

UM ARQUIVO PERMANENTE PARA OS TESTES DE IDENTIFICAÇÃO DE GÁLIO COM RODAMINA B

WALDEMAR AVRITSCHER E ALCÍDIO ABRÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE S.PAULO
Av.Prof.Mello Moraes,2373-Cidade Universitária "Armando Salles
Oliveira", 05508-900 - São Paulo.
PROJETO GÁLIO

SYNOPSIS. - Avritscher, W. & Abrão, A. 1995. A permanent file for the tests used to identify gallium with rhodamine B. *An. Assoc. Bras. Quím.*, 44(2), 5-8.

In this paper it is reported a facile, simple and convenient method for the identification of gallium(III) ion using the liquid-liquid extraction of the tetrachlorogallate of Rhodamine B complex with benzene from hydrochloric acid. The spot tests are saved as a permanent file. The procedure is made more practical and convenient when, instead of observing the orange-red organic phase fluorescence (test tube or spot plate), one drop of the organic extract is deposited over a filter paper strip. After evaporated the solvent, a permanent red-violet spot of the gallium-rhodamine complex stayed adherent to the filter paper. The spot, depending of the gallium mass, can be observed visually even under daylight. For extremely low amounts, the spot can be observed under ultraviolet light, which makes the gallium test more sensitive than when observing the liquid organic phase. For very low gallium contents the test allows a local enrichment, by successive evaporation of some drops of the organic phase, which overlap.

This procedure permits to locate various tests on the same filter paper strip, which allows the comparison of various extraction tests and makes viable a semiquantitative interpretation of the gallium contents of several analites. The filter paper strip containing the gallium-rhodamine compound spots can be saved as a permanent file, whose fluorescence can be observed at any time. The authors have many of such filter paper strips with tests of various experiments kept as files for several months, without any sign of deterioration.

Key Words: Gallium, Rhodamine B, Identification.

(Recebido em 20/03/95. Aceito para publicação em 05/04/95)

RESUMO

Os autores descrevem um método fácil, simples e eficiente para se arquivar os testes realizados para a identificação do cátion Ga^{3+} feitos pelo método de extração do complexo $GaCl_4^-$ /Rodamina B com benzeno em meio ácido

clorídrico. O método torna-se mais prático e conveniente quando, em vez de se examinar a fluorescência laranja-avermelhada da fase orgânica (tubo de ensaio ou placa de testes), se deposita uma gota do extrato orgânico sobre uma tira de papel de filtro. Ao se evaporar o solvente, permanece a mancha avermelhada do complexo de gálio-rodamina. Este,

dependendo da massa de gálio, já pode ser observado visualmente mesmo à luz do dia. Para pequeníssimas massas, observa-se a fluorescência da mancha sob luz ultravioleta. O teste assim fica mais sensível do que quando examinado o gálio na fase orgânica líquida. Quando os teores de gálio são muito pequenos, o teste permite uma concentração local, pela evaporação sucessiva de algumas gotas do extrato orgânico, sobrepondo as diversas manchas.

Este procedimento permite acumular vários testes numa mesma tira de papel de filtro, facilitando uma comparação entre as várias extrações e tornando viável uma interpretação semiquantitativa dos teores de gálio nas amostras. Ainda mais, pode-se arquivar as tiras de papel de filtro com as manchas do complexo gálio-rodamina, cuja fluorescência pode ser observada a qualquer momento. Os autores têm arquivadas tiras com os testes de vários experimentos já por alguns meses, sem qualquer sinal de deterioração.

INTRODUÇÃO

Vários elementos associados a ligantes aniônicos formam compostos com dois grupos de corantes básicos: trifenilmetano e xantona-rodamina. Corantes deste segundo grupo são muito importantes porque se distinguem pela sua capacidade de fluorescer. Em muitos exemplos, os complexos aniônicos formam compostos extraíveis com os mencionados corantes básicos. No caso específico do grupo das rodaminas, estes compostos extraíveis podem ser detectados e medidos pela variação da intensidade de sua fluorescência. Encontram-se na literatura métodos descritos para determinação dos elementos Zn(II), Ga(III), Ge(IV), In(III), Sb(V), Sb(III), Te(IV), Ta(V), Re(VII), Au(III), Tl(III) e Tl(I) e para a detecção ou sugestões para a identificação dos elementos Hg(II), Cd(II), Ag(I), Nb(V), Cu(II) e As(V) usando-se o corante rodamina B (dietil-m-aminofenolftaleína) ou seus derivados.

A rodamina B em meio ácido forma compostos laranja-violeta extraíveis em benzeno com Ga(III), Tl(III), Au(III), Sb(V) e Fe(III). Onishi [1] descreve testes para a detecção do gálio usando a rodamina B. Um método para a determinação espectrofotométrica de estanho usando a rodamina B foi descrita por Arnesen e Selmer-Olsen [2]. Um método para a determinação de tálio com ditizona-rodamina B foi descrito por Winczewski e colaboradores [3]. Depois de separados outros elementos, como Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Pb, Bi e Sn, o tálio é extraído com rodamina/benzeno. Andersen e Hermes [4] determinaram urânio fluorimetricamente com rodamina B. O complexo urânio-ácido benzóico é extraído em benzeno contendo

a rodamina B e a intensidade da fluorescência produzida é proporcional à concentração do U. Marinenko e May [5] determinaram ouro fluorimetricamente. O método se aplica à determinação de ouro em rochas e os autores consideram que ele é 25 vezes mais sensível que o método da absorção atômica. O complexo ouro-rodamina B se forma em HCl 0,4M e é extraído com éter isopropílico. O método se aplica à determinação de Au em rochas e minerais em concentrações tão baixas quanto 3 ppb. Feigl [6] já usou esta reação para a identificação de ouro, extraído o complexo em meio ácido clorídrico e rodamina com benzeno, recomendando-a como spot test.

Feigl [6] considera que os testes descritos para a detecção de Sb(III,V), Au(III) e Tl(III) por meio da rodamina B se baseiam no uso deste corante como agente precipitante para os complexos destes metais com os halogênios, como por exemplo os ácidos: HSbCl₆, HSbI₄, HAuCl₄, HTlBr₄ ou seus ânions e a fluorescência laranja-vermelha em soluções com benzeno destes sais com a rodamina B. Gálio, o qual forma o tetraclorogalato GaCl₄⁻ em meio HCl mais concentrado, pode também ser detectado por meio da reação com rodamina.

Charlot [7] também recomenda o uso da reação de rodamina B como um teste qualitativo para o reconhecimento do gálio em meio ácido clorídrico e extração com benzeno.

Queiróz e Tubino [9] fizeram uso da reação gálio com Rodamina B para sua determinação num procedimento simples. Faz-se a extração do complexo tetraclorogalato/Rodamina B com benzeno/acetato de etila e leitura em 560 nm.

Magalhães [10] estudou a separação de gálio em rejeitos industriais explorando a extração do complexo tetraclorogalato/Rodamina B com benzeno/acetato de etila.

Hasegawa, Inagake, Karasawa e Fujita [11] também fizeram a determinação espectrofotométrica de gálio após a extração do complexo clorogalato de rodamina B.

Culkin e Riley [12] extraíram o tetraclorogalato de Rodamina B formado em ácido clorídrico 6,5M com mistura de clorobenzeno e tetracloreto de carbono e determinaram este elemento em rochas e minerais via espectrofotometria.

Para o Projeto GÁLIO, do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, S. Paulo, se fez necessária a detecção de gálio num número muito grande de amostras, num intervalo de tempo relativamente pequeno. Especialmente se fez mandatória a detecção de gálio nas alíquotas colhidas durante os processos de extração por solventes e por cromatografia de troca iônica durante a separação e concentração do gálio a partir das lixívias alcalinas (Processo Bayer). Por esta razão os autores procuraram

facilitar o trabalho dos operadores das colunas de troca iônica e dos equipamentos de extração por solventes, adaptando um ensaio rápido, seguro, fácil e que também pudesse ser arquivado para re-exame ou inspeção no momento desejado. Este ensaio se baseia na extração do gálio em meio ácido clorídrico com rodamina B, adaptando-se os testes recomendados por Onishi[1], Feigl[6] e Charlot[7].

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Materiais

Para as extrações usou-se benzeno P.A., sem qualquer outro tratamento. Preparou-se a solução de rodamina B dissolvendo-se 0,25 g do corante em 250 mL de água desmineralizada e completando-se o volume a 500 mL com HCl conc. Esta solução se mantém estável. Preparou-se uma solução estoque de gálio dissolvendo-se o metal de grau P.A. com ácido clorídrico e algumas gotas de ácido nítrico, a quente e na concentração final de HCl aprox. 6 mol.L⁻¹. A partir desta, fizeram-se as diluições requeridas. Como redutor para eliminar interferentes usou-se solução de cloreto de titânio(III) em HCl 6 mol.L⁻¹.

Para a extração usaram-se tubos de ensaio com tampa, de capacidade de 5 mL. Para a deposição da fase orgânica usaram-se conta-gotas. Uma ou mais gotas da fase orgânica eram transferidas por meio deste dispositivo e depositadas numa tira de papel de filtro.

Para inspeção das manchas e identificação do gálio pela fluorescência, usou-se uma lâmpada UV(Philips, TL 4W/08) instalada dentro de uma caixa de madeira, com as paredes internas pintadas de preto.

Procedimento

Para a extração seletiva do gálio transfere-se uma pequena alíquota (1 a 5 gotas da solução analito) para o pequeno tubo de ensaio, adiciona-se HCl para se ter uma concentração final aproximada de 6 mol.L⁻¹, adiciona-se em seguida 1 gota de TiCl₃, agita-se e após 30 segundos adiciona-se 1 gota da solução de rodamina e faz-se a extração com 0,5 mL de benzeno. Espera-se a separação das fases. Transfere-se uma ou mais gotas da fase orgânica usando-se o conta-gotas e as deposita sobre a tira de papel de filtro. A evaporação do benzeno é muito rápida, mesmo à temperatura ambiente. Dependendo da concentração de gálio já se pode ver a mancha rósea depositada na tira de papel. Em seguida pode-se

inspecionar a mancha sob a luz ultra violeta.

Interferentes

Além do gálio, os elementos Sb(V), Ti(III), Au(III) e Fe(III), de acordo com Feigl[6] e Charlot[7], são os interferentes mais sérios. Sabendo-se da presença destes elementos ou no caso de sua suspeita, a adição do cloreto de titânio(III) em meio ácido clorídrico reduz os mesmos, de modo a não mais interferirem. Nestas condições o ensaio de detecção do gálio é muito seletivo e seguro.

Limite de Detecção

Feigl[6] indica como limite de identificação 0,5 µg de gálio, partindo-se de solução contendo 10 ppm, para a inspeção visual sob a ultravioleta, com a fase orgânica em tubo de ensaio ou na placa de porcelana. Onishi[1] indica como limite de detecção 0,01 µg de Ga na fase orgânica, por fluorescência. No presente trabalho os autores conseguem, com facilidade, identificar 0,05 µg de Ga na tira de papel. Num experimento tipo, usando-se uma solução de cloreto de gálio de 1,188 mg Ga/L, adicionou-se 0,5 mL desta solução no tubo de extração e prosseguiu-se conforme o procedimento. Sobre a tira de papel fizeram-se adições sucessivas de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 gotas(0,05 mL) da fase orgânica, respectivamente, em posições diferentes no papel. Já para a primeira gota (0,0594 µg Ga) é reconhecível a fluorescência da mancha rósea. Portanto, pode-se afirmar que o limite de detecção para o gálio, de acordo com o teste proposto neste trabalho, é ≤ 0,05 µg Ga.

Arquivo Permanente

Usando-se este procedimento os autores conseguiram, com facilidade e conveniência, montar um arquivo dos experimentos, i.e., cada tira de papel de filtro pode comportar os testes de um experimento completo de separação de gálio. Por exemplo, na seqüência, para o experimento de separação de gálio na coluna de troca iônica: manchas representando a solução de carga, lavagem e diversas frações da eluição. As tiras de papel, devidamente rotuladas, podem ser guardadas por muito tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adaptação dos testes de detecção e identificação de gálio recomendados por Onishi[1], Feigl[6] e Charlot[7] feita

pelos autores, conforme o procedimento indicado neste trabalho, facilitou muito a tarefa dos operadores das colunas de separação e purificação de gálio por troca iônica e dos processos de extração de gálio por solventes. Embora a extração do clorogalato de rodamina B não seja completa nas condições do teste [12], conseguiram ainda um limite de identificação muito baixo para o gálio, inspecionando as tiras de papel de filtro nas quais se depositou a solução do complexo $GaCl_4$ /rodamina em benzeno. Estas tiras, devidamente rotuladas, constituem um arquivo permanente do experimento. A qualquer momento podem ser re-examinadas à luz do dia, dependendo da massa de gálio, ou sob a ultravioleta, para teores diminutos. Ainda mais, usando-se soluções de concentrações conhecidas de gálio é possível, por comparação das manchas nas tiras de papel, ter um valor semiquantitativo do gálio no analito.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos ao PADCT pelo auxílio financeiro e ao seu agente, FINEP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ONISHI, H. 1955. *Anal. Chem.*, 27, 872.
2. ARNESEN, R.T. & SELMER-OLSEN, A.R. 1965. *Anal. Chim. Acta.*, 33, 335.
3. MINCZEWSKI, J.; WETESKA, E & MARCZENKO, Z. 1961. *Chem. Anal., Warsaw*, 6, 515. *Anal. Abstr.* 1402, 9, abril 1962.
4. ANDERSEN, N.R. & HERCULES, D. M. 1964. *Anal. Chem.*, 36, 2138.
5. MARINENKO, J.B. & MAY, I. 1968. *Anal. Chem.*, 40, 1127.
6. FEIGL, F. 1958. *Spot Tests in Inorganic Analysis*, 5th edition, Elsevier Publishing Company.
7. CHARLOT, G. 1963. *Analyse Qualitative Rapide des Cations et des Anions*; troisième édition, Duodot, Paris, pg.39-40.
8. ONISHI, H. & SANDELL, E.B. 1955. *Anal. Chim. Acta.* 13, 159.
9. QUEIROZ, R.R.U. e TUBINO, M. 1984. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, 56, 247.
10. MAGALHÃES, M.E.A. 1990. *Obtenção de Gálio a Partir de Rejeitos Industriais*, Universidade Estadual de Campinas (mestrado).
11. HASEGAWA, Y.; INAGAKE, T.; KARASAWA, Y. & ATSUHI, F. 1983. *Talanta*, 30, 721.
12. CULKIN, F. & RILEY, J.P. 1958. *Analyst*, 83, 208.