

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino ⁽⁴⁾

DETERMINAÇÃO DE GÁLIO ^(nt b)

COM RODAMINA B

UM MÉTODO SIMPLES.

Roldão Roosevelt Urzedo de Queiróz ^(toda a coisa é nova!)

Tese de Mestrado

CAMPINAS - 1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À Maria Elena,
pelo carinho
e dedicação.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Matthieu Tubino, pela sugestão do tema e dedicada orientação.
- Ao Prof. Dr. Antônio Fortes, pelo incentivo.
- À Fundação Universidade Federal de Ouro Preto, pela oportunidade.
- À CAPES/PICD, pela bolsa oferecida.
- Aos companheiros do Instituto de Química, pela amizade.
- A Neusa Maria Couto de Moraes e José Aparecido de Carvalho, pela colaboração.
- Ao Sr. William Kalaf, pelo excelente trabalho datilográfico.
- A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

Assim como o químico humano encontra no hidrogênio a fórmula mais simples para estabelecer a rota de suas comparações substanciais, os espíritos que cooperaram com o Cristo, nos primórdios da organização planetária, encontraram no protoplasma, o ponto de início para a sua atividade realizadora, tomando-o como base essencial de todas as células vivas do organismo terrestre.

Emmanuel

ÍNDICE

	Página
I. Sumário	1
Summary	2
II. Objetivo e justificativa do trabalho	3
III. Introdução	
III.1. Descoberta e história	4
III.2. Ocorrência e distribuição	5
III.3. Uso	5
III.4. Análise	6
III.5. Uso de Rodamina B (hidrocloreto) na identi- ficação e determinação de gálio	21
IV. Parte experimental	
IV.1. Descrição da aparelhagem	32
IV.2. Calibração do material volumétrico	32
IV.3. Preparação e padronização das soluções	32
IV.3.a. Solução padrão estoque de gálio ...	32
IV.3.b. Solução de Rodamina B hidrocloreto.	33
IV.3.c. Solução de cloreto de titânio (III)	33
IV.3.d. Solução extratora de benzeno-aceta- to de etila	33
IV.3.e. Solução de ácido sulfúrico	33
IV.3.f. Solução de ácido clorídrico	33
IV.4. Extração	34
IV.5. Medidas colorimétricas	35
V. Resultados experimentais e discussão	
V.1. Determinação do máximo de absorção	36

	Página
V.2. Efeito da concentração de ácido clorídrico .	37
V.3. Influência da concentração de Rodamina B sobre a intensidade da coloração	37
V.4. Sensibilidade e coeficiente de extinção molar	38
V.5. Estabilidade da coloração	39
V.6. Extractibilidade de Rodamina B clorogalactato (III) com benzeno-acetato de etila (3:1 V/V)	40
V.7. Curva padrão	42
V.8. Influência de íons estranhos	44
V.9. Determinação da relação molar, gálio-Rodamina no complexo extraível	48
V.10. Aplicações práticas	48
V.10.a. Determinação de gálio em diversos materiais	50
VI. Conclusão e crítica	60
VII. Bibliografia	63

I. Sumário

Este trabalho consta da modificação do método proposto por Onishi e Sandell⁽³²⁾, para a dosagem de gálio com Rodamina B.

O complexo $(RH)GaCl_4$ é extraído com uma mistura benzeno-acetato de etila (3:1 V/V), de meio aquoso 6 M em ácido clorídrico. O máximo de absorção do composto colorido de gálio com Rodamina B é a 560 nm.

O coeficiente de extração é $0,85 \pm 0,01$. A sensibilidade é $0,001 \mu g \text{ ml}^{-1}$ e, a absorvidade molar é $8,25 \pm 0,18 \cdot 10^4 \ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A lei de Beer é obedecida na faixa de 0,01 a 5,90 μg . O método da razão molar, foi utilizado para estabelecer a estequiometria do complexo de gálio, na presença de Rodamina B. O resultado indica que forma complexo 1:1. A interferência de íons estranhos é estudada.

Summary

This work consist of the modification of the method proposed by Onishi and Sandell⁽³²⁾, for the determination of gallium with Rodamina B.

The complex $(RH)GaCl_4$ is extracted with a mixture benzene-ethylacetate (3:1 V/V), from an aqueous medium 6 M in hydrochloric acid. The maximum of absorption of the coulored compound of gallium with Rodamina B is at 560 nm.

The extraction coefficient is 0.85 ± 0.01 . The sensitivity is $0.001 \mu g \text{ ml}^{-1}$ and the molar absorptivity is $8.25 \pm 0.18 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in the range 0.01 to $5.90 \mu g$. The mole-ratio method was employed to establish the stoichiometry of gallium complex in the presence of Rodamina B. The result indicated that 1:1 complex is formed. The interference of foreign ions is studied.

II. Objetivo e Justificativa do Trabalho.

Vários, são os métodos propostos para a determinação de gálio em bauxita, cinzas, rochas, lama de purificação da bauxita, etc. Estes métodos, constituem de técnicas trabalhosas e morosas.

Dentre eles há o desenvolvido por Onishi e Sandell⁽³²⁾, que consta da dosagem deste metal, com Rodamina B. Constitui, interesse nosso, modificar este método, com o intuito de torná-lo mais sensível, seletivo e de execução mais simples. Procuraremos também promover a análise deste metal em diversos materiais com o intuito de mostrar a viabilidade do método.

O nosso interesse no gálio, prende-se ao fato de que este elemento comporá os circuitos integrados das próximas gerações de computadores, devido à maior velocidade de resposta, dos semicondutores feitos com compostos de gálio como, por exemplo, arseneto de gálio, em relação aos de germânio e silício. Isto sem dúvida aumentará o mercado deste elemento, cujo preço, atualmente, regula com o do ouro. Some-se, ainda, a informação de que o Brasil tem grandes quantidades de gálio que aparece como subproduto do alumínio.

III. Introdução.

III.1. Descoberta e História⁽¹⁾.

O gálio, elemento do grupo III da classificação periódica de Mendeleev, foi descoberto em 1875 por um químico francês, chamado Lecoq de Boisbaudran, o qual, com Bunsen, Kirchhoff e Crookes, foi um dos fundadores da espectroscopia. Após vários anos de estudos notou-se que, as linhas espectrais emitidas por vapores incandescentes de diferentes metais de uma família são repetidos com pequenas variações dentre eles. Verificando, esta lei na família do alumínio, notou-se o aparecimento de um elemento, que, estava situado entre o alumínio e o índio, embora em pequena proporção no mineral. Eles dissolveram blenda de zinco (esfalerita) em água régia, precipitaram o zinco e, acharam com o uso de uma chama de oxihidrogênio, que o depósito emitia duas novas linhas violetas (Agosto de 1875). Tempo depois isolou-se o gálio, após tratamento da blenda de zinco, o qual envolve dissolução em ácido como visto acima, deposição do zinco, precipitação de hidróxidos (incluindo gálio), dissolução do precipitado em ácido clorídrico, co-precipitação do sulfeto

de zinco (ZnS) usando gás sulfídrico (H_2S), reprecipitação do hidróxido, dissolução em potassa cáustica e eletrólise. No mesmo ano Mendeleev verificou que o gálio correspondia ao seu eka-alumínium e, estudos posteriores de suas propriedades revelaram uma correspondência entre as propriedades preditas e achadas.

III.2. Ocorrência e Distribuição.

O gálio ocorre sempre em associação com zinco, germânio e alumínio. A quantidade de gálio na crosta terrestre é da ordem de $4 \cdot 10^{-4}\%$. O gálio foi detectado também em meteoritos e na atmosfera solar⁽²⁾.

O teor de gálio varia de acordo com os diversos tipos de minerais em que ele ocorre: assim sendo, a germanita contém 0,1-0,8%, bauxita 0,006% e a esfalerita 0,005%⁽³⁾.

III.3. Uso.

O uso do gálio é restrito devido ao seu alto preço (praticamente igual ao do ouro). Pôde ser usado em termômetros de quartzo para determinar altas temperaturas, visto que, o seu ponto de fusão ocorre a $30^{\circ}C$ e o de ebulição a $2240^{\circ}C$. O seu u-

so mais importante é, em compostos intermetálicos (particularmente com As, Sb ou P) para uso em semicondutores. Compostos intermetálicos de gálio, tem aplicação, como retificadores de alta temperatura, transistores, bateria solar e outros fins no qual o efeito fotovoltaico pode ser usado.

III.4. Análise.

Como já foi dito anteriormente, o gálio não ocorre isoladamente, mas sim em composições bastante complexas, daí a necessidade de tratamentos preliminares antes de procedermos a sua determinação, quer seja qualitativa ou quantitativa. Tais tratamentos variam um pouco dependendo do método de análise a ser utilizado, mas sempre teremos ou uma extração, com o intuito de eliminar íons estranhos, ou, o uso de agentes mascarantes.

Vários são os métodos existentes na literatura para a determinação e ou identificação de gálio. Abordaremos a seguir, com o intuito de fazermos uma revisão bibliográfica, alguns deles.

Gálio é bem identificado (em torno de 10^{-7} g), espectrograficamente, usando as linhas 2944 e 2874 $\overset{0}{\text{\AA}}$, ou então as

linhas de 4712 e 4033 Å (para pequenas quantidades). (4-5)

Srivastava e Singh⁽⁶⁾ desenvolveram um método gravimétrico, no qual usam uma solução alcoólica de ácido ftálico (10%) e o gálio é precipitado sob a forma de ftalato básico de gálio, $\text{Ga}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$. Este precipitado se forma em pH 3,4-6,0, e o gálio é determinado sob a forma de Ga_2O_3 .

Mikheeva e cols.⁽⁷⁾ utilizaram tiocianatos de amônio quaternário, com o intuito de determinar gravimetricamente gálio em concentração em torno de 1 mg ml^{-1} . Neste método o gálio é precipitado sob a forma de $|(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}|_3|\text{Ga}(\text{NCS})_6|$ em meio pH 0,1-2,5 e, o precipitante tiocianato de tetrabutílamônio é usado em solução aquosa a 3%, o precipitado é aquecido entre 80-85°C até peso constante.

Bag e Lahiri⁽⁸⁾ desenvolveram um método gravimétrico, no qual usam uma solução etanólica de N-benzoil-O-tolil-hidroxilamina (0,15-0,6 g) e, determinam gálio em concentrações que variam de 5-21 mg. A precipitação ocorre a pH 1,8-5,5. O precipitado apresenta a seguinte fórmula $\text{Ga}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N})_2$ o qual é aquecido a 110-120°C até peso constante.

Os métodos gravimétricos apresentam inconvenientes,

devido ao fato de termos que ter um controle rígido de pH, para que ocorra uma precipitação quantitativa. Muito mais importante é o controle da quantidade de agente precipitante. Tanto um como outro são fatores que influem grandemente na formação do precipitado e, também, na sua forma. Além do mais, existe a necessidade de tratamentos preliminares para a eliminação de íons interferentes, pois é quase impossível termos reagentes gravimétricos que produzam precipitados seletivos. Além do mais, na maioria das vezes incorremos com altos erros, o que, neste caso, é danoso para a análise do gálio, visto que, ele ocorre em pequenas quantidades nos minérios que o contêm.

Fetter e Swinehart⁽⁹⁾ determinaram gálio por titulação potenciométrica, usando solução $7,5 \cdot 10^{-3}$ M de ferrocianeto de potássio. As condições para a titulação são: diferença de potencial igual a 230 mv, pH igual a 2,0 e temperatura 50°C . A estequiometria da reação corresponde à formação do ferrocianeto de gálio, $\text{Ga}_4|\text{Fe}(\text{CN})_6|_4$.

Rollins e Deischer⁽¹⁰⁾ usaram 8-quinolínol para a determinação de gálio. Primeiramente, precipita-se o gálio sob a forma de 8-quinolinato de gálio, $|\text{Ga}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3|$, após, promove-

-se a bromação do 8-quinolinol usando solução de Koppeschaar. Determina-se, depois, por via indireta, através do iôdo liberado de uma solução de iodeto de potássio, a quantidade de bromato que reagiu com o 8-quinolinol, que fornece a quantidade de gálio.

Koryukova, Kovalchuk e Andrianov⁽¹¹⁾ determinaram gálio por via alcalimétrica, através da reação deste metal em meio aquoso com pirogalol, o qual libera H^+ , que pode ser determinado através de uma solução de hidróxido de sódio. O ponto final pode ser obtido através do uso de indicador (Verde de Bromocresol) ou potenciometricamente. Previne-se a formação de hidróxido de gálio através da adição de o-difenol.

Milner⁽¹²⁾ desenvolveu um método de dosagem de gálio em ligas, após a sua extração com éter etílico e reextração com água. Ele usou como indicador a galociamina (100 mg em 100 ml de ácido acético glacial), este indicador forma em pH 2,8 um complexo azul com o gálio, o qual torna-se vermelho após a total complexação do gálio com EDTA. Este método é usado para determinações de gálio até 0,25 mg.

Crawley⁽¹³⁾ investigou a possibilidade de determi-

nar gálio com EDTA, usando um indicador fluorescente. Para tanto, ele usou a 8-hidroxiquinoleína que produz, com o gálio, um complexo que tem propriedades fluorescentes, e que se decompõe rapidamente em presença de EDTA em ausência de álcool e clorofórmio. Neste método há a necessidade de um controle rígido de pH entre 2,5-3,5 o que é feito pelo uso de uma solução tampão de ftalato ácido de potássio. Por este método pode-se determinar gálio na faixa de 50 a 1000 μg .

Street e Pearson⁽¹⁴⁾ propuseram um método direto de titulação espectropolarimétrica para o gálio, à temperatura ambiente, usando o ácido D(-)-1,2-propilenodiaminotetraacético. A rotação óptica é controlada por meio de um polarímetro fotoelétrico modificado, para a determinação do ponto final. A titulação é feita em pH 3, que é conseguido usando uma solução tampão de acetato de sódio. A rotação óptica é linearmente dependente da concentração do complexo gálio-D(-)-ácido-1,2-propilenodiaminotetraacético $[\text{Ga-D(-)PDTA}]$ e do titulante D(-) ácido 1,2-propilenodiaminotetraacético $[\text{D(-)PDTA}]$. Com isto é possível fazer extrapolação. Os resultados obtidos com este método são comparados com os métodos complexométricos comuns.

Boef e Oostervink⁽¹⁵⁾ determinaram gálio por meio de titulação amperométrica. Neste processo eles usaram excesso de solução de EDTA, e determinam, este excesso, usando uma solução de Bi(III) de concentração igual a $5 \cdot 10^{-4}$ M. O potencial do eletrodo indicador é 0,35 V. Por este processo podemos determinar gálio até 0,35 µg com um erro de 3%.

Os métodos volumétricos descritos acima, quer seja por titulação direta ou indireta do metal, necessitam de uma extração prévia do metal com o intuito de eliminar os íons interferentes. Com isto, a técnica torna-se trabalhosa e passível de grandes erros experimentais. Existe também, a limitação intrínseca dos métodos no que tange o limite de detecção. A quantidade máxima que pode ser determinada, é 0,35 µg no método desenvolvido por Boef e Oostervink⁽¹⁵⁾. A titulação de gálio com EDTA, quer usando indicador de íon metálico (metalcrômico) ou fluorimétrico, depende da formação de complexo estável com o EDTA na proporção de 1:1.

Latimer⁽¹⁶⁾ usou polarografia para determinar gálio em concentração até 10^{-4} M. Este método está baseado na redução do complexo di-O-hidroxilazo gálio a pH $4,6 \pm 0,1$. Nesta téc

nica há necessidade de se eliminar os íons estranhos, principalmente, cobre que é precipitado sob a forma de sulfeto; o íon Fe(III) é reduzido a Fe(II) pela adição de hidrocloreto de hidroxilamina (2%), e o gálio é separado do alumínio pela extração com éter dietílico.

Dragulescu e Pirlea⁽¹⁷⁾ examinaram a possibilidade de se determinar gálio por polarografia, usando uma solução de nitrato de potássio 0,1 M como eletrólito suporte, na presença de antranil-N,N-diacetato disódio. Neste método pode-se determinar gálio em concentrações que variam de $2 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-3}$ M com um erro médio de 2,5%. Neste método Al(III), Ca(II), Mg(II), Mn(II), Fe(III) e Pb(II) não interferem, mas é necessário eliminar Cr(III), Zn(II) e Ni(II).

Ohta e Suzuki⁽¹⁸⁾ desenvolveram um método, de determinação, por espectrometria de absorção atômica de chama usando um micro tubo atomizador, com isto conseguiram aumentar a sensibilidade do método. Em condições bem otimizadas a sensibilidade é de $1,5 \cdot 10^{-11}$ g, com um erro de 2%. Vários são os íons que interferem na análise, causando erros que variam na faixa de 20-90%, dependendo logicamente da quantidade desses interferentes

no material. Os interferentes são: Na(I), Ca(II), Al(III), Pb(II), Sb(III), Cu(II), Zn(II), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II) e Ni(II). Justifica-se daí, a necessidade de se promover uma extração prévia antes de se proceder a análise. Os autores extraem o gálio sob a forma de cloro complexo usando éter isopropílico, o que dá bons resultados. Pelosi e Attolini⁽¹⁹⁾ usaram a técnica de espectrometria de absorção atômica, com um forno de grafite funcionando como atomizador para determinar gálio em material semi-condutor (por ex. ZnIn_2S_4). Neste método eles complexam o gálio com uma solução $5 \cdot 10^{-3}$ M de cupferron (N-nitrosofenil-hidroxilamina, sal de amônio), a extração de cupferrato de gálio é quantitativa na faixa de pH 1,5-12 quando usa uma solução $5 \cdot 10^{-3}$ M, mas a melhor faixa é a de pH 4-6. Para isso, usa-se uma solução tampão de acetato de amônio pH 4,7. O complexo é extraído usando clorofórmio ou butanol. A sensibilidade varia de acordo com o solvente usado, temos: para o clorofórmio uma sensibilidade de 2,5 ng e 0,1 ng para o butanol. Propuseram, também, que a determinação de gálio pode ser feita em solução aquosa, sem a prévia complexação do gálio com o cupferron, neste caso a sensibilidade é de 0,32 ng. Por este pro-

cesso gálio pode ser determinado com um erro de 15%.

Schwarberg, Moshier e Walsh⁽²⁰⁾ utilizaram cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para determinar quantitativamente gálio em faixas de 2,08 a 12,48 μg e 3,59-10,77 μg com a coluna à temperatura de 115° e 120°C respectivamente. Neste processo o gálio é injetado na coluna sob a forma de trifluoracetilacetato de gálio (III). O erro de análise está situado na faixa de 2%.

Zeman, Ruzicka e Kuvik⁽²¹⁾, elaboraram um método rápido para a dosagem semi-quantitativa do gálio por meio de análise por ativação de neutrons. Após irradiação e dissolução da amostra, procede-se a duas operações preliminares: a extração dos cupferratos com clorofórmio em meio ácido sulfúrico 7N e dos dietilditioicarbamatos em meio ácido sulfúrico 2-3 N, com o intuito de eliminar os íons interferentes. Após, ajusta-se o pH da fase aquosa para pH 5,5, extrai-se a solução em meio de uma quantidade subestequiométrica de 8-hidroxiquinoleína, em clorofórmio e, mede-se a sua atividade. Sabendo-se a atividade de um padrão de gálio e, conhecendo-se a atividade de uma amostra, pode-se determinar a quantidade de gálio presente na amostra. Es

te método pode ser empregado para determinar gálio em quantidades que variam de 10^{-6} a 10^{-3} % na amostra.

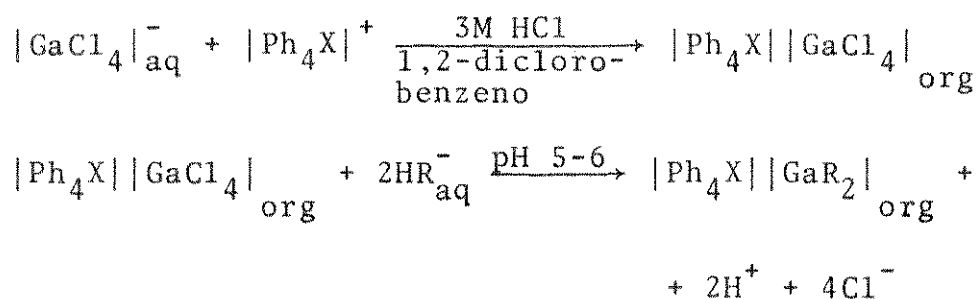
Até aqui, fizemos uma breve revisão dos métodos utilizados na dosagem de gálio, os quais usam reagentes que produzem precipitados, ou que formam complexos solúveis no meio, permitindo assim, determinações gravimétricas ou volumétricas. Abordamos também, o uso de técnicas mais avançadas tais como: polarografia, absorção atômica, cromatografia gasosa e também método radioquímico. Procuraremos, a partir de agora, fazer uma revisão dos métodos colorimétricos.

Chang e Yoe⁽²²⁾ utilizaram 1-(2,4-dihidroxifenilazo)-2-naftol-4-ácido sulfônico, para a determinação colorimétrica de gálio, este reagente apresenta sensibilidade de $0,013 \mu\text{g cm}^{-2}$. A lei de Beer é obedecida na faixa de 0,04 a 0,4 p.p.m. quando se utiliza o reagente na concentração de $4,0 \cdot 10^{-5}$ M e, na faixa de 0,4 a 2,8 p.p.m. quando o reagente se encontra a $2,0 \cdot 10^{-4}$ M. Vários são os íons que interferem, o que nos leva a crer que o reagente não é seletivo. O solvente usado na extração é o éter isopropílico. O pH ótimo é 5,8, e o processo apresenta um erro de 3%.

Uesugi e Shigematsu⁽²³⁾ desenvolveram um método para a determinação de gálio usando (2'',6''-dicloro-4'-hidroxi-3-3'dimetilfuxona-5-5'dicarboxilato de sódio)-PAB e (cetiltrimetilamonio cloreto)-CTMA. A função do CTMA é a de aumentar a sensibilidade do método. O complexo apresenta uma absorbância máxima a 680 nm a pH 6,0 a 6,6. A lei de Beer é obedecida na faixa de 0,08-0,6 ppm de gálio. A absortividade molar é de $1,39 \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e a sensibilidade espectrofotométrica é $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ µg cm}^{-2}$. O complexo é estável por vinte e quatro horas. Vários são os íons interferentes, sendo que Cu(II), Fe(III), não são eliminados pela presença de agentes mascarantes, fazendo-se necessário a separação preliminar destes íons. Este método apresenta um erro de 4%.

Siroki e Herak⁽²⁴⁾ desenvolveram um método bastante simples: o gálio é extraído a partir de uma solução 3 M de ácido clorídrico com Ph_4AsCl ou Ph_4PCl em 1,2-diclorobenzeno ou clorofórmio. A fase orgânica é incorporada a uma solução aquosa tamponada à pH 5-6 de |4-(2-piridilazo)-resorcinol| PAR, para haver a troca do íon cloreto com o mesmo. A absorbância máxima da fase orgânica é a 510 nm e a absortividade molar é $8,2 \cdot 10^4 \text{ l}$

$\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. As reações envolvidas podem ser assim representadas:



X = As ou P.

HR e R referem-se às formas iônicas de 4-(2-piridilazo)-resorcinol (H_2R).

A lei de Beer é obedecida na faixa de 0,2-1,5 p.p.m. de gálio. A reprodutibilidade do método depende da concentração de gálio, ela é de aproximadamente 4%, para concentrações de $5 \cdot 10^{-6}$ a $2 \cdot 10^{-5}$ M e, em torno de 10% a concentrações mais altas. Quando, se usa 1,2-diclorobenzeno como extrator, poucos íons interferem. A interferência de Fe(III) e V(V), é eliminada pela adição de ácido ascórbico na solução aquosa. A interferência de Cu(II) é eliminada pela adição de cianeto à solução aquosa. O que torna o processo um tanto quanto perigoso devido ao fato de usar um agente mascarante muito tóxico.

Dhupar, Srivastava e Banerji⁽²⁵⁾, usaram cromotrope

2R|4,5-dihidroxi-3-(fenilazo)-2,7-naftaleno ácido disulfônico sal dissódico| para a determinação de gálio. A pH 3,4, o complexo apresenta uma absorção máxima a 580 nm. A lei de Beer é obedecida na faixa de 1,7 a 7,3 p.p.m. de gálio. A sensibilidade da reação é de $0,004 \mu\text{g cm}^{-2}$ e a absortividade molar é de $1,7312 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Usam-se quantidades apropriadas de íons fluoreto para mascarar Al(III); Fe(III) e Th(IV) e, ácido ascórbico para reduzir V(V) para V(IV) evitando desta maneira a interferência destes íons. A reprodutibilidade do método é de 2%.

Srivastava⁽²⁶⁾ determinou gálio usando vermelho de pirogalol. O complexo Ga(III)-vermelho de pirogalol apresenta um máximo de absorção a 530 nm a pH 4,2-5,5. A sensibilidade deste método é de $0,007 \mu\text{g cm}^{-2}$, sendo que esta é a sensibilidade de espectrofotométrica. A absortividade molar é de $1,0 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A lei de Beer é obedecida na faixa de 7 a 119 μg de gálio em 25,0 ml de solução. Um dos problemas deste método é a estabilidade do complexo que é de apenas doze horas à temperatura ambiente. Este método é praticamente isento de interferentes.

Garg e Singh⁽²⁷⁾ verificaram que 3,5,7,4'-tetrahidroxiflavona (Kaempferol) forma um quelato de cor amarela com o gálio, e que pode ser usado para a determinação deste metal. Este quelato apresenta absorção máxima a 425 nm a pH 5,0. A estabilidade da cor é de apenas 8 horas. A lei de Beer é obedecida na faixa de 5 a 10 μg de gálio por 10,0 ml de solução. A desvantagem é que, se tivermos índio presente, uma separação preliminar se faz necessária, visto que este também forma um quelato de cor amarela com o Kaempferol.

Jankovsky⁽²⁸⁾ pesquisou uma série de corantes do grupo dos trifenilmetano e, selecionou o verde malaquita para a determinação de gálio até a concentração de 0,001 %. O complexo apresenta absorção máxima a 660 nm em meio ácido clorídrico 6M. A estabilidade do complexo colorido de gálio com verde malaquita é de 3 horas. Este método apresenta um erro de aproximadamente 10%.

Keil⁽²⁹⁾ usou 8-hidroxiquinoleína para a determinação de gálio. A sensibilidade do método é de 0,0098 $\mu\text{g cm}^{-1}$, a absortividade molar é $7,12 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o complexo 8-hidroxiquinoleinato de gálio (III) é estável por apenas 8 horas.

Devido a complexidade do material a ser analisado, visto que o gálio ocorre associado com outros elementos, estando sempre em proporções menores. Necessitamos, então, para a sua análise, de reagentes seletivos e sensíveis.

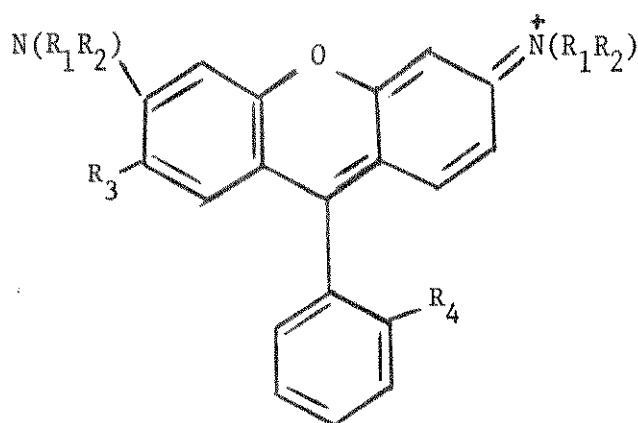
Nos métodos por nós revistos, a maioria dos reagentes usados reagem com os elementos que normalmente acompanham o gálio, daí a necessidade do uso de agentes mascarantes, para os interferentes, ou então, a utilização de técnicas de extração com a finalidade de extrair o gálio, ou os elementos interferentes. O que nos leva a concluir que os reagentes não são seletivos.

A sensibilidade ou limite de detecção, constituiam bém um fator muito importante, visto que o gálio se encontra em baixas concentrações nos minérios em que ele ocorre. Daí a necessidade de usarmos reagentes bem sensíveis.

Um outro aspecto importante é a estabilidade do composto formado. Esta importância é devida ao fato de que nós vamos relacionar intensidade de cor com concentração e, se o composto é instável, significa que logo após a sua formação ele começa a se decompor. O que pode acarretar erros consideráveis.

III.5. Uso de Rodamina B (Hidrocloreto) na Identificação e Determinação de Gálio.

Rodamina B |violeta básica 10(I-c 45170)| ou tetra-etildiamino-o-carboxifenil-xantenil cloreto, é um corante básico da classe dos corantes xantênicos, que apresenta a seguinte estrutura:

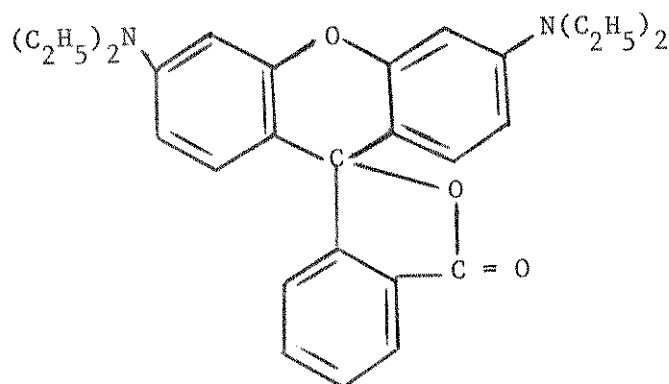


$$R_1 = R_2 = C_2H_5$$

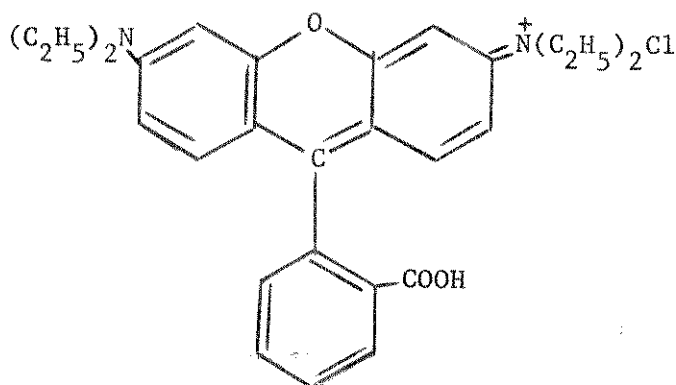
$$R_3 = H$$

$$R_4 = COOH$$

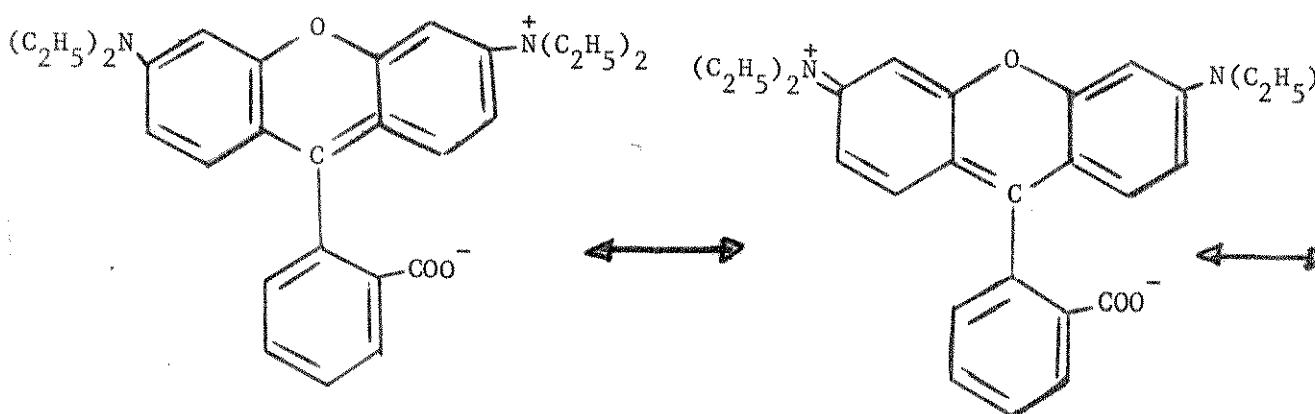
Segundo Ramette e Sandell⁽³⁰⁾, ela apresenta sob duas formas: a forma lactona (R^O):

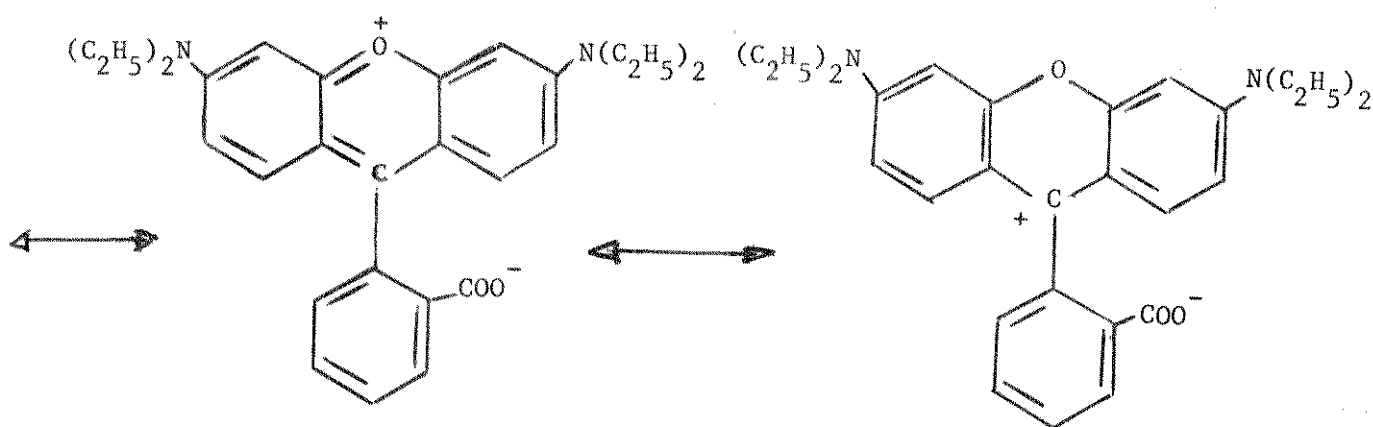


e sob a forma de sal (RHC1):



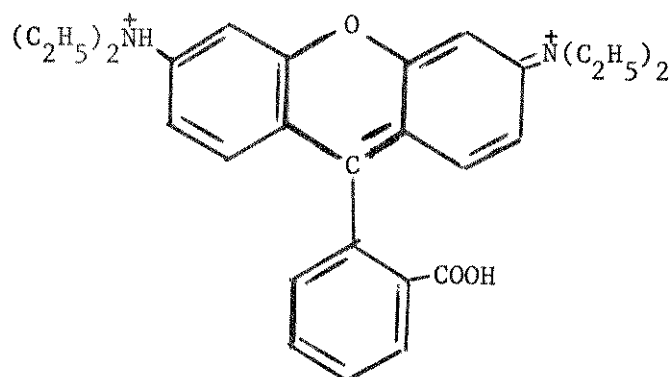
As soluções do corante em benzeno e éter, em equilíbrio com a fase aquosa, contêm a forma lactona (R^0). Em solventes polares tais como: álcool, acetona ou água a molécula R^0 apresenta uma tendência dominante de abrir o anel lactônico, resultando uma separação de cargas, formando um Zwitterion (R^{+-}) o qual é um híbrido de ressonância, que admite as seguintes estruturas:





Esta é a forma violeta.

Observando as possibilidades de ressonância, uma cor intensa é esperada e, realmente, a absorvidade molar achada é de $\epsilon = 1,1 \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A estabilidade associada com a ressonância explica a ausência da forma lactona em solução aquosa. O anion carboxila da forma R^{+-} recebe um próton quando o pH está em torno de 3. A estrutura resultante é a forma RH^+ , que pode ser escrita também sob a forma de um Zwitterion; com exceção do grupo carboxílico. Porém, se a acidez do meio aumenta, um outro próton é adicionado, provavelmente, a um dos nitrogênios amínicos, resultando uma forma híbrida (RH_2^{++}) com a seguinte estrutura:



A forma RH_2^{++} apresenta uma cor diferente da de RH^+ , já que a adição do segundo próton bloqueia a ressonância no anel.

Os cátions corados apresentam uma forte tendência de interagir com qualquer ânion presente em solução, formando pares iônicos como: RHCl , RH_2Cl^+ e RH_2Cl_2 .

Dependendo das condições de meio e solventes extratores convenientes, vários são os elementos que podem ser determinados como: Sb, Ga, Au, Te, Ta, Zn, Hg, Re, Sn e U. No presente momento vamos nos ater apenas no uso de Rodamina B (Hidrocloreto) para a determinação de gálio em bauxita, lama de lavagem da bauxita, rochas, cinzas e alumínio.

Tabela 1

Espécies de Rodamina B⁽³⁰⁾.

Símbolo	Cor	Absorção máxima (nm)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Faixa de pH	Fluorescência lâmpada de mercúrio).
R^0	incolor	316	$1,8 \cdot 10^4$	-	azul claro
R^{+-}	violeta	553	$1,1 \cdot 10^5$	3	amarelo forte
RH^+	violeta	556	$1,1 \cdot 10^5$	3-1	amarelo forte
RH_2^{++}	alaranjado	494	$1,5 \cdot 10^4$	0-1	amarelo fraco
RH_3^{+++}	amarela	366	$3,6 \cdot 10^4$	< -1	incolor
$(R^{+-})_2$	violeta	520			
$(RHX)_2$	violeta	520			
$(RH_2X_2)_2$	amarela	-			

Onishi⁽³¹⁾ foi quem preconizou a utilização de Rodamina B para a identificação de gálio, em meio 6 M de ácido clorídrico, sob a forma de tetraclorogalactato (III). O extrato benzênico do complexo de associação iônica é violeta e apresenta uma fluorescência alaranjada na luz ultravioleta. A interferên-

cia devida a grandes quantidades de Sb, Au, Fe, Tl, W é eliminada pela redução destes metais ao menor estado de oxidação com cloreto de titânio. Onishi e Sandell⁽³²⁾ desenvolveram o método para ser usado em determinações fotométricas e fluorimétricas de gálio. O gálio pode ser separado do ferro (III) pela extração em meio ácido clorídrico com éter isopropílico após a redução do Fe(III) a Fe(II). Após, em meio 6 M de ácido clorídrico, o gálio é extraído, como Rodamina B clorogalactato (III), com benzeno. Elementos tais como: alumínio, índio, antimônio (III), zinco, cobre (II) e tálio não desenvolvem cor no extrato benzênico. Sugeriram que o complexo formado pelo gálio, sob a forma de tetraclorogalactato(III), com a Rodamina B deveria assumir a seguinte fórmula geral: $(RH)GaCl_4$, em que R = Rodamina B (hidrocloreto), o que foi confirmado por Culkin e Riley⁽³³⁾.

Culkin e Riley⁽³⁴⁾ extraíram o complexo de associação iônica com uma mistura de clorobenzeno e tetracloreto de carbono (3:1 V/V) que apresenta uma sensibilidade três vezes maior que a extração com benzeno.

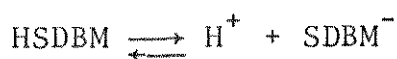
Milner, Wood e Woodhead⁽³⁵⁾ estudaram a extractibilidade de haletos de gálio, a partir de soluções ácidas, com sol

ventes orgânicos e, verificaram que quando o gálio se encontra sob a forma de cloreto é melhor extraído, do que quando se encontra sob a forma de iodeto ou brometo. Isto vem a comprovar que existem dois fatores importantes na formação do íon tetraclorogalactato (III), que são: a concentração do íon cloreto e a concentração do íon hidrogênio.

Soljic e Marjanovic⁽³⁶⁾ estudaram a influência da concentração de ácido clorídrico na coloração do extrato benzeno-éter (3:1 V/V) do complexo Rodamina B clorogalactato (III) e, também, a influência da concentração da solução de Rodamina B no mesmo extrato.

Soljic e Marjanovic⁽³⁷⁾ extraíram gálio da lama vermelha proveniente do tratamento da bauxita, usando Rodamina B como agente complexante, em meio ácido clorídrico e, como líquido extrator, usaram uma mistura benzeno-éter (3:1 V/V) ou éter dietílico.

Prabhu e Khopkar⁽³⁸⁾ com este reagente, determinaram gálio em minerais. Gálio (III) é complexado com monotiodibenzoilmetano (HSDBM), a pH 4,8-5,2 da seguinte maneira:



O complexo $\text{Ga}(\text{SDBM})_3$ é tratado com ácido clorídrico 6 M, cindindo-se e, formando tetraclorogalactato (III) (GaCl_4^-), que se associa com RH^+ (R=Rodamina B), o qual é extraído sob a forma de par iônico, com benzeno.

Lypka e Chow⁽³⁹⁾ determinaram gálio em minerais e rochas usando absorção atômica e espectrometria com Rodamina B, com o intuito de comparar esses métodos e verificaram que os resultados são similares.

Argauer e White⁽⁴⁰⁾ estudaram vários complexos de gálio que eram extraídos com benzeno, com o intuito de relacionar reatividade e extractibilidade. Através deste estudo verificaram que a Rodamina possui quatro centros de coordenação: o grupo carboxílico (COOH), dois grupos dietilamina $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ e, um oxigênio do anel.

De acordo com a tabela 2 pode-se concluir que: o grupo carboxílico (COOH) e o anel fenílico substituído na posição 9, provavelmente não são necessários para a formação do comple-

Tabela 2 (40)

Extração com benzeno de compostos fluorescentes

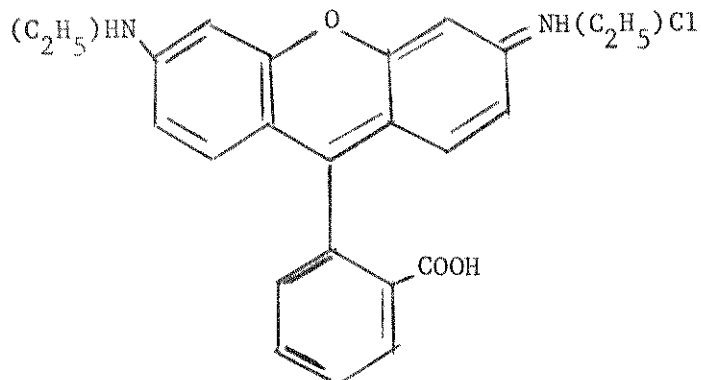
em meio 6 M de HCl, em presença de gálio.

Índice de cor, número e nome	Estrutura	Interpretação
I.C. 45170 Rodamina B		É extraído
I.C. 45000 Vermelho de Acridina		É extraído
I.C. 45050 Rodamina S		É extraído
I.C. 45175 Rodamina 3B		É extraído

Tabela 2 - Continuação

I.C. 45150

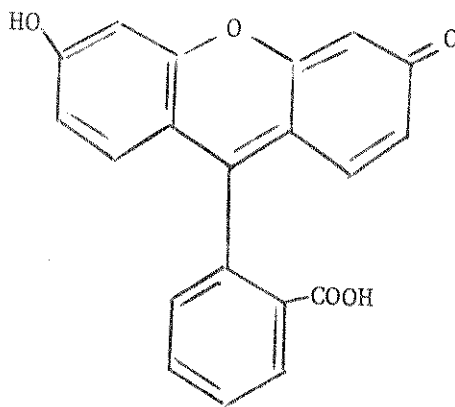
Rodamina 6G



É extraído

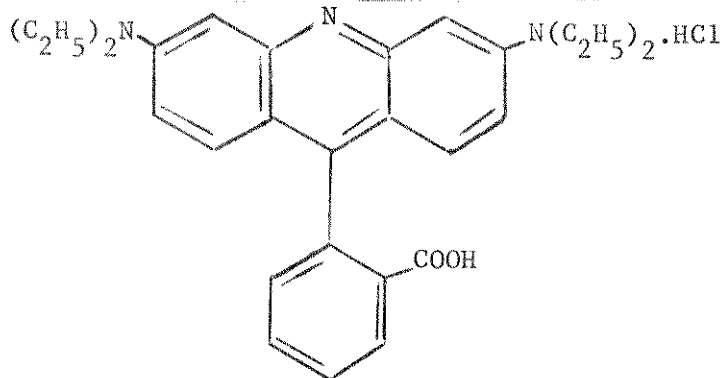
I.C. 45350

Fluoresceína

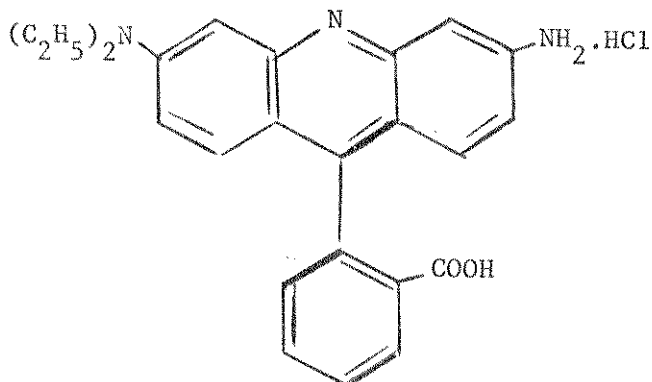
Não é
extraído

I.C. 46060

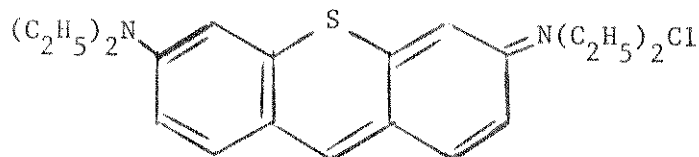
Flavosina



É extraído

3,6-diamino-
-9-(O-carbo-
xifenil)acri-
deno hidro-
cloretoNão é
Extraído

Tiopirromina



É extraído

xo, como é o caso da Rodamina 3B e Rodamina S. Isto é confirmado com o vermelho de acridina. Experimentos com Rodamina 6G, que tem um grupo etilamina em lugar de um dietilamina, mostra que esta substituição não impede a extração do complexo.

Flavosina, forma um complexo extraível com o gálio, apesar de ter um nitrogênio no anel, em lugar do oxigênio que existe, também, na Rodamina B. Fluoresceína com gálio não é extraída com benzeno, o que, leva a concluir que um grupo amino é necessário para a formação do complexo. O composto, 3-6-diamino-9-(o-carboxifenil)acridina, em presença de gálio não forma nenhum composto extraível. Isto vem a indicar que o grupo amino primário, substituindo um grupo alquil ou dialquil, não permite a formação do complexo com gálio. O grupo o-carboxifenil ligado à posição 9 na Rodamina B, não é necessário para a formação do complexo. O par de elétrons não ligante no átomo de nitrogênio do amino grupo substituído, contribui para a formação do complexo com o gálio. Em grupo amino primário, o par de elétron não-ligante não é suficientemente básico para formar um estável e extraível complexo com o gálio.

IV. Parte Experimental.

IV.1. Descrição da Aparelhagem: Equipamento Fotométrico.

As medidas de transmitância, para as análises, foram efetuadas em um Espectrocolorímetro Metrohm Herisau modelo E1009. Para as medidas da razão molar usou-se, Espectrometro Carl Zeiss modelo DMR-21.

IV.2. Calibração do Material Volumétrico.

Balões e pipetas. Foram calibrados com água destilada, em equilíbrio térmico com o ambiente. Foram feitas cinco medidas em cada caso. Os desvios foram iguais ou menores que 0,04%.

IV.3. Preparação e Padronização das Soluções.

IV.3.a. Solução Padrão Estoque de Gálio.

Dissolveu-se, em banho maria, 0,11262 g do metal (grau de pureza 99,9999%) em ácido sulfúrico (1:1 V/V). A solução final foi colocada em balão volumétrico de 100,0 ml, completando-se o volume com água destilada.

IV.3.b. Solução de Rodamina B Hidrocloreto.

Dissolveu-se 0,5 g de Rodamina B hidrocloreto

(I.C. 45170, Carlo Erba - R.P.E.), em 100,0 ml de água destilada, a frio.

IV.3.c. Solução de Cloreto de Titânio (III).

Solução a 15% - R.P. - Carlo Erba.

IV.3.d. Solução Extratora de Benzeno-Acetato de

Etila (3:1 V/V).

Foi utilizado benzeno P.A. (Merck), previamente te tratado afim de eliminar tiofeno e compostos de enxôfre, também foi seco. Acetato de etila R.P. - Carlo Erba - Título mínimo 99,5% (G.L.C.).

IV.3.e. Solução de H_2SO_4 (1:1 V/V).

Foi utilizado H_2SO_4 R.P., Carlo Erba, título mínimo 96% (acidimétrico).

IV.3.f. Ácido Clorídrico Concentrado. R.P.E. Carlo

Erba. Título mínimo 37%. (Acidimétrico).

Foi padronizado da seguinte maneira: dissolveu-se 5,0 ml do ácido concentrado em água destilada em um balão volumétrico de 500,0 ml, previamente calibrado. A solução foi titulada com carbonato de sódio como padrão primário, desse

cado a 200°C por 4 horas e a seguir a 250°C por 2 horas⁽⁴¹⁾. O indicador utilizado na titulação foi o vermelho de metila, tendo-se o cuidado de levar esta solução à ebulição para melhor verificação do ponto final. O título obtido foi de $12,1 \pm 0,1$ M.

IV.4. Extração.

A extração do complexo Rodamina Cloro Galactato (III), (de fórmula RHGaCl_4 , em que R = Rodamina B), é levada a cabo em um tubo de extração 8 x 110, através do seguinte roteiro:

- a) Tomar 1,00 ml da amostra (solução).
- b) Adicionar 1 ml de ácido clorídrico concentrado (12M).
- c) Adicionar 5 gotas de TiCl_3 a 15%. A cor final deve ser violeta. Se necessário, adicionar mais solução de TiCl_3 . Pode-se usar outros redutores, como, por exemplo, solução aquosa a 10% de cloreto de hidroxilamina.
- d) Adicione 5 gotas de solução aquosa de Rodamina B a 0,5%.
- e) Adicione aproximadamente 1 ml da mistura extratora benzeno-acetato de etila (3:1 V/V).
- f) Agitar 60 vezes, ou seja, mais ou menos 15 segun-

dos e, deixar decantar.

g) Retirar a camada orgânica com o auxílio de uma pipeta, evitando contaminá-la com a camada aquosa e, transferi-la para um balão de 5,0 ml. Repetir a partir do ítem e a g, até o instante em que a camada orgânica apresentar-se incolor e, completar o volume do balão com a mistura benzeno-acetato de etila.

IV.5. Medidas Colorimétricas.

Faz-se um branco utilizando água destilada. A leitura é feita em comprimento de onda igual a 560 nm, com o auxílio de uma cubeta de 1 cm.

V. Resultados Experimentais e Discussão.

V.1. Determinação do Máximo de Absorção.

O composto colorido de gálio (III) com Rodamina B, apresenta um máximo de absorção a 560 nm, o qual pode ser observado, no espectro obtido, a partir de dados coletados em um Espectrocalorímetro Metrohm Herisau modelo E-1009, de acordo com a figura 1.

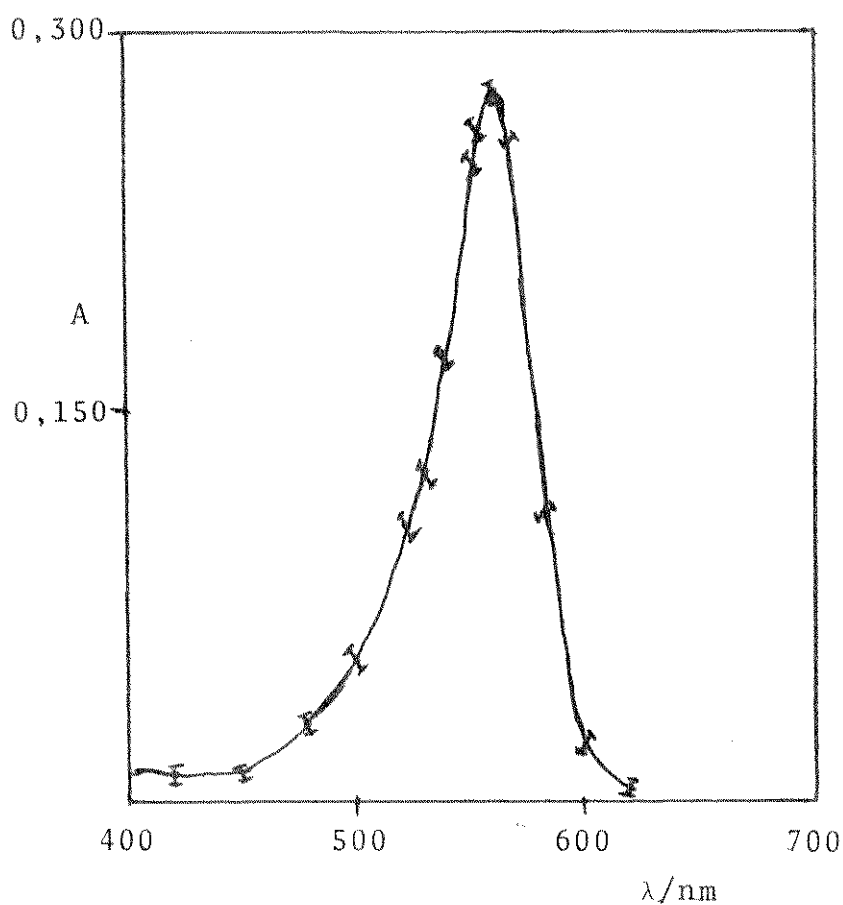


Figura 1. Espectro do composto Rodamina clorogalactato (III).

V.2. Efeito da Concentração de Ácido Clorídrico.

Como já foi verificado anteriormente⁽³²⁾ a concentração de ácido clorídrico é um fator primordial na extractibilidade do complexo Rodamina clorogalactato (III). Existe um ótimo de concentração da espécie GaCl_4^- , a qual é extraída sob a forma de RHGaCl_4 (R = Rodamina B). Com o intuito de verificarmos esse efeito, fizemos um estudo da extractibilidade em função da variação da concentração de ácido clorídrico. Podemos constatar que a concentração ótima de ácido clorídrico é 6 M, ou seja, nesta concentração obtemos um máximo de extração como pode ser comprovado na figura 2.

V.3. Influência da Concentração de Rodamina B sobre a Intensidade da Coloração.

A intensidade da coloração está na dependência da concentração de Rodamina B na solução. Nas condições, de extração descritas anteriormente e, usando as mesmas quantidades (5 gotas) de solução de Rodamina B a intensidade de coloração aumenta à medida que aumentamos a concentração de Rodamina B na solução "estoque" até 1,5%. A partir daí a intensidade de

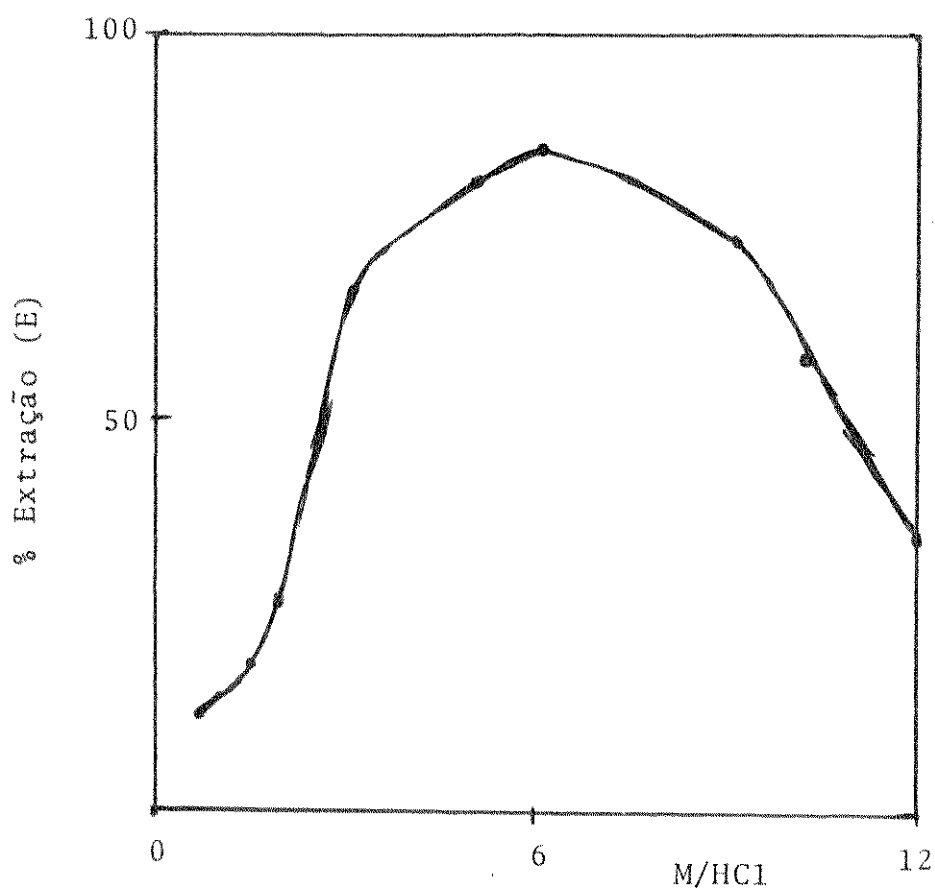


Figura 2. Extractibilidade do complexo Rodamina B clorogalactato (III) em benzeno-acetato de etila (3:1 V/V), em função da concentração de HCl. Concentração 0,0104 M em Rodamina B hidrocloreto (sol. aquosa): 50 ml benzeno acetato de etila. $[Ga] = 5,3235 \mu\text{g ml}^{-1}$; cela 1,0 cm; $\lambda = 560 \text{ nm}$, temperatura ambiente aproximadamente 25°C .

coloração permanece constante. O que vem a comprovar trabalho anterior já feito neste sentido⁽³⁶⁾.

V.4. Sensibilidade e Coeficiente de Extinção Molar.

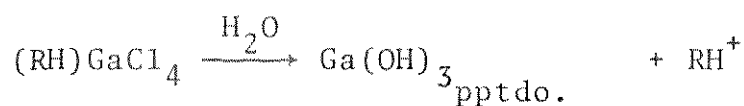
A sensibilidade visual é da ordem de $0,001 \mu\text{g ml}^{-1}$. O

coeficiente de extinção molar (ϵ) é igual a $8,25 \pm 0,18.10^4 \text{ l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

V.5. Estabilidade da Coloração.

A estabilidade do complexo Rodamina clorogalactato(III) foi verificada medindo a absorção do extrato em intervalos de tempo constantes e, podemos verificar que o complexo permanece estável por um tempo bem longo (figura 3), quando em ausência de fase aquosa.

Em presença de fase aquosa em contato com a fase orgânica a absorbância decai cerca de 70% em 24 horas (Figura 3). Isto acontece, devido haver a hidrólise do complexo Rodamina clorogalactato (III), o qual pode ser esquematizado, provavelmente, da seguinte maneira:



O hidróxido de gálio aparece sob a forma de um precipitado branco que se dissolve em ácidos inorgânicos diluídos, à frio. Este é um dos motivos, do porque da necessidade de ter o cuidado de não trazermos junto com o extrato, fase aquosa, no instante em que fazemos a transferência da fase orgânica duran-

te o processo de extração. Um pouco de água, suspensa na solução, provoca a hidrólise do complexo, além de falsear os valores de transmitância, porém, água dissolvida não afeta o sistema.

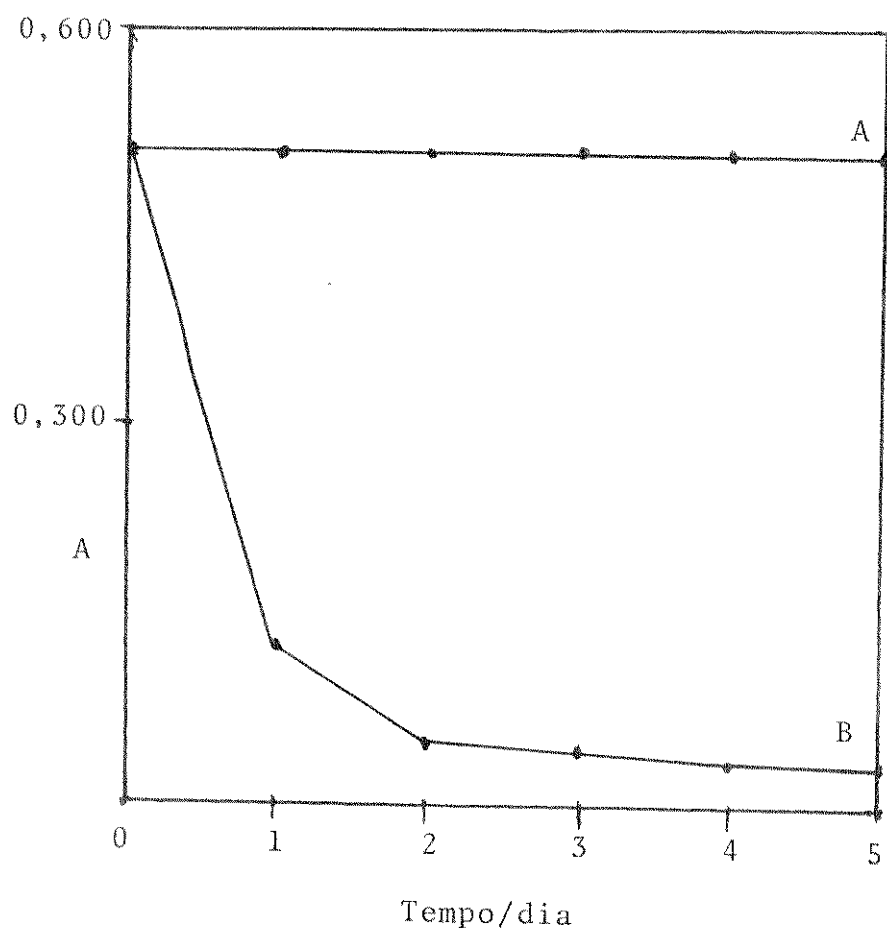


Figura 3. Estabilidade do complexo Rodamina clorogalactato (III). (A) Extrato benzeno-acetato de etila em ausência de fase aquosa. (B) Extrato benzeno-acetato de etila em presença de fase aquosa ($\pm 0,05$ ml). Temperatura ambiente, aproximadamente 25°C .

V.6. Extractibilidade de Rodamina B Clorogalactato (III)

com Benzeno-Acetato de Etila (3:1 V/V).

Em meio 6 M de ácido clorídrico, o gálio forma um com-

plexo estável com a Rodamina B, o qual pode ser extraído por diversos sistemas solventes. Em meio 6 M de ácido sulfúrico não há extração. Isto é devido ao fato de não termos, no meio, íons cloreto para que haja a formação do íon tetraclorogalactato(III). Trabalho neste sentido foi desenvolvido por Milner, Wood e Woodheat⁽³⁵⁾. Eles pesquisaram a extractibilidade do gálio em diversos tipos de solventes em presença de cloreto, brometo e iodeto de amônio em meio de H_2SO_4 a 20% e, verificaram que a extração é melhor no meio em que há cloreto de amônio. Isto vem confirmar que para que ocorra a extração do gálio existem dois fatores importantes: a concentração de íons hidrogênio e a concentração de íons cloreto. A concentração de íons hidrogênio em torno de 6 M se justifica porque, para que a Rodamina B, complexe com o gálio, há a necessidade de se formar a espécie RH^+ , que se apresenta numa concentração favorável em meio HCl 6M. Em meio 6 M de íons cloreto, forma-se a espécie $GaCl_4^-$ - [tetraclorogalactato (III)] que se combina com a Rodamina B (RH^+) e é extraída sob a forma de um par-iônico de fórmula $(RH)GaCl_4$ ^(32,34).

Como líquido extrator, como já dito anteriormente, usamos uma solução de benzeno-acetato de etila (3:1 V/V), a razão

do acetato de etila em conjunto com o benzeno, é para aumentar o coeficiente de distribuição, pelo aumento da polarizabilidade do meio.

Com isto, conseguimos um coeficiente de distribuição bem melhor, o que demonstra que a extração é mais efetiva que com outros sistemas solventes, já testados, como: benzeno, $K_{d\text{ médio}} = 0,57$ ⁽³²⁾, clorobenzeno-tetracloreto de carbono (3:1 V/V) $K_{d\text{ médio}} = 0,66$ ⁽³⁴⁾. Com o nosso sistema solvente, o coeficiente de distribuição médio, em meio 6 M de ácido clorídrico e 0,0015 M Rodamina B na fase aquosa, é $\frac{|Ga|_{\text{org.}}}{|Ga|_{\text{aq.}}} = 0,849$ (Tabela 3).

O coeficiente de distribuição não depende, dentro da faixa estudada, da concentração de gálio.

V.7. Curva Padrão.

Para a construção da curva padrão de gálio, fizemos várias diluições, a partir da solução padrão estoque de gálio, já referida anteriormente, a qual contém 0,11262 g de gálio por 100,0 ml de solução ou seja, solução $1,615 \cdot 10^{-2}$ M. Das soluções resultantes, tomamos 1,00 ml e promovemos a extração dos complexos, passando para balões volumétricos de 5,0 ml, onde se com-

Tabela 3

Extractibilidade do complexo Rodamina clorogalactato (III) em benzeno-acetato de etila (3:1 V/V). Fase aquosa 6,0 M em HCl e 0,0015 M em Rodamina B; 5,0 ml de benzeno-acetato de etila, 2,0 ml fase aquosa; temperatura ambiente aproximadamente 25°C.

Quantidade de gálio, $\mu\text{g ml}^{-1}$	0,56	1,18	2,37	3,38	4,14	5,32
Absorbância do primeiro extrato (560 nm)	0,100	0,208	0,402	0,588	0,732	0,914
Coeficiente de distribuição (Kd)*	0,86	0,85	0,83	0,85	0,87	0,85

* $Kd_{\text{médio}} = 0,85 \pm 0,01$.

pletou o volume com a solução extratora. A curva de calibração é vista na figura 4. A lei de Beer é obedecida na faixa de 0,01 a 5,90 μg , ou seja entre $2,869 \cdot 10^{-8}$ M a $1,697 \cdot 10^{-5}$ M, ao contrário do que foi verificado por Soljic e Marjanovic⁽³⁶⁾, que notaram que a partir de 1,0 μg de gálio não havia seguimento da lei de Beer.

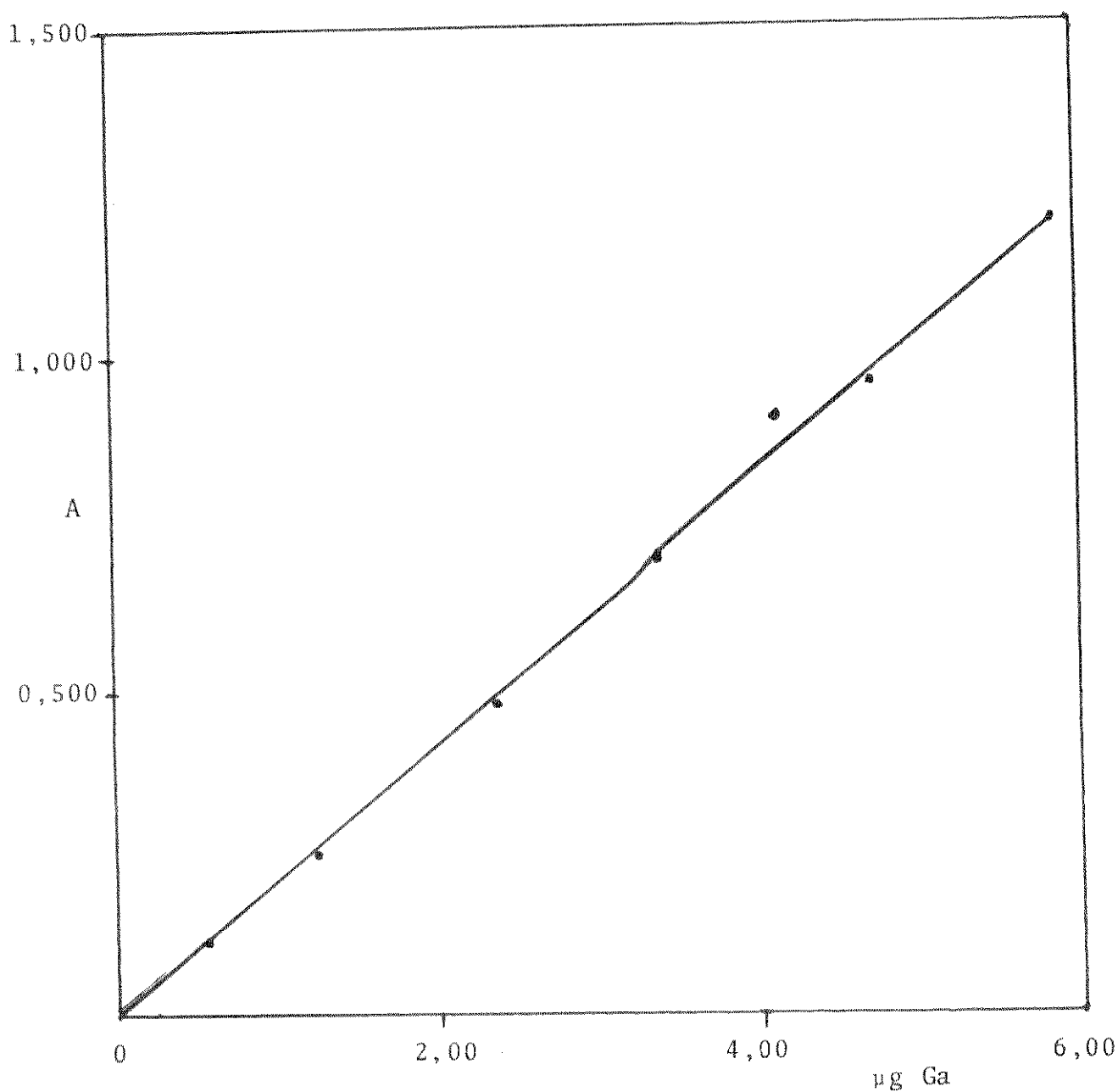


Figura 4. Curva padrão de gálio com Rodamina B hidrocloreto, em meio HCl 6 M. Volume final 5,0 ml. $\lambda = 560$ nm cela de 1,0 cm.

V.8. Influência de Íons Estranhos

A influência de íons estranhos foi por nós pesquisada e os resultados encontram-se na tabela 4. Esta tabela mostra o resultado da determinação de $2,37 \mu\text{g ml}^{-1}$ de gálio em presença de

um grande excesso de elementos estranhos. Esses elementos foram adicionados individualmente, sob a forma de seus sais mais solúveis, em solução de ácido clorídrico (1:1 V/V). Alguns foram adicionados diretamente sobre a solução de gálio, a ser extraída, provocando uma diminuição da acidez do meio, a qual foi negligenciada. A formação de cloretos pouco solúveis (Ag e Pb), dificulta um pouco a separação das fases.

Tabela 4

Determinação de $2,37 \mu\text{g ml}^{-1}$ de gálio em
presença de elementos estranhos.

Elemento	Quantidade adicionada, mg	Forma adicionada	Gálio encontrado, μg	Desvio μg	Erro relativo, %
Li	10	LiCl	2,38	+0,01	+0,4
Fe	5	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,16	+0,79	+33,3
Co	10	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,40	+0,03	+1,3
Ca	10	CaCl_2	2,40	+0,03	+1,3
Ni	10	NiCl_2	2,44	+0,07	+3,0
P	10	Na_2HPO_4	2,34	-0,03	-1,3
Cu	10	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,42	+0,05	+2,1
Al	100	AlCl_3	2,38	+0,01	+0,4
Na	10	NaCl	2,35	-0,02	-0,8

Tabela 4 - Continuação

Elemento	Quantidade adicionada, mg	Forma adicionada	Gálio encontrado, µg	Desvio µg	Erro relativo %
Mn	10	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,32	-0,05	-2,1
Cd	0,1	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,36	-0,01	-0,4
K	10	KCl	2,35	-0,02	-0,8
As	15	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,96	+0,59	+24,9
Pb	10	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2,40	+0,03	+1,3
Sr	10	SrCl_2	2,34	-0,03	-1,3
Su	5	SnCl_4	2,60	+0,23	+9,7
Ag	10	AgNO_3	2,32	-0,05	-2,1
Mg	10	MgCl_2	2,40	+0,03	+1,3
Bi	1	BiCl_3	2,40	+0,03	+1,3
Ba	10	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,38	+0,01	+0,4
Zn	10	ZnCl_2	2,32	-0,05	-2,1
Sb	5	SbCl_5	2,84	+0,47	+19,8
Hg	1	HgCl_2	2,32	-0,05	-2,1
F^-	50 ^a	NaF	2,34	-0,03	-1,3
I^-	50 ^a	KI	2,32	-0,05	-2,1

^a Massa do composto adicionado.

Como pode ser visto na tabela 4, elementos como: Sb(V); Sn(IV); As(V) e Fe(III), interferem porque desenvolvem cor no extrato benzeno-acetato de etila. Para eliminar a interferência de vida a esses íons usamos cloreto de titânio (solução a 15% em álcool

cido clorídrico 5,4 N) ou, então, hidrocloreto de hidroxilamina (solução a 10% em água), que tem a finalidade de reduzi-los a es tados de oxidação mais baixos, eliminando assim a interferência, o que pode ser verificado na tabela 5.

Tabela 5

Efeito do cloreto de titânio e, cloreto de hidroxilamina como agente redutor, na determinação de gálio.

Elemento	Quantidade adicionada, mg	Cloreto de titânio ^a (gálio encontrado), µg	Erro relativo, %	Cloreto de hidroxilamina ^b (gálio encontrado), µg	Erro relativo, %
Sb(V)	5	2,40	+1,3	2,28	-3,8
Sn(IV)	5	2,32	-2,1	2,40	+1,3
As(V)	15	2,32	-2,1	2,32	-2,1
Fe(III)	5	2,44	+2,9	2,48	+4,6

Gálio tomado - 2,37 µg

^a Adição de 5 gotas de cloreto de titânio a 15%.

^b Adição de 0,2 ml de cloreto de hidroxilamina a 10%.

Ácido sulfúrico não interfere e, gálio pode ser detectado em meio em que o alumínio esteja presente em quantidades 200 000 vezes superiores a sua⁽³¹⁾.

V.9. Determinação da Relação Molar Gálio-Rodamina no Complexo Extraível.

O método da razão molar foi utilizado para estabelecer a estequiometria do complexo de gálio com Rodamina B. Para tanto, tomamos solução de gálio e de Rodamina B a $1,62 \cdot 10^{-4}$ M respectivamente. Mantivemos gálio constante e variamos a Rodamina, extraímos o complexo formado com a mistura extratora benzeno-acetato de etila, levamos o volume final a 25,0 ml com a mesma mistura extratora e, tiramos os espectros do produto formado em um espectrômetro Carl Zeiss modelo DMR 21. O resultado indica que forma um complexo 1:1 entre gálio e Rodamina B, figura 5. Contudo, não podemos determinar a constante de formação, devido à falta de melhor conhecimento do tipo de espécies envolvidas no processo.

V.10. Aplicações Práticas.

Devido a alta sensibilidade e seletividade do método, podemos determinar gálio com Rodamina B em vários materiais diretamente, após a dissolução da amostra, sem a necessidade de separações preliminares. Este método foi usado para determina-

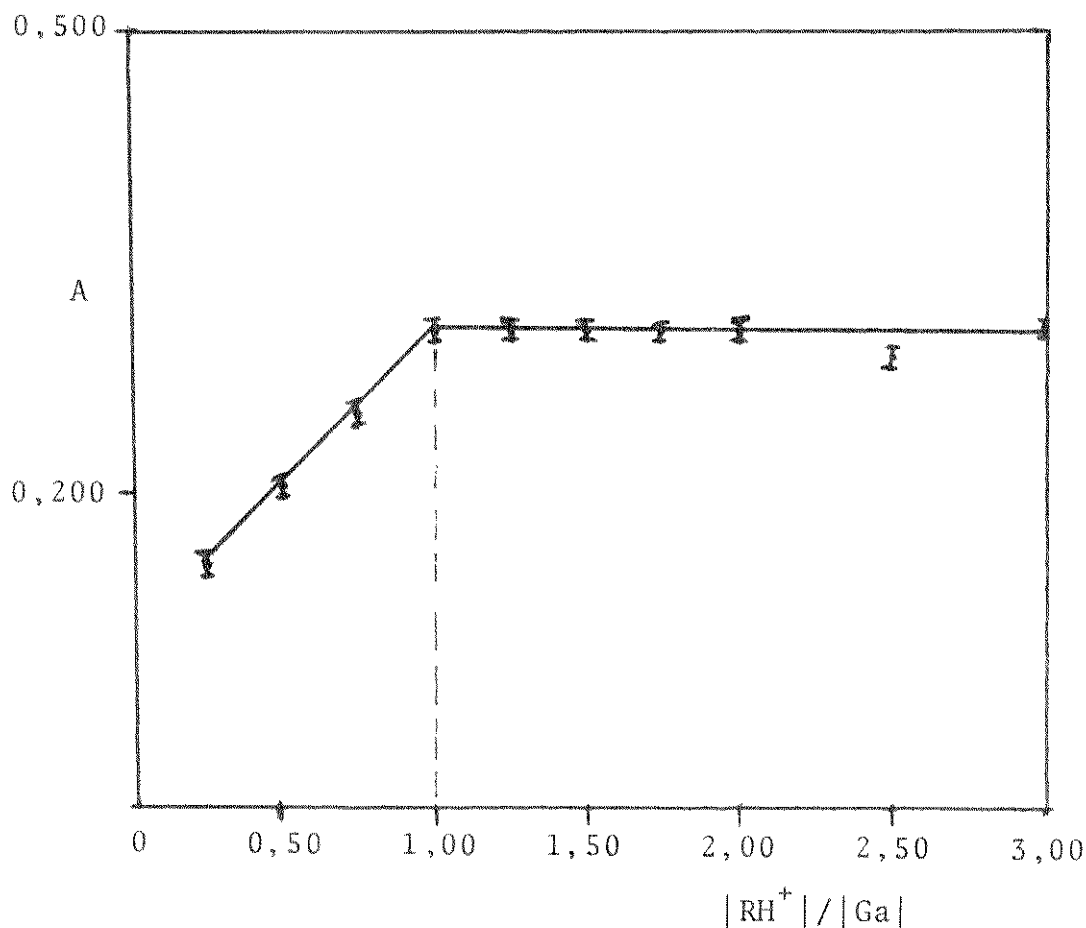


Figura 5. Determinação da composição do complexo gálio Rodamina B, pelo método da razão molar. $|Ga^{3+}| = 1,62 \cdot 10^{-4}$ M (constante), meio 6 M em HCl.

ções em: bauxitas, cinzas, lamas de purificação da bauxita, aluminatos, rochas, minérios. A dissolução do material foi feita como segue: cerca de 0,5 g da amostra, previamente seca, pulverizada e homogeneizada, foi tratada com cerca de 15 ml de solução de ácido sulfúrico 1:1 e aquecida em banho maria até a sua dissolução. A solução resultante é filtrada a frio e transferida para um balão volumétrico de 25,0 ml e, o volume final é com

pletado com água destilada. A dissolução do material não deve ser feita com ácido clorídrico visto que, cloreto de gálio é volátil e, além disso, ataca o vidro. Deve-se, também, evitar o aquecimento direto do material, com o intuito de evitar o aparecimento do composto $3\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que é insolúvel⁽¹⁾. Do material dissolvido, toma-se 1,00 ml e procede-se a extração e a nálise. Os resultados obtidos, com os diversos tipos de amostras analisadas, são listados a seguir.

V.10.a. Determinação de Gálio em Diversos

Materiais.

Os valores usados para comparação de alguns resultados, são dados a nós fornecidos pelas empresas que nos cederam o material. No caso das amostras de alumínio metálico, foram obtidos em um quantômetro, quanto as demais não foram fornecidos os métodos.

Os símbolos X_i e $\bar{X}$ referem-se respectivamente a valores observados e media.

(A) Material: Bauxita (Al_2O_3)

Procedência: Trombetas - AM.

$X_i / (10^{-3} \%)$						$\bar{X} / (10^{-3} \%)$	Desvio relativo médio/%	Valor para comparação
	1	2	3	4	5			
	3,36	3,38	3,39	3,39	3,38	$3,38 \pm 0,01$	0,3	$4,0 \cdot 10^{-3} \%$

(B) Material: Hidrato Seco

Procedência: Alcominas - Poços de Caldas, M.G.

$X_i / (10^{-3} \%)$						$\bar{X} / (10^{-3} \%)$	Desvio relativo médio/%	Valor para comparação
	1	2	3	4	5			
	6,11	6,29	5,90	6,50	6,08	$6,18 \pm 0,23$	3,7	$8,90 \cdot 10^{-3} \%$

(C) Material: Alumínio metálico (raspas).

Procedência: Alcominas, Poços de Caldas, M.G.

$X_i/(10^{-2}\%)$						Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
	1	2	3	4	5	$\bar{X}/(10^{-2}\%)$	
	1,53	1,46	1,49	1,55	1,49	$1,50 \pm 0,04$	$1,70 \cdot 10^{-2} \%$

(D) Material: Alumínio metálico (raspas).

Procedência: Alcominas, Poços de Caldas, M.G.

$X_i/(10^{-2}\%)$						Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
	1	2	3	4	5	$\bar{X}/(10^{-2}\%)$	
	1,26	1,34	1,36	1,26	1,30	$1,30 \pm 0,04$	$1,70 \cdot 10^{-2} \%$

(E) Material: Alumínio metálico (raspas).

Procedência: Alcominas, Poços de Caldas, M.G.

$X_i/(10^{-2}\%)$					$\bar{X}/(10^{-2}\%)$	Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
1	2	3	4	5			
1,04	0,98	1,06	1,02	0,96	1,01±0,04	4,0	1,20.10 ⁻² %

(F) Material: Alumínio metálico (raspas).

Procedência: Alcominas, Poços de Caldas, M.G.

$X_i/(10^{-2}\%)$					$\bar{X}/(10^{-2}\%)$	Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
1	2	3	4	5			
1,94	2,06	2,04	1,96	2,06	2,01±0,05	2,5	2,20.10 ⁻² %

(G) Material: Bauxita (Al_2O_3).

Procedência: Alcominas, Poços de Caldas, M.G.

1	2	3	4	5	$\bar{X}/(10^{-3}\%)$	Desvio relativo médio/%	Valor para comparação
$X_i/(10^{-3}\%)$							
8,49	8,56	8,55	8,57	8,56	$8,55 \pm 0,03$	0,4	$8,9 \cdot 10^{-3} \%$

(H) Material: Lama de purificação da bauxita, seca em estufa a 110°C .

Procedência: Alcan, Ouro Preto, M.G.

1	2	3	4	5	$\bar{X}/(10^{-3}\%)$	Desvio relativo médio/%	Valor para comparação
$X_i/(10^{-3}\%)$							
9,37	9,78	9,37	10,30	9,76	$9,72 \pm 0,38$	3,9	$11,50 \cdot 10^{-3} \%$

(I) Material: Bauxita (Al_2O_3)

Procedência: Trombetas, A.M.

$X_i/(10^{-3}\%)$					Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
1	2	3	4	5		
5,00	4,59	5,18	4,99	5,00	4,95 $\pm$ 0,22	5,50.10 ⁻³ %

(J) Material: cinza de carvão mineral.

Procedência: Capivari, S.C.

Observação: A termoeleétrica de Capivari encontra-se desativada,
queimava carvão sobre grelha.

$X_i/(10^{-2}\%)$					Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
1	2	3	4	5		
1,94	1,86	1,87	1,94	1,88	1,90 $\pm$ 0,04	2,1
						- - - -

(L) Material: Bauxita (Al_2O_3).
Procedência: Mariana, M.G.

$X_i/(10^{-3}\%)$					$\bar{X}/(10^{-3}\%)$	Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
1	2	3	4	5			
6,96	7,14	7,14	6,95	6,96	7,03±0,10	1,4	- - - -

(M) Material: Limonita ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$).
Procedência: Mariana, M.G.

$X_i/(10^{-3}\%)$					$\bar{X}/(10^{-3}\%)$	Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
1	2	3	4	5			
1,97	1,98	1,99	1,98	1,98	1,98±0,01	<0,5	- - - -

(N) Material: Alabandita (MnS).

Procedência: Ouro Preto, M.G.

$X_i/(10^{-3}\%)$					$\bar{X}/(10^{-3}\%)$	Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
1	2	3	4	5			
2,38	2,58	2,57	2,58	2,38	2,50±0,11	4,4	- - - -

(O) Material: cinza de carvão mineral.

Procedência: Usina Jorge Lacerda, S.C.

Observação: Usina termoeleétrica, queima carvão em pó.

$X_i/(10^{-4}\%)$					$\bar{X}/(10^{-4}\%)$	Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
1	2	3	4	5			
7,95	7,91	7,93	7,93	7,92	7,93±0,01	0,1	- - - -

(P) Material: Bauxita (Al_2O_3).

Procedência: Alcan, Ouro Preto, M.G.

$X_i/(10^{-3}\%)$	$\bar{X}/(10^{-3}\%)$					Desvio relativo médio/%	Valor para comparação
	1	2	3	4	5		
	6,18	6,00	5,79	5,80	6,00	5,95 $\pm$ 0,16	2,7
							3,70.10 ⁻³ %

(Q) Material: Óxido de alumínio (comercial).

Procedência: Carlo Erba.

$X_i/(10^{-4}\%)$	$\bar{X}/(10^{-4}\%)$					Desvio relativo médio/%	Valor para comparação
	1	2	3	4	5		
	7,98	7,97	7,97	7,98	7,97	7,97 $\pm$ <0,01	<0,1
							- - - - -

(R) Material: lama de purificação da bauxita, seca em estufa a 110°C.
 Procedência: Companhia Brasileira de Alumínio (CBA), Sorocaba, S.P.
 Nota: A bauxita é oriunda de Poços de Caldas, M.G.

	1	2	3	4	5	$\bar{X}/(10^{-3}\%)$	Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
$X_i/(10^{-3}\%)$								
	7,36	6,98	7,34	7,37	6,98	$7,21 \pm 0,21$	2,9	$5,90 \cdot 10^{-3} \%$

(S) Material: cinza de carvão mineral.
 Procedência: Capivari, S.C.
 Observação: A termoelétrica de Capivari encontra-se desativada,
 queimava carvão sobre grelha.

	1	2	3	4	5	$\bar{X}/(10^{-2}\%)$	Desvio rela- tivo médio/%	Valor para comparação
$X_i/(10^{-2}\%)$								
	1,90	1,89	1,93	1,95	1,96	$1,93 \pm 0,03$	1,5	- - - - -

VI. Conclusão e Crítica

O quadro 1 permite fazermos uma melhor comparação entre, o método por nós proposto com o de Onishi e Sandell⁽³²⁾ e daí poderemos tirar algumas conclusões:

Quadro 1

Comparação entre o método por nós proposto
e o de Onishi e Sandell⁽³²⁾.

Ítems	Método de Onishi e Sandell	Nosso método
Sensibilidade	0,001 $\mu\text{g ml}^{-1}$	0,001 $\mu\text{g ml}^{-1}$
Coeficiente de distribuição médio	0,57	0,85
Absortividade molar (ϵ)	$6,0 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$(8,25 \pm 0,18) \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Nº de extrações preliminares	1	-
Nº de filtração	1	-
Nº de evaporação	1	-
Volume final do extrato	10,0 ml	5,0 ml
Reprodutibilidade	3,0%	2,3%

De posse dos dados acima, podemos concluir que as modificações, por nós propostas, no método de Onishi e Sandell⁽³²⁾ apre

sentam uma série de vantagens, as quais enunciamos a seguir:

a) Simplificação das operações. Com isto, temos uma redução do tempo gasto para a realização de uma análise. A etapa mais morosa é a da dissolução da amostra, que varia de acordo com o tipo de material a ser dissolvido e, na maioria das vezes, é de 6 horas. Tendo-se o material dissolvido, a análise não de manda mais que 10 minutos.

b) Diminuição significativa da quantidade de reagentes.

c) Boa reprodutibilidade, em termos numéricos 2,3%.

d) O método é bem sensível ($0,001 \mu\text{g ml}^{-1}$) e, apresenta óti ma especificidade.

e) Este método permite que uma análise de gálio seja realizada em qualquer laboratório que tenha os reagentes utilizados (muito comuns) e, pelo menos, um colorímetro visual.

f) Baixo custo.

Reafirmamos a importância da concentração de ácido clorídrico, na formação do complexo (RHGaCl_4) e, que o ótimo desta concentração situa-se em torno de 6 M, também, com o uso da mistura extratora benzeno-acetato de etila (3:1 V/V).

O complexo $(\text{RH})\text{GaCl}_4$ é estável em ausência de fase aquosa,

mas em presença dela é instável. Esta instabilidade, como já visto, é devida à hidrólise do complexo, que ocorre na interface. O estudo detalhado deste mecanismo será feito oportunamente. Vimos que o gálio complexa-se com a Rodamina B, na razão de 1:1.

VII. Bibliografia

1. Wade, K. e Banister, A.J., "The Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium", Pergamon Press, 12, (1971), 1065.
2. Goldschmidt, V.M., "Geochemistry", Oxford University Press, London, (1954), 204.
3. Nekrassov, B., "Chimie Minérale", Editions de la paix, Moscou, (1974), 262.
4. Sheka, I.A., Chans, I.S., e Mitgukeva, T.T., "The Chemistry of Gallium", Elsevier, Amsterdam, (1966), 68.
5. Kolthoff, I.M., e Elving, P.J., "Treatise on Analytical Chemistry", Interscience, New York, 2|II(A)|, 1962, 1064.
6. Srivastava, T.N., e Singh, N., Indian. J. Chem., 2(5) (1964), 208.
7. Mikheeva, L.M., Tarasova, A.I., Anerman, L.N. e Rumer, I.A., Journal of Anal. Chem., 28(5), (1973), 1007.
8. Bag, S.P. e Lahiri, S., Indian J. Chem., 13(4), (1975), 415.
9. Fetter, N.R. e Swinehart, D.F., Anal. Chem., 28(1), (1956), 122.
10. Rollins, O.W. e Deischer, C.K., Anal. Chem., 26(4), (1954), 769.
11. Koryukova, V.P., Koval'chuk, L.I. e Andrianov, A.M., Zh. Anal. Khim., 28(5), (1973), 1004.
12. Milner, G.W.C., Analyst, 80, (1955), 77.

13. Crawley, R.H.A., Anal. Chim. Acta, 19(6), (1958), 540.
14. Street, K.W., Jr. e Pearson, K.H., Anal. Chim. Acta, 63(1), (1973), 107.
15. Boef, G. e Oostervink, R., Anal. Chim. Acta, 87(2), (1976), 515.
16. Latimer, G.W., Jr., Anal. Chim. Acta, 29(5), (1963), 480.
17. Dragulescu, C. e Pirlea, M., J. Anal. Chem. USSR, 26|11(1)|, (1971), 1881.
18. Ohta, K. e Suzuki, M., Anal. Chim. Acta, 85(1), (1976), 83.
19. Pelosi, C. e Attolini, G., Anal. Chim. Acta, 84(1), (1976), 179.
20. Sehwarberg, J.E., Moshier, R.W. e Walsh, J.H., Talanta, 11(8), (1964), 1213.
21. Zeman, A., Ruzicka, J. e Kuvik, V., Talanta, 13(2), (1966), 271.
22. Chang, T. e Yoe, J.H., Anal. Chim. Acta, 29(4), (1963), 344.
23. Uesugi, K. e Shigematsu, T., Talanta, 24(6), (1977), 391.
24. Siroki, M. e Herak, M.J., Anal. Chim. Acta, 87(1), (1976), 193.
25. Dhupar, S.C., Srivastava, K.C. e Banerji, S.K., J. Indian Chem. Soc., 49(10), (1972), 935.
26. Srivastava, K.C., Chim. Analyt., 53(8), (1971), 525.
27. Garg, B.S. e Singh, R.P., Talanta, 18, (1971), 761.

28. Jankovsky, J., Talanta, 2(1), (1959), 29.
29. Keil, R., Z. Anal. Chem., 247, (1970), 172.
30. Ramette, R.W. e Sandell, E.B., J. Am. Chem. Soc., 78,
(1956), 4872.
31. Onishi, H., Anal. Chem., 27, (1955), 832.
32. Onishi, H. e Sandell, E.B., Anal. Chim. Acta, 13, (1955),
159.
33. Culkin, F. e Riley, J.P., Anal. Chim. Acta, 24, (1961),
413.
34. Culkin, F. e Riley, J.P., Analyst, 83, (1958), 208.
35. Milner, G.W.C., Wood, A.J. e Woodhead, J.L., Analyst, 79,
(1954), 272.
36. Soljic, Z e Marjanovic, V., Chim. Analyt., 51(3), (1969),
121.
37. Ibid, 52(3), (1970), 285.
38. Khopkar, S.M. e Prabhu, B.N., Talanta, 25(2), (1978), 109.
39. Lypka, G.N. e Chow, A., Anal. Chim. Acta, 60(1), (1972),
65.
40. Argauer, R.J. e White, C.E., Anal. Chim. Acta, 32(6),
(1965), 596.
41. Guenther, W.B., "Quantitative Chemistry", Addison Wesley
Publishing Company (1968), 29.