléculas de água. É possível, dessa forma, determinar as constantes de equilíbrio da hidrólise do gálio, que caracterizam seu carácter fortemente ácido⁹⁴⁻⁹⁶.

O complexo rodamina-B clorogalato é estável por longos períodos de tempo, na ausência de fase aquosa. Na presença desta, no entanto, a hidrólise do complexo acontece, e pode ser, provavelmente, representada pela equação³⁸:



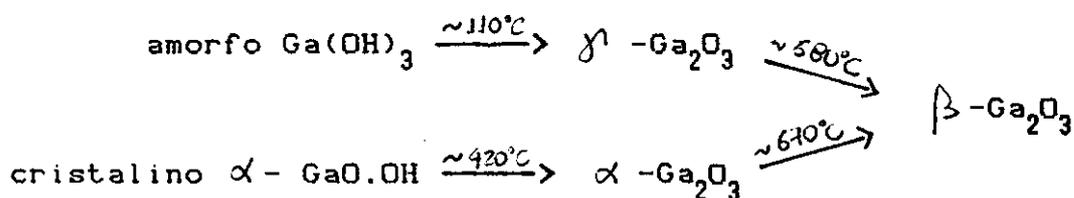
O hidróxido de gálio aparece, na fase aquosa, sob a forma de um precipitado branco, que se dissolve facilmente se um excesso de hidroxila estiver presente. A evidência desse processo é a perda de coloração rosa da fase orgânica, característica do complexo nela dissolvido. A rodamina-B

permanece dissolvida na fase orgânica³⁸.

II.9 CARACTERIZAÇÃO DO HIDRÓXIDO/ÓXIDO DE GÁLIO

A caracterização do hidróxido/óxido de gálio, na forma sólida, pode ser obtida através da técnica de Espectroscopia de Infra-Vermelho. Tanto o óxido de gálio, quanto o de alumínio, têm espectros no I.V., bastante característicos, ainda que algo semelhantes^{97 e 98}.

Os hidróxidos/óxidos de gálio, podem ser assim chamados pelas suas características polimórficas. Sabe-se que, na verdade, o hidróxido de gálio é dificilmente obtido, mesmo em condições controladas e é denominado "gel" onde, provavelmente, devem co-existir várias formas combinadas de hidróxido, como por exemplo, o GaO_2H ⁸³. Tanto a partir do "gel" amorfo, quanto do óxido-hidróxido cristalino, obtém-se, por aquecimento, a forma cristalina mais estável, conhecida como $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, que é formada em temperaturas acima de 700°C .



A espécie $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pode ser facilmente caracterizada, tanto por sua cristalinidade, via Raio-X⁸³⁻⁸⁵, como por estudos de decomposição térmica^{84 e 85}.

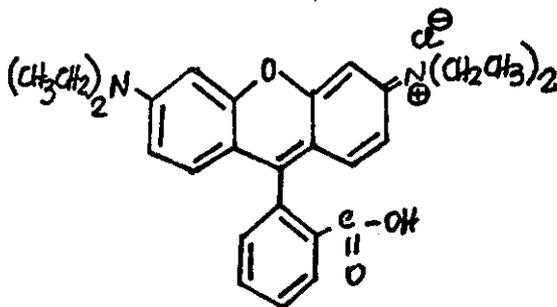
Se o produto apresenta-se cristalino, a Fluorescência de Raio-X pode ser facilmente empregada, para se obter a quantidade de impurezas presentes. A Absorção Atômica pode ser, também, empregada como técnica complementar, quantificando as impurezas, dando por consequência a pureza de gálio.

II.10 DEMANDA ATUAL

Desde que a bauxita contém, normalmente, 0,003 % a 0,01 % de gálio, sua completa recuperação poderia render entre 500 a 1000 ton/ano. No entanto, o consumo atual de gálio, mesmo crescendo rapidamente, é de apenas 1 % deste total, e sua produção está na ordem de 10 ton/ano⁹⁹.

Atualmente, o preço do gálio metálico, varia com seu grau de pureza e é comparável ao do ouro (cerca de 13 dólares/g, no mercado internacional), ou seja, 13,20 dólares/g, do metal de 99,9999 % de pureza¹⁰⁰, usado na fabricação de material eletrônico, como lasers e microcircuitos.

OBSERVAÇÃO = ESTRUTURA DA RODAMINA-B



III EXPERIMENTAL

III.1 APARELHAGEM UTILIZADA

- Espectrofotômetro MICRONAL, modelo B382
- Regulador de voltagem automático KRON
- Banho termostetizado MGW/LAUDA, RC6 (FAPESP:87/3011-7)
- Refratômetro ABBE
- Bomba peristáltica (FAP:127/87)
- Bomba peristáltica ISMATEC, mp130J-4(FAPESP:87/3011-7)
- Difratorômetro de raio-X, XD-3A, SHIMADZU
- Espectrômetro de infra-vermelho PERKIN-ELMER, 1430
- Espectrômetro de absorção atômica PERKIN-ELMER, 5000
- Polarógrafo de pulso diferencial E.G.eG./P.A.R., 264A
- Espectrômetro de fluorescência de raio-X PHILLIPS, 130
- T.G.A.(Analisador Termo Gravimétrico) PERKIN-ELMER, DCS-2

III.2 TESTES INICIAIS

No início do trabalho, era necessário que fossem estabelecidas algumas diretrizes. Inicialmente, antes da obtenção do gálio, era preciso determinar sua concentração no rejeito industrial (licor do processo Bayer de obtenção de alumínio). Baseados nos resultados obtidos anteriormente por Queiróz e Tubino³⁸, onde a determinação quantitativa de gálio foi feita usando a rodamina-B, (que forma um complexo de coloração róseo-violácea muito intensa com o gálio, quando dissolvido em um solvente composto de benzeno/acetato de etila 3:1 v/v), dirigimos nossos testes preliminares, usando este ligante, testando, no entanto, outros solventes que pudessem extrair o complexo formado.

Estes primeiros estudos foram efetuados utilizando-se uma solução simulada a partir de folhas de alumínio metálico, onde há uma quantidade razoável de gálio (~ 5 ppm).

III.2.1 SOLUÇÃO DE TESTES

Pesou-se 2 g de folha de alumínio; dissolveu-se com 100ml solução de H_2SO_4 P.A. 1:1 v/v em banho maria. Filtrou-se e, a seguir, completou-se o volume com água destilada.

III.2.2 SOLUÇÃO DE RODAMINA-B 0,5 %

A solução de cloridrato de rodamina-B, foi obtida pela dissolução de 2,5 g da substância P.A. em 500 ml de água destilada a frio.

Com estas duas soluções, foram efetuados testes com diferentes solventes, em tubos de extração de 5 ml, onde se verificou, visualmente :

- a cor formada, - a separação das fases, - se o branco

apresentava ausência de cor na fase orgânica (ausência de gálio), - formação de emulsão, - "aparência" das fases.

III.2.3 DESCRIÇÃO DO TESTE

Ao tubo de extração, adicionou-se 2 ml da solução de alumínio, 2 ml de HCl conc. e 3 gotas de $TiCl_3$ 15 %, para a redução de Fe III a Fe II. Homogeneizou-se a solução e então adicionou-se o solvente orgânico. Agitou-se vigorosamente por 15 seg. e, após a separação das fases, o extrato orgânico foi transferido à um tubo de ensaio, contendo 2 gotas de solução de rodamiça-B.

OBSERVAÇÕES EFETUADAS

SOLVENTE*	COR DO BRANCO	APARÊNCIA	COR COM GÁLIO
M.I.C.	vermelho	fases turvas	-----
tolueno	incolor	má separação	vinho
diclorometano	vermelho	fases turvas	-----
benzeno	incolor	fases turvas	róseo-vinho
acetato de etila	vermelho	boa separação	-----
B/AC	incolor	boa separação	róseo

M.I.C. = metila isobutil cetona

B/AC = benzeno / acetato de etila 3:1 v/v (* todos P.A.)

Dos resultados acima, observamos inicialmente que tanto tolueno, benzeno e benzeno/acetato de etila 3:1 v/v, poderiam ser usados como solventes extratores, para a extração quantitativa de gálio, aliás, como já verificado por outros autores^{18-20,32 e 38}. Dos três, o menos tóxico, tolueno, apresentava dificuldades na separação das fases e turvamento intenso na solução orgânica que extraíu o gálio. Entre

benzeno e benzeno/acetato de etila, a escolha recaiu prontamente sobre o segundo, já que, pensando em medidas espectrofotométricas e poder de extração, foi mostrado³⁸ e comprovado neste trabalho que, esta mistura possibilita uma leitura espectrofotométrica precisa, pois a adição de acetato de etila resolve os problemas de turvamento da solução, ajudando na dissolução da água presente no solvente orgânico após a extração. Também, um maior poder de extração foi observado visualmente, em relação ao benzeno, aliás como já verificado por outros autores^{32 e 38}.

Apesar do acetato de etila apresentar coloração avermelhada com rodamina-B, na mistura 3:1 v/v, benzeno/acetato de etila, este ligante não apresenta coloração.

III.3 ELABORAÇÃO DA CURVA PADRÃO

Para a elaboração de medidas quantitativas de gálio, a metodologia de trabalho de Queiróz e Tubino³⁸ pareceu adequada. Sendo assim, o gálio seria extraído a partir de solução aquosa, com o solvente benzeno/acetato de etila 3:1 v/v, na presença de rodamina-B. A solução colorida formada seria então medida, contra um branco de benzeno/acetato de etila 3:1 v/v, em 560 nm.

Para o estabelecimento das melhores condições de extração do gálio, uma vez definido o solvente, foi necessário preparar uma solução estoque de gálio.

III.3.1 SOLUÇÃO ESTOQUE DE GÁLIO

A solução foi preparada com metal de pureza eletrolítica (99,9999%). Foram dissolvidos $0,1303 \pm 0,0002$ g de gálio metálico, em 250 ml de ácido sulfúrico 1:1 v/v, em banho maria, alternando-se o uso de ultra som. O processo de dissolução tomou, ao todo, 3 dias. Uma vez dissolvido o metal, transferiu-se a solução para balão volumétrico de 1 litro e completou-se o volume com água destilada.

III.3.2 MISTURA BENZENO/ACETATO DE ETILA

A solução extratora benzeno/acetato de etila, na proporção 3:1 v/v, foi preparada utilizando-se benzeno P.A., devidamente tratado¹⁰¹ para a eliminação de tiofeno e outros compostos de enxofre, e acetato de etila P.A..

Como etapa seguinte foi efetuado um estudo para estabelecer as condições ideais de extração, no que se refere : a concentração final de HCl; o volume relativo "solução de gálio/solvente".

Nestas observações a concentração de rodamina-B esteve presente sempre em excesso, na proporção de $RH^+ 6 : 1 GaCl_4^-$ aproximadamente.

III.3.3 PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO versus CONCENTRAÇÃO DE HCL

Para determinar a concentração ideal de HCl, as extrações foram feitas em balões de 25 ml, com a adição de 0,5 ml de solução de gálio, em duas concentrações diferentes, e 4,5 ml entre água destilada e HCl conc., perfazendo um total de 5,0 ml de solução de gálio. Adicionou-se 2 gotas de $TiCl_3$ 15 % e 5 gotas de solução de rodamina-B. Homogeneizou-se

e adicionou-se 5 ml de solvente extrator benzeno/ac. etila. Agitou-se vigorosamente por 15 segundos e após a separação das fases, transferiu-se, com o uso de uma pipeta contagotas, cuidadosamente a fase orgânica para um balão de 10 ml, evitando-se gotículas de água. Completou-se o volume com solução extratora e a absorvância foi então medida espectrofotometricamente a 560 nm. Os resultados estão apresentados nas TABELAS III.3.3.1 e III.3.3.2 e no GRÁFICO III.3.3.1.

III.3.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO

VOLUME DA SOLUÇÃO DE GÁLIO/VOLUME DE SOLVENTE

Para estabelecer a relação de volume entre "solução de gálio e o solvente extrator", a mesma metodologia (ítem III.2.3) foi seguida. Usou-se porém, nesta etapa, uma solução mais concentrada de gálio para a extração, onde se fixou também a concentração de HCl igual a 6 M, e um volume de solução de gálio de 3 ml, sendo 1,5 ml correspondentes a solução de gálio e 1,5 ml correspondentes ao ácido clorídrico concentrado. Os demais parâmetros foram os mesmos da extração anterior (ítem III.2.3), só se modificando o volume do solvente extrator benzeno/acetato de etila 3:1 v/v. Os resultados são apresentados na TABELA III.3.4.1 e GRÁFICO III.3.4.1.

III.3.5 CURVA PADRÃO

A partir dos parâmetros analisados anteriormente, se fixou uma concentração de HCl de 6 M e uma relação de volume "solução de gálio/solvente" 1:1, que se mostrou adequada, para efetuar uma curva padrão, GRÁFICO III.3.5.1.

TABELA III.3.3.1- Extração de gálio de solução padrão
em função da [HCl]

vide gráfico III.3.3.1, curva a

condições :

n^o de extrações por determinação = uma

tempo de agitação = 15 segundos

[Ga]_{fase aquosa} = 3,74 . 10⁻⁶ M

relação volume "solução de gálio/solvente" = 1:1

temperatura = 20-25 ° C (ambiente)

[HCl] mol.dm ⁻³	extração ± d %	n ^o det.	d _r (%)
12	7,8 ± 0,1	2	1,3
10	44,1 ± 0,1	2	0,2
8	80,4 ± 0,2	2	0,3
6	89,5 ± 0,4	2	0,5
4	82,4 ± 0,7	2	0,9

d = desvio médio

d_r = desvio médio relativo

TABELA III.3.3.2 - Extração de gálio de solução padrão em função da [HCl]

condições :

n^o de extrações por determinação = uma

tempo de agitação = 15 segundos

[Ga]_{fase aquosa} = $3,40 \cdot 10^{-5}$ M

relação volume "solução de gálio/solvente" = 1:1

temperatura = 20-25 ° C (ambiente)

vide gráfico III.3.3.1, curva b

[HCl]	extração ± d	n ^o det.	$\frac{d_r}{r}$
mol.dm ⁻³	%		(%)
12	9,3 ± 0,1	2	1,4
10	52,9 ± 0,1	2	0,2
8	67,7 ± 0,0	2	0,0
6	95,7 ± 0,4	2	0,4
4	71,6 ± 0,6	2	0,9
2	45,1 ± 0,1	2	0,2

d = desvio médio

d_r = desvio médio relativo

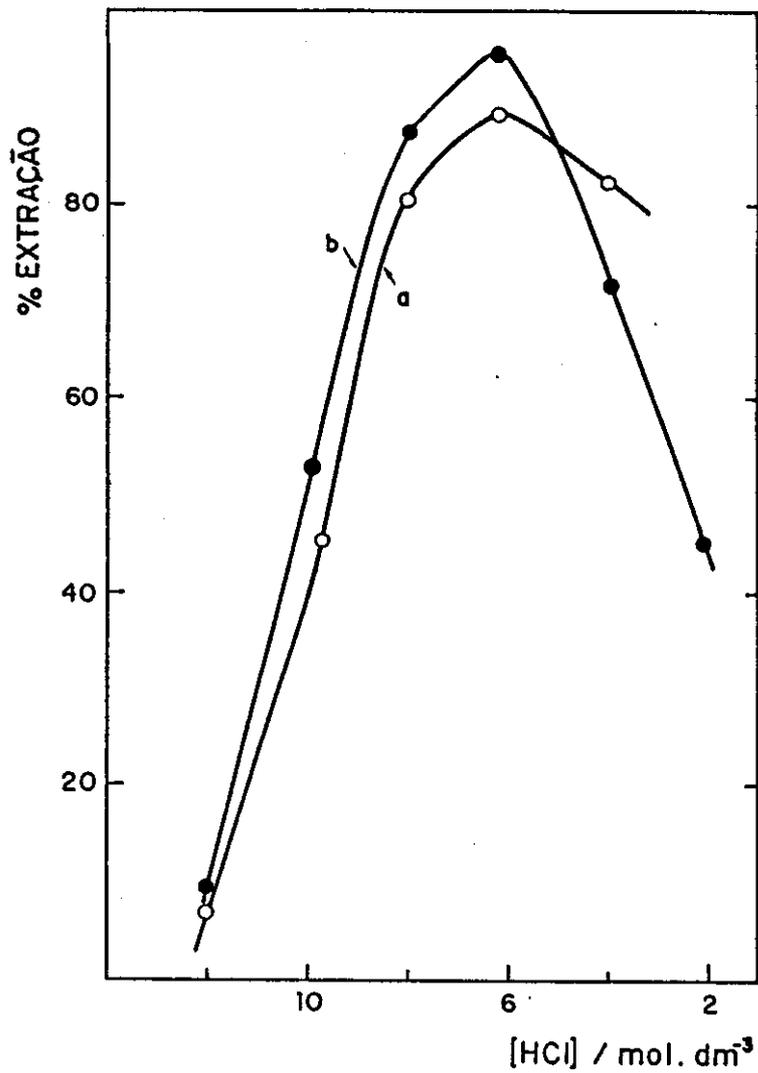


GRÁFICO III.3.3.1 -Extração do gálio de solução padrão, em função da concentração de ácido clorídrico. curva correspondente à TABELA III.3.3.1, (curva a) e à TABELA III.3.3.2, (curva b).

TABELA III.3.4.1 - Extração de gálio de solução padrão em função da relação volume "solução de gálio/solvente"

condições :

n^o de extrações por determinação = uma

tempo de agitação = 15 segundos

[Ga]_{fase aquosa} = 3,40.10⁻⁵ M

temperatura = 20-25 ° C (ambiente)

[HCl] = 6 M

vide gráfico III.3.4.1

(A) Sol. de gálio ml	(B) Solvente ml	relação (B)/(A)	extração ± d %	d _r %	n ^o det
-------------------------	--------------------	-----------------	-------------------	---------------------	--------------------

3,0	1,0	1/3	73,9 ± 0,2	0,3	2
3,0	1,5	1/2	81,7 ± 1,0	1,2	2
3,0	2,0	2/3	83,1 ± 1,0	1,2	2
3,0	2,5	5/6	84,1 ± 0,7	0,8	2
3,0	3,0	1/1	89,8 ± 0,0	0,0	2
3,0	3,5	7/6	93,1 ± 1,0	1,1	2
3,0	4,0	4/3	95,4 ± 0,2	0,2	2
3,0	4,5	9/6	93,4 ± 0,4	0,4	2
3,0	5,0	5/3	100,0 ± 0,5	0,5	2
3,0	6,0	2/1	97,7 ± 0,6	0,6	2

d = desvio médio

d_r = desvio médio relativo

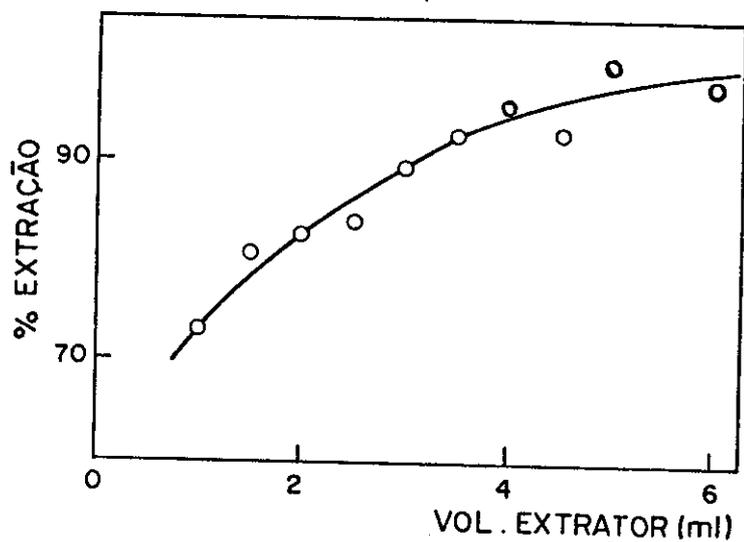


GRÁFICO III.3.4.1 - Extração do gálio de solução padrão em função do volume de "solvente" (extrator), mantido o volume da "solução de gálio" a 3 ml.
gráfico correspondente à TABELA III.3.4.1

Em tubos de extração de 5 ml foram adicionados 1 ml de solução de gálio em diferentes concentrações, 1 ml de HCl concentrado, 2 gotas de $TiCl_3$ 15 %, e 3 gotas de solução de rodamina-B 0,5 %. Homogeneizou-se a solução resultante e adicionou-se 2 ml da solução extratora benzeno/acetato de etila 3:1 v/v. Agitou-se por 15 segundos e transferiu-se a fase orgânica para um balão de 10 ml. A extração foi repetida por mais 3 vezes, número suficiente para que esta fosse total, o que se verificou pela ausência de cor na fase orgânica, na quarta extração. Completou-se o volume do balão com solvente e mediu-se a absorbância. Os valores da curva padrão estão apresentados na TABELA III.3.5.1 e GRÁFICO III.3.5.1. Dos dados assim obtidos, têm-se um valor de absorvidade molar $\epsilon = (7,87 \pm 0,44) \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (que pode ser comparado com o valor obtido por Queiróz e Tubino³⁸, de $(8,25 \pm 0,18) \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). As medidas de absorbância foram efetuadas a 560 nm ³⁸.

III.4 REJEITO INDUSTRIAL = LICOR DE BAUXITA

Para realizar o trabalho aqui proposto, a obtenção de gálio deveria estar relacionada com amostras que contivessem o metal em quantidades razoáveis.

O licor de bauxita, rejeito industrial da produção de alumínio pelo método Bayer, contém o gálio como subproduto, numa concentração maior do que aquela normalmente encontrada no mineral. O processo retira grande parte do alumínio contido no mineral e seu rejeito, chamado "licor", é uma solução fortemente alcalina (NaOH) que contém

TABELA III.3.5.1 - Curva padrão (lei de Beer) para a determinação de gálio com rodamina-B, após extração com solvente benzeno/acetato de etila 3:1 v/v

condições :

n° de extrações = quatro

tempo de agitação = 15 segundos/extração

temperatura = 20-25 ° C

EHC13 = 6 M

relação volume "solução de gálio/solvente" = 1:1

vide gráfico III.3.5.1

[Gálio]	Abs. \pm d	n° det.	$\frac{d}{r}$ (%)
[mol.dm ⁻³]			
$1,71 \cdot 10^{-5}$	$1,289 \pm 0,009$	2	0,7
$1,54 \cdot 10^{-5}$	$1,200 \pm 0,001$	2	0,1
$1,37 \cdot 10^{-5}$	$1,112 \pm 0,004$	2	0,4
$1,20 \cdot 10^{-5}$	$0,962 \pm 0,013$	3	1,3
$1,03 \cdot 10^{-5}$	$0,832 \pm 0,012$	3	1,4
$8,55 \cdot 10^{-6}$	$0,659 \pm 0,002$	3	0,3
$6,84 \cdot 10^{-6}$	$0,495 \pm 0,005$	3	1,1
$5,13 \cdot 10^{-6}$	$0,376 \pm 0,001$	2	0,2
$3,42 \cdot 10^{-6}$	$0,257 \pm 0,001$	2	0,3
$1,71 \cdot 10^{-6}$	$0,123 \pm 0,001$	2	0,8
$8,55 \cdot 10^{-7}$	$0,066 \pm 0,001$	3	1,2

correlação = 0,9981

Coef. Angular (ϵ) = $(7,87 \pm 0,44) \cdot 10^4$ l.mol⁻¹.cm⁻¹

d = desvio médio

d_r = desvio médio relativo

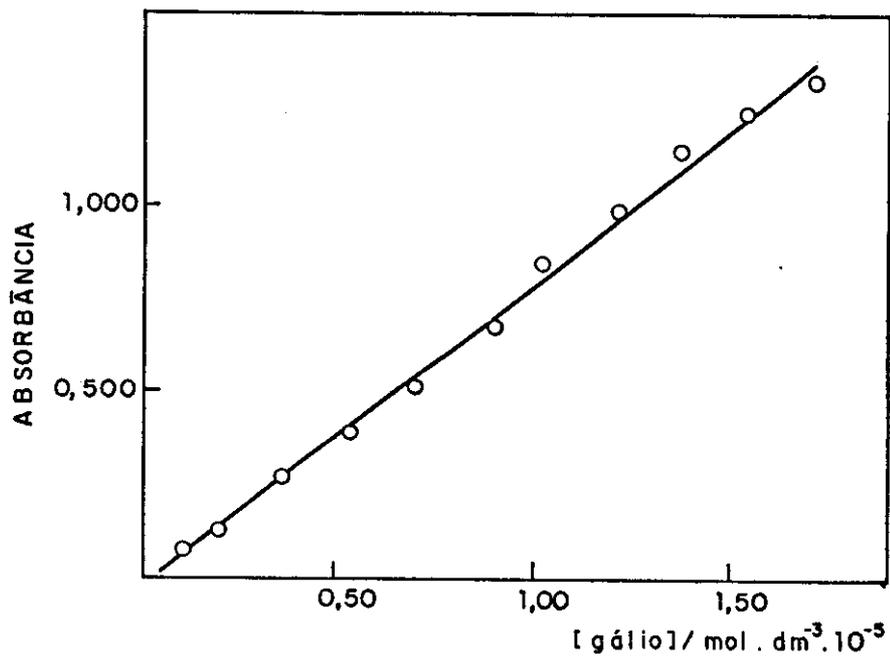


GRÁFICO III.3.5.1 - Curva padrão (lei de Beer) para a determinação de gálio com rodamina-B, após extração com solvente benzeno/acetato de etila 3:1 v/v gráfico correspondente à TABELA III.3.5.1

material orgânico e, ainda, uma grande concentração de alumínio e ferro e pequena concentração de gálio, além de outros íons.

Nesta etapa, foram concedidos pela ALCOA ALUMÍNIO-S.A., 5 recipientes de 20 litros de licor de bauxita, proveniente de uma de suas lagoas de decantação. As lagoas de decantação recebem constantemente o "licor" proveniente do tratamento alcalino da bauxita. Esta solução armazenada em lagos artificiais serve, também, como solução de lavagem do hidróxido de alumínio compactado em placas. Deste modo, o teor de gálio na lagoa é proporcional ao tempo de uso da lagoa, à quantidade de bauxita tratada e ao teor de gálio contido na bauxita. Fatores como índice pluviométrico e existência ou não de nascentes na lagoa, alteram a concentração de gálio.

Uma vez que foram estabelecidas as condições para a elaboração de uma curva padrão, o licor foi analisado para que a concentração de gálio, nele contido, fosse determinada. A análise foi efetuada em diferentes diluições, para observar possível influência da matriz. As mesmas condições de extração da curva padrão foram utilizadas, e os resultados são apresentados na TABELA III.4.1.

Do mesmo modo, uma vez determinada a concentração do licor, foi feita a verificação da porcentagem de extração do gálio em uma só extração, para as mesmas soluções da TABELA III.4.1, sendo o resultado apresentado na TABELA III.4.2.

Apesar da concentração de gálio, no licor, apresentar-

TABELA III.4.1 - Extração do gálio do licor de bauxita em diferentes diluições

condições :

n^o de extrações por determinação = quatro

tempo de agitação = 15 segundos/extração

temperatura = 20-25 ° C (ambiente)

[HCl] = 6 M

relação volume "solução de gálio/solvente" = 1:1

diluição do licor	[gálio] _{licor} ± d g.l ⁻¹ .10 ⁻²	n ^o -det	d _r %
25 "vezes"	2,12 ± 0,01	3	0,5
20 "vezes"	2,22 ± 0,01	3	0,5
15 "vezes"	2,24 ± 0,02	3	0,9
10 "vezes"	2,19 ± 0,01	3	0,5
5 "vezes"	2,11 ± 0,01	3	0,5

$$[\text{gálio}]_{\text{média}} = (2,18 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ g.l}^{-1}$$

$$\text{média do } d_r = (\pm 0,6 \%)$$

d = desvio médio

d_r = desvio médio relativo

TABELA III.4.2 - Porcentagem de extração do gálio do licor, em diferentes diluições, de bauxita numa só extração

condições :

n^o de extrações por determinação = uma

tempo de agitação = 15 segundos

temperatura = 20-25 ° C

[HCl] = 6 M

relação volume "solução de gálio/solvente" = 1:1

diluição do licor	extração ± d %	n ^o det	d _r %
25 "vezes"	79,6 ± 0,40	2	0,5
20 "vezes"	83,5 ± 0,92	2	1,1
15 "vezes"	85,9 ± 1,03	2	1,2
10 "vezes"	77,6 ± 0,16	2	0,2
5 "vezes"	83,8 ± 0,50	2	0,6

(% de Extração)_{média} = (82,1 ± 0,60)

média do d_r = (± 0,73 %)

d = desvio médio

d_r = desvio médio relativo

se 6 vezes inferior da esperada (por análises efetuadas no trabalho de Queiróz e Tubino³⁸, esperava-se concentrações da ordem de 0,10 a 0,13 g/l, para licores de bauxita), a extração foi tentada. Concentrou-se, porém, o licor pela evaporação do mesmo. Obteve-se um licor mais denso e viscoso. O tratamento deste concentrado mostrou-se mais difícil na etapa de acidulação, quando se formou uma emulsão, devido, provavelmente, à concentração de material orgânico. Houve uma certa dificuldade nesta etapa para a quebra de emulsão, que só foi, mais tarde, conseguida pela acidulação lenta e cuidadosa do licor, resfriamento da solução obtida e filtração do NaCl que se formou no processo.

A extração foi, então efetuada com a mistura benzeno/ac. etila, em porções de 150 ml de solvente e 150 ml de licor acidulado, em funil de extração de 500ml, sem o uso de rodamina-B, com a adição de 15 ml de $TiCl_3$ 15 %. O objetivo inicial destas extrações era obter o $GaCl_4^-$ livre em solução orgânica, para que se pudesse observar a hidrólise e precipitação do $Ga(OH)_3$, quando em contato com fase aquosa distinta³⁸. Após a extração, foi tentada a precipitação do hidróxido de gálio em fase orgânica pelo simples contato com a fase aquosa. Nesta etapa, observou-se que a solução orgânica extratora que continha o gálio, apresentava-se levemente amarelada, e não houve formação de precipitado. Numa segunda tentativa de obtenção de precipitado, foi feita uma re-extração, usando-se água e solução diluída de hidróxido de amônio (0,50 M). Houve a observação de precipitado em pequena quantidade, que

adquiriu, também, a coloração proveniente da solução extratora benzeno/ac. etila. Nesta etapa, dois problemas deveriam ser resolvidos : a coloração da solução extratora e a pequena quantidade de precipitado observada.

Pensando na origem da solução de trabalho, seria de se esperar que a matéria orgânica fosse extraída conjuntamente com o íon GaCl_4^- . Numa tentativa inicial de eliminação da cor, foi usado carvão ativo, onde uma pequena quantidade (ponta de espátula, cerca de 50 mg) foi suficiente, para aproximadamente 250 ml de solução orgânica benzeno/acetato de etila 3:1 v/v.

Desta solução incolor, prosseguiu-se a re-extração com solução diluída de hidróxido de amônio, NH_4OH a 0,53 M, e observou-se o turvamento da solução orgânica. Em repouso, o precipitado localizou-se na interface das soluções. Pode-se observar que o precipitado era finamente dividido e em pequena quantidade. Se deixado em contato com a solução alcalina, o precipitado tendia à redissolução com o tempo. Usando a água como fornecedora de hidroxila, o início da precipitação demorou cerca de um dia.

Estes resultados preliminares da precipitação do hidróxido de gálio pareceram bastante estranhos, já que no trabalho anterior realizado por Queiróz e Tubino³⁸, a precipitação ocorria facilmente, mesmo em soluções diluídas de gálio. Assim, foram realizados alguns testes para verificar se algum outro fator ou reagente poderia influir na precipitação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

III.4.1 TESTES

Rodamina-B

Em quatro frascos diferentes, adicionou-se quantidades idênticas do solvente benzeno/ac. etila contendo GaCl_4^- . Em dois deles adicionou-se água e nos outros dois NH_4OH a 0,53 M. Num dos frascos contendo água adicionou-se solução de rodamina-B 0,5 % ; fez-se o mesmo num dos frascos contendo NH_4OH . Observou-se o turvamento imediato nos frascos com solução alcalina. No entanto, não houve diferença no aparecimento do precipitado na presença ou não de rodamina-B.

Anion sulfato, $\text{SO}_4^{=}$

Como uma segunda hipótese, testou-se o íon sulfato, pois este estava presente nas amostras do trabalho de Tubino e Queiróz³⁸. Usou-se Na_2SO_4 dissolvido em solução de NH_4OH 0,53 M e H_2SO_4 diluído em conjunto com NH_4OH (portanto solução de sulfato de amônio com excesso de NH_4OH), mantendo-se a alcalinidade da solução, ou cerca de 0,2 M em NH_4OH . Não se verificou diferença na precipitação.

Outros solventes

Tentou-se, ainda, uma extração com outros solventes e precipitação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ nestes. Foram testados clorofórmio e tetracloreto de carbono, mas não houve formação de precipitado quando do tratamento com solução alcalina.

Influência da temperatura

Verificou-se finalmente se o aumento de temperatura poderia influir no aparecimento de precipitado. Foi realizado, então, um "refluxo" entre 30 e 40 ° C, por dois dias, em balão contendo 5,0 ml de água destilada e 25,0 ml de

solução de benzeno/ac. etila contendo GaCl_4^- , com adição de rodamina-B para facilitar o controle visual. Não houve formação de precipitado.

III.5 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE GÁLIO

Com o objetivo de tentar esclarecer, em parte, a cinética de precipitação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$, quando obtido por re-extração de fase orgânica com solução alcalina, foram idealizados, no laboratório, alguns experimentos cinéticos turbidimétricos, de duas fases líquidas.

III.5.1 DESCRIÇÃO DA CINÉTICA

O estudo foi feito usando-se duas fases na cela espectrofotométrica, sendo 0,2 ml de solução aquosa de NH_4OH (em concentrações variadas), mais 2,0 ml de fase orgânica benzeno/ac. etila contendo GaCl_4^- . As medidas turbidimétricas foram efetuadas na fase orgânica, em $\lambda = 420 \text{ nm}$, com cela em suporte termostaticado, ajustado a $20,00 \pm 0,05^\circ \text{ C}$. Os resultados estão apresentados na TABELA III.5.1.1 e GRÁFICOS III.5.1.1 e III.5.1.2 (este último exemplifica um experimento com NH_4OH 0,10 M).

III.5.2 TENTATIVAS INICIAIS DE OBTENÇÃO DO $\text{Ga}(\text{OH})_3$

Inicialmente, optou-se por filtrar a fase orgânica de benzeno/ac. etila onde poderia estar o precipitado. Extrauiu-se o gálio, partir do licor tratado, em funil de separação, com solução de benzeno/ac. etila. Depois de separada a fase orgânica, efetuou-se o tratamento com NH_4OH (re-extração), separou-se novamente a fase orgânica e filtrou-se a mesma em

TABELA III.5.1.1 - Variação da constante observada de velocidade, de pseudo-primeira ordem, da precipitação de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ em benzeno/acetato de etila, na presença de soluções aquosas de NH_4OH de diferentes concentrações. condições :

temperatura = $20,00 \pm 0,05$ ° C

$\lambda = 420$ nm

Cinética de duas fases líquidas - os valores observados refletem a resultante da reação de precipitação na interface das soluções e a difusão deste através do solvente orgânico

$[\text{Ga}^{+3}] = 1,36 \cdot 10^{-5}$ M (na forma de HGaCl_4).

Vide gráfico III.5.1.1

$[\text{NH}_4\text{OH}]$ mol.dm ⁻³	$k_{\text{obs}} \pm d$ 10^{-3} min^{-1}	$\frac{d_r}{\%}$	n ^o det
0,01	$15,5 \pm 3,8$	24,3	3
0,05	$56,4 \pm 2,5$	4,4	4
0,10	$98,4 \pm 1,3$	1,4	3
0,20	$100,8 \pm 10,5$	10,4	2

d = desvio médio

d_r = desvio médio relativo

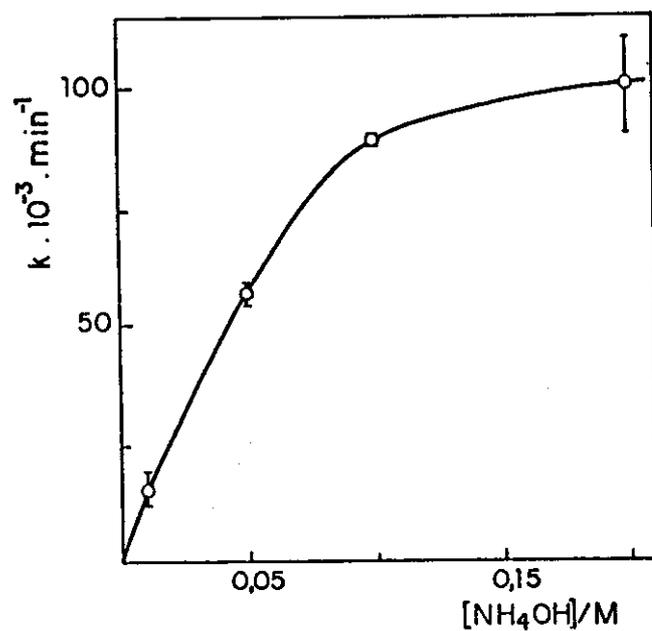


GRAFICO III.5.1.1 - Variação da constante observada de velocidade de pseudo-primeira ordem, da precipitação do Ga(OH)₃ em benzeno/acetato de etila, na presença de soluções aquosas de NH₄OH em diferentes concentrações
Gráfico correspondente à TABELA III.5.1.1

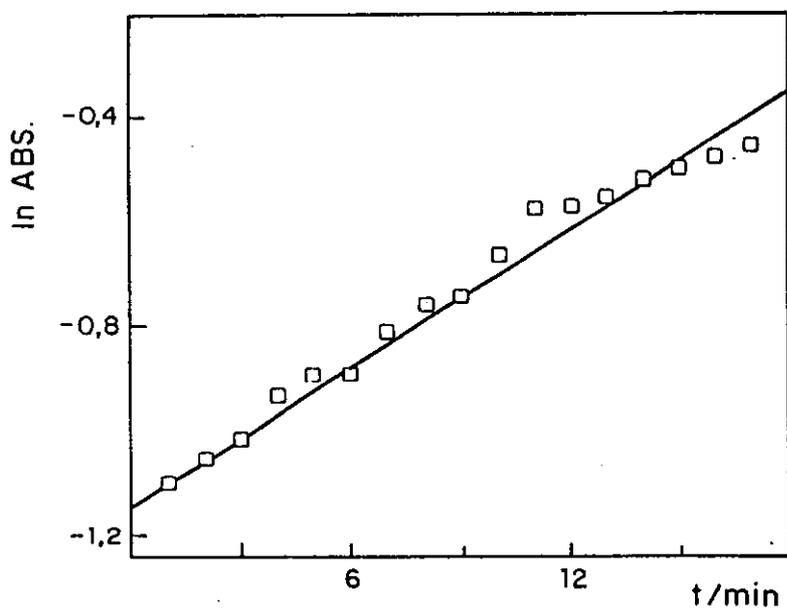


GRÁFICO III.5.1.2 -Variação do logaritmo da absorvância da solução de benzeno/acetato de etila, em função da formação de precipitado de $\text{Ga}(\text{OH})_3$, na presença de solução aquosa de NH_4OH a 0,10 M.

filtro de vidro sinterizado (tipo F). Observou-se um precipitado que turvava a fase orgânica, mas não houve no entanto acúmulo visível no filtro. Para verificar a presença do $\text{Ga}(\text{OH})_3$, passou-se através do filtro, uma solução de HCl 6M. O filtrado apresentou a coloração característica do complexo GaCl_4^- com rodamina-B, quando extraído com o solvente benzeno/acetila 3:1 v/v. O hidróxido de gálio, portanto, foi retido no filtro. Nesta etapa, para acumular o precipitado, por extração manual, seria dispendido um tempo muito grande. Foi quando estabeleceu-se que o acúmulo do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ poderia ser efetuado através de um método contínuo. Foi elaborado, então, um sistema onde ocorreria a extração do GaCl_4^- do licor, com posterior precipitação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ e sua subsequente separação por filtração, em linha, com o uso de uma bomba peristáltica. O esquema inicial montado é mostrado na FIGURA III.5.2.

III.6 DESCRIÇÃO DO SISTEMA CONTÍNUO

Para viabilizar o sistema proposto, foram usados tubos de silicone adaptados para este fim, já que tubos de Tygon são rapidamente atacados pelo solvente em uso. A solução do licor foi introduzida já tratada com HCl a 6M e TiCl_3 15 % para a redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} . Além disso, alguns itens foram construídos para proporcionar a extração, separação, eliminação de matéria orgânica e filtração do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ no final da linha. A FIGURA III.6.1 detalha estes itens.

Devido à problemas de perda de carga ao longo da linha, e pela constatação espectrofotométrica que o carvão ativo

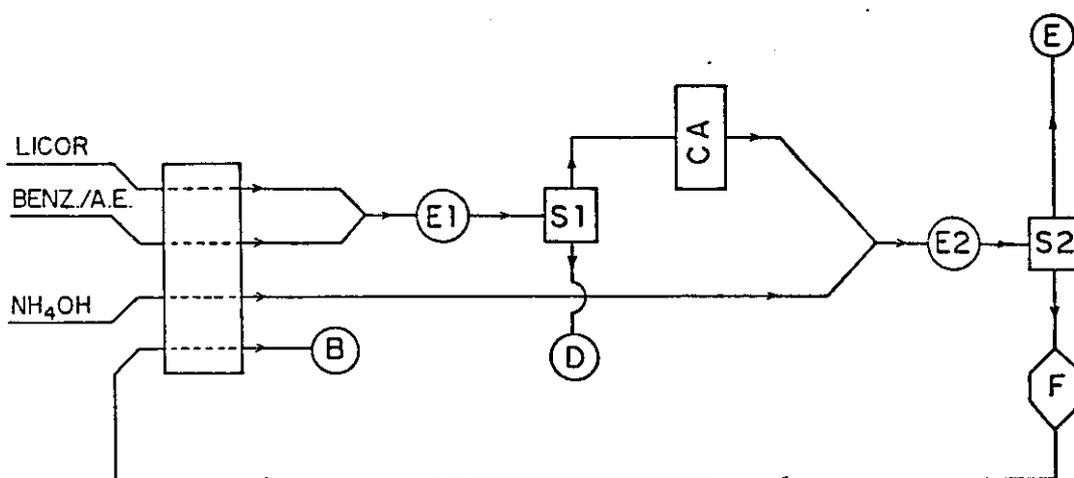


FIGURA III.5.2 - Sistema contínuo inicialmente montado,
onde :

E1 e E2 = extratores de vidro*

S1 e S2 = separadores*

CA = filtro com carvão ativo*

E = solução alcalina

B = solvente reciclável

D = rejeito do licor

F = filtro de vidro sinterizado*

* vide FIGURA III.6.1a,b,c e d, para esclarecimentos.

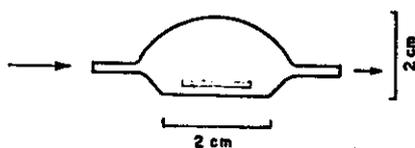


FIGURA III.6.1.a - (E1 e E2) = extratores construídos em vidro, contendo barra magnética em seu interior, acionada por agitador externo.

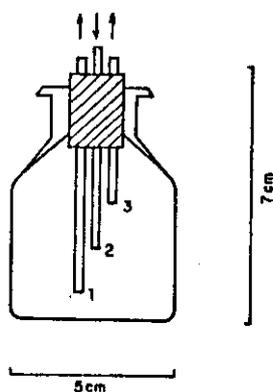


FIGURA III.6.1.b - (S1 e S2) = separadores construídos em vidro que, por gravidade, proporcionam a separação das fases. Entrada em 2. Saídas em 1 e 3, da solução aquosa e da solução orgânica respectivamente.

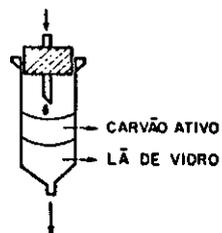


FIGURA III.6.1.c-(CA) = seringa de polietileno de 5 ml, arrolhada, por onde a fase orgânica passa continuamente, sendo filtrada pelo carvão ativo.

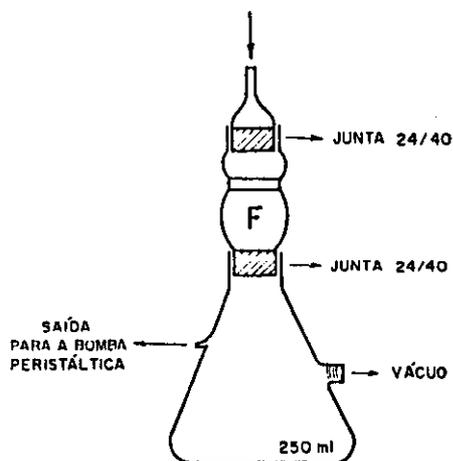


FIGURA III.6.1.d - (F) = filtro de vidro sinterizado, de granulação fina, adaptado com juntas esmerilhadas, 24/40 por onde o solvente passa e é filtrado, sendo recolhido no kitassato onde é succionado novamente ao sistema para reciclar. Usa-se vácuo para acelerar a filtração.

retinha o gálio extraído, junto com a matéria orgânica, depois de algumas tentativas, optou-se pelo esquema mostrado na FIGURA III.6.2, que foi utilizado por um longo período de tempo, na tentativa de se observar o acúmulo do precipitado de $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Nesse sistema, foram testadas as concentrações em diferentes pontos para tentar esclarecer finalmente se seria ou não possível a obtenção de quantidades razoáveis do precipitado. Nos pontos marcados na FIGURA III.6.2, determinamos a concentração do gálio :

ponto	[gálio] / g.l^{-1}
A	$2,38.10^{-2}$
B	---
C	$0,76.10^{-2}$
D	$1,46.10^{-2}$
E	---

Antes do tratamento com HCl para ajuste de acidez e introdução em A, o licor apresentava uma concentração de $3,75.10^{-2} \text{ g.l}^{-1}$.

Comparando-se os resultados obtidos no ponto D, referente ao rejeito de licor após a extração, com a concentração no ponto A, verificou-se uma eficiência de 39%. Em função do resultado obtido no ponto C, a eficiência da extração passa a ser 32%.

Para melhorar a eficiência da extração, inicialmente, tentou-se algumas modificações nos extratores, com a introdução de pequenas "chicanas" para aumentar o turbilhamento das soluções em mistura. Mesmo assim, percebeu-se que a extração do GaCl_4^- pela solução orgânica

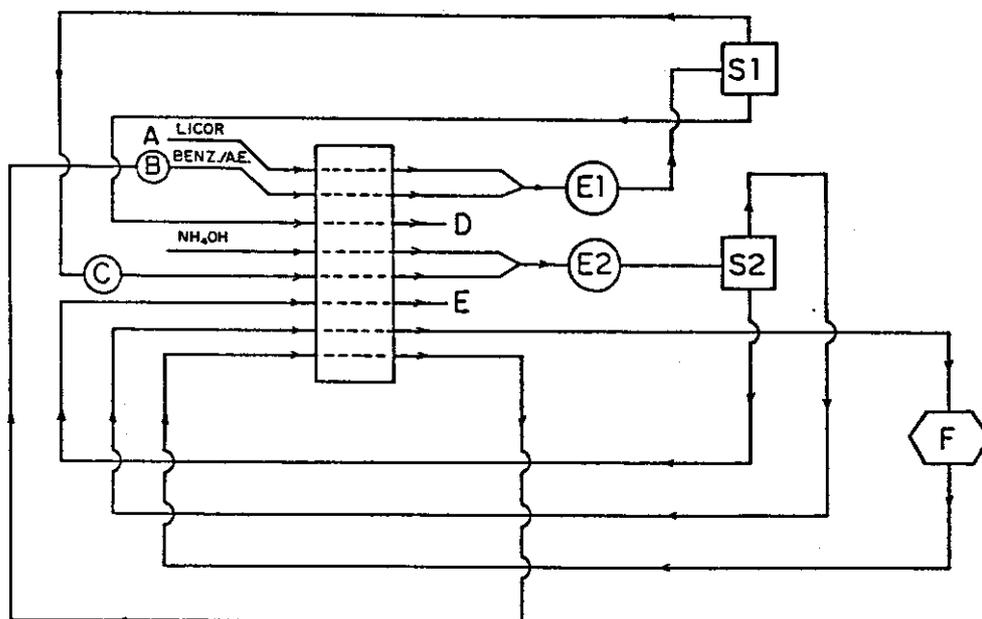


FIGURA III.6.2 - Sistema contínuo para o acúmulo de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ pela filtração da fase orgânica, onde :

A = entrada do licor tratado

B = reciclagem do solvente

C = rebombeamento do solvente após extração do $\text{GaCl}_4^- \cdot \text{RH}^+$

D = rejeito do licor

E = acúmulo da solução alcalina após re-extração

E1, E2, S1, S2 e F = vide figura III.6.1

deveria depender de outros fatores que não a agitação. A rodamina-B foi finalmente introduzida no sistema. Apesar de ser um fator a mais a controlar que, inclusive, pode introduzir impurezas no produto final, sua introdução mostrou-se vantajosa, depois de alguns testes específicos. Pode-se verificar que, a extração da espécie GaCl_4^- é facilitada pela formação de par iônico com a rodamina-B na solução extratora. Desse modo, a rodamina-B passou a ser fator importante na extração. Os testes a seguir mostrados, comprovam esta importância :

1ª SIMULAÇÃO

Em tubo de extração de 5 ml, adicionou-se 1 ml de solução de licor, acidulado a 6 M com HCl e tratado com 2 gotas de TiCl_3 15 %, mais 1 ml de solução extratora de benzeno/ac. etila. Agitou-se vigorosamente por 15 segundos. O extrato orgânico foi separado e transferido para outro tubo de extração. A este extrato orgânico, adicionou-se então 1 ml de água acidulada a 6 M com HCl (para evitar hidrólise do GaCl_4^-), contendo 3 gotas da solução 0,5 % de rodamina-B. Agitou-se vigorosamente o tubo por 15 segundos, verificando-se uma cor pouco intensa na fase orgânica, o que indicou pouca extração de GaCl_4^- , T > que 75 % (absorbância (0,12) a 560 nm .

O mesmo procedimento descrito acima foi efetuado, fazendo-se, no entanto 4 extrações. Aos 4 ml (4 x 1 ml) extraídos e acumulados, foi adicionada a solução aquosa acidulada, contendo rodamina-B. A mesma intensidade de cor,

do caso anterior, na fase orgânica, foi verificada. Como etapa posterior, efetuou-se uma diluição de 25 vezes do licor, para verificar interferência da matriz, e seguiram-se os mesmos testes. Não houve melhora na extração, levando-se em conta a diluição efetuada.

Finalmente, em vez do licor, utilizou-se a solução estoque de gálio em duas concentrações diferentes ($3,40 \cdot 10^{-5} M$ e $3,74 \cdot 10^{-6} M$), obtendo-se para ambas, os mesmos resultados acima descritos, indicando a baixa extração do $GaCl_4^{--}$.

2º SIMULAÇÃO

Em tubos de extração de 5 ml, adicionou-se 1 ml de solução estoque de gálio a $1,86 \cdot 10^{-3} M$, mais 1 ml de HCl concentrado (cerca de 12 M), 3 gotas de $TiCl_3$ 15 %. Homogeneizou-se e adicionou-se 1 ml de solução extratora benzeno/ac. etila. Procedeu-se a separação das fases e repetiu-se a extração por mais 3 vezes. À fase aquosa, acidulada e tratada, depois das quatro extrações, adicionou-se 3 gotas da solução 0,5 % de rodamina-B e procedeu-se nova extração com benzeno/ac. etila. Após a separação das fases, foi possível verificar, na fase orgânica, o aparecimento de cor róseo-violácea bastante intensa $T < 15 \%$ (absorbância) $0,82$ em 560 nm, comprovando a presença de quantidade relativamente grande de gálio ainda na solução residual. Do mesmo modo procedeu-se com uma solução do licor, comprovando também, neste caso, que a maior parte do gálio permanecia no licor residual não tratado com rodamina-B.

Desta forma pode-se estabelecer, com segurança, que a

rodamina-B desempenha papel importante na extração. Como etapa posterior, foram estudados diversos parâmetros no sistema contínuo, de modo a obter-se a máxima eficiência.

A concentração de gálio na fase orgânica, no sistema montado, chegou a ser quase 1,6 vezes superior à concentração de gálio inicial, quando a rodamina-B foi introduzida no sistema:

$$[\text{gálio}]_{\text{no licor}} = 0,06287 \text{ g.l}^{-1}$$

$$[\text{gálio}]_{\text{na f.org.}} = 0,1020 \text{ g.l}^{-1}$$

A relação de concentração entre estas duas fases depende, essencialmente, da razão entre as vazões do licor e da fase orgânica extratora. Em condições de funcionamento normal do sistema, com algumas variações, as vazões eram :

$$\text{vazão do licor} = 0,83 \text{ ml/min}$$

$$\text{vazão do solvente} = 0,50 \text{ ml/min}$$

Estes valores foram verificados quando as velocidades das duas fases eram adequados para o processo contínuo. Quando usou-se uma relação de vazões próxima de 1:1, pode-se observar uma certa "instabilidade" do sistema de fluxo.

Uma vez estabelecidas as condições de extração da espécie GaCl_4^- , na próxima etapa foram concentrados esforços no sentido da obtenção do hidróxido de gálio.

III.7. OBTENÇÃO DO GÁLIO NA FORMA DE $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$

A obtenção do gálio, no sistema contínuo, na forma de um precipitado de hidróxido mostrou-se bastante difícil.

Decidiu-se, então, pela sua re-extração da fase orgânica na forma de $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, solúvel em solução aquosa em pH elevado. Deste modo, o sistema contínuo de extração sofreu algumas modificações, resultando no apresentado na FIGURA III.7.1. Nesta nova montagem, a espécie $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ é continuamente obtida, sendo posteriormente transferida à um sistema de destilação onde o excesso de água é retirado, ocorrendo, então, a precipitação de um "gel" contendo hidróxido de gálio. Nesta etapa foram testadas algumas soluções de diferentes bases, para se verificar as melhores condições de hidrólise básica do GaCl_4^- à $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$.

Foram testadas, diretamente na linha do sistema contínuo, (FIGURA III.7.1) soluções diluídas (0,10 M) de NH_4OH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Nos pontos B e E da FIGURA III.7.1 (respectivamente, extrato orgânico benzeno/ac. etila e solução alcalina) foram efetuados testes espectrofotométricos, para verificar a presença de gálio.

PARA O PONTO B (OBS- o solvente recicla) :

Recolheu-se 1 ml desta solução em frasco de extração de 5 ml, adicionou-se então 1 ml de solução aquosa acidulada a 6 M com HCl , contendo 3 gotas de TiCl_3 a 15 % e 3 gotas de rodamina-B. Agitou-se vigorosamente por 15 segundos e aguardou-se a separação das fases, observando-se visualmente a cor formada, característica do complexo de gálio com rodamina-B.

PARA O PONTO E :

Recolheu-se 1 ml desta solução em frasco de extração de 5 ml, adicionou-se 1 ml de HCl concentrado, 3 gotas de TiCl_3 a 15 %

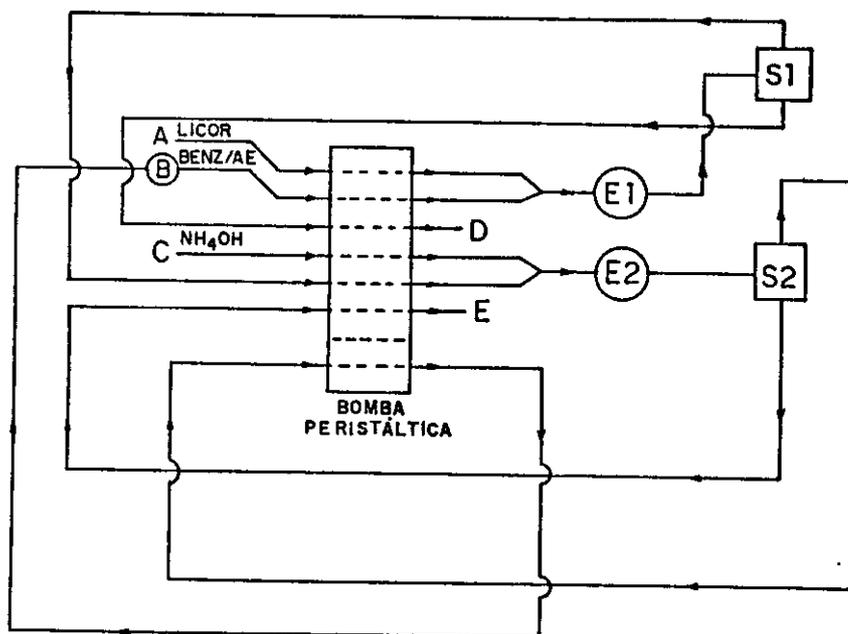


FIGURA III.7.1 - Sistema contínuo de obtenção de gálio, na forma de $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, acumulado em solução no ponto E.

(vide texto, ítem III.7)

A = introdução do licor tratado

B = introdução e reciclagem do solvente benzeno/ac. etila 3:1 v/v

C = introdução da solução alcalina de NH_4OH a 0,20 M

D = rejeito do licor após a extração

E = acúmulo da solução alcalina contendo $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, que é posteriormente destilada.

E1, E2, S1 e S2 = vide FIGURA III.6.1

e 3 gotas de rodamina-B. Homogeneizou-se a solução e adicionou-se então 1 ml de solução extratora benzeno/ac. etila. Agitou-se vigorosamente por 15 segundos e aguardou-se a separação das fases, observando-se visualmente a cor róseo-violácea formada.

OBSERVAÇÕES EFETUADAS

BASE [] = 0,10 M	COR PONTO B (reciclagem do solvente)	COR PONTO E (acúmulo do extraído)
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	rosa intenso	rosa intenso
NaOH	rosa fraco	rosa intenso
NH_4OH	rosa fraco	rosa intenso

Conclui-se que o gálio ainda estava presente na fase orgânica, em quantidades consideráveis para o caso do carbonato de amônio. Este deve proporcionar uma cinética relativamente lenta para a formação do $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$. Sendo assim, tanto NaOH quanto NH_4OH poderiam ser usados para a re-extração. Como, para o processo de acúmulo de hidróxido de gálio, a partir da solução armazenada em E (FIGURA III.7.1), montou-se um sistema simples de destilação, escolheu-se o NH_4OH como agente precipitante, já que nestas condições a amônia é eliminada no aquecimento, podendo, inclusive ser recuperada.

Para testar, quantitativamente, a presença do gálio, na fase alcalina re-extratora de NH_4OH , em diferentes concentrações da base, foi construída uma curva de porcentagem de extração em função da [NH_4OH] para se estabelecer o quanto de gálio permanecia na fase orgânica e o

quanto se dissolvia na fase aquosa alcalina. A TABELA III.7.1 e o GRÁFICO III.7.1 se referem a porcentagem do gálio re-extraído, na forma de $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$. A amostragem foi feita no ponto correspondente ao E da FIGURA III.7.1. Estes valores foram encontrados procedendo-se da maneira já descrita anteriormente.

A partir destes resultados, estabeleceu-se que, no sistema da FIGURA III.7.1, a base usada seria o NH_4OH , numa concentração ao redor de 0,20 M. Com o sistema funcionando nestas condições, foi possível acumular uma quantidade razoável de solução alcalina contendo o $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ dissolvido. Montou-se, então, um sistema de destilação acoplado, onde para cada 300 ml de água destilados obteve-se, em média, 30 mg de precipitado, ainda impuro. O pH antes da destilação, ao redor de 8, mostrou-se adequado para a precipitação de $\text{Ga}(\text{OH})_3$. O precipitado assim obtido, que se apresentava colorido pela rodamina-B e finamente dividido, foi filtrado em papel de filtro quantitativo (Whatman nº 42) e lavado com álcool etílico. Depois de seco, em estufa a 110 °C, o precipitado foi analisado: dissolveu-se uma pequena parte do mesmo, com solução aquosa acidulada com HCl 6M; tratou-se a solução com TiCl_3 15 % e com solução de rodamina-B; procedeu-se a extração com benzeno/ac. etila e observou-se, visualmente, que a solução extratora apresentava uma coloração róseo-violácea muito intensa, o que indicou a presença do gálio, em grande quantidade.

TABELA III.7.1 - Estudo da influência da concentração de hidróxido de amônio na fase aquosa usada para extrair o gálio da fase orgânica em processo contínuo, usando rodamina-B; vazão de cada fase :cerca de 0,5 ml / min.

(correspondente ao ponto E da figura III.7.1)

condições :

n° de extrações por determinação = quatro (4 x 1 ml)

tempo de agitação = 15 segundos/extração

temperatura = 20-25 ° C

[HCl] = 6 M

relação volume "solução aquosa/solvente" = 1:1

vide gráfico III.7.1

[NH ₄ OH] mol.dm ⁻³	extração em E ± d %	d _r %	n ^o det
0,078	96,0 ± 0,4	0,4	4
0,18	97,8 ± 0,4	0,4	2
0,21	97,3 ± 1,1	1,2	4
0,41	97,5 ± 0,7	0,7	4
0,58	91,8 ± 0,6	0,6	3

d = desvio médio

d_r = desvio médio relativo

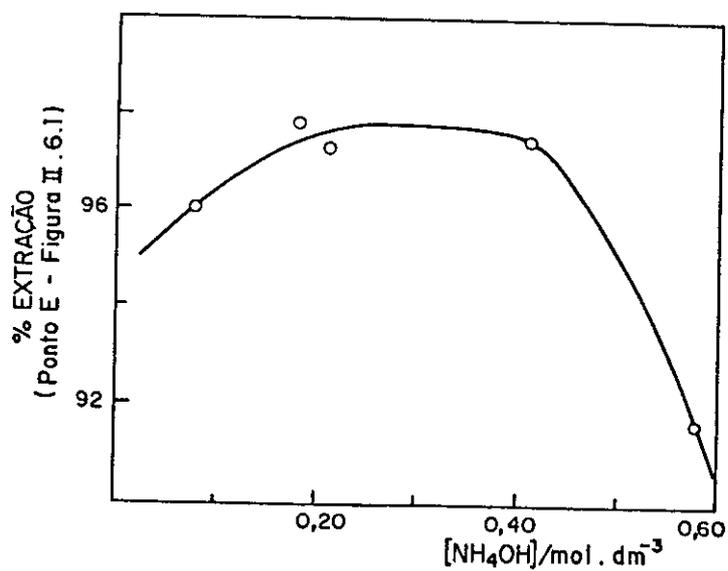


GRÁFICO III.7.1 - Estudo da influência da concentração de hidróxido de amônio na fase aquosa usada para extrair o gálio da fase orgânica na forma de $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$.

vide TABELA III.7.1

III.8 Ga(OH)₃ , ACÚMULO E CARACTERIZAÇÃO

O precipitado obtido, após a destilação do excesso de água, foi sendo acumulado ao longo do trabalho. Deste precipitado, foram realizados, inicialmente, testes de perda de massa, em função da eliminação de "voláteis", a 800 °C, usando-se cadinhos de níquel. Os resultados são apresentados na TABELA III.8.1.

Para confirmar os resultados de perda de impurezas "voláteis", obtidos por calcinação em cadinho, foi realizado um estudo termogravimétrico, A.T.G (ou T.G.A.) que é apresentado na FIGURA III.8.1 .

Após o tratamento a 800 ° C, o produto apresenta ausência da coloração característica da rodamina-B. Para tentar caracterizar o produto calcinado, este foi analisado através da técnica de difração de raio-X, sendo os difratogramas apresentados nas FIGURAS III.8.2 a III.8.5. O objetivo era observar o grau de cristalinidade do produto, que pode ser comparado, ainda que a grosso modo, com difratogramas disponíveis, na literatura, do produto puro, mostrados na FIGURA III.8.6 . Os difratogramas aqui apresentados foram obtidos após a calcinação do produto em temperaturas e tempos variados, como indicados nas respectivas FIGURAS (III.8.2 a III.8.5).

III.9 ANÁLISE DO "CONCENTRADO"

Para se ter uma idéia das impurezas presentes, e confirmar a presença do gálio, uma análise semi-quantitativa de fluorescência de raio-X foi efetuada, com a gentil

TABELA III.8.1 -Perda de massa do precipitado de gálio:

a) por calcinação a 800 ° C, por uma hora ;b) análise termo gravimétrica.

massa inicial	massa final	perda
g	g	%

0,0368 0,0224 39,1^a

0,0310 0,0178 42,6^a

0,0678 0,0377 44,4^a

média = 42,0 ± 1,9

T.G.A.^b43,2^b ± 1,0

a = aquecimento a 800 ° C em mufla (cadinho de níquel)

b = análise termo gravimétrica

vide FIGURA III.8.1

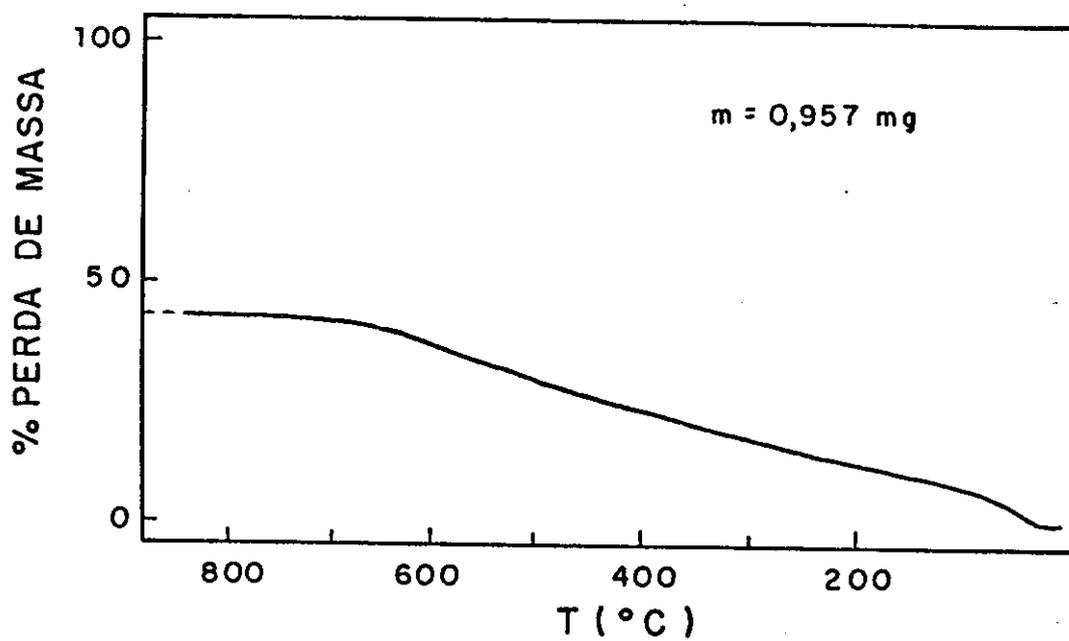


FIGURA III.8.1 - Estudo termogravimétrico, T.G.A., a partir do produto bruto obtido.

condições = 10 °C/minuto e 5 mm/minuto

I

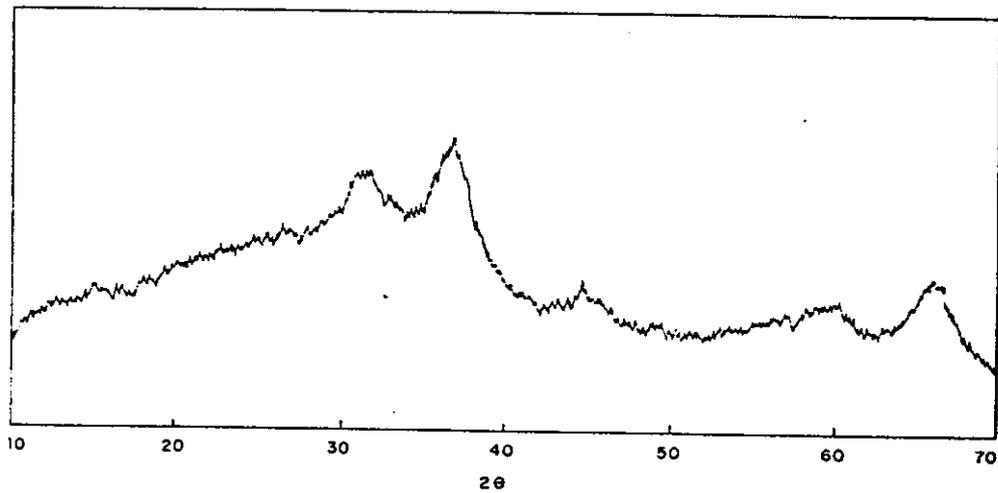


FIGURA III.8.2 - Raio-X do produto obtido, após calcinação a 800°C , por 1 hora.

condições : $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$; 20 mA; Tc:1; range: 1Kcps;
velocidade de varredura = $2^{\circ}/\text{minuto}$; velocidade do
papel = 20mm/minuto

I

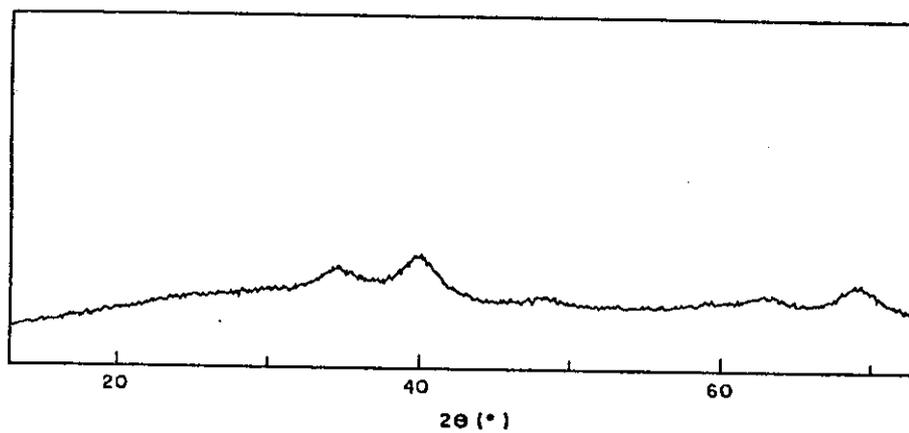


FIGURA III.8.3 - Raio-X do produto obtido, re-calcinado por mais 12 horas a 800 °.

condições = $\text{CuK}\alpha$; 30 KV; 20 mA; TC:1; range: 5Kcps;
velocidade de varredura = 2°/minuto; velocidade do papel = 20mm/minuto.

H

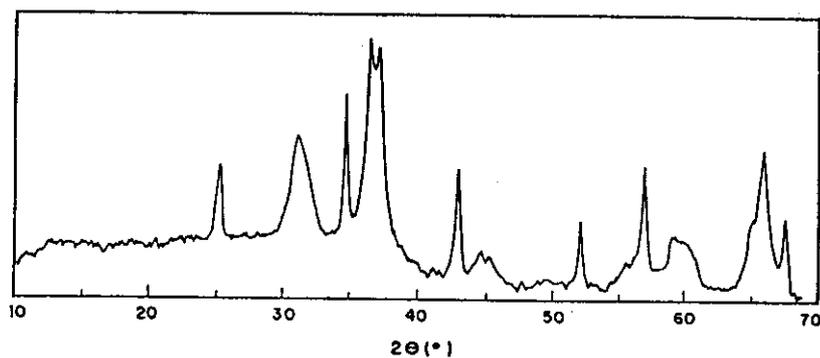


FIGURA III.8.4 - Raio-X do produto obtido, calcinado a 1200°C por 8 horas.

condições = $\text{CuK}\alpha$; 30 KV; 20 mA; range: 2 Kcps; TC:2;
velocidade de varredura = 2° /minuto; velocidade do
papel = 20 mm/minuto.

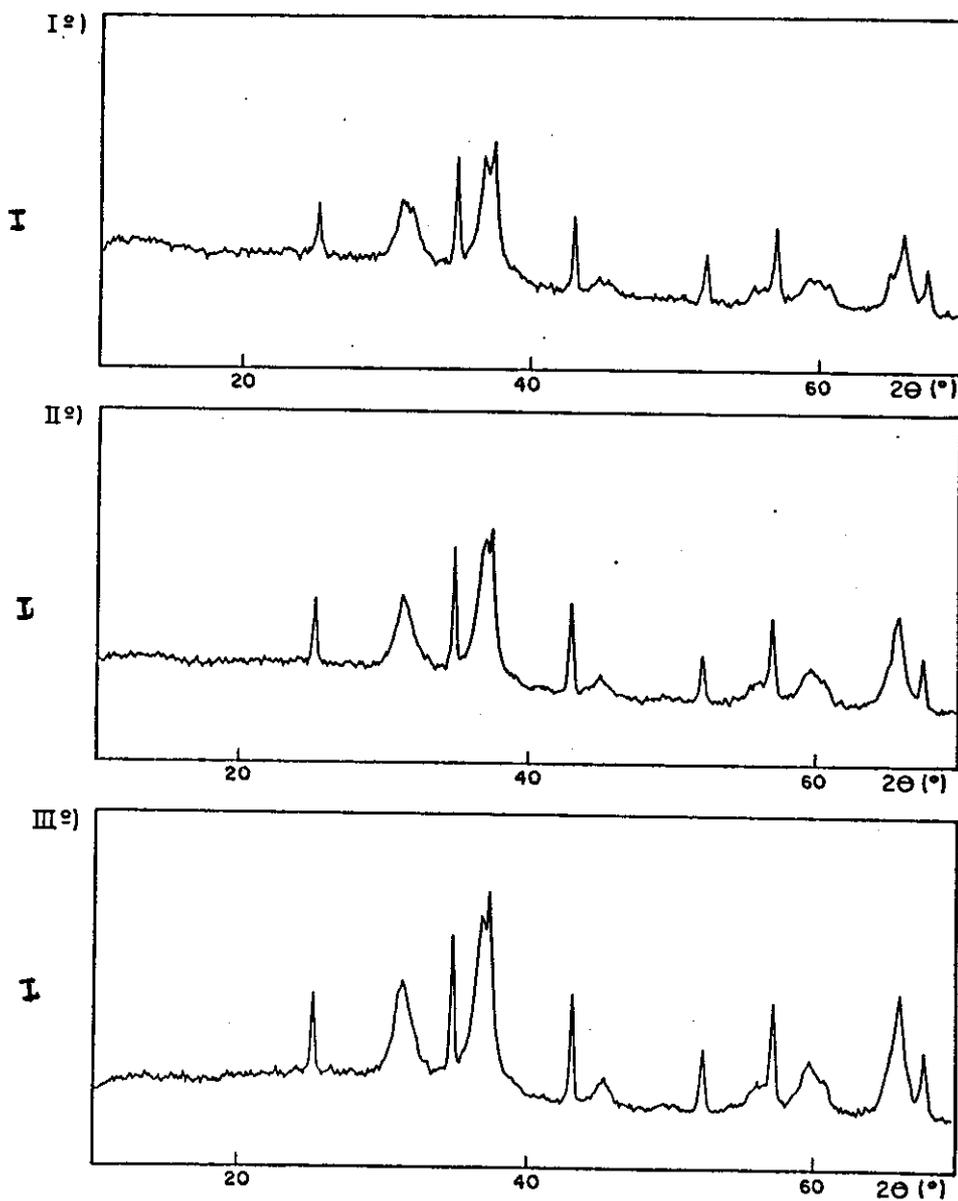


FIGURA III.8.5 - Difratoogramas do produto obtido, calcinado sequencialmente à :

I^o) 1200 °C por 8 horas

II^o) 1200 °C por 8 horas (16 horas no total)

III^o) 1200 °C por 8 horas (24 horas no total)

condições = CuK α ; 30 Kv; 20 mA; range: 2 Kcps; TC:2;

velocidade de varredura = 2 °/minuto; velocidade do

papel = 20 mm/minuto.

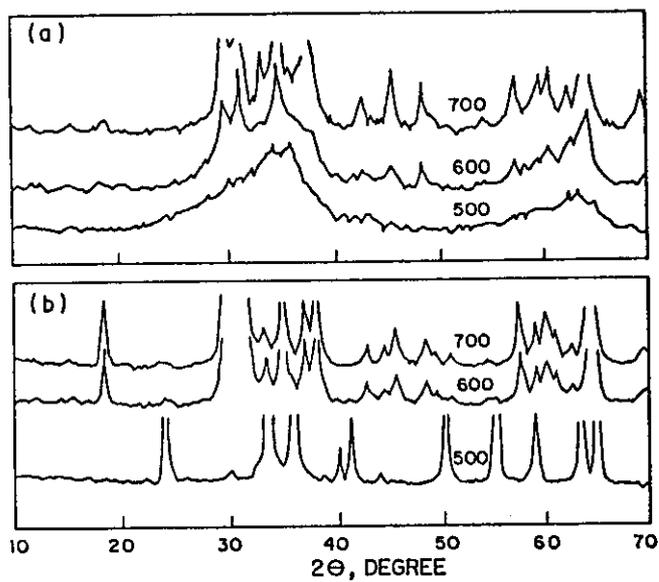


FIGURA III.8.6 - Difratoograma de materiais derivados do hidróxido de gálio à várias temperaturas.

(a) $\text{Ga}(\text{OH})_3$

(b) $\alpha - \text{Ga}_2\text{O}_3$

referencia # 84

colaboração da Eletrometal, junto ao seu laboratório de controle de qualidade. O resultado desta análise é apresentado na TABELA III.9.1. Podemos dizer que dos íons encontrados, o titânio, provavelmente pode ser eliminado, pelo uso de hidroxilamina ao invés de $TiCl_3$ 15 %, como agente redutor.

Destas observações partiu-se, inicialmente, para a preparação de uma solução usando o produto calcinado a $800^{\circ} C$. Com esta solução se pretendia quantificar espectrofotometricamente o gálio contido. Como apontado na literatura⁴⁰, o óxido de gálio calcinado à altas temperaturas é pouco solúvel, mesmo em soluções fortemente alcalinas. Para tentar superar esta dificuldade, o produto calcinado foi macerado na presença de pastilhas de KOH, e aquecido até a fusão da base. Esperava-se assim, promover a dissolução do óxido, quando o produto resultante fosse dissolvido em água. No entanto, a pouca solubilidade do óxido de gálio foi confirmada, mesmo nas condições usadas.

Alternativamente, o precipitado foi calcinado em temperaturas mais baixas, tentando-se com isso obter um produto solúvel e livre de impurezas "voláteis" como a rodamina-B. Foram tentadas calcinações a 400° e $250^{\circ} C$. A cor da rodamina-B permaneceu mesmo a $400^{\circ} C$, e ambos os calcinados não se dissolveram em KOH 0,50 M. Além do KOH, foram testados ácidos minerais, como HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , e também misturas destes. Não houve dissolução.

Para analisar o produto, optou-se por secá-lo a $110^{\circ} C$, em estufa, para eliminar o excesso de umidade. Do produto

TABELA III.9.1 - Análise por Fluorescência de raio-X do
 produto obtido, calcinado a 1200 ° C.

elementos encontrados	quantidade estimada
Ferro	pouco (< 1 %)
Manganês	traços
Cromo	traços
Titânio	traços
Cálcio	traços
Estanho	traços
Potássio	traços
Silício	traços
Alumínio	preponderante
Gálio	preponderante*

* para o gálio, como era o elemento de interesse,
 todas as raias de emissão foram verificadas,
 confirmando este elemento em todas elas.

seco, por 3 horas, 10,0 mg foram dissolvidos em solução de KOH 0,50 M. Adicionou-se hidroxilamina, para reduzir o Fe^{+3} a Fe^{+2} e elevou-se o volume a 100 ml, com a solução de KOH 0,50 M. Tomou-se, finalmente, 10,0 ml dessa solução e diluiu-se a 100 ml. Da solução diluída, foram efetuadas as medidas espectrofotométricas, a 560 nm, utilizando-se o procedimento já descrito para a curva padrão, tomando-se o cuidado de usar um pouco mais de HCl para obter 6 M em HCl. Uma nova curva padrão foi efetuada, em conjunto com a análise da amostra. Os resultados estão apresentados na TABELA III.9.2 e GRÁFICO III.9.2. O resultado para a concentração de gálio na amostra, indica, em relação à massa inicial pesada de 10,0 mg, levando-se em conta as diluições efetuadas, um percentual de $(18,3 \pm 0,8) \%$ de gálio.

Na intenção de confirmar os resultados colorimétricos obtidos, tentou-se usar a Polarografia para a análise do gálio. Apesar do potencial de meia onda do gálio, encontrar-se numa região negativa, o suficiente para a obtenção de medidas quantitativas, o seu valor é relativamente próximo do potencial do hidrogênio, ($-0,82 \text{ V}$ para o gálio e $-1,3 \text{ V}$ para o hidrogênio). Isto torna difícil a medida do potencial de meia onda para o gálio, pois há uma tendência à superposição dos polarogramas¹⁰². Mesmo assim, sabe-se que, dependendo das características da amostra, pode haver um deslocamento do potencial, ou pode-se tentar a redução do íon em meio básico. Como a amostra tinha características desconhecidas, resolveu-se tentar o uso da polarografia, na esperança de obter bom resultado. Tentou-se

TABELA III.9.2 - Extração de gálio de solução padrão em função da Absorbância - Curva Padrão - REPETIÇÃO (Vide gráfico III.9.2)

condições :

n° de extrações por determinação = quatro

tempo de agitação = 15 segundos/extração

temperatura = 20-25 $^{\circ}$ C

[HCl] = 6 M

relação volume "solução de gálio/solvente" = 1:1

[Gálio] [mol.dm ⁻³]	Abs. \pm d	n° det.	d_r (%)
$1,71 \cdot 10^{-5}$	$1,218 \pm 0,005$	2	0,4
$1,54 \cdot 10^{-5}$	$1,114 \pm 0,016$	2	1,4
$1,37 \cdot 10^{-5}$	$1,004 \pm 0,006$	2	0,6
$1,20 \cdot 10^{-5}$	$0,881 \pm 0,007$	2	0,8
$1,03 \cdot 10^{-5}$	$0,761 \pm 0,016$	2	2,1
$8,55 \cdot 10^{-6}$	$0,622 \pm 0,001$	2	0,2
$6,84 \cdot 10^{-6}$	$0,505 \pm 0,003$	2	0,6
$5,13 \cdot 10^{-6}$	$0,372 \pm 0,007$	2	1,9
$3,42 \cdot 10^{-6}$	$0,259 \pm 0,008$	2	3,1
$1,71 \cdot 10^{-6}$	$0,142 \pm 0,001$	2	0,8
* $2,61 \cdot 10^{-6}$	$0,371 \pm 0,016$	3	4,3

correlação = 0,9997

Coef. Angular (ϵ) = $(7,12 \pm 0,37) \cdot 10^4$ l.mol⁻¹.cm⁻¹

d = desvio médio

d_r = desvio médio relativo

* AMOSTRA

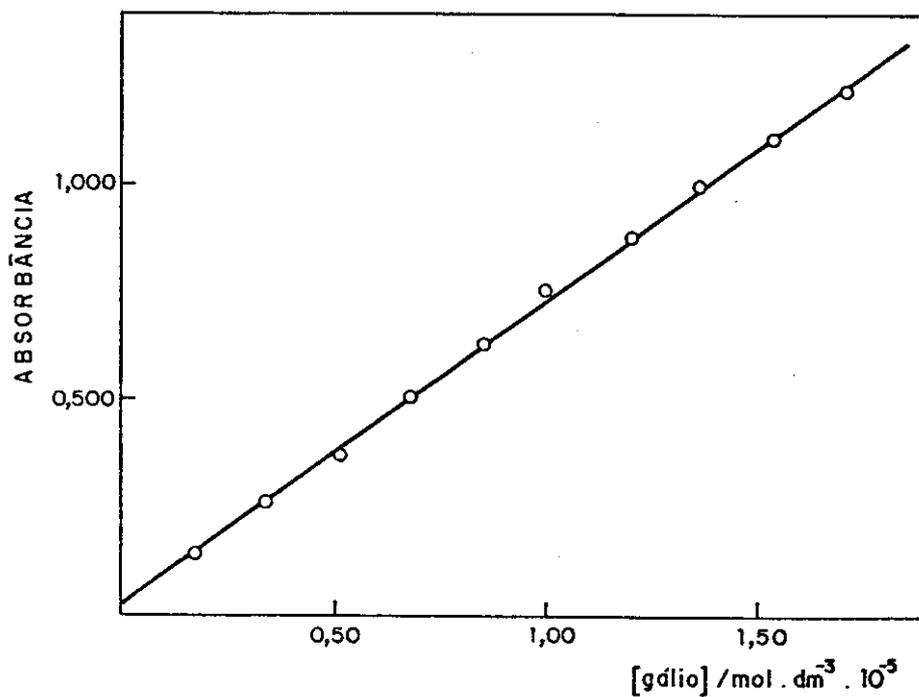


GRÁFICO III.9.2 - Curva padrão para a determinação de gálio com rodamina-B, após extração com solvente benzeno/acetato de etila 3:1 v/v.

vide TABELA III.9.2.

o uso da polarografia de pulso diferencial, que já tinha sido utilizada com sucesso em soluções padrão da literatura ¹⁰³, eliminando vários problemas. No entanto o polarograma obtido apresentou uma sobreposição das ondas, impedindo uma leitura quantitativa, como mostrado na FIGURA III.9.1. Medidas em meio básico foram tentadas, não se obtendo, no entanto, resposta para o gálio, provavelmente por não ter havido redução do íon. Um estudo mais aprofundado do comportamento do íon gálio, em amostras reais, poderia proporcionar a análise desejada. No entanto, o acerto das condições de análise despenderia um tempo não pertinente com o objetivo desta tese de mestrado.

Dos valores obtidos colorimetricamente, (associando-se os resultados de fluorescência de raio-X e perda de volátil a 800°) concluiu-se que o gálio deveria estar presente, no precipitado obtido, associado ao alumínio e à água. A presença da água foi, também, caracterizada por um aquecimento, monitorado com Infra-Vermelho, em pastilhas de KBr.

Foram efetuados três pares de espectros (KBr-branco/KBr-amostra). O primeiro par, FIGURA III.9.2, mostra em a a unidade presente na pastilha de KBr e em b o espectro da amostra seca ao ar, ou seja, o produto bruto, utilizado no preparo das soluções de análise, com o mesmo KBr de a. O segundo par, FIGURA III.9.3, mostra em a a unidade presente na pastilha de KBr e em b o espectro da amostra, depois de calcinada em mufla a 100° C por uma hora, utilizando o mesmo KBr a.

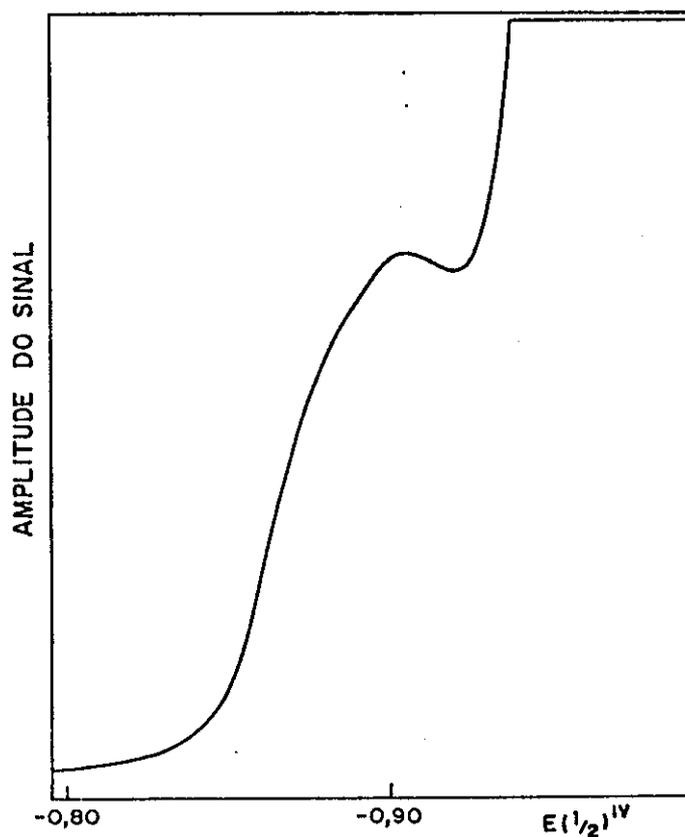
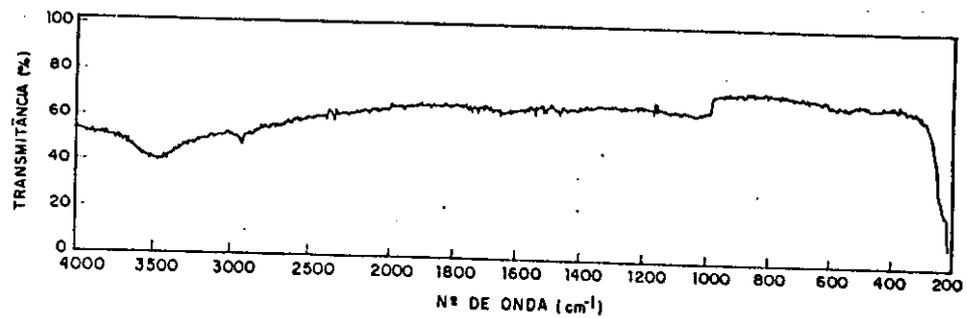


FIGURA III.9.1 - Polarograma de pulso diferencial para a solução de amostra do produto obtido.

condições = dissolução da amostra com solução 0,50 M de KOH; ajuste de pH = 2 com HNO₃; [Ga⁺³] cerca de 9ppm
adição de 5 mg de hidroxilamina.

(a)



(b)

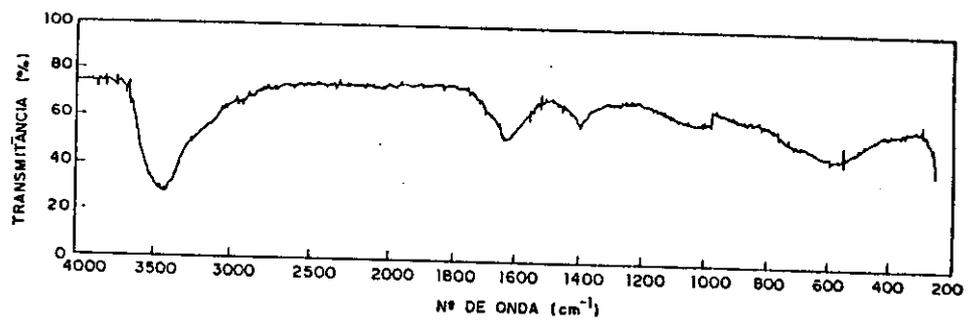
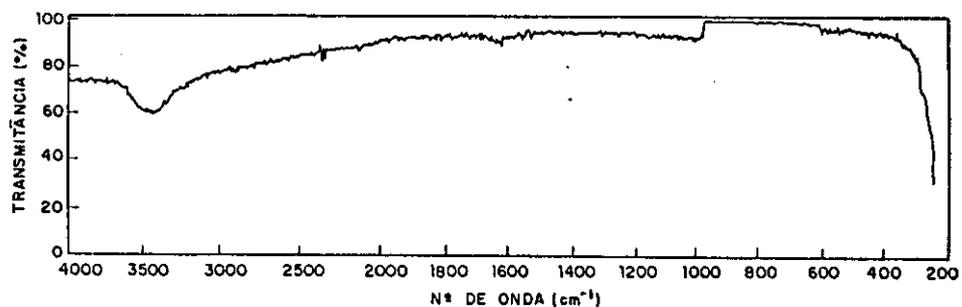


FIGURA III.9.2 - Infra-Vermelho de monitoramento, onde:

(a) pastilha de KBr

(b) produto bruto obtido, seco ao ar, usando a mesma pastilha de (a) sob controle de umidade.

(a)



(b)

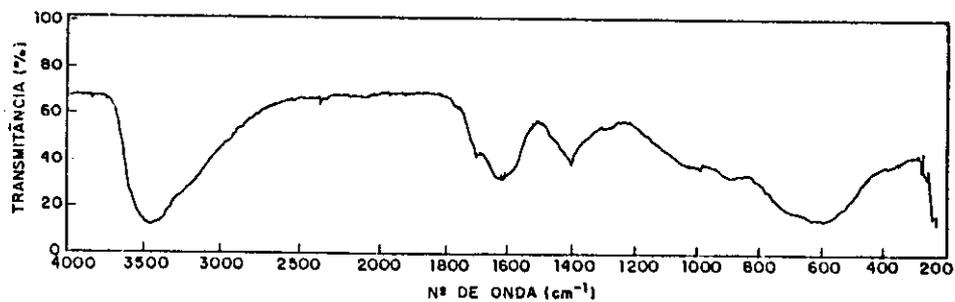
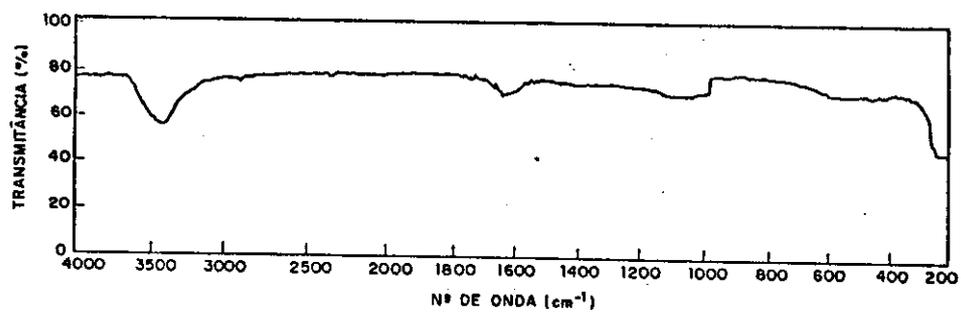


FIGURA III.9.3 - Infra-Vermelho de monitoramento, onde:

(a) pastilha de KBr

(b) produto obtido após ser seco em mufla por 1 hora a 100°C , usando a mesma pastilha de (a) sob condições controladas de umidade.

(a)



(b)

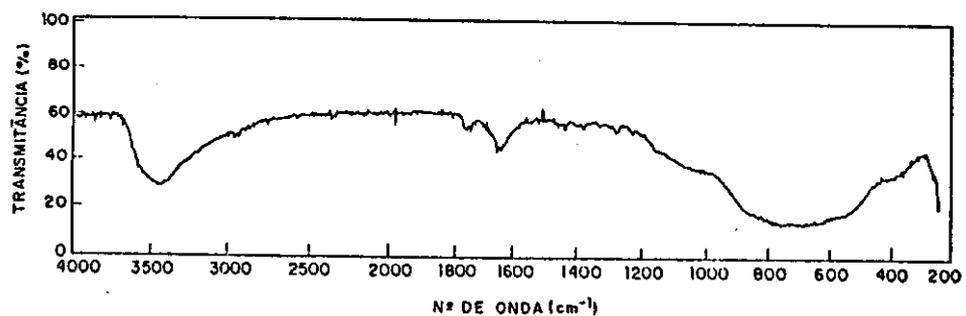


FIGURA III.9.4 - Infra-Vermelho de monitoramento, onde:

(a) pastilha de KBr

(b) produto obtido após ser calcinado em mufla por 1 hora a 900°C , usando a mesma pastilha de (a), sob controle de umidade.

O terceiro par, FIGURA III.9.4, mostra em a a unidade presente na pastilha e em b o espectro da amostra depois de calcinada a 900 °C, utilizando o mesmo KBr de a. Todo o acompanhamento foi efetuado procurando evitar umidade, pelo uso de dessecador após o aquecimento. As medidas espectrométricas (I.V.) eram realizadas logo após o aquecimento e posterior resfriamento (em dessecador) da amostra.

As bandas observadas nos espectros, podem ser genericamente atribuídas, segundo dados da literatura^{97 e 104}, da maneira descrita à seguir.

3500-3450 cm^{-1} = banda de estiramento de O-H

1660-1620 cm^{-1} = banda de deformação de OH_2

1400 cm^{-1} = banda de estiramento MO-H

1200-300 cm^{-1} = banda de estiramento M-O

Analisando as atribuições e as FIGURAS III.9.2, III.9.3 e III.9.4, pode-se observar a presença de água, principalmente nas FIGURAS III.9.2 e III.9.3, tendendo a desaparecer na FIGURA III.9.4. A ligação metal-oxigênio torna-se mais evidente na FIGURA III.9.4. Comparando, finalmente, a FIGURA III.9.4, com espectros semelhantes da literatura⁹⁷, vê-se que há uma mistura de óxido e hidróxido de alumínio e de gálio.

III.9.1 ANÁLISE DO ALUMÍNIO

Ao longo do trabalho, com a análise do concentrado de gálio, pude-se perceber que a maior "impureza" presente

deveria ser o alumínio. No sentido de quantificar esta impureza e tentar estabelecer uma fórmula, ainda que aproximada, ao concentrado sólido obtido, analisou-se a presença de alumínio, através de Absorção Atômica. Para tal, foi preparada uma solução do produto bruto obtido através da dissolução de 10,0 mg do mesmo com algumas gotas de KOH 0,5 M. Diluiu-se, então, a solução obtida a 100 ml, acrescentando-se, conjuntamente KCl até 1000 ppm e HNO₃ até pH = 3, no sentido de facilitar a ionização do alumínio na chama de óxido nitroso. Como padrão foi preparada uma solução de alumínio a partir de KAl(SO₄)₂.12H₂O, padrão primário, a 50 ppm, contendo também 1000 ppm de KCl e ajustando o pH até 3. Estas soluções foram, então, diluídas, obtendo-se soluções com metade da concentração, mantendo, no entanto, os mesmos requisitos de ionização, ou seja pH=3 e 1000 ppm de KCl. No mesmo dia do preparo, foram realizadas as medidas, obtendo-se para a solução padrão de alumínio, uma leitura de absorvância de 0,091 para 25 ppm. Na leitura da amostra, a concentração de alumínio registrada foi então de 5,3 ppm. Para a solução preparada inicialmente tem-se, então, 10,6 ppm de alumínio, o que dá, em relação a massa de amostra pesada um percentual de 10,6 % .

Na TABELA III.9.1.1, pode-se ver os resultados obtidos para a análise de Al, Ga e "voláteis" (a 800 ° C) no concentrado sólido de gálio. Mostra-se, também, os resultados obtidos para uma possível fórmula empírica mínima, onde pode-se, ainda que de maneira incerta, visualizar como o gálio e o alumínio precipitam, finalmente, no sistema

proposto.

Teria-se, então, $2\text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, uma massa molar de 818 u.m.a., proporcionando, percentualmente: 17,1 % de gálio, 9,90 % de alumínio e 41,8 % de "voláteis" (a 800°C) ou água; o que se mostra bastante próximo dos valores encontrados, como visto na tabela III.9.1.1, levando em conta os desvios relativos.

TABELA III.9.1.1 - Valores percentuais dos elementos encontrados no concentrado obtido e tentativa de obtenção de uma fórmula mínima

% Ga \pm d	% Al \pm d	% perda* \pm d (800°C)
18,3 \pm 0,8	10,6 \pm 3,0	42,6 ^a \pm 1,5
70	27	18
Mol Ga	Mol Al	Mol H ₂ O
= 0,26	= 0,39	= 2,37
x 8	x 8	x 8
= 2,08	= 3,12	= 18,9
ou		
2	3	19

* - perda de água ou "voláteis" a 800°C .

a - valor médio entre o resultado do T.G.A. e da calcinação em cadinho de níquel a 800°C .

III.10 REAPROVEITAMENTO DO SOLVENTE ORGÂNICO

Durante a evolução dos estudos de extração do complexo de gálio, foi efetuada uma curva padrão de índice de refração "versus" composição do solvente, com o uso de um refratômetro. O GRÁFICO III.10.1 e a TABELA III.10.1 mostram estes dados. Após o uso do solvente orgânico, sempre que necessário, ou seja, sempre que medidas espectrofotométricas eram efetuadas, onde se necessitava do solvente totalmente seco, era efetuada a destilação do mesmo, e o controle de sua composição, bem como os ajustes necessários.

TABELA III.10.1 - Curva padrão para controle da composição do solvente orgânico, ou seja, índice de refração do solvente "versus" composição do solvente.

condições :

temperatura = $25,05 \pm 0,05$ ° C

vide GRÁFICO III.10.1

índice de refração (n)	% Ac.Etila em Benzeno
1,3708	100
1,3835	90
1,3960	80
1,4095	70
1,4223	60
1,4350	50
1,4470	40
1,4602	30
1,4665	20
1,4725	10
1,4850	0

desvio das medidas do índice de refração = $\pm 0,0001$

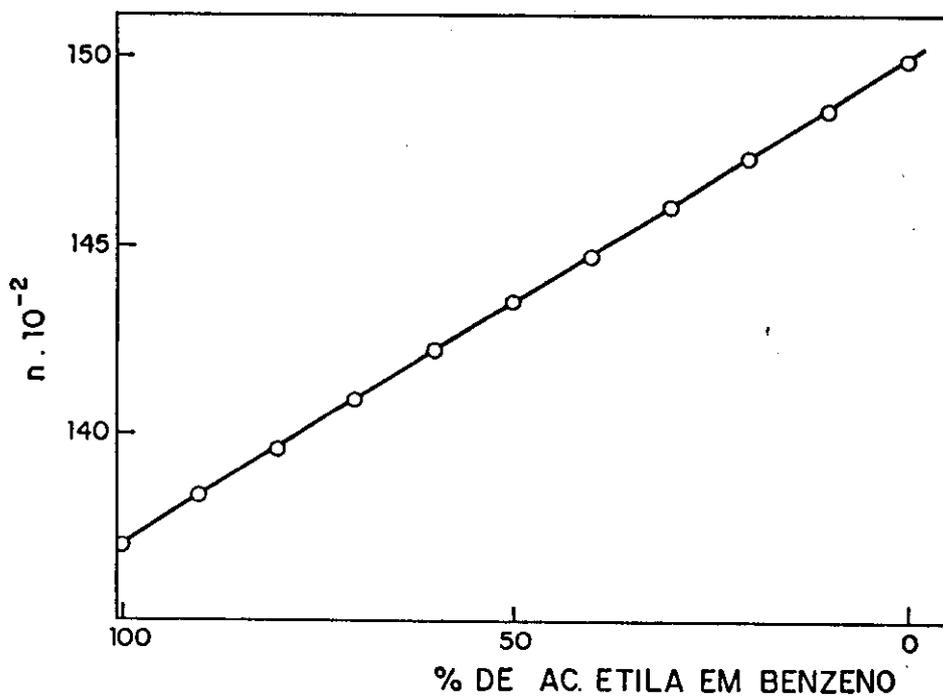


GRÁFICO III.10.1 - Curva do índice de refração do "versus" composição do solvente, para o controle da composição do mesmo.

vide TABELA III.10.1

IV CONCLUSÃO E DISCUSSÃO

IV.1 ASPECTOS GERAIS

A concentração total de gálio sobre a crosta terrestre, como mostrado na TABELA II.2.1, é comparável à de elementos tão comuns como o chumbo ⁵. Sua obtenção, portanto, é comercialmente viável. No entanto, o gálio é normalmente obtido como um subproduto dos vários minerais que o contêm. O gálio não é constituinte principal em nenhum tipo de mineral e, nos minerais onde é encontrado, associado à outros íons, como, por exemplo, ao alumínio na bauxita, encontra-se em baixas concentrações. No Brasil, a bauxita é encontrada em grande quantidade. A reserva brasileira de bauxita está ao redor de 10^9 ton ¹⁰⁵. Este mineral, quando encontrado nos trópicos, tem uma composição em alumínio bastante próxima do trihidrato, $Al(OH)_3$, que é bastante solúvel em solução aquosa de NaOH. A composição típica da bauxita de uso industrial na produção de alumínio é 40-60% de Al_2O_3 , 12-30% de H_2O combinada, 1-15% de SiO_2 livre e combinado, 7-30% de Fe_2O_3 , 3-4% de TiO_2 , 0,05-0,20% de F, P_2O_5 e V_2O_5 . A obtenção do gálio a partir da bauxita passa, necessariamente, por uma etapa de concentração, pois os teores deste elemento são muito baixos no minério.

O gálio metálico é, atualmente, obtido como um subproduto da indústria de alumínio. Após a extração do mesmo, o licor residual se encontra naturalmente enriquecido

em gálio. Este é eletrolisado com catodo de mercúrio, para aumentar sua concentração, e a solução de galato de sódio (formado pela adição de NaOH) resultante, é, então, eletrolisada com catodo de aço inoxidável, obtendo-se o gálio metálico. A alta pureza necessária, para que o gálio possa ser usado em dispositivos semicondutores, só é atingida por um tratamento químico adicional com ácidos e O_2 , a altas temperaturas, seguido por cristalização e purificação por zona¹⁰⁵. Neste trabalho, propõe-se um método alternativo para a concentração de gálio a partir da bauxita, o que pode permitir, a seguir, a obtenção de gálio metálico de alta pureza.

IV.2 ESCOLHA DO SOLVENTE E DA METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DE GÁLIO

A "complexação" do gálio a seus haletos correspondentes, principalmente os clorocomplexos, tem sido bastante utilizada na determinação do gálio. O clorocomplexo, $GaCl_4^-$, é facilmente formado em soluções ácidas, e tende à formação de par iônico com diferentes ligantes, como por exemplo, rodamina-B^{18-20,31,32 e 38}, 8-quinolinol²⁹, cupferron^{25 e 36}, 8-hidroxiquinolina³⁵ e outros^{28,30,71,74,75 e 106}. Uma vez formado o par iônico, a extração deste acontece facilmente, pelo uso de diferentes solventes, como por exemplo, clorobenzeno, clorobenzeno/tetracloroeto de carbono, tolueno, benzeno, benzeno/éter, benzeno-éster, éter isopropílico, clorofórmio, metil-isobutil-cetona (MIC), e outros. A extração do par iônico formado dependerá grandemente da

afinidade deste pelo solvente utilizado.

Neste trabalho, a escolha do solvente levou em consideração o uso da rodamina-B como ligante. Tubino e Queiróz³⁸ já haviam verificado o maior poder extrator da mistura benzeno/acetato de etila 3:1 v/v, usando a rodamina-B como ligante. Era necessário estabelecer as melhores condições para que o gálio fosse extraído com o máximo de eficiência. Estudou-se, assim, a influência da concentração de ácido clorídrico na solução aquosa que continha o gálio, obtendo-se uma concentração ótima ao redor de 6 M em HCl para uma extração próxima de 100%, como mostrado nas TABELAS III.3.3.1, III.3.3.2 e GRÁFICO III.3.3.1, confirmando os resultados obtidos anteriormente por Queiróz e Tubino³⁸.

Para a rodamina-B, optou-se por utilizá-la sempre em excesso, levando-se em conta que a razão molar do par iônico formado era de 1:1, como já observado³⁸.

No caso do solvente, era necessário estabelecer a quantidade mínima de solvente a ser usado para promover a extração do par iônico eficientemente. Como observado na TABELA III.3.4.1 e GRÁFICO III.3.4.1, pode-se ver que a partir do volume de 3 ml de extrator ou, da relação 1:1, solução de gálio:solvente, a eficiência chega a valores superiores a 90%, tendendo, a seguir, a uma estabilização ao redor de 95%. Deste modo, podemos dizer que a razão 1:1 é suficiente para promover uma boa extração, facilitando, inclusive, a manipulação das soluções.

Posteriormente, foi elaborada uma curva padrão para a determinação do gálio, como mostrado na TABELA III.3.5.1 e

GRÁFICO III.3.5.1, obtendo-se um valor de coeficiente de absorvidade molar igual a $(7,87 \pm 0,44) \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Na TABELA III.3.5.1, pode-se verificar desvios médios relativos, d_r , em cada ponto, não superiores a 1,5%. Comparando os valores obtidos neste trabalho, com o encontrado por Queiróz e Tubino³⁸, ou seja, $(8,25 \pm 0,18) \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, pode-se dizer que são coincidentes, dentro dos desvios determinados.

Montada a curva padrão, passou-se então para a determinação da concentração de gálio no licor residual de bauxita obtido. Como já observado, sabe-se que o licor contém matéria orgânica, além de outros íons interferentes. Com o tratamento ácido do licor, utilizando-se HCl concentrado, parte da matéria orgânica foi aparentemente eliminada. Era de se esperar que, além da formação de tetraclorogalato, houvesse a formação de outros complexos com cloreto, como AlCl_4^- , por exemplo, que não é, no entanto, detectado espectrofotometricamente. O ferro, foi reduzido com uso de TiCl_3 15%, e em etapas posteriores, com uso de hidroxilamina. O ácido ascórbico pode, também, ser utilizado como redutor.

Optou-se por efetuar diversas diluições do licor para tentar observar possíveis interferências da matriz. Como apresentado nas TABELAS III.4.1 (extração total) e III.4.2 (extração parcial), houve concordância entre os valores encontrados para as diversas diluições, não havendo,

portanto, influência da matriz, pelo menos no que se refere à concentração. Da TABELA III.4.1, podemos dizer que o valor encontrado para a concentração de gálio, ou seja, $(2,18 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ g.l}^{-1}$ mostrou-se abaixo do esperado, devido, provavelmente, à idade da lagoa de onde foi retirado o licor. Mesmo assim, prosseguiu-se o processo, levando-se em conta que uma maior quantidade de licor seria necessária para a obtenção de quantidades razoáveis de gálio, ou então seria necessário uma concentração do mesmo.

IV.3 EXTRAÇÃO DO GÁLIO DO LICOR

Nesta etapa do trabalho, a matriz escolhida, licor de bauxita, foi concentrada, antes de ser utilizada, aproximadamente 5 vezes em volume, por evaporação.

No posterior tratamento químico com HCl concentrado, observou-se a formação de emulsão, o que levou a maiores cuidados quando do tratamento com ácido. Com o tempo, a emulsão tendia naturalmente a desaparecer, precipitando NaCl. Superada esta etapa, após a adição do redutor conveniente, passou-se a extração do GaCl_4^- , com o solvente benzeno/acetato de etila 3:1 v/v, em bateladas, sem o uso de rodamina-B. Na etapa subsequente, ou seja, formação do Ga(OH)_3 em solução orgânica, pela presença de fase aquosa distinta, a partir do GaCl_4^- contido no solvente orgânico, o hidróxido formado turvava levemente a solução, não tendo sido

possível acumulá-lo. Além disso, notou-se que uma leve coloração amarelada, característica da matriz, persistia nas etapas que se seguiam. Neste ponto, tentou-se contornar estes problemas de duas formas.

Pensou-se, inicialmente na possível influência de outros íons ou reagentes, ou outros fatores, na precipitação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ em solução orgânica. Esta precipitação, bastante evidente, já havia sido observada por Queiróz e Tubino³⁸. Neste trabalho, testamos a influência do ânion sulfato, da temperatura, de outros possíveis solventes e da presença da rodamina-B, na precipitação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$, como mostrado no item III.4.1. Não houve, contudo, aparente influência na precipitação.

Numa segunda idéia pensou-se no acúmulo do precipitado na solução orgânica, através da filtração da mesma, num sistema contínuo, que compreendesse todas as etapas até então estudadas, adicionando-se, na linha, um filtro de carvão ativo, para a eliminação da cor amarelada observada. Com a idéia do sistema contínuo em mente, paralelamente, tentou-se entender, através de medidas cinéticas, a precipitação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ a partir do GaCl_4^- .

IV.4 CINÉTICAS DE DUAS FASES

Ainda que incomuns, as cinéticas descritas no item III.5, trouxeram algumas idéias a respeito da velocidade de precipitação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ na solução orgânica, em presença de fase aquosa distinta. Inicialmente, imaginou-se um

acompanhamento espectrofotométrico do desaparecimento da coloração do par iônico formado por $\text{GaCl}_4^- \cdot \text{RH}^+$, onde RH = rodamina-B, como já efetuado por Queiróz e Tubino³⁸. Neste caso, no entanto, para complementar o trabalho por eles realizado, pensou-se na utilização de soluções aquosas levemente alcalinas, para verificar a influência da concentração dos íons hidróxido, na velocidade de formação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Quando soluções alcalinas foram utilizadas como fase aquosa distinta, observou-se, além do descolorimento da solução orgânica benzeno/acetato de etila (contendo o gálio na forma de par iônico), um turvamento bastante intenso, o que impediu as medidas espectrofotométricas. Optou-se pela utilização de um extrato orgânico de gálio, livre da rodamina-B, para que fosse efetuado um acompanhamento turbidimétrico do processo, mesmo em baixas concentrações de gálio extraído. Na TABELA III.5.1.1 e GRÁFICO III.5.1.1, são mostrados os resultados da constante observada, que deve ser, na verdade uma resultante da precipitação e da difusão do precipitado através da solução. Para exemplificar uma das cinéticas, é mostrado o GRÁFICO III.5.1.2 com NH_4OH a 0,10 M. Destes dados pode-se dizer que, a partir de certos limites, ou seja, ao redor de 0,10 M de NH_4OH , presente na fase aquosa distinta, não há grande aumento na velocidade de formação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ em solução orgânica, tendendo este a dissolver-se na solução aquosa, a partir deste limite. É interessante lembrar que o

Al^{+3} não se dissolve em excesso de NH_4OH . Contudo, nesta extração alcalina o alumínio, presente na fase orgânica, passa para a aquosa, aparecendo, como consequência, no produto final. Desse modo, pode-se estabelecer que a velocidade de formação do precipitado é acelerada se íons hidroxila estiverem presentes na fase aquosa distinta, já que quando apenas a água é utilizada, o descoramento total da solução demora cerca de um dia³⁸. A partir destes resultados ficou estabelecido que a fase aquosa, a ser utilizada para a formação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ em solução orgânica, seria levemente alcalina, ao redor de $0,10 \text{ M}$ em NH_4OH .

IV.5 SISTEMA CONTÍNUO

A idéia de um sistema contínuo para a obtenção de hidróxido de gálio, pareceu bastante pertinente com o objetivo do trabalho, que é a obtenção de gálio. O sistema, inicialmente montado, descrito na FIGURA III.5.2, tentava a obtenção do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ em solução orgânica, por filtração e acúmulo contínuos. Mesmo assim, verificou-se, nesta etapa, que no filtro de placa porosa não houve acúmulo significativo de precipitado. Percebeu-se que o carvão ativo retia grande parte do gálio, apesar eliminar a cor amarela proveniente de matéria orgânica da matriz. Optou-se, então, por uma segunda montagem, FIGURA III.6.1, mas mesmo assim, não se verificou acúmulo de precipitado, apesar de se verificar que o filtro, F, retinha o gálio. Com o sistema em

funcionamento, testou-se a concentração de gálio em vários pontos, como descrito no item III.6, onde se verificou, na verdade, a baixa extractibilidade do gálio, na forma de GaCl_4^- , não superior a 40 %, o que refletiu na dificuldade encontrada no acúmulo do precipitado, no filtro F da FIGURA III.6.1. Desse modo, pareceu inevitável a introdução da rodamina-B. Posteriormente, foi comprovado pelos testes efetuados, pgs 54 e 55, que a rodamina-B era fator importante na eficiência da extração do GaCl_4^- , proporcionando valores próximos de 100 %, que devem refletir posteriormente no acúmulo de gálio na forma de hidróxido. Além disso, aproveitando a idéia surgida nas cinéticas, decidiu-se pela obtenção de gálio, em fase aquosa, pela formação do $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, solúvel, em solução aquosa.

A base a ser utilizada, como fornecedora de OH^- , foi o NH_4OH . As observações visuais efetuadas, pg 59, forneceram elementos suficientes para a escolha do NH_4OH . Neste caso, pensou-se também, no subsequente acúmulo de gálio, pela evaporação do excesso de água da solução reextratora, ponto E, FIGURA III.7.1, proporcionando a eliminação (recuperação) do NH_3 no aquecimento. No entanto, estabeleceu-se para o hidróxido de amônio, as melhores condições de reextração no sistema contínuo, verificando-se a concentração ideal para tal. A TABELA III.7.1 e o GRÁFICO III.7.1, mostram a dependência da reextração do gálio, em função da concentração de NH_4OH . Foi possível constatar que a partir de 0,20 M, atingiu-se o máximo de reextração, até ao redor de 0,40 M. Daí

em diante há um decaimento na reextração. Estabeleceu-se que, concentrações próximas de 0,20 M seriam suficientes para promover totalmente a reextração do gálio, na forma de $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$. O sistema III.7.1 segue, então, funcionando e, a partir do ponto E, procede-se a evaporação do excesso de água e a conseqüente obtenção de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ precipitado.

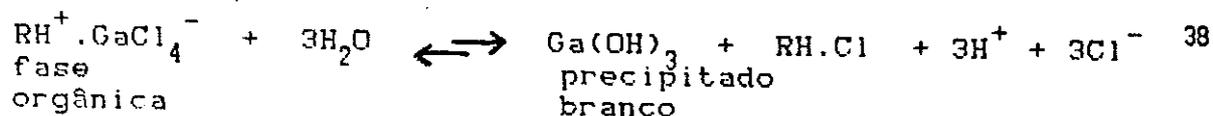
IV.6 PRECIPITAÇÃO DO GÁLIO

Entendeu-se que, o precipitado deveria ser formado, principalmente, de hidróxidos e óxidos de gálio e alumínio. A coprecipitação desses elementos, quando presentes em uma mesma solução, é bastante comum. O gálio, principalmente, coprecipita de várias formas, com diferentes elementos, como o gadolínio⁹¹, boro^{89 e 90}, rubídio e alumínio⁸⁸, gadolínio e itérbio⁸⁷ e estanho⁸⁶. Estudos de coprecipitação de gálio e alumínio, através de difratogramas, mostram que o alumínio tende a precipitar na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$, pela adição de hidróxido, em solução aquosa contendo o metal. Já o gálio, parece mostrar seu comportamento diásporo, nas mesmas condições, precipitando na forma de $\text{GaO}(\text{OH})$ ⁸⁸, ou de um óxido/hidróxido de gálio.

A hidrólise do alumínio, Al^{+3} , tem sido exaustivamente investigada. A do gálio, no entanto, tem merecido pouca atenção. Supõe-se que a hidrólise do íon Ga^{+3} seja bastante parecida com a do Al^{+3} , devido às suas semelhanças, principalmente no raio iônico (0,50 Å para o Al^{+3} e 0,62 Å para o Ga^{+3}). No entanto, mais recentemente, alguns estudos mostram uma complexidade maior para a hidrólise e

precipitação do gálio. Este, quando levemente alcalinizado em solução, ou seja, $\theta \ll (\text{OH}/\text{Ga}) \ll 2,5:1$, mostra um processo de polimerização contínua bastante diferente do processo de cristalização encontrado para o alumínio, e de difícil determinação quanto à sua estrutura cristalina. Pode-se dizer que, quando a hidrólise do cátion Ga^{+3} se inicia, a espécie formada deva ser algo semelhante ao cátion $[\text{M}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$, ou mais complexa⁸². Quando a hidrólise prossegue além da razão $\text{OH}/\text{Ga} = 2,5 : 1$, uma fase "gel" é formada, e então na razão $\text{OH}/\text{Ga} = 3,0 : 1$ há a precipitação do $\text{GaO}(\text{OH})$ ¹⁰⁶. Esta espécie tem uma estrutura análoga à do alumínio oxihidróxido, diásporo, $\alpha - \text{AlO}(\text{OH})$ ¹⁰⁷. Se a hidrólise prossegue a razões iguais ou superiores a $\text{OH}/\text{Ga} = 4 : 1$, o precipitado dissolve, resultando, em solução, os íons $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ ¹⁰⁶.

O precipitado aqui obtido deve ter portanto, estrutura variada, levando-se em consideração a coprecipitação do alumínio junto ao gálio, bem como, as condições em que ela ocorre. Neste trabalho, o precipitado formado, é obtido pela hidrólise, através da reextração do gálio, em duas fases distintas. Cabe salientar que, provavelmente, a cinética e mecanismo da formação deste precipitado devem ser bastante diferenciadas. De maneira geral, levando em consideração apenas o gálio, pode-se supor que o processo de hidrólise é bastante semelhante do mostrado à seguir :



ou mais especificamente, no caso da introdução do hidróxido

NaOH 3 M, de cerca de 32,7 %, em temperaturas acima de 600 °C. No nosso caso, FIGURA III.8.1 e TABELA III.8.1, a perda de massa determinada é: $(42,2 \pm 1,0) \%$ (800 °C) para o T.G.A. a $(42,0 \pm 1,9) \%$ por diferença de pesagem (800 °C).

Outra forma de caracterizar o produto obtido é a monitoração por Infra-Vermelho do produto calcinado à várias temperaturas. Dessa forma, é possível observar a variação de algumas frequências ao longo do processo térmico, dando uma idéia geral de como se apresenta o produto bruto, e de que forma ele se modifica pelo aquecimento. Na literatura, os Infra-Vermelhos apresentados variam bastante. Para o óxido de gálio e o óxido de alumínio puros, há muitas semelhanças. As bandas de absorção características do óxido de gálio são : uma absorção de intensidade média a 740 cm^{-1} e uma absorção forte a 697 cm^{-1} . Para o óxido alumínio uma banda de absorção forte a 740 cm^{-1} ⁹⁷. Já para precipitados de gálio obtidos a partir da hidrólise do íon Ga^{+3} com NaOH 3 M, em diferentes tempos de precipitação, pode-se observar que, o $\text{Ga}(\text{OH})_3$ não apresenta banda característica dos óxidos metálicos na região baixa do espectro, ou seja abaixo de 1000 cm^{-1} , enquanto o $\text{GaO}(\text{OH})$, na forma α , mostra uma banda forte, centrada pouco abaixo de 1000 cm^{-1} ^{84 e 85}. Comparando estes dados, com os espectros de I.V. que foram obtidos no monitoramento do sólido termicamente tratado, verificamos, na FIGURA III.9.2, descontando-se as absorções da unidade do KBr (a), que o espectro do produto bruto, seco ao ar, apresenta forte absorção, característica de hidróxidos metálicos, em $3500 \text{ a } 3450 \text{ cm}^{-1}$, e uma pequena absorção na

região baixa do espectro, centrada a 600 cm^{-1} . Com o aquecimento contínuo do precipitado, de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente FIGURA III.9.3 FIGURA III.9.4, observamos, descontando as absorções da unidade do KBr, uma diminuição relativa da absorção centrada a $3500\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$, e uma maior absorção, conjuntamente com um alargamento da banda, na região baixa do espectro, centrada em aproximadamente 625 cm^{-1} para a FIGURA III.9.3. e a 700 cm^{-1} para a FIGURA III.9.4.

Fica difícil concluir pelo I.V., em que forma se encontram o gálio e o alumínio, no precipitado. Pelo aquecimento (a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), com perda de água, parece que as bandas características, do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (1600 cm^{-1} e 1400 cm^{-1}) ficam evidentes.

No sentido de confirmar o grau de cristalinidade atingido no aquecimento, pelo precipitado de gálio, difratogramas de raio-X foram obtidos para o produto calcinado à diferentes temperaturas, por tempos variados. Os difratogramas estão apresentados nas FIGURAS III.8.2 a III.8.5, sendo comparados, de maneira geral, com os difratogramas da literatura⁸⁴, mostrados na FIGURA III.8.6. Observou-se nos difratogramas, obtidos com o produto bruto aquecido a várias temperaturas, que há uma evolução de um precipitado amorfo no sentido de um sólido de características mais cristalinas (FIGURA III.8.6.a e III.8.6.b). O fato de, mesmo depois de aquecer à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, a amostra apresenta, ainda, certo carácter "amorfo", confirma a presença de quantidades significativas de alumínio, já que, pelos dados da literatura e pelos resultados obtidos no laboratório, o

difratograma deste não apresenta picos agudos. Pode-se também comparar com a literatura⁸⁵, onde está claro que dependendo do alcali usado, o produto só se tornará cristalino a altas temperaturas. Para o caso da precipitação com NH_4OH o difratograma do sólido obtido, (sem ter sido aquecido), caracteriza um produto "amorfo" (Fig.6, pg.473, ref.85), bem diferente, dos obtidos quando outras bases foram usadas, NaOH , KOH , NaHCO_3 e Na_2CO_3 .

O óxido de gálio obtido pelo aquecimento do produto bruto a altas temperaturas, acima $600-700^\circ\text{C}$, possui, mesmo assim, um grau poli-mórfico, bastante acentuado, só sendo possível atingir o $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, em condições controladas^{83 e 105}.

Finalmente, complementando os estudos a cerca das características do precipitado, analisou-se a concentração de gálio, alumínio e outros íons presentes no sólido.

IV.8 ANÁLISE DO SÓLIDO

Inicialmente uma análise semi-quantitativa, foi efetuada, através de fluorescência de raio-X, a partir do produto cristalino, depois de aquecido a 1200°C . O resultado apontado na TABELA III.9.1, mostra, como esperado, a preponderância de gálio e alumínio, uma baixa concentração de ferro (que deve ter sido extraído por se encontrar em altas concentrações na matriz), e outros íons a nível de traços.

Foram, então, analisadas as concentrações de gálio e alumínio presentes. Para tal, foi preparada uma solução, a

partir do sólido bruto. Nestas condições o gálio foi analisado espectrofotometricamente, usando-se as mesmas condições já estabelecidas anteriormente, com o resultado apresentado na TABELA III.9.2. Na tentativa de confirmar tais dados, tentou-se o uso da polarografia como técnica auxiliar, mas não houve sucesso^{102,103,108 e 109}.

Para levar a cabo a análise do alumínio, usou-se a espectrometria de absorção atômica, A.A.S., onde, o padrão e a amostra foram "casados" pela adição de KCl, hidroxilamina e KOH em concentrações o mais próximas possíveis.

De posse dos dados das análises de alumínio e gálio, e também das perdas de "voláteis" do produto bruto à altas temperaturas, pode-se tentar estabelecer uma fórmula empírica, para o sólido obtido. Embora não essencial à natureza do trabalho, esta tentativa é válida no sentido de tentar verificar se o produto que precipita é apenas uma "mistura", ou se possui características de composto de fórmula determinada. A fórmula $2\text{Ga}(\text{OH})_3\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ sugere que deva se formar, na precipitação final (ponto E, FIGURA III.7.1), uma espécie que deve refletir, talvez, a relação de extração do GaCl_4^- e AlCl_4^- .

V FINALIZANDO

Para visualizar o todo do processo, bem como as reações envolvidas apresentamos, na FIGURA V.1, um fluxograma explicativo que pode ser considerado um resumo do trabalho. Vê-se a possibilidade de reaproveitamento dos reagentes e das soluções, apontando como alternativa, vários pontos onde o processo eletrolítico poderia ser efetuado. O processo aqui apresentado, para a obtenção de gálio como um subproduto do rejeito industrial, licor de bauxita, atende às expectativas finais de obtenção de gálio pois, provavelmente, a eletrólise de solução do produto final obtido deverá fornecer gálio metálico de pureza bastante satisfatória. Segue, no ANEXO V.1, uma fotografia, que mostra o sistema de extração.

ESTE TRABALHO ESTA REGISTRADO JUNTO AO I.N.P.I., COMO UM PEDIDO DE PRIVILÉGIO DE PATENTE, SOB O N^o 9.001.500.

VI BIBLIOGRAFIA

- 01- Mikheva, L.M. e Grigor'ev, A.N.; "Some aspects of the chemistry of gallium - an element predicted by D.I. Mendeleev"; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**(2):241-244(1984).
- 02- Boisbaudran, M.L.; "Sur un nouveau metal, le gallium"; *Ann. Chim. Phys.*, **10**:100-141(1887).
- 03- Weeks, M.E. e Leicester, H.M.; "Discovery of the elements", 7^a ed. Easton, Pa.; J. Chem. Educ. Ed., c1968; pg. 643-649.
- 04- Wagner, G.H. e Gitzen, W.H.; "Gallium"; *J. Chem. Educ.*, **29**: 162-167(1952).
- 05- Wade, K. e Banister, A.J.; "The chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium"; In: "Comprehensive inorganic chemistry"; Oxford; Pergamon Press; c1973; pg. 1065-1118.
- 06- Thompson, A.P.; "Rare metals handbook", 2^a ed; New York; Clifford A. Hamyl Ed.; c1971; pg. 178-187.
- 07- Nicol, A.W.; "Physicochemical methods of mineral analysis", New York; Plenum Press; c1975; pg. 399.
- 08- Hutter, J.C.; "Gallium"; In: Pascal, P.; "Nouvelle traité de chimie minerale", Vol. VI; Paris; 3^a ed; Masson et Cie.; c1961; pg. 669-790.
- 09- Hudson, L.K.; "Gallium as a by-product of alumina manufacture"; *J. Metals*, **9**:948-951(1965).
- 10- Jackson, G.E.; "Aluminium, gallium and indium in biological fluids - a computer model of blood plasma"; *Polyhedron*, **9**(2/3): 163-170(1990).
- 11- Plotnikov, V.I. e Safanov, I.I.; "Radiochemical investigation of the coprecipitation of trace amounts of certain hydrolyzable

elements with metal hydroxides and oxides. III-coprecipitation of beryllium with hydroxides of amphoteric metals in neutralization of their alkaline solutions "; *Radiokhim.*, 19(01):12-15(1977).

12- Cunnell, F.A.; Edmond, J.T. e Harding, W.R.; " Technology of gallium arsenide "; *Solid-State Electronics*, 01:97-106(1960).

13- Weisber, L.R.; " Group III-V compounds "; In: Gilman, J.J. ed.; " *The art and science of growing crystals* "; cap. 19; John Wiley and Sons; c1963; pg 381-397.

14- Schumann, H.; Hartmann, U. e Wassermann, W.; " Novel intramolecularly stabilized organogallium and organoindium compounds and their use in MOVPE "; *Polyhedron*, 9(2/3): 353-360(1990).

15- Debska-Horecka, A.; " Separation of impurities (Au, Ga, Fe, Tl) from tellurium (IV) solutions by extraction "; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 309:396(1981).

16- Debska-Horecka, A.; " Separation of impurities (As, Au, Fe, Ga, Tl) from antimony (III) solutions by extraction "; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 316:56(1983).

17- Debska-Horecka, A.; " Separation of impurities (Au, Fe, Ga, Sb, Tl) from arsenic(V) solutions by extraction "; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 320:371(1985).

18- Onishi, H.; " Detection of gallium with rhodamine B "; *Anal. Chem.*, 27(5):832(1955).

19- Onishi, H. e Sandell, E.B.; " Photometric determination of gallium with rhodamine B "; *Anal. Chim. Acta*, 13:159-164(1955).

20- Hasegawa, Y. et alii; " Spectrophotometric determination of gallium after solvent extraction of its chloro-complexes with

rhodamine B "; *Talanta*, **30**(9):721-723(1983).

21- Fetter, N.R. e Swinehart, D.F.; " Tritation of gallium with ferrocyanide "; *Anal. Chem.*, **28**(1):122-123(1956).

22- Alimarin, I.P.; Khamid, S.A. e Puzdrenkova, I.V.; " Extraction of the N-benzoyl-N-phenyl-hydroxylamine complex of gallium "; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **9**(10):1335-1337(1964).

23- Bag, S.P. e Lahiri, S.; " N-benzoyl-*o*-tolylhydroxylamine as a gravimetric reagent for Ga(III) e In(III) "; *Indian J. Chem.*, **13**: 415-417(1975).

24- Gordienko, V.I. e Sidorenko, V.I.; " Determination of basic salts and free acids in hydrolyzing salts of the MeAq type "; *Z. Anal. Khim.*, **37**(2):216-221(1982).

25- Pelosi, C. e Attolini, G.; " Determination of gallium by atomic absorption spectrometry with a graphite furnace atomizer "; *Anal. Chim. Acta*, **84**:179-183(1976).

26- Ochsenkühn, K.M. e Parissakis, G.; " Quantitative analyses of bauxites of central Greece using atomic absorption spectrometry and atomic flame emission "; *Mikrochim. Acta*, **1**:447-457(1977).

27- Akagi, T.; Fuwa, K. e Haraguchi, H.; " Simultaneous multi-element determination of trace metals in sea water by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry after coprecipitation with gallium "; *Anal. Chim. Acta*, **177**:139-151(1985).

28- Levin, I.S. et alii; " Extraction of gallium by Di-2-ethylhexyl hydrogen dithiophosphate and Di-2-ethylhexyl hydrogen thiophosphate "; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **26**(8):1224-1225(1981).

29- Yamada, H.; Imai, S. e Takenchi, E.; " Solvent effects on the extraction of gallium(III) with dacanoic acid "; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**:1401-1406(1983).

- 30- Uesugi, K. e Shigematsu, T.; " A highly sensitive spectrophotometric determination of gallium with pontachrome azure blue B and cetyltrimethylammonium chloride "; *Talanta*, **24**: 391-393(1977).
- 31- Culkin, F. e Riley, J.P.; " The spectrophotometric determination of gallium in rocks and minerals "; *Analyst*, **83**: 208-212(1958).
- 32- Soljic, Z. e Marjanovic, V.; " Contribution to the photolorimetric determining of gallium in bauxite with rhodamine B "; *Chim. Anal.*, **51**(3): 121-124(1969).
- 33- Lypka, G.N. e Chow, A.; " A comparison of methods for the determination of gallium in ores "; *Anal. Chim. Acta*, **60**: 65-70(1972).
- 34- Cresser, M.S. e Torrent-Castellet, J.; " Determination of gallium in an iron-aluminium matrix by solvent extraction and flame emission spectroscopy "; *Talanta*, **19**: 1478-1480(1972).
- 35- Hannaker, P. e Hughes, T.C.; " Multielement trace analysis of geological materials with solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry "; *Anal. Chem.*, **49**(11): 1485-1488(1977).
- 36- De, D.K.; Das, A.K. e Banerjee, S.; " Determination of gallium in bauxite and silicate rock samples by solvent extraction-atomic absorption spectrophotometry "; *Indian J. Chem.*, **15A**: 666-667(1977).
- 37- Kolthoff, I.M. e Elvin, P.J.; " *Treatise on analytical chemistry* "; Part II, Vol III.; New York; John Wiley and Sons, Inc.; c1962; pg. 33-45.
- 38- Queiróz, R.R.U. e Tubino, M.; " Um método simples para a determinação quantitativa de gálio com rodamina-B "; *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **56**: 247-252(1984).
- 39- Jelacic, C; Barisin, D. E Batinie-Heberle, I.; " Method of

- obtaining gallium from aluminate solution by eletrolysis ";
Mat.Sci.Technol., 2:416-419(1986).
- 40- Radvila, P.R.; " Störendle einflüsse bei der elektrolytischen gallium-extraktion "; *Chimia*, 37(1):15-18(1983).
- 41- *Eur.Pat.Appl.*; Sumimoto Aluminium Smelting Co., Ltd.;
EP76.16381; Yamada Koichi et alii; " Eletrowinning of metallic gallium "; (06abr1983).
- 42- *Eur.Pat.Appl.*; Sumimoto Chemical Co., Ltd.; *EP285.055*; Kato, Y.;
Matsuda, M. e Ochi, K.; " Recovery of gallium by chelate resin ";
(05out1988)CA110:11526s
- 43- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*; Kawasaki Steel Corp.; *JP63.107.704*;
Fukutake, T. et alii; " Method for producing gallium by extraction ";
(24out1986)CA109:172947z
- 44- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*; Nippon Light Metal Co., Ltd.; Mitsubishi
Chemical Industries Co.; *JP63.45.334*; Arai, K. et alii; " Gallium
recovery "; (12ago1986)CA109:25770h
- 45- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*; Sumimoto Chemical Co., Ltd.;
JP62.176.914; Matsuda, K. e Aoi, M.; " Recovery of rare metals by
chelating "; (29jan1986)CA108:41744n
- 46- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*; Hitachi Plant Engineering Construction
Co., Ltd.; *JP62.294.491*; Iwai, M. e Simiyoshi, M.; " Gallium recovery
and arsenic removal from wastewater "; (11jun1986)CA108:118379g
- 47- *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Agency of Industrial Sciences and
Technology; *JP62.182.113*; Yokoyama, T. et alii; " Recovery of gallium
and indium "; (01.fev1986)CA107:201418u
- 48- *Eur.Pat.Appl.*; Sumimoto Chemical Co., Ltd.; *EP224.209*; Inoue, Y.;
Matsuda, M. e Akiyoshi, Y.; " Process for recovery of rare metals ";
(03jun1987)CA107:202796c

- 49- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*;Miyoshi Oil and Fat Co.,Ltd.;
JP61.270.345;Moriya,M. e Imachi,T.; " Concentration of indium and/
or gallium in wastewater ";(27mai1985)CA107:11011h
- 50- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*;Mitsubishi Chemical Industries
Co.Ltd.;Nippon Light Metal Co.,Ltd.;*JP62.143.824*;Minagawa,Y.;
Tanaka,M. e Yamagichi,K.; " Recovery of gallium from aqueous
sodium aluminate solution ";(18dez1985)CA107:179404n
- 51- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*;Miyoshi Oil and Fat Co.,Ltd.;
JP62.80.237;Moriya,M. e Imachi,T.; " Resin beads for separation
and concentration of gallium from wastewater ";(04out1985)CA107:240309d
- 52- *U.S.*;Mitsubishi Chemical Industries Co.,Ltd.;*US4.631.177*;
Yotsuyanagi,T. e Nishiyama,Y.; " Method for recovering gallium ";
(02jun1985)CA106:180320t
- 53- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*;Miyoshi Oil and Fat Co.,Ltd.;
JP61.215.215;Moriya,M. e Imachi,T.; " Recovery of gallium in
aqueous sodium aluminate ";(22mar1985)CA106:70936h
- 54- *Eur.Pat.Appl.*;Societe Miniere et Metallurgique de Penarroya;
EP258.146;Decerle,A. e Masson,H.; " Recovery of gallium from
sodium aluminate solution ";(22ago1986)CA108:224747k
- 55- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*; *JP63.30.318*;Shimizu,T. e Okushita,Y.;
" Selective separation and recovery of gallium ";(25jun1986)CA108:208249u
- 56- *Eur.Pat.Appl.*;Sumimoto Chemical Co.,Ltd.;*EP206.081*;Matsuda,M.
et alii ; " Recovery of gallium ";(10jun1985)CA106:160023r.
- 57- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*;Agency of Industrial Sciences and
Technology;*JP62.256.725*;Taniha,K.; " Recovery of gallium in
chloride solutions with ferrocyanide adsorbents ";(29jan1986)CA108:98477g
- 58- *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*;Nippon Light Metal Co.,Ltd.;Mitsubishi

- Kasei Corp.; *JP63.183.138*; Maramatsu, K.; "Purification of metal gallium"; (23jan1987)CA109:213947v
- 59- U.S.; Monsanto Co.; *US4.759.917*; Coleman, J.P. e Monzyk, B.F.; "Oxidative dissolution of gallium arsenide and separation of gallium from arsenic"; (24fev1987)CA109:194374n.
- 60- U.S.; Mitsui Aliminium Co., Ltd.; *US4.728.505*; Era, A.; Matsui, S. e Ikeda, H.; "Process for producing gallium-containing solution from the aluminium aluminium smelting dust"; (23dez1985).
- 61- *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu*; Huadong College of Chemical Technology; *CN85.103.711*; Wang, C.; Xu, J. e Li, Q.; "Extraction of gallium from stronglu basic sodium aluminate solution"; (13mai1985)CA108:60016t
- 62- *Eur. Pat. Appl.*; Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.; *EP234.319*; Minagawa, Y. et alii; "Chelating method for gallium recovery"; (31jan1986)CA108:60020g.
- 63- *Ger. Offen.*; Elken A/S; *DE3.640.381*; Boee, G.H.; Engdal, S.E. e Gunderson, R.; "Gallium recovery from flue dust from electrowining of aluminium"; (29nov1985)CA108:41739q.
- 64- *Czech.*; *CS248.065*; Luebkeova, S.; Valaskova, I. e Majer, J.; "Agent for separation of a mixture of metal ions for electrophoretic analysis"; (02jul1984)CA109:162590p.
- 65- *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Imperial Chemical Industries PLC; *JP63.23.845*; "Diamino compound extractants and metal extraction"; (14jul1986)CA109:132582v.
- 66- U.S.; Monsanto Co.; *US4.741.887*; Coleman, J.P.; Graham, C.R. e Monzyk, B.F.; "Gallium complex and solvent extraction by chelating"; (04dez1986)CA109:77138c.
- 67- *PoI*; Politechnika Wroclanska; *PL142.869*; Ciurla, Z. e Orloswska,

- B.; "Separation of gallium from solution containing organogallium"; (11nov1985)CA110:27090f.
- 68- *Eur. Pat. Appl.*; Rhone Poulenc Industries S.A.; EP53.971; Helgorsky, J. e Leveque, A.; " Purifying a gallium solution by liquid-liquid extraction "; (05dez1980).
- 69- *Ger. (East)*; VEB Mansfeld-Kombinat "Wilhelm Pieck"; DD252.295; REisner, K.; Kliemann, E. e Vogt, E.; " Recovery of gallium and zinc from aluminate solution "; (01jul1985)CA109:213948w.
- 70- *Hung. Teljes*; Ajkai Timfeldgyar es Aluminiumkoho; HU44.806; Baksa, G. et alii; " Recovery of gallium from sodium aluminate solution with cementation "; (10abr1986)CA109:194363h.
- 71- Selmer-Olsen, A.R.; " Solvent extraction of chlorocomplexs by triisooctylamine/carbon tetrachloride from hydrochloric acid medium "; *Acta Chem. Scand.*, 20(6):1621-1625(1966).
- 72- Rafaeloff, R.; " Separation of gallium from group III elements, germanium, copper, arsenic, and, iron "; *Anal. Chem.*, 43(2):272-274(1971).
- 73- Ejaz, M.; Iqbal, M. e Qureshi, M.A.; " Investigation on the use of 4-(5-nonyl)pyridine as an extractant for chlorocomplexs of gallium(III) "; *J. Radioanal. Chem.*, 76(1):87-95(1983).
- 74- Mulik, G.N.; Kuchekar, S.R. e Charan, N.B.; " Extraction of gallium(III) and its separation from indium(III) and thallium(III) "; *J. Indian Chem. Soc.*, 64:68-69(1987).
- 75- Batric, P. e Zhon, T.; " Recovering gallium with Kelex 100 "; *J. Metals*, 7:24-26(1988).
- 76- Kuchekar, S.R. e Charam, M.B.; " Separation of gallium, indium, thallium by extraction with n-octylaniline in chloroform ";

Talanta, **35**(5):357-360(1988).

77- Soljic, Z. e Marjanovic, V.; " Extraction of gallium from red muds "; *Chim. Anal.*, **52**:285-287(1970).

78- Kremnev, L.Ya.; Abramzon, A.A. e Kiyanovskaya, Yu.L.; " The mass transfer mechanism in a liquid-liquid system under mixing conditions "; *Dok. Akad. Nauk. SSSR*, **150**(4):476-478(1963).

79- Zolotov, Yu.A. e Golovanov, V.I.; " Role of hydrogen halide (hydrogen chloride) in the suppression of the extraction of one element with another "; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **17**(5):742-744(1972).

80- Taylor, M.J.; " Vibrational spectra of solvent extracts: far infra spectra of gallium, indium, and thallium extracts from acidic chloride and bromide solutions "; *J. Chem. Soc. (A)*:1780-1783(1968).

81- Good, M.L. e Holland Jr., F.F.; " Extraction of In(III) and Ga(III) from aqueous chloride media by long chain alkyl amines and quaternary salts "; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**:321-327(1964).

82- Akitt, J.W. e Kettle, D.; " ^{71}Ga nuclear magnetic resonance investigation of aqueous gallium(III) and its hydrolysis "; *Magn. Reson. Chem.*, **27**:377-379(1989).

83- Roy, R.; Hill, V.G. e Osborn, E.F.; " Polymorphism of $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ "; *J. Am. Chem. Soc.*, **74**:719-722(1952).

84- Sato, T. e Nakamura, T.; " Thermal decomposition of gallium hydroxides "; *Thermochim. Acta*, **53**:281-288(1982).

85- Sato, T. e Nakamura, T.; " Studies of the crystallisation of gallium hydroxide precipitated from hydrochloric acid solutions by various alkalis "; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **32**:469-475(1982).

86- Plotnikov, V.I. e Safanov, I.I.; " Radiochemical investigation

- of the coprecipitation of micro quantities of certain hydrolyzable elements with metal hydroxides and oxides. IV coprecipitation of tin(IV) "; *Radiokhim.*, 21(3):292-296(1979).
- 87- Chalgi, V.P.; Polyanetskaya, S.V. e Fomenko, V.V.; " Conditions and mechanism of formation of gadolinium and ytterbium gallate garnet "; *Ukr. Khim. Z.*, 47(9):37-39(1981).
- 88- Ivanov-Emin, B.N. et alii; " Interaction of aluminium and gallium hydroxides with rubidium hydroxide in water at 25°C "; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 26(11):1661-1663(1981).
- 89- Boiko, R.M.; Derbeneva, T.A. e Tseitlin, P.A.; " Mechanism of the coprecipitation of boron with hydroxides of tervalent metals "; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 27(11):1563-1566(1982).
- 90- Akmetova, G.L. et alii; " Thermal analysis of the products of the simultaneous precipitation of the hydroxides of tervalent metals and boron "; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 27(8):1088-1091(1982).
- 91- Mitryureva, T.T. et alii; " Aging of coprecipitated gallium and gadolinium hydroxides "; *Ukr. Khim. Z.*, 50, (8):28-30(1984).
- 92- Akagi, T.; Fuwa, K. e Haraguchi, H.; " Simultaneous multielement determination of trace metals in sea water by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry after coprecipitation with gallium "; *Anal. Chim. Acta*, 177:139-151(1985).
- 93- Varfolomeev, M.B. et alii; " Interaction of gallium(III) oxide "; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 20(11):1738-1740(1975).
- 94- Alimarin, I.P.; Khamid, S.A. e Puzdrenkova, I.V.; " Hydrolysis constant of Ga⁺³ and formation constant of its complex with N-benzoylphenylhydroxylamine "; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10(2):209-214(1965).

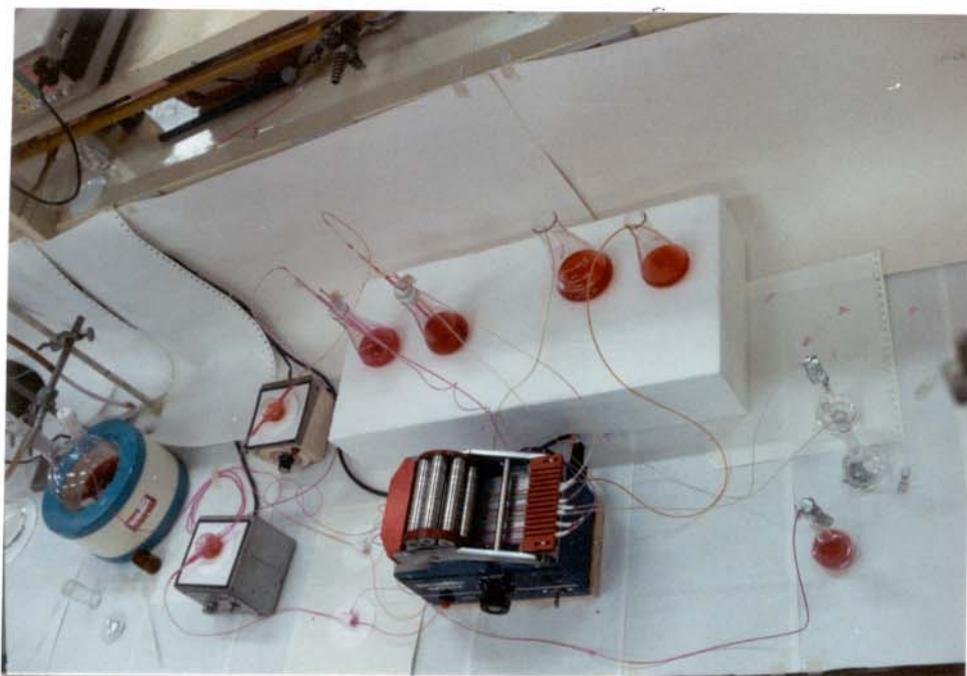
- 95- Savostin, A.P.; " Ionic state of gallium in acid perchlorate solutions "; *Russ. J. Inorg. Chem.*, *11*(12):1514-1515(1966).
- 96- Nazarenko, V.A.; Antonovich, V.P. e Nevskaya, E.M.;
 " Spectrophotometric determination of the hydrolysis constants of gallium ions "; *Russ. J. Inorg. Chem.*, *13*(6):825-828(1968).
- 97- Brame Jr., E.G.; Margrave, J.L. e Meloche, V.W.; " Infra-red spectra of inorganic solids "; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, *5*:48-52(1957).
- 98- Kenney, M.E. e Laubengayer, A.W.; " Polymeric dimethylgallium hydroxide and its condensation "; *J. Am. Chem. Soc.*, *5*:4839-4841(1954).
- 99- Greenwood, N.N. e Earnshaw, A.; " *Chemistry of the elements* "; cap.7; Oxford; Pergamon Press Ltd.; c1984; pg.243-295.
- 100- Aldrich; " *Catalog Handbook of Fine Chemical* "; (1990-1991).
- 101- Assumpção, R.M.V. e Morita, T.; " *Manual de soluções, reagentes e solventes* "; São Paulo; Ed. Edgard Blucher; c1968; pg.422.
- 102- Kolthoff, I.M.; " *Polarography* "; 2^a ed.; New York; Interscience Ed.; c1952; pg.513-519.
- 103- Udisti, R. e Picardi, G.; " Determination of gallium traces by differential pulse anodic stripping voltametry "; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, *331*:35-38(1988).
- 104- Nakamoto, K.; " *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds* "; 2^a ed.; New York; John Wiley and Sons Ed.; c1970.
- 105- Yamashojc, Y. et alii; " Ion-pair formation of the gallium (III) ion from hydrochloric acid with various methoxy-substituted triarylphosphines "; *Polyhedron*, *8*(8):1053-1059(1989).
- 106- Bradley, S.M.; Kydd, R.A. e Yamdgni, R.; " Detection of a new polymeric species formed through the hydrolysis of gallium (III) salt solution "; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, *2*:413-417(1990).

- 107- Ewing, F. J.; "The crystal structure of diasporé"; *J. Chem. Phys.*, **3**: 203-207 (1935).
- 108- Latimer Jr., G. W.; "The polarographic determination of gallium"; *Anal. Chim. Acta*, **29**: 480-483 (1963).
- 109- Moeller, T. e King, G. L.; "Ion aggregation in gallium (III) chloride solution containing added alkali"; *J. Am. Chem. Soc.*, **74**: 1355-1356 (1952).

SONETO Nº 94

They that have power to hurt and will do none,
That do not do the thing they most do show,
Who, moving others, are themselves as stone,
Unmoved, cold and to temptation slow;
They rightly do inherit heaven's graces
And husband nature's riches from expense;
They are the lords and owners of their faces,
Others but stewards of their excellence.
The summer's flower is to the summer sweet,
Though to itself it only live and die,
But if that flower with base infection meet,
The basest weed outbraves his dignity:
For sweetest things turn sourest by their deeds;
Lilies that fester smell far worse than weeds.

by William Shakespeare



ANEXO V.1 - Foto do sistema de extração.