



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDA ALVES DE SANTANA

**DESENVOLVIMENTO DE ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS VISANDO
DETERMINAÇÃO DE GÁLIO EM BAUXITA E SEDIMENTO
EMPREGANDO A ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Salvador

2013

FERNANDA ALVES DE SANTANA

**DESENVOLVIMENTO DE ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS VISANDO
DETERMINAÇÃO DE GÁLIO EM BAUXITA E SEDIMENTO
EMPREGANDO A ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como parte do requisito para a obtenção do grau de mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira

Salvador

2013

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Santana, Fernanda Alves de.

Desenvolvimento de estratégias analíticas visando determinação de gálio em bauxita e sedimento empregando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado / Fernanda Alves de Santana. - 2013.

79 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013.

1. Gálio. 2. Bauxita. 3. Análise espectral. I. Ferreira, Sérgio Luis Costa. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. IV. Título.

CDD - 546.675

CDU - 543.42:546.681

A todos que contribuíram de maneira direta ou indireta na elaboração deste trabalho, em especial a Deus, aos meus pais, ao professor Sérgio e a Tiago.

AGRADECIMENTO

A Deus por estar sempre ao meu lado me guiando pelo caminho certo e protegendo-me.

Aos meus pais pela força, confiança e paciência depositada. Sei que neles eu sempre poderei confiar.

Ao meu marido Valquisedeque por estar sempre ao meu lado, apoiando-me e ajudando-me.

Ao professor Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira pela oportunidade de fazer IC e mestrado como aluna dele. Eu não chegaria até aqui se não fosse a ajuda dele.

Ao programa de Pós-Graduação em Química da UFBA.

A CAPES, FAPESP e CNPq.

Ao meu amigo Tiago pela ajuda no trabalho, disponibilidade, apoio e amizade, me mostrando o que eu devo dar valor na vida.

A Gabriel pelos momentos de risadas e pela amizade. Com ele eu aprendo que podemos rir até nos momento mais tristes.

A Geraldo por estar sempre disponível a ajudar, sendo sempre uma pessoa humilde e atenciosa.

Aos amigos do GRPQQ, pelos momentos de alegria proporcionados durante o trabalho no laboratório e fora dele.

A Dona Margarida, Wilson e Seu Roque, por estarem sempre dispostos a ajudar a todos no quarto andar.

A Elisângela pela ajuda durante o trabalho e amizade.

A Zilda por me ajudar na pulverização das amostras de bauxita, sendo sempre dedicada.

Ao professor Ernande Melo de Oliveira, pela paciência e pelas amostras de bauxita fornecidas.

A professora Dr.^a Maria das Graça Korn, pela disponibilidade de ajudar e pelos ensinamentos passados.

Laiana, Douglas, Tadeu, Jorge, Lindomar, Jou e Renata, pela amizade.

Ao Prof. Dr. Erik Galvão, por todos os ensinamentos passado durante a iniciação científica.

A Dani, pela contribuição no trabalho, de maneira dedicada, e pelos conselhos de vida.

Muito Obrigada a Todos

Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o que, com frequência,
poderíamos ganhar, por simples medo de arriscar.

William Shakespeare

RESUMO

Este trabalho propõe um método analítico para a determinação de gálio em bauxita e sedimento empregando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A determinação de gálio em amostras de bauxita usando ICP OES é complicada porque essa matriz contém alumínio em altas concentrações que interfere fortemente nesta análise. Portanto, para amostras de bauxita é proposta nesta pesquisa o emprego da técnica de elemento de referência para correção da interferência de alumínio em ICP OES, obtendo melhores precisões e exatidões. O estudo foi estabelecido para as seguintes linhas de emissão: 294,363, 287,423, 294,418 e 417,204 nm. Sendo selecionada a linha 294,363 nm devido a essa obter a melhor relação sinal/ruído e espectro mais bem definido. Dois nebulizadores (V-groove e Seaspray) e dois tipos de ácidos (HNO_3 e HCl) foram utilizado no trabalho. Os parâmetros experimentais: concentração de ácido usado para preparação de soluções padrões de gálio e soluções de amostras, vazão do nebulizador e potência de radio frequência do espectrômetro foram estabelecidos para as técnicas de otimização multivariada. Planejamentos fatoriais completos 2^3 foram realizados variando o nebulizador e o tipo de ácido, tendo-se no total quatro planejamentos fatoriais completo. Os resultados demonstraram que todas as variáveis ou suas interações foram significativas para os quatro planejamentos. Diante disto, planejamentos Box-Behnken foram realizados visando obter as condições críticas utilizando ambos nebulizadores e ácidos. O método analítico com ácido clorídrico e o nebulizador Seaspray foi o que apresentou melhor sensibilidade. Esse método apresentou valores de limites de detecção e quantificação de 0,042 e 0,14 mg Kg^{-1} e precisão de 5,06, 3,97 e 1,85 % em termos de desvio padrão relativo referentes, às soluções de gálio 0,05, 0,1 e 1,5 mg L^{-1} , respectivamente. O método proposto nas condições otimizadas, em presença de ítrio ou escândio como elementos de referencia, permite a determinação de gálio em bauxita. Para a análise de sedimento não foi necessário elemento de referência. O método de preparação das amostras empregado foi estabelecido utilizando ácidos clorídrico e nítrico em sistema de radiação por micro-ondas. A exatidão do método foi avaliada e confirmada usando material de referência certificado de alumina (NIST 699) e sedimento marinho (NIST 2702), cujo valor obtido não apresentou diferença significativa do valor certificado. O método analítico foi aplicado para a determinação de gálio em cinco amostras de bauxita e cinco amostras de sedimento. As concentrações de gálio foram abaixo do LQ para quatro amostras, tendo um único resultado apresentado o valor de 4,67 mg Kg^{-1} . Para as amostras de bauxita a faixa de concentração encontrada foi de 20,0 – 100,0 mg Kg^{-1} .

Palavras-chave: gálio, espectrometria, otimização e multivariada

ABSTRACT

This paper proposes an analytical method for the determination of gallium in bauxite and sediment employing inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The determination of gallium in bauxite samples using ICP OES is complicated because this matrix contains high concentrations of aluminum that interfere strongly in this analysis. Therefore, for samples of bauxite is proposed in this research the use of the reference element technique for correcting the interference of aluminum in ICP OES, obtaining better precisions and accuracies. The study was established for the following emission lines: 294.363, 287.423, 294.418 and 417.204 nm. Being selected line 294.363 nm due this get the best signal / noise ratio and spectrum better defined. Two nebulizers (V-groove and SeaSpray) and two types of acids (HNO_3 and HCl) were used in the study. The experimental parameters: concentration of acid used for preparation of standard solutions of gallium and sample solutions, the nebulizer flow and power radio frequency spectrometer were established for multivariate optimization techniques. 2^3 complete factorial designs were performed varying the nebulizer and the type of acid, having a total of four factorial designs. The results demonstrated that all the variables or their interactions were significant for all four plans. Ahead of this Box-Behnken planning were made to obtain the critical conditions using both nebulizers and acids. The analytical method with hydrochloric acid and Seaspray nebulizer showed the best sensitivity. This method had values of detection and quantification limit of 0.042 and 0.14 mg kg^{-1} and precision of 5.06, 3.97 and 1.85% in terms of relative standard deviation relating, to the solutions of gallium 0.05, 0.1 and 1.5 mg L^{-1} , respectively. The method proposed in the optimized conditions in the presence of yttrium or scandium as reference elements allows the determination of gallium in bauxite. To analyze the sediment was not necessary reference element. The method of sample preparation employed was established using hydrochloric and nitric acids in system by microwave radiation. The accuracy was evaluated and confirmed using certified reference material alumina (NIST 699) and marine sediment (NIST 2702), whose value obtained was not significantly different from the certified value. The analytical method was applied for the determination of gallium in five samples of bauxite and five sediment samples. The concentration of gallium were below LOQ for the four samples, with the results presented a single value of 4.67 mg kg^{-1} . For samples of bauxite the concentration range found was from 20.0 to 100.0 mg kg^{-1} .

Keywords: gallium, spectrometry, multivariate and optimization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de Pareto para ácido nítrico e nebulizador V-groove.....	43
Figura 2: Gráfico de Pareto do ácido clorídrico e nebulizador V-groove.....	44
Figura 3: Gráfico de Pareto do ácido nítrico e nebulizador SeaSpray.....	44
Figura 4: Gráfico de Pareto do ácido clorídrico e nebulizador SeaSpray.....	45
Figura 5: Superfície de resposta para o nebulizador V-groove e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	52
Figura 6: Superfície de resposta para o nebulizador V-groove e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	53
Figura 7: Superfície de resposta para o nebulizador SeaSpray e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	54
Figura 8: Superfície de resposta para o nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	55
Figura 9 Gráfico do valor predito versus valor observado para nebulizador SeaSpray e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	58
Figura 10: Gráfico do valor predito versus valor observado para nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	58

Figura 11: Gráfico do valor predito versus valor observado para nebulizador V-groove e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	59
Figura 12: Gráfico do valor predito versus valor observado para nebulizador V-groove e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	59
Figura 13: Gráfico do valor normalizado do sinal do gálio em meio a alumínio empregando ICP OES	62
Figura 14: Gráfico do valor normalizado de ítrio e escândio em meio a alumínio empregando ICP OES	63

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Propriedade do gálio.....	22
Tabela 2: Exemplo de matriz de um planejamento fatorial 2^3	28
Tabela 3: Exemplo de matriz de planejamento Box Behnken para três variáveis.....	29
Tabela 4: Condições do equipamento para ICP OES após a otimização do método de determinação de gálio em bauxita e sedimento.....	35
Tabela 5: Programa de digestão de amostra de bauxita e sedimento assistida por micro-ondas	36
Tabela 6: Variáveis e níveis para o planejamento fatorial 2^3 para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	37
Tabela 7: Variáveis e níveis para o planejamento Box Behnken para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	38
Tabela 8: Razão sinal/ruído para as linhas de emissão de gálio nos pontos centrais do planejamento fatorial completo 2^3	39
Tabela 9: Matriz do planejamento fatorial 2^3 para o nebulizador V-groove e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	40
Tabela 10: Matriz do planejamento fatorial 2^3 para o nebulizador V-groove e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	41
Tabela 11: Matriz do planejamento fatorial 2^3 para o nebulizador SeaSpray e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	41
Tabela 12: Matriz do planejamento fatorial 2^3 para o nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	42

Tabela 13: Análise da variância para ácido nítrico e nebulizador V-groove para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	46
Tabela 14: Análise da variância para ácido clorídrico e nebulizador V-groove para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	46
Tabela 15: Análise da variância para ácido nítrico e nebulizador SeaSpray para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	47
Tabela 16: Análise da variância para ácido clorídrico e nebulizador SeaSpray para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	47
Tabela 17: Curvatura do planejamento fatorial 2^3 para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	48
Tabela 18: Matriz do planejamento Box Behnken para o nebulizador V-groove e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	50
Tabela 19: Matriz do planejamento Box Behnken para o nebulizador V-groove e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	50
Tabela 20: Matriz do planejamento Box Behnken para o nebulizador SeaSpray e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	51
Tabela 21: Matriz do planejamento Box Behnken para o nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	51
Tabela 22: Valores críticos obtidos nos planejamentos Box Behnken para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES	60

Tabela 23: Curvas analíticas de calibração em meio ácido nítrico e clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES.....	61
Tabela 24: Curva aquosa de gálio e curva de adição de gálio em amostra bauxita sem correção e com correção de Y e Sc empregando ICP OES	64
Tabela 25: Limites de detecção e quantificação para gálio empregando ICP OES com nebulizador Seaspray e ácido clorídrico	65
Tabela 26: Precisão para gálio empregando ICP OES com nebulizador Seaspray e ácido clorídrico.....	66
Tabela 27: Resultados da precisão para gálio empregando ICP OES com nebulizador Seaspray e ácido clorídrico aplicado em bauxita.....	67
Tabela 28: Teste de adição e recuperação de gálio em amostra sedimento empregando ICP OES.....	68
Tabela 29: Resultados analíticos determinação de gálio em amostras de sedimentos empregando ICP OES.....	69
Tabela 30: Resultados analíticos para determinação de gálio em amostras de bauxita empregando ICP OES	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância

CCD – Dispositivo de Carga Acoplada

CE – Eletroforese Capilar

CRM – Material de Referência Certificado

ER – Elemento de Referência

ET AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

F AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

LC – Cromatografia Líquida

LD – Limite de Detecção

LED – Diodo Emissor de Luz

LQ – Limite de Quantificação

MMIC – Circuito Integrado Monolítico de Micro-ondas

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards e Technology)

RF – Radio Frequência

RSD – Desvio Padrão Relativo

UV/VIS – Ultravioleta-Visível

XRF – Espectrometria de Fluorescência de Raio X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. OBJETIVO GERAL	20
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1. ASPECTOS GERAIS DO GÁLIO	21
3.2. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS	22
3.3. OBTENÇÃO DE GÁLIO	23
3.4. APLICAÇÕES DO GÁLIO.....	23
3.5. TOXIDADE DO GÁLIO	25
3.6. OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA	26
3.6.1. Planejamento fatorial	27
3.6.2. Planejamento Box Behnken.....	28
3.7. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	30
3.8. INTERFERÊNCIA DE ALUMÍNIO EM ANÁLISE POR ICP OES.....	31
3.9. TÉCNICA ELEMENTO DE REFERÊNCIA.....	32
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
4.1. EQUIPAMENTOS / ACESSÓRIOS	34
4.2. REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRA	35
4.3. PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO.....	36
4.4. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³	37
4.5. PLANEJAMENTO BOX BEHNKEN.....	38
4.6. AVALIAÇÃO DA LINHA DE EMISSÃO	38
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	39

5.1.	AVALIAÇÃO DA MELHOR LINHA DE EMISSÃO.....	39
5.2.	PLANEJAMENTO FATORIAL.....	40
5.3.	PLANEJAMENTO BOX BEHNKEN.....	48
5.4.	UTILIZAÇÃO DE ELEMENTO DE REFERÊNCIA EM AMOSTRA DE BAUXITA PARA DETERMINAÇÃO DE GÁLIO EM ICP OES	61
5.5.	VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE GÁLIO POR ICP OES	64
5.5.1.	Limite de detecção e quantificação	64
5.5.2.	Precisão	66
5.5.3.	Exatidão do método para determinação de gálio em sedimento.....	67
5.5.4.	Teste de adição e recuperação do método para determinação de gálio em sedimento	68
5.5.5.	Exatidão do método para determinação de gálio por ICP OES.....	68
5.6.	APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA DETERMINAÇÃO DE GÁLIO EM AMOSTRA DE SEDIMENTO.....	69
5.7.	APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA DETERMINAÇÃO DE GÁLIO EM AMOSTRA DE BAUXITA	70
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	71
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1. INTRODUÇÃO

O gálio é um elemento relativamente raro [1], descoberto por Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran em 1875, sendo normalmente encontrado como escória em minério de alumínio, principalmente bauxita, e zinco. Seu uso em componentes eletrônicos em semicondutores tem aumentado consideravelmente, em especial o arsenieto de gálio em substituição ao de sílica [2]. A utilização de compostos de gálio em tratamentos médicos tem se mostrado eficiente. Assim, estudos empregando espécies, como nitrato de gálio, tem sido cada vez mais desenvolvidos.

Técnicas espectroscópicas, como espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), e eletroquímicas, como voltametria, tem sido utilizadas na determinação de metais raros, como o gálio. A ICP OES é uma técnica adequada para determinação de metais e metalóides em diferentes tipos de amostras, apresentando menores interferências por efeito de matriz [3]. A otimização das condições experimentais para determinação de analitos empregando ICP OES envolve fatores químicos (como soluções ácidas e concentração destas) e instrumentais (como vazão do nebulizador e potência da radio frequência). Estudos têm mostrado que as condições experimentais do ICP podem contribuir para diminuição do efeito de matriz [5]. Assim, otimizações são feitas com a finalidade de obter métodos sensíveis, precisos e robustos para determinação de elementos traço em diferentes tipos de amostra.

A otimização de um método analítico requer o ajuste de diversos fatores, com a finalidade de estabelecer as melhores condições de análise. Em geral estas otimizações são estabelecidas por metodologia univariada, a qual não leva em conta a interação entre as variáveis envolvidas. Devido a suas vantagens econômicas e eficiência, como o menor consumo de reagentes e a consideração das interações entre os fatores estudados, o uso da otimização multivariada tem aumentado substancialmente [4].

A presença de concomitantes na matriz pode causar interferências, necessitando a utilização de técnicas que buscam minimizar ou eliminar as mesmas,

como: elemento de referência, extração do o analito ou do interferente ou adição de analito. Aplicação da técnica de elemento de referência possibilita a determinação precisa e exata do analito, menor manipulação das amostras diminuindo o tempo de preparo de amostras, em comparação as outras estratégias analíticas empregadas.

A utilização de ferramentas analíticas na determinação de metais por ICP OES em amostras com alto teor de alumínio é necessária, devido a esse metal poder causar interferências na determinação de elementos químicos por ICP OES [5,6]. Matrizes de minerais como bauxita, contêm elevado teor de alumínio (acima de 1000 mg L⁻¹). Procedimentos utilizando separação do analito ou precipitação têm sido propostos para diminuir ou eliminar a interferência de alumínio [7,8]. Além disso, a técnica de elemento de referência tem sido investigada na determinação de elementos por ICP OES [8].

Devido ao aumento das aplicações do gálio na indústria de semicondutores e médica, um crescimento na produção mundial tem sido observado, aumentando também o nível de gálio no ambiente, tendo-se poucos estudos como esse elemento pode afetar a natureza e os seres vivos [9]. Dessa maneira, torna-se necessário o desenvolvimento e a otimização de métodos sensíveis para determinação de gálio em diferentes tipos de amostras.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver e validar método analítico para determinação de gálio por ICP OES em amostras de sedimento e bauxita.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as linhas de emissão disponíveis para determinação de gálio por ICP OES;
- Aplicar planejamentos multivariados para obtenção das melhores condições para determinação de gálio empregando ICP OES;
- Avaliar o desempenho dos nebulizadores (*SeaSpray* e *V-groove*) para determinação de gálio em matrizes de alumínio empregando ICP OES;
- Avaliar o desempenho dos ácidos (nitríco e clorídrico) para determinação de gálio empregando ICP OES;
- Empregar a técnica de elemento de referência para correção de interferência de alumínio na determinação de gálio por ICP OES em amostra de bauxita;
- Propor um método analítico validado para determinação de gálio em amostras de sedimentos e bauxita;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. ASPECTOS GERAIS DO GÁLIO

O químico Frances *Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran* descobriu o elemento gálio em 1875, quando fazia a análise espectroscópica da esfalerita (sulfeto de zinco). Este mesmo elemento já havia sido previsto por Mendeleev seis anos antes, o qual o denominou 'eka-aluminum'. Sendo o primeiro elemento de Mendeleev a ser descoberto, contribuindo para a aceitação da tabela periódica. *Lecoq* o obteve posteriormente, a partir da eletrólise de hidróxido de gálio e hidróxido de potássio [10,11].

O Ga^{+3} apresenta propriedades químicas similares ao Al^{+3} , In^{+3} e principalmente Fe^{+3} . Essa grande semelhança no comportamento químico entre o Ga^{+3} e o Fe^{+3} pode estar relacionada à proximidade de valores de determinado parâmetros químicos (raio atômico, eletronegatividade, entre outros). O gálio e o Fe^{+3} apresentam também diferenças: ao contrário do Ga^{+3} , o Fe^{+3} é facilmente reduzido a Fe^{+2} . Além disto, o Fe^{+3} quando não ligado a outro elemento precipita em soluções aquosas com pH neutro, o que impossibilita reações bioquímicas, como pode ocorre no plasma sanguíneo, e que não acontece com o Ga^{+3} [12].

As metodologias analíticas empregadas para a determinação de gálio são: espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) [13], espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [14,15], espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [16,17], espectrometria de absorção atomização electrotérmica (ET AAS) [18], espectrofotometria ultravioleta-visível (UV/VIS) [19], espectrometria de fluorescência de raio X (XRF) [20], voltametria por redissolução anódica [21], eletroforese capilar (CE) [22] e a cromatografia líquida (LC) [23].

3.2. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

O gálio é um elemento do grupo 13 na tabela periódica, tem peso atômico de 69,723 u e número de oxidação +3, +2 e +1, sendo a maior parte dos compostos encontrados na forma +3. A abundância relativa do gálio na rochas da crosta terrestre é relativo a 19 mg Kg⁻¹ e uma concentração média em água do mar de 30 ng L⁻¹. O metal gálio é prateado apresentando uma estrutura cristalina ortorrômbica [10,11]. Assim como o mercúrio, o metal gálio pode estar no estado líquido, próximo a temperatura ambiente. Na solidificação ele expande-se e na forma ultrapura o gálio é atacado por ácidos minerais [24].

A tabela 1 apresenta algumas propriedades do elemento químico gálio.

Tabela 1. Propriedade do gálio

Propriedade	
Numero atômico	31
Símbolo atômico	Ga
Massa Atômica	69,72
Configuração eletrônica	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹
Raio atômico	187 pm
Ponto de fusão	29,76 °C
Ponto de ebulição	2204 °C

Fonte: <http://periodic.lanl.gov/31.shtml>

3.3. OBTENÇÃO DE GÁLIO

O elemento gálio pode ser encontrado em minerais como bauxita, diásporo, esfalerita, germanite e resíduos de combustão de carvão [11,25]. A maior parte do gálio é obtida como produto secundário durante a recuperação de alumínio no processamento do minério, através de uma solução de soda cáustica quente (processo de Bayer). Após a precipitação de alumina, a solução alcalina é reutilizada, até ter um alto teor de 70 – 150 mg L⁻¹ de gálio, que pode ser recuperado por: precipitação fracionária, processos eletroquímicos ou agentes quelantes. Além disto, o gálio é obtido a partir de minério de zinco utilizando uma série de processos analíticos, como: oxidação, neutralização, precipitação e eletrólise [10,11].

A produção primária de gálio foi estimada em 216 toneladas no ano de 2011. Os principais produtores de gálio são: China, Alemanha e Ucrânia. Sendo produzido em menor quantidade na Hungria, Japão, República da Coreia e Rússia. O gálio também é obtido a partir da reciclagem de sucata. Países como Canadá, Alemanha, Japão, Reino Unido e Estados Unidos produzem gálio a partir da reciclagem [26].

3.4. APLICAÇÕES DO GÁLIO

O gálio é utilizado em dispositivos eletrônicos e ópticos e em aplicações médicas e odontológicas. Podendo ser empregado também, na produção de ligas de baixo ponto de fusão e de espelho em superfície de vidro, como fluido de termômetro e em sistema de vácuo como vedante [11].

A descoberta da utilização de gálio em semicondutores, quando ligado a elementos do grupo 15, ocorreu na década de 70 [27]. Semicondutores como GaP, GaAs, GaN e AlGaAs, são utilizados na produção de dispositivos eletrônicos

elementares de circuitos, os quais possuem propriedades eletrônicas e ópticas melhores do que semicondutores de silício [10]. O arsenieto de gálio é um dos principais semicondutores empregados em circuito integrado monolítico de micro-ondas (MMIC), diodo emissor de luz infravermelha (LED), diodo de laser e células solares [28].

Compostos de gálio (como nitrato de gálio) e gálio radioativo (^{67}Ga e ^{68}Ga) podem ser utilizados na medicina clínica como agentes de diagnósticos e terapêuticos de células tumorais malignas, no tratamento de distúrbios no metabolismo do cálcio, doenças autoimune e rejeição de enxertos [12,25]. Estudos têm mostrado que o gálio pode ser eficaz como antimicrobiano contra determinados agentes patogênicos que causam doenças, como tuberculose [29].

O gálio acumula-se dentro do osso reduzindo a perda de cálcio ao evitar a reabsorção óssea [30]. A utilização de gálio tem trazido bons resultados no tratamento de determinados distúrbios de reabsorção óssea: no tratamento de hipercalemia maligna [31], que é associada a um aumento de cálcio no sangue e; doença de *Paget* [32] que altera a capacidade de absorção e construção do osso. Além disso, o gálio também tem se mostrado clinicamente eficiente no tratamento da osteólise [33] e osteoporose [34].

Alguns trabalhos têm demonstrado a ação tóxica do gálio em células tumorais [35], impedindo a proliferação das células cancerígenas. Essa atividade antitumoral de gálio é devido a sua semelhança com o Fe^{+3} , que faz com que este elemento se ligue as células tumorais, causando a privação de ferro e assim a morte da célula [36]. As propriedades do gálio no tratamento do câncer começaram a ser descritas em 1971 [37]. O gálio radioativo tem sido utilizado em estudos de tumores ósseos [32], e compostos de gálio têm se mostrado eficazes no tratamento do câncer de bexiga [38]. O nitrato de gálio tem se mostrado promissor no tratamento de câncer na camada que reveste as vias excretoras [39].

3.5. TOXIDADE DO GÁLIO

Estudos têm mostrado que a exposição ocupacional e os resíduos de produção de semicondutores podem prejudicar a saúde e o meio ambiente. Assim como os tratamentos médicos com compostos de gálio podem causar efeitos colaterais. As emissões de material particulado de gálio, que são bastante elevadas na indústria de semicondutores, podem ser reconhecidas como possíveis geradores de danos a saúde [40]. Estudos com ratos mostram que GaAs provoca a inflamação pulmonar e de pneumócitos [35]. Ainda não se tem bem estabelecido os níveis mínimos de tolerância de gálio para seres humanos, e como a poluição provocada por ele pode afetar o meio ambiente.

O gálio se encontra no sangue em sua maior parte no plasma, ligado a proteína transferrina responsável pelo transporte de ferro. Quantidades traço de gálio são encontradas nos leucócitos [41,42]. A biodisponibilidade de gálio é baixa quando administrado como sais por via oral, e um dos motivos disso é à formação de hidróxidos, que são fracamente solúveis. Mas o acúmulo de gálio, principalmente em tecidos dos ossos e pulmões, pode ser observado após administrações de doses diárias consecutivas. Tem-se observado que após a administração de doses repetitivas de gálio, a concentração de determinados elementos, como Ca e Fe, são diminuídas nos tecidos [35]. O gálio na circulação sanguínea não consegue se ligar a hemoglobina, devido em condições fisiológicas não sofrer redução como o ferro [34].

Estudos com peixes, mais exatamente com carpas, mostraram que a exposição de peixes a uma concentração de 50 mg L^{-1} de gálio foi tóxica para os leucócitos, reduzindo sua quantidade no sangue. Assim, considera-se que o gálio pode afetar o sistema imunológico dos peixes de maneira indireta, como uma resposta a uma situação de ameaça [43]. Em estudos com rato, foram observados que doses orais de $1,75 \text{ g kg}^{-1}$ de nitrato de gálio e 2 g kg^{-1} de sulfato de gálio foram letais para 50 % dos animais. A toxicidade do gálio não é visualizada imediatamente, sendo observada uma diminuição dos sintomas em relação ao tempo. Durante a observação por 14 dias, sintomas como anorexia, redução dos reflexos da pupila,

exoftalmia (projeção dos glóbulos oculares), miose (diminuição do diâmetro da pupila) e sangramento das mãos e dos pés foram relatados. A toxicidade crônica evidenciada em ratos que tiveram aplicação de injeções de nitrato de gálio por vários dias foram: problemas renais, hepáticos e respiratórios. Assim como, uma diminuição na produção de hemoglobina, devido à falta de ferro [35].

3.6. OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

A otimização multivariada é uma ferramenta estatística que pode ser utilizada na otimização das condições instrumentais, bem como de parâmetros que afetam o procedimento durante o preparo de amostra de um método analítico. A otimização multivariada também pode ser utilizada na obtenção da robustez de um método analítico [44]. Na otimização univariada as condições experimentais são observadas separadamente, a partir da modificação de uma variável e estabilização das outras, não levando em consideração as interações que ocorrem entre elas. Assim, a otimização multivariada possibilita a compreensão das variáveis e suas interações a partir do desenvolvimento de modelos matemáticos. Além disso, a otimização multivariada permite a diminuição no número de ensaios, tempo e consumo de reagentes [4,45].

Na otimização multivariada são escolhidas condições experimentais que podem afetar o sistema (variáveis independentes), dentro de uma faixa de trabalho (domínio experimental). Os fatores são as variáveis independentes e os níveis são variações dentro do domínio experimental estudado. Na otimização multivariada os níveis dos fatores são alterados simultaneamente [45]. Para elaboração do planejamento é necessário pelo menos dois níveis e dois fatores, obtendo-se assim, um ou mais resultados (respostas), que são variáveis dependentes, a quais fornecem, a partir de um modelo matemático, uma avaliação estatística dos fatores estudados.

As respostas do planejamento experimental podem ser qualitativas e/ou quantitativas. Todos os experimentos do planejamento experimental devem ser feitos aleatoriamente para uma estimativa precisa do erro experimental dos resultados e evitar que fatores não estudados prejudiquem os experimentos [46].

3.6.1. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta quimiométrica empregada inicialmente na otimização multivariada. Ele é utilizado com a finalidade de visualizar os fatores e interações mais significativos em determinado domínio experimental, observando os efeitos principais e de interações. O modelo estabelecido no planejamento fatorial é de primeira ordem. Sendo o planejamento fatorial de dois níveis, 2^k (onde k é o número de fatores), o mais utilizado normalmente. Tendo como exemplo um planejamento dois níveis e três variáveis (2^3), é possível obter-se a equação 1:

$$R = a + bA + cB + dC + eAB + fAC + gBC + hABC \quad (\text{Equação 1})$$

onde R é a resposta; a é um termo independente; b, c e d, coeficientes relativos aos fatores; e, f, g os coeficientes relativos às interações; A, B e C os fatores experimentais.

No planejamento fatorial, níveis de máximo e mínimo devem ser estabelecidos com a finalidade de estimar o erro experimental e verificar se o modelo é linear, um ponto central é definido, que é a média entre o valor máximo e mínimo. Uma matriz de um planejamento fatorial 2^3 é mostrada na tabela 2, onde -1, +1 e 0 representam, respectivamente, os níveis de maior valor, menor valor e ponto central.

Tabela 2. Exemplo de matriz de um planejamento fatorial 2³.

Experimento	Fator 1	Fator 2	Fator 3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9 (C)	0	0	0
10 (C)	0	0	0
11 (C)	0	0	0

A superfície de resposta para um planejamento fatorial será linear para todas as variáveis avaliadas [46]. A avaliação do planejamento fatorial é feita a partir do estudo dos efeitos, erro experimental, análise da variância (ANOVA) e gráfico de Pareto. A utilização do planejamento fatorial também permite a verificação da significância da curvatura em torno do ponto central da superfície de resposta, indicando ponto de máximo ou mínimo.

3.6.2. Planejamento Box Behnken

O planejamento Box Behnken é uma ferramenta quimiométrica que fornece uma superfície de resposta de modelo quadrático, utilizada na obtenção das condições críticas de um sistema em estudo. Normalmente, é observada uma diferença entre as condições críticas obtidas pela otimização univariada e multivariada, devido às interações entre as variáveis serem levadas em

consideração [47]. Esta ferramenta é utilizada quando o modelo linear não é suficiente para representar os dados experimentais de forma adequada [46].

O Box Behnken é dado por três níveis fatoriais incompletos, sendo o número de experimentos calculados a partir da equação $N = 2^k + 2k + Co$, onde N é o número de experimento, k o número de fatores e Co o número de pontos centrais [47]. A matriz de um planejamento Box Behnken para três fatores é demonstrada na tabela 3.

Tabela 3. Exemplo de matriz de planejamento Box Behnken para três variáveis

Experimento	Fator 1	Fator 2	Fator 3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Este planejamento fornece uma equação de segunda ordem (equação 2), que pode fornecer os valores de máximo ou mínimo experimentais. A qualidade desse

modelo, é avaliada pela análise da variância [4]. Para um planejamento de três variáveis, a equação 2 é obtida:

$$R = a + bA + cB + dC + eA^2 + fB^2 + gC^2 + hAB + iAC + jBC \text{ (Equação 2)}$$

onde R é a resposta; a é um termo independente; b, c e d, coeficientes de termos lineares relativos aos fatores; e, f, g os coeficientes de termos quadráticos relativos aos fatores; h, i, j são os coeficientes relativos às interações; A, B e C os fatores experimentais.

3.7. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica bem estabelecida, mostrando-se eficiente em análises de rotina em laboratórios, possibilitando determinações de elementos traços em diferentes tipos de amostras [3]. Essa técnica possui alta seletividade, capacidade de análise multielementar e simultânea [48]. A tocha do ICP OES possui visualização axial (que fica normalmente na posição horizontal em relação ao sistema óptico), ou radial (que fica na posição vertical em relação ao sistema óptico).

O plasma pode alcançar uma temperatura em torno de 6000 K. Com essa energia a matriz é dissociada formando átomos e íons excitados, que emitirão linhas de emissão. Interferências espectrais, causadas por espectros de emissão de amostras complexas, podem ser observadas no ICP. Devido ao analito ter várias linhas de emissão, a escolha da mais adequada deve levar em consideração a relação sinal/ruído, o limite de detecção e possíveis interferências espectrais devido a presença de concomitantes na amostra [49].

Efeitos de matriz, como supressão do sinal de intensidade ou entupimento do nebulizador por presença de sais acima de 2 % (m/v), podem ser observado na análise por ICP OES. Interferências causadas por elevada quantidade de elementos facilmente ionizados, ou concentração superior a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de elementos com potencial de ionização elevado, pode prejudicar a introdução da amostra e as características térmicas e eficiência de excitação do analito [50]. Técnicas de separação do analito da amostra muitas vezes são necessárias para obtenção de resultados precisos e exatos. O ICP OES, em comparação a técnica ICP-MS, apresenta menor sensibilidade, sendo necessária algumas vezes a utilização de técnicas de pré-concentração a depender do analito e do teor deste na amostra.

Ácidos são utilizados na decomposição, solubilização das amostras além da estabilização dos analitos nas soluções padrões e amostras. A concentração ácida pode afetar as análises no ICP OES, variando o tamanho das gotas do aerossol, a concentração dos elementos que é transportada para o plasma, a aspiração da amostra e a taxa de nebulização. Mudanças na densidade e temperatura do plasma também podem ser influenciadas pela acidez, causando degradação do estado de excitação do analito [50].

3.8. INTERFERÊNCIA DE ALUMÍNIO EM ANÁLISE POR ICP OES

Efeitos de matriz devido a presença de concomitantes podem prejudicar a precisão e exatidão nas análises espectrométricas. Estudos têm mencionado a interferência do alumínio, em concentrações elevadas, na determinação de elementos traços por ICP OES [5,51]. *Saleem et. al.* (1997) estudou a interferência da concentração de alumínio na determinação dos elementos B, Ca, Cd, Co, Mg, Ni, Si, Zn, Fe, Mn, Cu e Cr [51]. Vários trabalhos têm sido desenvolvidos envolvendo estudo de interferência de alumínio na determinação de metais empregando ICP OES [8,52,53]. *Zarcinas* (2002), o qual observou que a linha 220,0 nm do chumbo sofre menos interferência de Al do que a 168,0 nm [52].

Normalmente, é necessária uma etapa de extração ou de co-precipitação durante a determinação de elementos traço por ICP OES em amostras de alumínio, com a finalidade de eliminar ou diminuir a interferência deste. De Jesus et. al. (2000) propuseram a utilização de espuma de poliuretano como fase sólida para separação, pré-concentração e determinação de zinco por ICP OES, em sais e ligas de alumínio [53]. Souza et. al. (2011) estabeleceram um método para determinação de Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn em amostras de alumina empregando ICP OES. Utilizando nesse trabalho uma etapa de precipitação de hidróxido de alumínio e também a técnica de elemento de referencia para elimina a interferência do alumínio [8].

3.9. TÉCNICA ELEMENTO DE REFERÊNCIA

A determinação de elementos traço por técnicas multi-elementares, como ICP OES e ICP-MS, em matrizes complexas, normalmente é difícil, devido a interferências de matriz. A técnica de elemento de referência (**ER**) pode ser utilizada na análise dessas amostras, com o objetivo de corrigir as interferências de matriz não espectroscópicas.

A **ER**, conhecida também como padronização interna, foi proposta por Gerlach e Schweitzer em 1929, para minimizar erros na espectrometria atômica [54]. Essa técnica tem sido empregada em análises por ICP OES [55] e ICP-MS [56], considerando que esses procedimentos requerem que o analito e o elemento de referência sejam determinados simultaneamente ou de maneira sequencial rápida.

Pode-se utilizar a **ER** para a FAAS quando o espectrômetro possui um módulo que permite a determinação de forma multi-elementar sequencial [57]. A **ER** é utilizada em ICP-MS para melhorar a precisão da razão isotópica. O ICP OES com detecção axial emprega o **ER** para minimizar o efeito de matriz, causado principalmente por outros elementos presentes na matriz [58].

O **ER** é uma técnica utilizada na correção de erros sistemáticos e aleatórios que podem prejudicar a precisão e exatidão das análises [59]. Essa técnica é feita a partir da quantidade conhecida de uma espécie que é adicionada nas soluções padrão, branco e amostra, servindo de base para análise a razão entre o elemento de referência e o analito [60]. A razão entre **ER** e analito corrige flutuações de sinal, tanto negativas como positivas. Alguns dos principais requisitos na escolha de um elemento de referencia são [61]:

- Estar presente nas amostras em concentração não detectável, isto é, abaixo do limite de detecção do método analítico. Caso o **ER** esteja presente na matriz estudada, deve-se adicionar uma quantidade de **ER** que a concentração original na amostra torne-se insignificante;
- Conter propriedades analíticas semelhantes às do analito;
- Ser solúvel nas soluções analíticas e na amostra;
- Não interferir na solução do analito;
- Ser afetado de maneira semelhante ao analito e a presença de concomitantes na amostra;
- Se comportar de maneira similar ao analito, durante variações nas condições instrumentais e experimentais;
- Ter estabilidade térmica igual ou maior que o analito.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. EQUIPAMENTOS / ACESSÓRIOS

O equipamento utilizado na determinação de gálio foi um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, com configuração axial (VISTA PRO, Varian, Mulgrave, Austrália), equipado com um dispositivo de carga acoplado (CCD). Foram avaliados dois sistemas de introdução de amostra: o nebulizador V-groove associado à câmara de nebulização Sturman Master, e o nebulizador SeaSpray associado à câmara de nebulização ciclônica. As condições do ICP OES utilizadas após a otimização estão dispostas na tabela 4. As linhas estudadas foram: 294,363, 287,423, 294,418 e 417,204 nm. A amostra foi decomposta em forno de microondas com cavidade modelo Start D (Milestone, Sorisole, Itália), equipado com 10 tubos de TFM de 100mL e camisas de cerâmica. As amostras foram levadas a quase secura em uma placa aquecedora Vertex, modelo DB-II. Na centrifugação foi utilizado uma centrífuga de mesa modelo T32C JANETZKI (Alemanha), com 3500 rpm.

Tabela 4. Condições do equipamento para ICP OES após a otimização do método de determinação de gálio em bauxita e sedimento

Parâmetros	Valores
Potência da RF (kW)	1,10
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	SeaSpray
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,4
Tempo de leitura das replicatas (s)	1,0
Tempo de estabilização do instrumento (s)	15
Rotação da bomba (rpm)	15
Linha espectral (nm)	294,363

4.2. REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRA

Todos os frascos e vidrarias utilizadas foram colocados no banho de HNO₃ 10% (v/v) durante 24 horas, para limpeza e enxaguado com água ultrapura. Sendo secos sobre condições de ar limpo à temperatura ambiente.

Os reagentes empregados foram de grau de pureza elevado 65% (m/m) HNO₃ e 37% (m/m) HCl (Merck, Germany). A água ultra pura (resistividade 18 MΩ cm⁻¹) utilizada para preparar todas as soluções padrão e as amostras, foi obtida por um sistema de purificação Milli-Q Pluswater (Millipore Molsheim, France). A solução padrão rastreada monoelementar de gálio 1 g L⁻¹ (Titrisol, Merck) foi usada para o preparo das soluções testes e as soluções de referências. A solução padrão

rastreada monoelementar de ítrio e escândio 1 g L^{-1} (Titrisol, Merck) foi usada para o preparo das soluções testes e adição do elemento de referência. A solução padrão de alumínio em ampola de 1 g (Titrisol, Merck) foi diluída para concentração de 10.000 mg L^{-1} , sendo utilizada essa no preparo das soluções testes. O material de referência certificado utilizado foi sedimento marinho CRM 2702 e alumínio CRM 699 (NIST – National Institute of Standard and Tchnology, USA).

4.3. PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO

Foi pesado diretamente em vasos de teflon utilizados em micro-ondas aproximadamente 200 mg de amostra. Em seguida 9 mL de HNO_3 e 3 mL HCl (água régia invertida) foram adicionados a cada frasco e deixado em descanso durante 20 minutos. O forno de micro-ondas foi operado de acordo com o estabelecido na tabela 5. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas. Os digeridos foram colocados em erlenmeyer de 50 mL e aquecidos a uma temperatura em torno de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, em uma placa de aquecimento até próximo à secura. Após a secagem, a amostra digerida foi diluída para 15 mL com HCl $0,53 \text{ mol L}^{-1}$ e centrifugado por 5 minutos, para decantação da sílica.

Tabela 5. Programa de digestão de amostra de bauxita e sedimento assistida por micro-ondas

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)	Temperature ($^\circ\text{C}$)
1	800	3	100
2	800	2	100
3	1000	15	180
4	1000	2	180
5	1000	5	200
6	1000	15	200
Ventilação	-	15	-

4.4. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³

Para otimização do método de determinação de gálio por ICP OES em amostras de sedimento e bauxita, inicialmente foram desenvolvidos planejamentos fatoriais 2³. No estudo utilizou-se dois tipos de ácido (HNO₃ e HCl), e dois tipos de nebulizadores (V-groove e SeaSpray), tendo-se no total 4 planejamentos fatoriais. Todos os experimentos foram realizados usando se solução de gálio 1 mg L⁻¹. Os fatores estudados foram: vazão do nebulizador, concentração do ácido e potência da radio frequência (RF). Os níveis de mínimo, máximo e de ponto central para ambos os ácidos e nebulizadores estudados, encontram-se na tabela 6. As vazões utilizadas nos equipamentos foram colocadas em unidade kPA devido ao equipamento não aceitar unidade de mL min⁻¹. Os experimentos foram feitos em ordem aleatória e triplicata no ponto central, para avaliar a precisão da medição analítica. O teste de curvatura foi também realizado. A resposta analítica foi obtida em termos de intensidade de emissão. O software Statistica 6.0 foi utilizado, para processar os dados experimentais.

Tabela 6. Variáveis e níveis para o planejamento fatorial 2³ para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Variáveis		Nível Mínimo	Ponto Central	Nível Máximo
Concentração do Ácido (mol L ⁻¹)	HCl	0,5	1,75	3,0
	HNO ₃	0,5	1,75	3,0
Vazão do Nebulizador (mL min ⁻¹)	V-groove	0,6	0,8	1,0
	SeaSpray	0,35	0,4	0,45
Potência da RF (kW)		1,0	1,15	1,3

4.5. PLANEJAMENTO BOX BEHNKEN

Com a finalidade de se obter as condições ótimas para determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES foram conduzidos planejamentos Box Behnken para HNO₃ e HCl e para os nebulizadores V-groove e SeaSpray. Baseado no planejamento fatorial, foi definido o domínio experimental a ser utilizado no planejamento Box Behnken. Os níveis de mínimo, máximo e de ponto central encontram-se na tabela 7. Uma solução de 1 mg L⁻¹ foi utilizada, durante os experimentos.

Tabela 7. Variáveis e níveis para o planejamento Box Behnken para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Variáveis		Nível Mínimo	Ponto Central	Nível Máximo
Concentração do Ácido (mol L ⁻¹)	HCl	0,00	1,50	3,00
	HNO ₃	0,00	1,50	3,00
Vazão do Nebulizador (mL min ⁻¹)	V-groove	0,50	0,675	0,85
	SeaSpray	0,3	0,35	0,4
Potência da RF (kW)		1,0	1,2	1,4

4.6. AVALIAÇÃO DA LINHA DE EMISSÃO

A razão sinal analítico/ruído (SBR - signal-to-background ratio) foi avaliada para as linhas de emissão: 294,363, 287,423, 294,418 e 417,204 nm, a partir da média das triplicatas dos pontos centrais, obtidos nos planejamentos fatoriais completos 2³.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. AVALIAÇÃO DA MELHOR LINHA DE EMISSÃO

Para a avaliação da melhor linha de emissão foi utilizado o parâmetro SBR, que corresponde a uma relação entre o sinal total obtido e o sinal de fundo (*background*), sendo dado pela equação 3 [62], onde S é o sinal total e BEC o sinal de fundo. A diminuição do espectro de fundo conduz a um limite de detecção maior [48]. Como pode-se observar na equação 3, quanto maior o sinal de fundo menor o SBR.

$$\text{SBR} = (S - \text{BEC}) / \text{BEC} \quad (\text{Equação 3})$$

Na tabela 8 pode-se observar que a linha de emissão Ga (II) 294,363 nm foi a que mostrou maior SBR considerando-se os dois nebulizadores e os dois ácidos avaliados, sendo esta a linha de emissão utilizada em todos os planejamentos de experimentos e análises posteriores. Além disso, a 294,363 nm apresentou um espectro de linha mais bem definido.

Tabela 8. Razão sinal/ruído para as linhas de emissão de gálio nos pontos centrais do planejamento fatorial completo 2³

Tipo de nebulizador	Tipo de Ácido	SBR			
		Linha 294,363 nm	Linha 287,423 nm	Linha 294,418 nm	Linha 417,204 nm
V-groove	HNO ₃	1,083±0,011	0,571±0,004	0,135±0,010	0,468±0,002
	HCl	1,074±0,025	0,560±0,009	0,127±0,007	0,465±0,005
SeaSpray	HNO ₃	1,186±0,029	0,598±0,031	0,140±0,013	0,547±0,028
	HCl	1,131±0,041	0,569±0,017	0,129±0,011	0,517±0,009

5.2. PLANEJAMENTO FATORIAL

Inicialmente, com o objetivo de se estudar o desempenho e as condições ótimas dos nebulizadores (V-groove e SeaSpray) e de dois ácidos (nitríco e clorídrico), variando-se as condições experimentais (potência da RF, concentração do ácido e vazão do nebulizador), quatro planejamentos fatoriais experimentais 2^3 foram feitos para a linha de emissão 294,363 nm. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória. Os pontos centrais foram feitos em triplicata, sendo necessário um total de onze experimentos em cada planejamento fatorial completo.

O domínio experimental utilizado encontra-se na tabela 6. As matrizes do planejamento fatorial e as repostas analíticas estão apresentadas na tabela 9, 10, 11 e 12, sendo a intensidade líquida de emissão utilizada como resposta. Os planejamentos foram separados como: nebulizador V-groove e ácido nítrico; nebulizador V-groove e ácido clorídrico; nebulizador SeaSpray e ácido nítrico; nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico. Cada planejamento foi estudado separadamente.

Tabela 9. Matriz do planejamento fatorial 2^3 para o nebulizador V-groove e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Experimento	Concentração do ácido	Vazão do nebulizador	Potência da RF	Intensidade do sinal
1	-1	-1	-1	4261,57
2	1	-1	-1	3271,46
3	-1	1	-1	2306,98
4	1	1	-1	1874,56
5	-1	-1	1	4093,73
6	1	-1	1	3265,39
7	-1	1	1	3029,05
8	1	1	1	2628,11
9 (C)*	0	0	0	3651,9
10 (C)*	0	0,	0	3641,23
11 (C)*	0	0	0	3662,99

* Ponto central

Tabela 10. Matriz do planejamento fatorial 2³ para o nebulizador V-groove e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Experimento	Concentração do ácido	Vazão do nebulizador	Potência da RF	Intensidade do sinal
1	-1	-1	-1	4207,74
2	1	-1	-1	3191,5
3	-1	1	-1	2363,66
4	1	1	-1	1996,48
5	-1	-1	1	3993,26
6	1	-1	1	3235,54
7	-1	1	1	3128,12
8	1	1	1	2636,75
9 (C)*	0	0	0	3611,78
10 (C)*	0	0	0	3679,48
11 (C)*	0	0	0	3653,9

* Ponto central

Tabela 11. Matriz do planejamento fatorial 2³ para o nebulizador SeaSpray e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Experimento	Concentração do ácido	Vazão do nebulizador	Potência da RF	Intensidade do sinal
1	-1	-1	-1	5422,24
2	1	-1	-1	5059,27
3	-1	1	-1	4223,98
4	1	1	-1	3868,33
5	-1	-1	1	5785,44
6	1	-1	1	5391,62
7	-1	1	1	6110,06
8	1	1	1	5802,72
9 (C)*	0	0	0	5679,41
10 (C)*	0	0	0	5782,87
11 (C)*	0	0	0	5875,21

* Ponto central

Tabela 12. Matriz do planejamento fatorial 2³ para o nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Experimento	Concentração do ácido	Vazão do nebulizador	Potência da RF	Intensidade do sinal
1	-1	-1	-1	5306,04
2	1	-1	-1	4446,19
3	-1	1	-1	4396,75
4	1	1	-1	3755,66
5	-1	-1	1	5624,35
6	1	-1	1	4847,24
7	-1	1	1	6095,42
8	1	1	1	5279,27
9 (C)*	0	0	0	5376,8
10 (C)*	0	0	0	5500,67
11 (C)*	0	0	0	5454,19

*Ponto central

Os gráficos de pareto permitiu observar a significância dos fatores (Figura 1, 2, 3 e 4). Pode-se observar que todos os fatores estudados são significativos para os dois nebulizadores e para os dois tipos de ácidos estudados. As interações entre concentração do ácido e potência da RF não foram significativas para a condição que utiliza nebulizador V-groove e ácido clorídrico. A única interação significativa entre os fatores estudados para o nebulizador SeaSpray e os dois tipos de ácidos foi vazão do nebulizador versus potência da RF.

A partir da análise do gráfico de Pareto (Figuras 1 e 2) pode-se constatar que para o planejamento fatorial utilizando o nebulizador V-groove, a vazão foi mais significativa para ambos os ácidos, apresentando um efeito principal negativo, indicando que quanto menor a vazão maior a intensidade líquida do sinal. Um efeito principal negativo para o nebulizador SeaSpray também foi observado. Essa relação intensidade sinal para uma menor vazão do nebulizador, pode ser devido ao fato de que quanto menor a vazão, maior o tempo de residência dos átomos no plasma.

Observando-se o gráfico de Pareto (Figuras 3 e 4) para o nebulizador SeaSpray, é possível constatar que a potência da RF foi a variável mais significativa, apresentando-se os efeitos principais padronizados positivos, para ambos os ácidos

e nebulizadores, indicando que quanto maior a potência maior a intensidade do sinal, devido a maior quantidade de espécies ionizadas no plasma.

A concentração ácida mostrou-se negativa para todos os planejamentos fatoriais. Isso pode ocorrer devido ao aumento da concentração do ácido, que propicia um aumento da viscosidade da solução. O aumento desta viscosidade afeta o tamanho da gota produzida no nebulizador e a taxa de aspiração, que diminui a quantidade de amostra que é introduzida no plasma [48]. Os gráficos de Pareto (Figuras 1, 2, 3 e 4) também indicaram que as curvaturas de todos os planejamentos fatoriais foram significativas.

Figura 1. Gráfico de Pareto para ácido nítrico e nebulizador V-groove

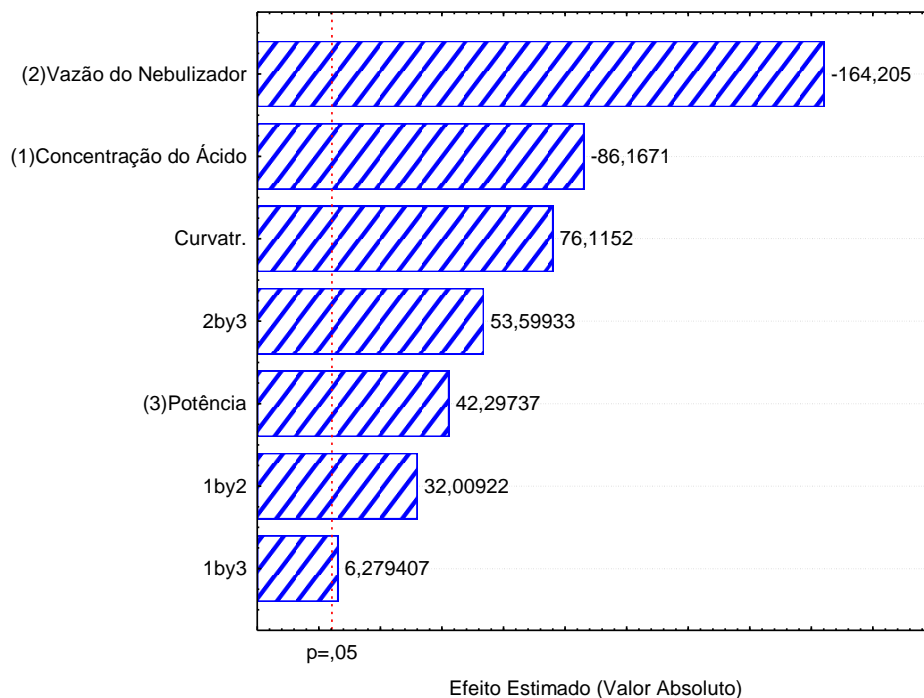


Figura 2. Gráfico de Pareto do ácido clorídrico e nebulizador V-groove

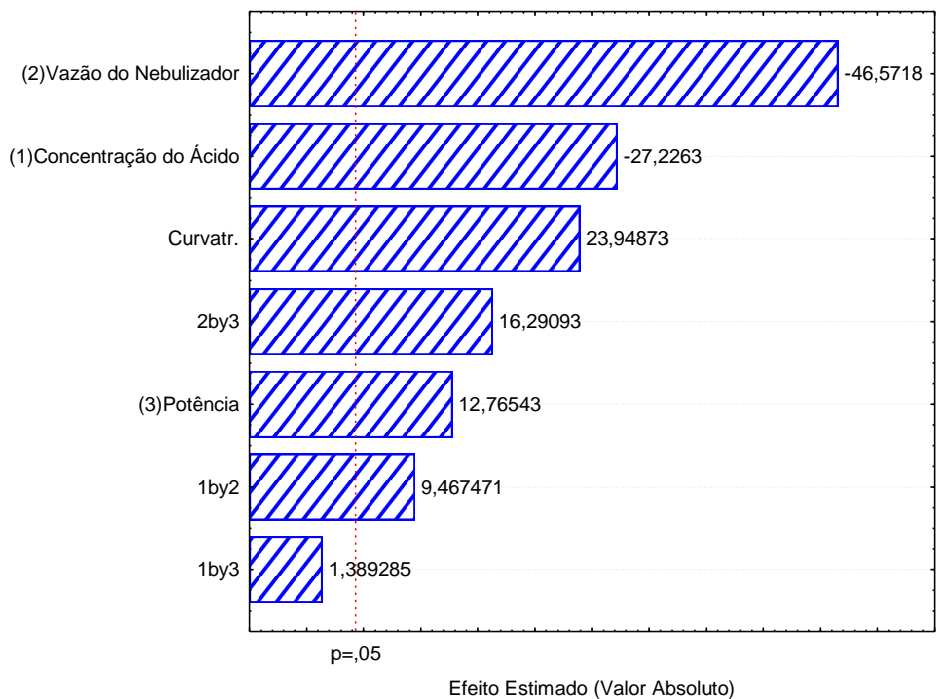


Figura 3. Gráfico de Pareto do ácido nítrico e nebulizador SeaSpray

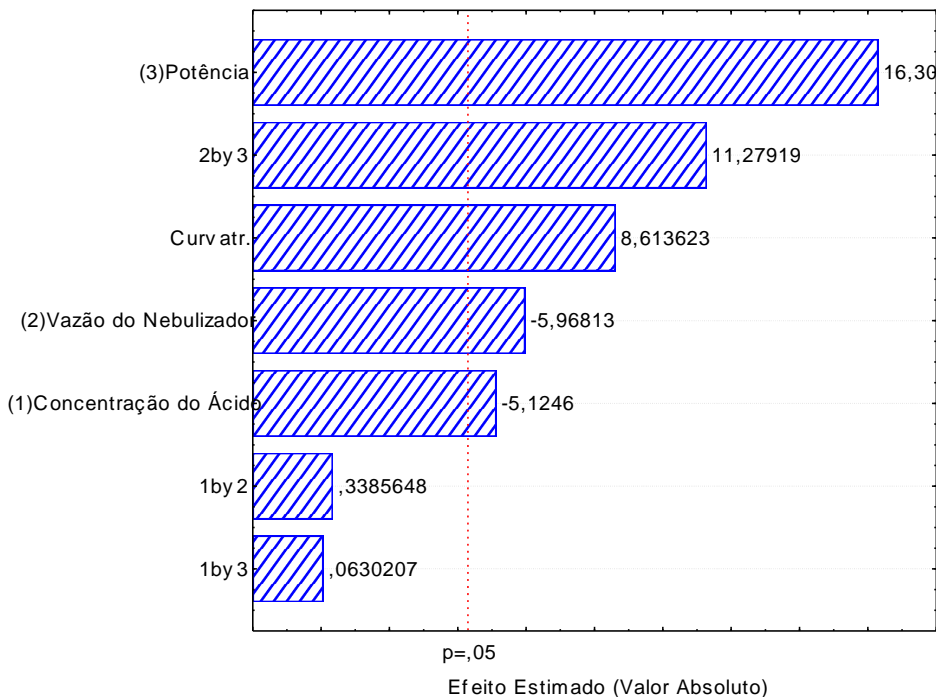
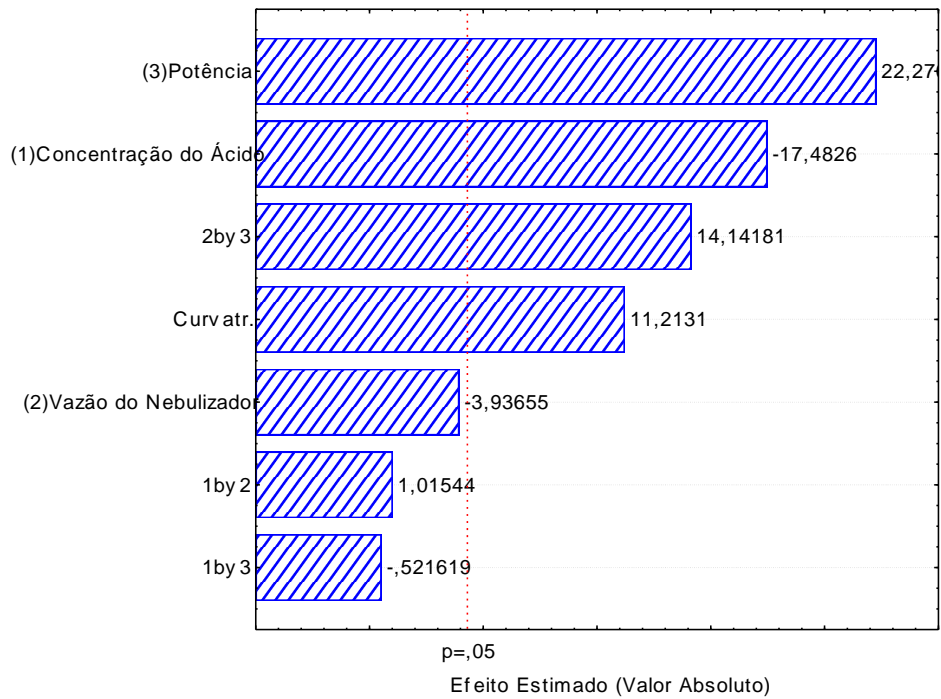


Figura 4. Gráfico de Pareto do ácido clorídrico e nebulizador SeaSpray



A análise da variância (ANOVA) permite verificar se o modelo apresenta falta de ajuste e também obter a significância dos fatores. Os resultados da ANOVA são apresentados na tabela 13, 14, 15, e 16, de modo que os fatores significativos e as interações entre os fatores são demonstrados em vermelho. Como pode observa na ANOVA (Tabela 13, 14, 15 e 16) todos os planejamentos apresentaram falta de ajuste.

Tabela 13. Análise da variância para ácido nítrico e nebulizador V-groove para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

	SQ*	gl**	MQ***	F	Valor de p****
(1) Concentração do ácido	879012	1	879012	7424,77	0,000135
(2) Vazão do nebulizador	3192170	1	3192170	26963,37	0,000037
(3) Potência da RF	211806	1	211806	1789,07	0,000558
1 X 2	121300	1	121300	1024,59	0,000975
1 X 3	4668	1	4668	39,43	0,024435
2 X 3	340119	1	340119	2872,89	0,000348
Falta de Ajuste	688012	2	344006	2905,72	0,000344
Erro Puro	237	2	118		
Total SS	5437324	10			

* soma de quadrado total, **grau de liberdade, ***media quadrática, ****nível de probabilidade.

Tabela 14. Análise da variância para ácido clorídrico e nebulizador V-groove para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

	SQ*	gl**	MQ***	F	Valor de p****
(1) Concentração do ácido	866264	1	866264	741,270	0,001346
(2) Vazão do nebulizador	2534660	1	2534660	2168,934	0,000461
(3) Potência da RF	190434	1	190434	162,956	0,006081
1 X 2	104747	1	104747	89,633	0,010973
1 X 3	2256	1	2256	1,930	0,299208
2 X 3	310145	1	310145	265,394	0,003747
Falta de Ajuste	688561	2	344280	294,604	0,003383
Erro Puro	2337	2	1169		
Total SS	4699403	10			

* soma de quadrado total, **grau de liberdade, ***media quadrática, ****nível de probabilidade.

Tabela 15. Análise da variância para ácido nítrico e nebulizador SeaSpray para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

	SQ*	gl**	MQ***	F	Valor de p****
(1) Concentração do ácido	251972	1	251972	26,2615	0,036033
(2) Vazão do nebulizador	341750	1	341750	35,6185	0,026946
(3) Potência da RF	2549305	1	2549305	265,6988	0,003743
1 X 2	1100	1	1100	0,1146	0,767177
1 X 3	38	1	38	0,0040	0,955482
2 X 3	1220641	1	1220641	127,2201	0,007769
Falta de Ajuste	712658	2	356329	37,1381	0,026221
Erro Puro	19189	2	9595		
Total SS	5096652	10			

* soma de quadrado total, ** grau de liberdade, *** media quadrática, **** nível de probabilidade.

Tabela 16. Análise da variância para ácido clorídrico e nebulizador SeaSpray para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

	SQ*	gl**	MQ***	F	Valor de p****
(1) Concentração do ácido	1196759	1	1196759	305,6416	0,003256
(2) Vazão do nebulizador	60677	1	60677	15,4965	0,058888
(3) Potência da RF	1942066	1	1942066	495,9863	0,002010
1 X 2	4037	1	4037	1,0311	0,416753
1 X 3	1065	1	1065	0,2721	0,653948
2 X 3	783076	1	783076	199,9907	0,004963
Falta de Ajuste	500625	2	250313	63,9276	0,015402
Erro Puro	7831	2	3916		
Total SS	4496138	10			

* soma de quadrado total, ** grau de liberdade, *** media quadrática, **** nível de probabilidade.

As curvaturas foram calculadas pela equação 4, onde MEx corresponde a média dos experimentos do planejamento e MPc corresponde a média dos experimentos no ponto central. Como pode ser observado na tabela 17, as curvaturas do planejamento fatorial apresentaram-se negativas indicando um ponto de máximo próximo a região do ponto central para todos os planejamentos fatoriais. A falta de ajuste e a curvatura significativa pode inferir ainda que o modelo linear não consegue explicar o domínio experimental estudado.

$$\text{Curvatura} = \text{MEx} - \text{MPc} \quad (\text{Equação 4})$$

Tabela 17. Curvatura do planejamento fatorial 2³ para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Tipo de nebulizador	Tipo de Ácido	Curvatura
V-groove	HNO ₃	-560,684
	HCl	-554,255
SeaSpray	HNO ₃	-571,206
	HCl	-475,022

5.3. PLANEJAMENTO BOX BEHNKEN

Quatro planejamentos Box Behnken foram desenvolvidos, com o objetivo de serem obtidas as condições ótimas, considerando-se que a curvatura apresentou ponto de máximo em todos os planejamentos fatoriais. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, sendo que cada planejamento foi estudado individualmente. Devido aos fatores ou suas interações se mostrarem significativos, todos estes foram estudados. Um novo domínio experimental foi estabelecido com a finalidade de se encontrar as condições ótimas (tabela 7). A matriz do planejamento Box Behnken, assim como a resposta, estão dispostas nas tabelas 18, 19, 20 e 21.

A partir dos dados obtidos, foram construídas superfícies de respostas, as quais são apresentadas nas figuras 5, 6, 7 e 8. Modelos quadráticos foram obtidos a partir das superfícies de repostas (equações 5, 9, 13 e 17), sendo I intensidade, C concentração do ácido e V vazão do nebulizador e P potência da RF. Os termos significativos foram marcados em vermelho nos modelos quadráticos. A equação 5 é referente ao nebulizador V-groove e ácido nítrico, a equação 9 se refere ao nebulizador V-groove e ácido clorídrico, a equação 13 se refere ao nebulizador SeaSpray e ácido nítrico e a equação 17 se refere ao nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico. Abaixo de cada equação são apresentadas suas derivadas. A partir dessas derivadas podem ser calculados os valores ótimos dos fatores estudados para máxima intensidade de emissão. Os modelos quadráticos foram validados a partir das equações obtidas em função dos gráficos do valor predito versus o valor observado (figura 9, 10, 11 e 12). O coeficiente angular (a) avalia a semelhança entre os resultados preditos e o observados. Casos esse sejam similares o valor de “a” será próximo a 1. O coeficiente linear (b) avaliar erros sistemáticos, podendo esse ser considerado insignificante quando “b” der próximo a zero. Em todos os gráficos o intervalo de confiança do “a” passou pelo um e o intervalo de confiança do “b” passou pelo zero, indicando, assim, que possui uma boa correlação entre o valor predito e o observado.

Tabela 18. Matriz do planejamento Box Behnken para o nebulizador V-groove e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Experimento	Concentração do ácido	Vazão do nebulizador	Potência da RF	Intensidade do sinal
1	-1	-1	0	249,666
2	1	-1	0	100,668
3	-1	1	0	2273,65
4	1	1	0	2720,16
5	-1	0	-1	2261,6
6	1	0	-1	2688,35
7	-1	0	1	2378,99
8	1	0	1	3016,18
9	0	-1	-1	57,2109
10	0	1	-1	2595,59
11	0	-1	1	234,519
12	0	1	1	3108,46
13	0	0	0	3235,91
14	0	0	0	3239,24
15	0	0	0	3273,96

Tabela 19. Matriz do planejamento Box Behnken para o nebulizador V-groove e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Experimento	Concentração do ácido	Vazão do nebulizador	Potência da RF	Intensidade do sinal
1	-1	-1	0	225,914
2	1	-1	0	152,943
3	-1	1	0	2406,55
4	1	1	0	2814,49
5	-1	0	-1	2378,06
6	1	0	-1	2726,41
7	-1	0	1	2622,79
8	1	0	1	3124,53
9	0	-1	-1	119,952
10	0	1	-1	2659,91
11	0	-1	1	338,113
12	0	1	1	3242,24
13	0	0	0	3278,11
14	0	0	0	3275,63
15	0	0	0	3304,19

Tabela 20. Matriz do planejamento Box Behnken para o nebulizador SeaSpray e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Experimento	Concentração do ácido	Vazão do nebulizador	Potência da RF	Intensidade do sinal
1	-1	-1	0	39,5951
2	1	-1	0	87,8275
3	-1	1	0	5537,49
4	1	1	0	4991,15
5	-1	0	-1	5146,34
6	1	0	-1	4265,95
7	-1	0	1	2204,64
8	1	0	1	1947,07
9	0	-1	-1	56,1973
10	0	1	-1	4799,54
11	0	-1	1	0
12	0	1	1	3009,64
13	0	0	0	4848,95
14	0	0	0	4788,01
15	0	0	0	4668,73

Tabela 21. Matriz do planejamento Box Behnken para o nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Experimento	Concentração do ácido	Vazão do nebulizador	Potência da RF	Intensidade do sinal
1	-1	-1	0	27,6908
2	1	-1	0	26,9824
3	-1	1	0	5505,96
4	1	1	0	5214,67
5	-1	0	-1	5390,68
6	1	0	-1	4369,24
7	-1	0	1	2228,4
8	1	0	1	1625,36
9	0	-1	-1	0
10	0	1	-1	4944,86
11	0	-1	1	0
12	0	1	1	3044,19
13	0	0	0	4680,54
14	0	0	0	4633,58
15	0	0	0	4717,35

Figura 5. Superfície de resposta para o nebulizador V-groove e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

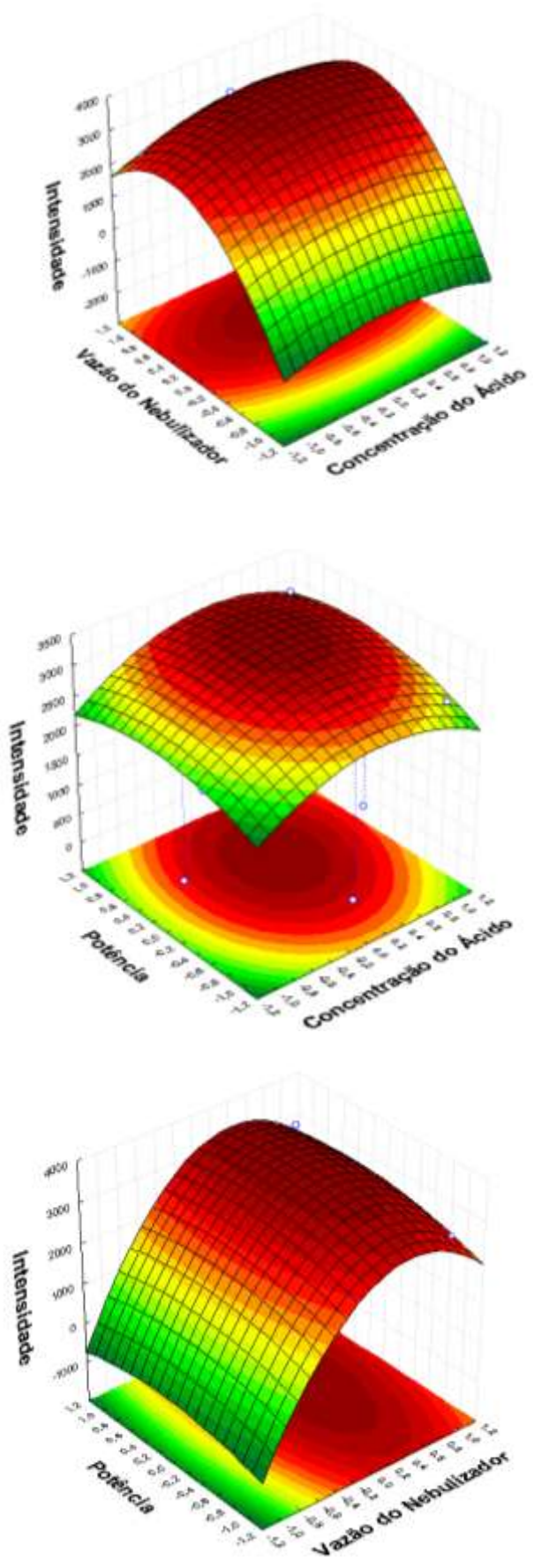


Figura 6. Superfície de resposta para o nebulizador V-groove e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

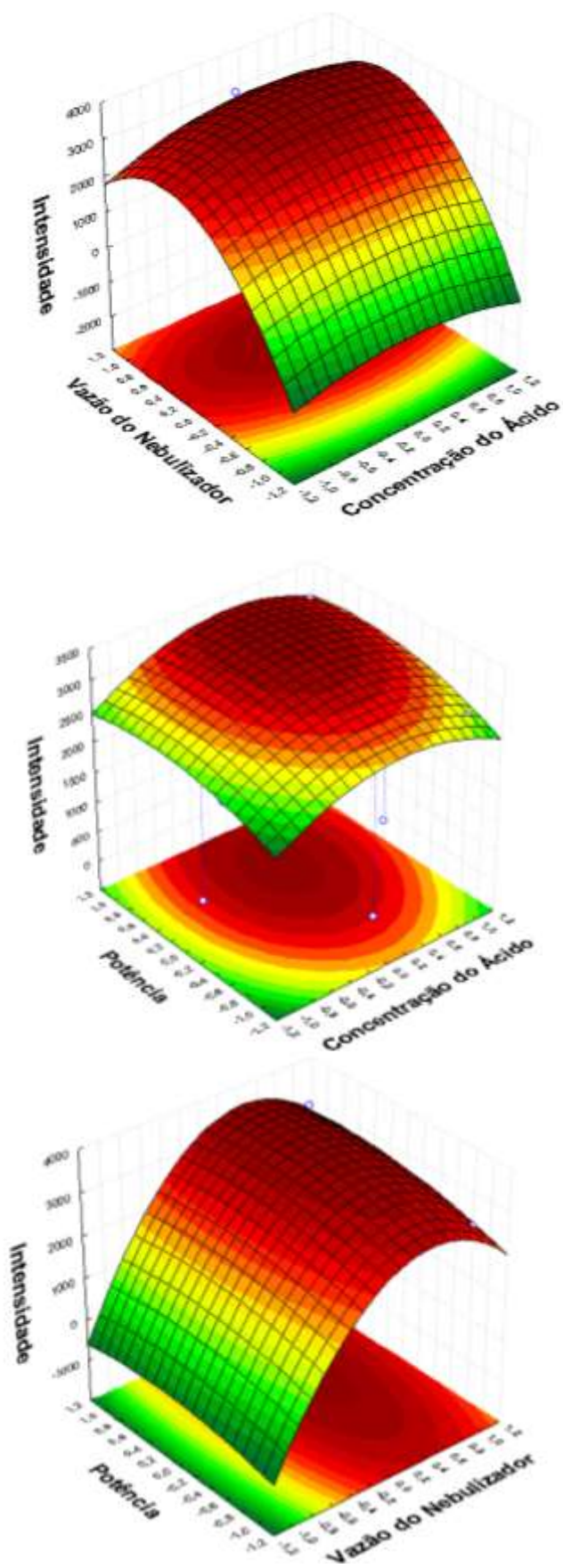


Figura 7. Superfície de resposta para o nebulizador SeaSpray e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

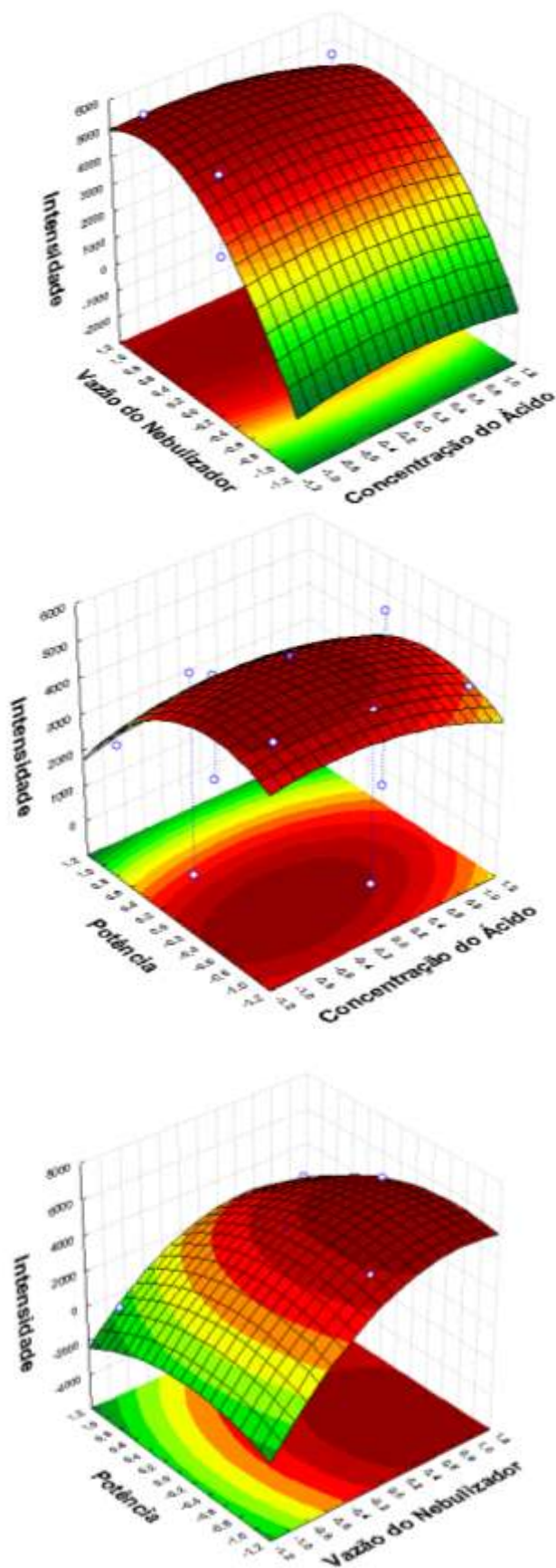
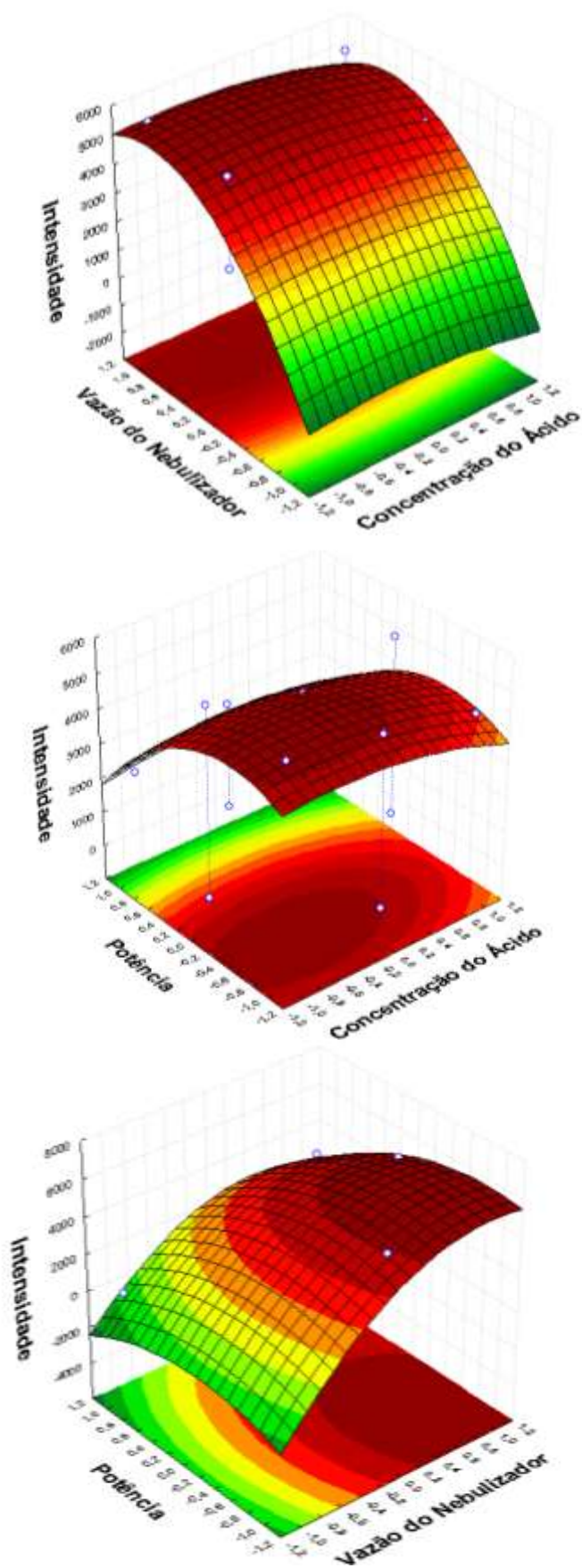


Figura 8. Superfície de resposta para o nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES



Equação 5

$$I = 3249,7 + 170 (C) - 413,2 (C)^2 + 1257,0 (V) - 1500,5 (V)^2 + 141,9 (P) - 250,3 (P)^2 + 148,9 (C)(V) + 52,6 (C)(P) + 83,9 (V)(P)$$

Equação 6

$$\frac{\delta I}{\delta C} = 170 - 826,4(C) + 148(V) + 52,6(P) = 0$$

Equação 7

$$\frac{\delta I}{\delta V} = 1257,0 - 3000,2(V) + 148,9(C) + 83,9(P) = 0$$

Equação 8

$$\frac{\delta I}{\delta P} = 141,9 - 500,6(P) + 52,6(C) + 83,9(V) = 0$$

Equação 9

$$I = 3286,0 + 148,1 (C) - 381,6 (C)^2 + 1285,8 (V) - 1507,4 (V)^2 + 180,4 (P) - 191,5 (P)^2 + 120,2 (C)(V) + 38,3 (C)(P) + 91,0 (V)(P)$$

Equação 10

$$\frac{\delta I}{\delta C} = 148,1 - 763,2(C) + 120,2(V) + 38,3(P) = 0$$

Equação 11

$$\frac{\delta I}{\delta V} = 1285,8 - 3014,8(V) + 120,2(C) + 91,0 (P) = 0$$

Equação 12

$$\frac{\delta I}{\delta P} = 180,4 - 383,0(P) + 38,3(C) + 91,0 (V) = 0$$

Equação 13

$$I = 4768,6 - 204,5 (C) - 339,9 (C)^2 + 2269,3 (V) - 1764,6 (V)^2 - 888,3 (P) - 1037,6 (P)^2 - 148,6 (C)(V) + 155,7 (C)(P) - 433,4 (V)(P)$$

Equação 14

$$\frac{\delta I}{\delta C} = - 204,5 - 679,8(C) - 148,6(V) + 155,7 (P) = 0$$

Equação 15

$$\frac{\delta I}{\delta V} = 2269,3 - 3529,6 (V) - 148,6 (C) - 433,4 (P) = 0$$

Equação 16

$$\frac{\delta I}{\delta P} = - 888,3 - 2075,2 (P) + 155,7 (P) - 433,4 (V) = 0$$

Equação 17

$$I = 4677,2 - 239,6(C) - 288,6 (C)^2 + 2331,9 (V) - 1694,7 (V)^2 - 975,9 (P) - 985,1 (P)^2 - 72,6 (C)(V) + 104,6 (C)(P) - 475,2 (V)(P)$$

Equação 18

$$\frac{\delta I}{\delta C} = - 239,6 - 577,2 (C) - 72,6 (V) + 104,6 (P) = 0$$

Equação 19

$$\frac{\delta I}{\delta V} = 2331,9 - 3389,4 (V) - 72,6 (C) - 475,2 (P)$$

Equação 20

$$\frac{\delta I}{\delta P} = - 975,9 - 1970,2 (P) + 104,6 (C) - 475,2 (V) = 0$$

Figura 9. Gráfico do valor predito versus valor observado para nebulizador SeaSpray e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

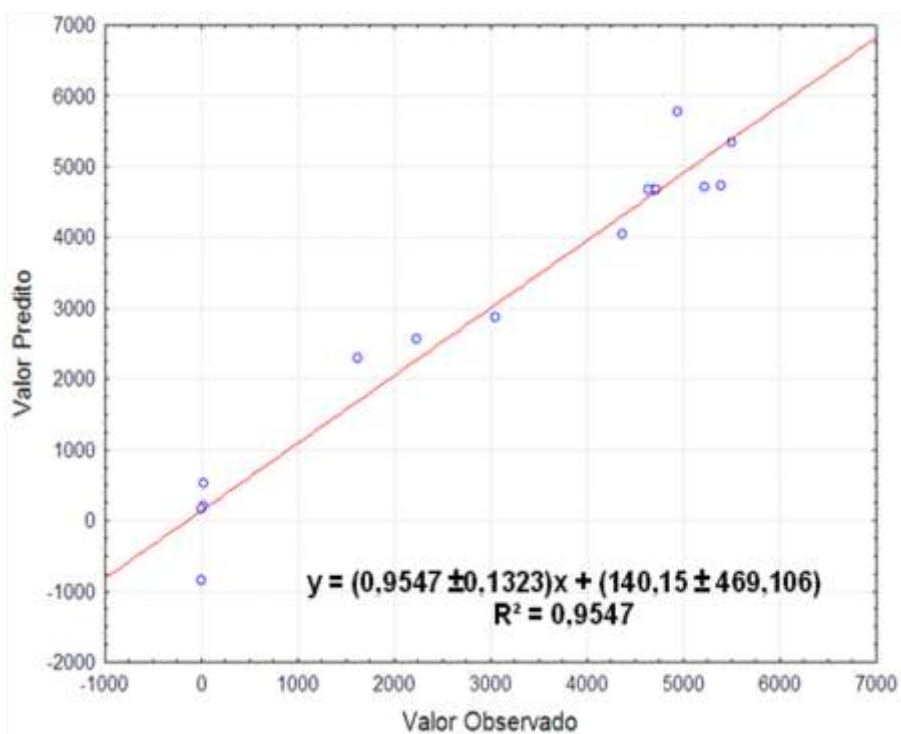


Figura 10. Gráfico do valor predito versus valor observado para nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

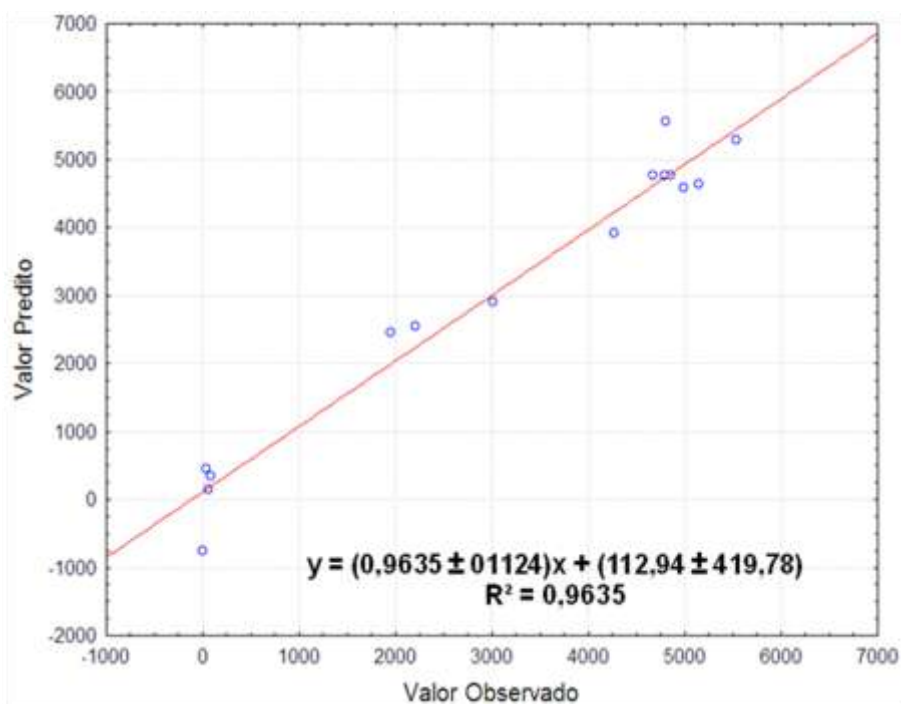


Figura 11. Gráfico do valor predito versus valor observado para nebulizador V-groove e ácido nítrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

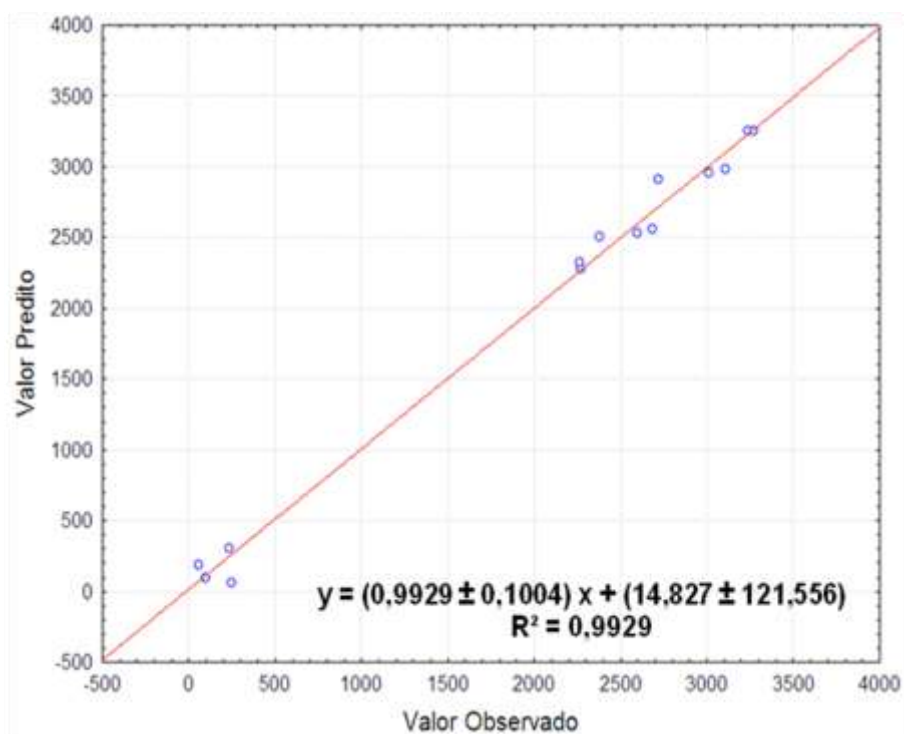
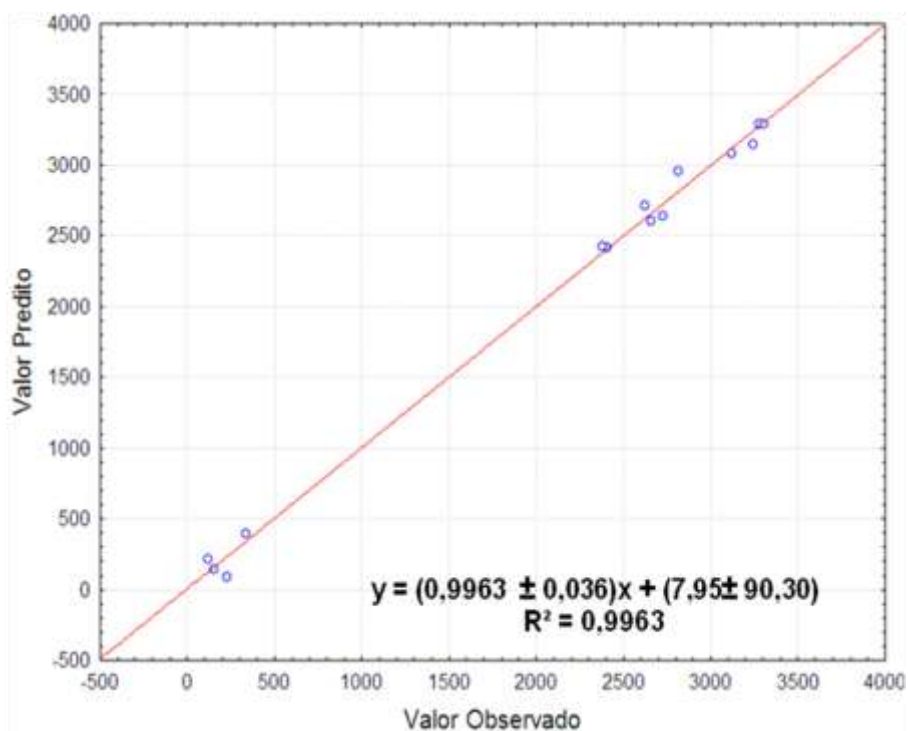


Figura 12. Gráfico do valor predito versus valor observado para nebulizador V-groove e ácido clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES



As condições ótimas considerando-se os valores codificados e reais estão dispostas na tabela 22. Devido à impossibilidade de ajuste do equipamento nas condições críticas, foram utilizadas as vazões de nebulização de 0,70 mL min⁻¹ e a potência da RF de 1,3 kW para o nebulizador Vgroove, e a vazão de 0,4 mL min⁻¹ e potencia da RF de 1,1 kW para o nebulizador SeaSpray.

Tabela 22. Valores críticos obtidos nos planejamentos Box Behnken para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

Nebulizador	Tipo de Ácido	Variáveis		
		Concentração do ácido mol L ⁻¹	Vazão do nebulizador mL min ⁻¹	Potência da RF kW
V-groove	HNO ₃	1,97 (0,3110)	0,75 (0,4452)	1,28 (0,3909)
	HCl	1,95 (0,2969)	0,76 (0,4576)	1,32 (0,6097)
SeaSpray	HNO ₃	0,59 (-0,6080)	0,39 (0,7459)	1,07 (-0,6295)
	HCl	0,53 (-0,6473)	0,39 (0,8033)	1,06 (-0,7234)

Entre parênteses o valor codificado.

A partir da análise do valor de sensibilidade (tabela 23) de curvas analíticas de calibrações aquosas obtidas na faixa de 0,05 – 2,0 mg L⁻¹, com seu respectivos coeficientes de determinação, foi possível observar que o método que utiliza o nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico apresentou-se como o mais adequado. O nebulizador SeaSpray mostrou-se mais sensível que o V-groove, devido a este produzir uma maior quantidade de gotículas menores e homogêneas, sendo transportada uma maior concentração de analito ao plasma. O nebulizador Sespray e o ácido clorídrico foram utilizados para as análises posteriores de sedimento e bauxita.

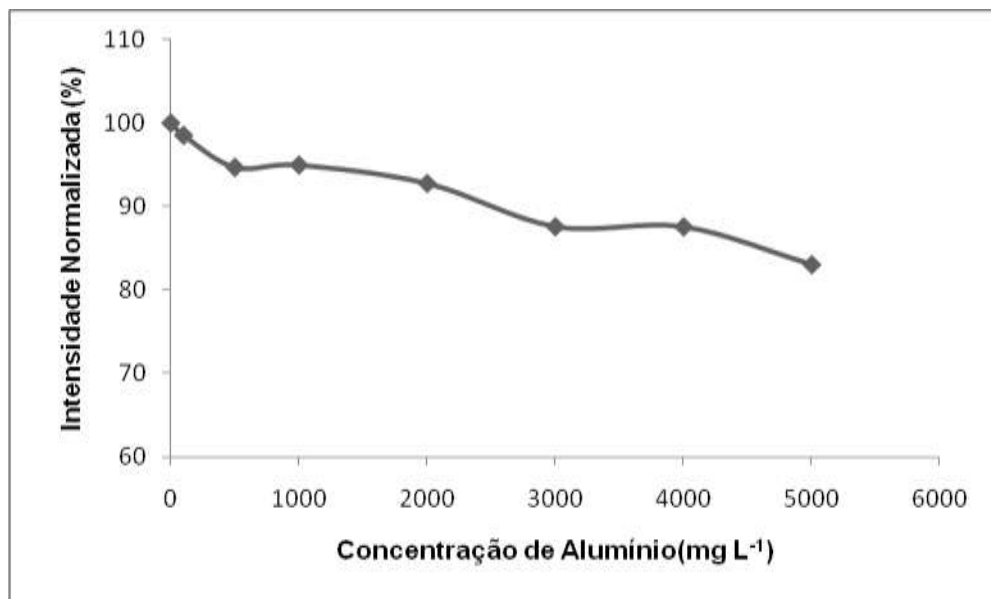
Tabela 23. Curvas analíticas de calibração em meio ácido nítrico e clorídrico para otimização do método de determinação de gálio em sedimento e bauxita por ICP OES

		Equação da reta	Coefficiente de determinação
Vgroove	HNO ₃	Y= (2983,4±39,1) + (6,0±39,1)	0,9998
	HCl	Y= (2996,1±73,4) + (1,8±71,4)	0,9994
SeaSpray	HNO ₃	Y= (4889,8±52,2) + (40,3±50,8)	0,9999
	HCl	Y= (5346,1±33,3) + (29,1±32,5)	1,0000

5.4. UTILIZAÇÃO DE ELEMENTO DE REFERÊNCIA EM AMOSTRA DE BAUXITA PARA DETERMINAÇÃO DE GÁLIO EM ICP OES

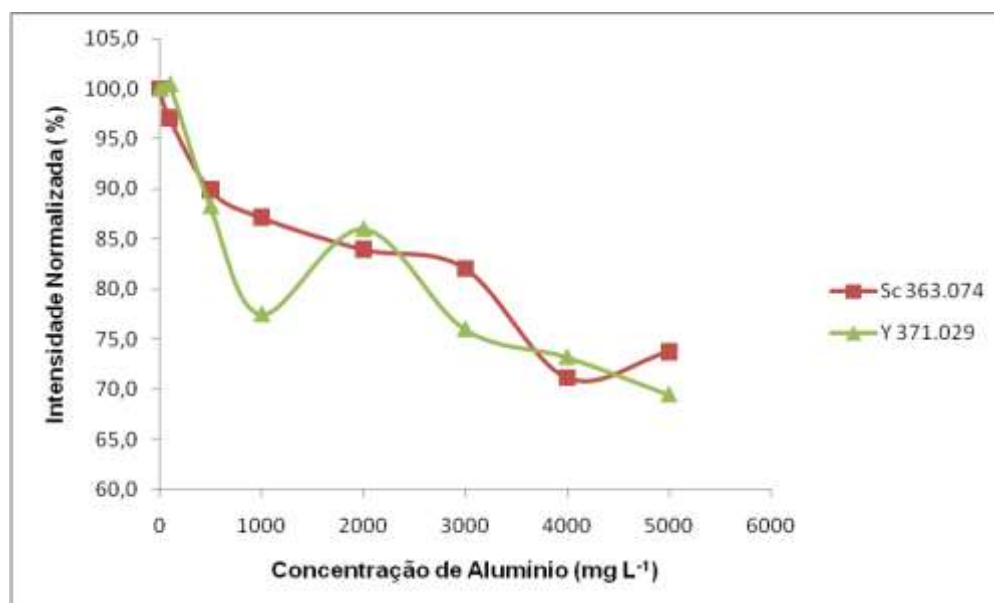
Devido ao alto valor de alumínio a interferência deste metal na determinação de gálio foi avaliada nas seguintes condições: Soluções de gálio (com concentração de 1,0 mg L⁻¹) contendo 0, 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, e 5000, mg L⁻¹ de alumínio foram preparadas, e o gálio foi determinado por ICP OES. Um gráfico de interferência do alumínio na determinação de gálio foi obtido (figura 13). Os valores de intensidade foram convertidos em valores normalizados, o que corresponde à intensidade do analito com alumínio na matriz, dividido pela intensidade do analito sem alumínio na solução, sendo esta razão dada em percentagem. Como se pode observar na figura 13, a intensidade do sinal de gálio decresce com o aumento da concentração de alumínio. Outro trabalho menciona a interferência do alumínio na diminuição do sinal na determinação de elementos traço [51]. A interferência do alumínio já é observada a partir de 100 mg L⁻¹, sendo constatado um decréscimo de sinal em 17 % para concentrações de Al acima de 4000 mg L⁻¹, tornando-se necessária a utilização de ferramentas analíticas para a correção destas interferências.

Figura 13. Gráfico do valor normalizado do sinal do gálio em meio a alumínio empregando ICP OES



Considerando-se os resultados, uma das possibilidades analíticas para corrigir a interferência do alumínio, seria a utilização de elemento de referência, devido a esta ferramenta analítica possibilitar o menor manuseio da amostra, diminuído a etapa de preparo de amostras e possíveis contaminações. Foram testados o ítrio e o escândio como elementos de referência na determinação de gálio em bauxita. Testes de interferência do ítrio e do escândio na presença de alumínio foram efetuados, utilizando-se solução padrão de 10,0 mg L⁻¹ em presença de alumínio em concentração de 0, 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, e 5000, mg L⁻¹. Pode-se observar (Figura 14) que assim como o gálio, o ítrio e o escândio apresentaram uma diminuição do sinal com o aumento da concentração de alumínio na amostra. Podendo-se concluir que gálio, ítrio e escândio sofrem interferência similares em presença de concentração elevada de alumínio.

Figura 14. Gráfico do valor normalizado de ítrio e escândio em meio a alumínio empregando ICP OES



O método de adição de analito, na faixa de trabalho de 0,0 - 2,5 mg L⁻¹, foi utilizado empregando uma amostra de bauxita digerida, a qual continha alumínio na concentração de 3443,5 mg L⁻¹. Comparando-se a curva de adição na solução digerida de bauxita e a curva analítica de calibração em meio de ácido clorídrico na concentração de 0,53 mol L⁻¹ (expressa com intervalo de confiança de 95 %) (tabela 24), pode-se observar que há uma diferença significativa entre os coeficientes angulares das equações correspondentes a estas curvas, indicando a existência de interferência de matriz na determinação de gálio em bauxita. Como já observado na figura 13, esta interferência de matriz pode ter uma alta contribuição da elevada concentração de alumínio em amostras de bauxita.

Ítrio e escândio na concentração de 10,0 mg L⁻¹ foram testados como elementos de referência na correção da intensidade de emissão obtida para a linha 294,363 nm, considerando-se os seis pontos da curva de adição do gálio em solução digerida de bauxita. Comparando-se os coeficientes angulares das curvas de adição corrigidas com o ítrio e com o escândio, com aqueles da curva analítica de calibração em meio de ácido clorídrico 0,53 mol L⁻¹ (tabela 24), pode-se concluir que estas não apresentaram diferenças significativas, evidenciando que ítrio ou escândio podem ser usado como elemento de referência para corrigir interferências de matriz, possibilitando assim a determinação de gálio em amostras de bauxita. Outro

trabalho indica que o ítrio e o escândio como elementos de referência para correção da interferência de cálcio e sódio em ICP OES [63]. Nas análises posteriores de validação e determinação de gálio por ICP OES em amostras de bauxita, o ítrio e o escândio serão utilizados como elementos de referência na determinação de gálio em amostras de bauxita.

Tabela 24. Curva aquosa de gálio e curva de adição de gálio em amostra bauxita sem correção e com correção de Y e Sc empregando ICP OES

	Equação	Coefficiente de determinação
Curva Aquosa	$y = (4016,1 \pm 129,9) x - (127,4 \pm 196,6)$	0,9995
Curva adição sem correção	$y = (3322,6 \pm 139,4) x + (4811,1 \pm 211,0)$	0,9991
Curva de adição correção Y	$y = (4199,8 \pm 191,8) x + (6335,8 \pm 290,4)$	0,9989
Curva de adição correção Sc	$y = (4058,7 \pm 264,8) x + (5944,8 \pm 400,9)$	0,9978

5.5. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE GÁLIO POR ICP OES

5.5.1. Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD), de acordo com o critério da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) é a menor quantidade de analito detectável, isto é, o menor sinal analítico que pode ser distinguido do ruído, sendo essa uma das principais características de um método analítico [64]. No presente trabalho o LD foi calculado a partir da equação 21, onde σ corresponde ao desvio padrão para valores da intensidade de 10 brancos e “a” corresponde ao coeficiente angular da curva analítica de calibração.

$$LD = 3 \times \frac{\sigma}{a} \quad (\text{Equação 21})$$

O limite de quantificação (LQ) corresponde a concentração que um método analítico pode determinar quantitativamente, com determinada certeza estatística. O LQ para o método empregado foi calculado utilizando o desvio padrão das medidas dos brancos e o coeficiente da curva analítica de calibração (equação 22). Os valores de LD e LQ para o método que faz uso do nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico estão dispostos na tabela 25.

A faixa linear de trabalho utilizada no trabalho foi de 0,0019 a 2,0 mg L⁻¹ utilizando ácido clorídrico 0,53 mol L⁻¹.

$$LQ = 10 \times \frac{\sigma}{a} \quad (\text{Equação 22})$$

Tabela 25. Limites de detecção e quantificação para gálio empregando ICP OES com nebulizador Seaspray e ácido clorídrico

Limites	Valores
Limite de Detecção	0,042 mg Kg ⁻¹ (0,0006 mg L ⁻¹)
Limite de Quantificação	0,14 mg Kg ⁻¹ (0,0019 mg L ⁻¹)

5.5.2. Precisão

Uma das características de desempenho de um método analítico é sua precisão, a qual mede o grau de dispersão associado a um método analítico. A variação entre as respostas analíticas podem ocorrer devido ao instrumento e execução do procedimento. A precisão pode ser calculada pelo desvio padrão relativo (RSD) (equação 23), que é medida a partir dos desvios padrão das medidas de concentração (S_c) e a média destas concentrações (C).

$$RSD\% = \frac{S_c}{C} \times 100 \text{ (Equação 23)}$$

A precisão foi calculada para dez medidas das soluções contendo 3,75; 7,50 e 37,50 mg Kg⁻¹ de gálio. Para este cálculo a equação 23 foi utilizada. Os valores obtidos variaram de 1,85 a 5,06 % (tabela 26).

Tabela 26. Precisão para gálio empregando ICP OES com nebulizador SeaSpray e ácido clorídrico

Concentração	Precisão (%)
3,75 mg Kg ⁻¹ (0,05 mg L ⁻¹)	5,06
7,50 mg Kg ⁻¹ (0,1 mg L ⁻¹)	3,97
37,50 mg Kg ⁻¹ (0,5 mg L ⁻¹)	1,85

A precisão também foi realizada considerando-se as concentrações de gálio em amostras de bauxita adquiridas nos Estados da Bahia e Minas Gerais, sendo constatadas concentrações de aproximadamente 21 e 36 mg Kg⁻¹ respectivamente.

Os valores obtidos de RSD % para ítrio e escândio, como elementos de referência, são mostrados na tabela 27.

Tabela 27. Resultados da precisão para gálio empregando ICP OES com nebulizador Seaspray e ácido clorídrico aplicado em bauxita

Amostra	Concentração (mg Kg ⁻¹)	Precisão	
		para Y como ER (%)	Sc como ER (%)
Bahia 1	21,00	3,91	4,37
Minas Gerais 1	36,00	2,02	1,78

5.5.3. Exatidão do método para determinação de gálio em sedimento

A exatidão é o grau de conformidade entre os resultados obtidos pelo método analítico a ser utilizado e o valor de referência. Essa concordância entre o valor obtido e o de referência leva em consideração um nível de confiança, que pode variar conforme a concentração do analito na amostra [65]. Neste trabalho a exatidão do método foi avaliada por meio de material de referência certificado de sedimento (NIST 2702), de modo que o valor obtido e o valor certificado, com intervalo de confiança de 95%, correspondem a respectivamente $22,58 \pm 0,47$ e $24,3 \pm 1,9$ mg Kg⁻¹, não sendo constatadas diferenças significativas entre esses valores.

5.5.4. Teste de adição e recuperação do método para determinação de gálio em sedimento

A recuperação é a quantidade de analito adicionado na amostra ou CRM que é quantificado utilizando o método proposto [65]. Foram adicionadas alíquotas de solução padrão estoque, para obter uma concentração final de 0,25 e 0,5 mg L⁻¹ de gálio em amostras de sedimento. Os valores, em percentual, das recuperações obtidas estão postos na tabela 28, sendo observada uma recuperação dentro do valor aceitável para o procedimento empregado, na faixa de 85,6 – 94,9 %.

Tabela 28. Teste de adição e recuperação de gálio em amostra sedimento empregando ICP OES

Amostra	Recuperação	
	Adição 0,25 mg L ⁻¹	Adição 0,5 mg L ⁻¹
Sedimento 1	93,5	85,6
Sedimento 2	91,6	86,3
Sedimento 3	92,5	89,1
Sedimento 4	94,9	92,7

5.5.5. Exatidão do método para determinação de gálio por ICP OES

A exatidão do método foi avaliada por meio de material de referência certificado de alumina (NIST 699), de modo que utilizou-se ítrio e escândio como elementos de referência na concentração de 10 mg L⁻¹. Os valores obtidos para óxido de gálio são: (0,0104 ± 0,0003) % (fração massa) para ítrio como elemento de referência e; (0,0101 ± 0,0004) % para escândio como elementos de referência. O valor certificado

para óxido de gálio é de $(0,010 \pm 0,002) \%$, não sendo assim constatadas diferenças significativas entre esses valores.

5.6. APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA DETERMINAÇÃO DE GÁLIO EM AMOSTRA DE SEDIMENTO

O método analítico foi aplicado em cinco amostras de sedimento de diferentes localidades para a determinação de gálio por ICP OES. As amostras foram liofilizadas e moídas com grau e pistilo, para se obter a homogeneização. Os resultados obtidos para cinco amostras de sedimento encontram-se na tabela 29. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Apenas para a amostra Sedimento 1 foi verificado um valor de concentração de gálio acima do LQ do método proposto.

Tabela 29. Resultados analíticos determinação de gálio em amostras de sedimentos empregando ICP OES

Amostra	Concentração de gálio mg Kg^{-1}
Sedimento 1	$4,67 \pm 0,58$
Sedimento 2	<LQ*
Sedimento 3	<LQ*
Sedimento 4	<LQ*
Sedimento 5	<LQ*

*Valor abaixo do limite de quantificação $0,14 \text{ mg Kg}^{-1}$

5.7. APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA DETERMINAÇÃO DE GÁLIO EM AMOSTRA DE BAUXITA

O método foi aplicado para a determinação de gálio em cinco amostras de bauxita adquiridas nos Estados da Bahia e Minas Gerais (tabela 30). As amostras foram obtidas no Instituto de Geociências da UFBA. A pulverização destas foi realizada em um moinho de panela. A faixa de concentração encontrada foi em torno de 20 – 100 mg Kg⁻¹. A amostra de Minas Gerais 2 foi a que apresentou uma maior concentração de gálio.

O teste *t-student* pareado, com nível de confiança de 95 %, foi aplicado para comparar o valor da concentração de gálio nas amostras, utilizado-se ítrio e escândio como elementos de referência. O valor obtido para o t calculado foi de 2,384 e o valor tabelado 2,571. O valor de t calculado foi menor do que o tabelado, indicando que não há diferença significativa, com um nível de 95 % de confiança, entre os valores obtidos para as amostras estudadas, fazendo-se uso de soluções de ítrio ou escândio. Isso mostrou que ambos corrigem de maneira similar possíveis interferências de matriz.

Tabela 30. Resultados analíticos para determinação de gálio em amostras de bauxita empregando ICP OES

Amostra	Concentração de gálio mg Kg ⁻¹ com ítrio como ER	Concentração de gálio mg Kg ⁻¹ com escândio como ER
Bahia 1	20,72 ± 0,31	20,60 ± 0,78
Bahia 2	20,00 ± 0,71	19,70 ± 0,88
Bahia 3	32,17 ± 1,57	32,31 ± 1,75
Minas Gerais 1	37,04 ± 0,42	35,62 ± 0,61
Minas Gerais 2	100,59 ± 3,13	98,70 ± 0,48

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foi proposto um método de determinação de gálio em sedimento e bauxita. Foram feitas avaliações das linhas espectrais e dentre as quatro linhas de emissão de maior intensidade estudadas, a de 294,363 nm apresentou maior razão sinal/ruído, possibilitando assim menores limites de detecção e quantificação.

O planejamento fatorial possibilitou a rápida avaliação estatística para as variáveis: concentração do ácido, vazão do nebulizador e potência da RF com nebulizador SeaSpray e V-groove e ácido clorídrico e nítrico. A utilização do planejamento Box Behnken possibilitou a otimização das condições experimentais de análise, considerando-se a utilização de ambos nebulizadores e ácidos.

A otimização multivariada mostrou que o método que emprega nebulizador SeaSpray e o ácido clorídrico foi o que apresentou maior sensibilidade na determinação de gálio por ICP OES com visão axial e detector de CCD.

O emprego do elemento de referência mostrou-se como uma boa alternativa analítica no intuito de eliminar etapas como as de extração ou precipitação. A utilização de escândio ou ítrio como elemento de referência mostrou-se eficiente na correção do efeito de matriz.

O método de digestão utilizado mostrou-se eficiente na eliminação de matrizes complexas, sem a necessidade de uso de ácidos de elevada corrosão como sulfúrico e fluorídrico. A digestão de amostras de sedimento e bauxita utilizando água régia invertida em forno de micro-ondas com cavidade, mostrou-se eficaz para determinação de gálio por ICP OES.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Safavi, A.; Sadeghi, M. A PVC-membrane bulk optode for gallium(III) ion determination. **Talanta**, v. 71, p. 339–343, 2007.

[2] Suzuki, Y.; Watanabe, I.; Oshida, T.; Chen, Y.J.; Lin, L.K.; Wang, Y.H.; Yang, K.C.; Kuno, K. Accumulation of trace elements used in semiconductor industry in Formosan squirrel, as a bio-indicator of their exposure, living in Taiwan. **Chemosphere**, v. 68, p. 1270–1279, 2007.

[3] de Souza, A.L; Cotrim, M.E.; Pires, M.A.F. An overview of spectrometric techniques and sample preparation for the determination of impurities in uranium nuclear fuel grade. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 194–201, 2013.

[4] Tarley, C.R.T; Silveira, G.; dos Santos, W.N.L; Matos, G.D.; da Silva, E.G.P.; Bezerra, M.A.; Miró, M.; Ferreira, S.L.C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal**, v. 92, p. 58–67, 2009.

[5] Larrea, M.T; Zaldivar, B.; Farinas, J.C.; Firgaira, L.G.; Pomares, M. Matrix effect of aluminium, calcium and magnesium in axially viewing inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, V.23, p. 145 – 151, 2008.

[6] Ishizuka, T.; Uwamino, Y.; Tsuge, A. Determination of trace impurities high-purity aluminum oxide by inductively-coupled plasma atomic emission-spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 161, p. 285 – 291, 1984.

[7] Poledniok, J.; Kita, A.; Zerzucha, P. Spectrophotometric and inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy determination of gallium in natural soils and soils polluted by industry: relationships between elements, communications in soil science and plant analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 43, p. 1121 – 1135, 2012.

-
- [8] Souza, A.L.; Lemos, S. G.; Oliveira, P.V. A method for Ca, Fe, Ga, Na, Si and Zn determination in alumina by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after aluminum precipitation. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, p. 383 – 388, 2011.
- [9] Piech, R. Study on simultaneous measurements of trace gallium(III) and germanium(IV) by adsorptive stripping voltammetry using mercury film electrode. **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 41, p. 207-214, 2011.
- [10] Moskalyk, R.R Gallium: the backbone of the electronics industry. **Minerals Engineering**, v.16, p.921 – 929, 2003.
- [11] Patnaik, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. 1. Ed. United States of America: The McGraw-Hill Companies, 2002.
- [12] Bernstein, L. R. Mechanisms of Therapeutic Activity for Gallium. **The American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 50, p. 665-682, 1998.
- [13] Anthemidis, A. N.; Zachariadis, G. A.; Stratis, J. A. Gallium trace on-line preconcentration/separation and determination using a polyurethane foam mini-column and flame atomic absorption spectrometry. Application in aluminum alloys, natural waters and urine. **Talanta**, v.60, p. 929 – 936, 2003.
- [14] Sereshti, H.; Heravi, Y. E.; Samadi, S. Optimized ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous trace multielement determination of heavy metals in real water samples by ICP-OES. **Talanta**, v. 97, p. 235 – 241, 2012.
- [15] Gong, B.; Li, X.; Wang, F.; Chang, X. Synthesis of spherical macroporous epoxy-dicyandiamide chelating resin and properties of concentration and separation of trace metal ions from samples. **Talanta**, v. 52, p. 217 – 223, 2000.
- [16] Chen, H.W. Exposure and Health Risk of Gallium, Indium, and Arsenic from Semiconductor Manufacturing Industry Workers. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 78, p. 123 – 127, 2007.

-
- [17] Orians, K. J.; Boyle, E. A. Determination of picomolar concentrations of titanium, gallium and indium in sea water by inductively coupled plasma mass spectrometry following an 8-hydroxyquinoline chelating resin preconcentration. **Analytica Chimica Acta**, v. 282, p. 63 – 74, 1993.
- [18] Shida, J.; Matsuzaki, S. Determination of trace gallium by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration on a membrane filter with a finely pulverized anion-exchange resin. **Analytical Sciences**, v. 13, p. 41 – 45, 1997.
- [19] Agnhotri, N. K.; Ratnani, S.; Singh, V. K.; Singh, H. B. Simultaneous determination of gallium and indium with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in cationic micellar medium using derivative spectrophotometry. **Analytical Sciences**, v. 19, p. 1297 – 1301, 2003.
- [20] Bhat, C.K. Estimation of gallium in a bauxite-ore deposit using an energy-dispersive X-ray fluorescence technique. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 65, p. 193 – 197, 2002.
- [21] Bhardwaj, T.K.; Sharma, H.S.; Aggarwal, S.K. Development of anodic stripping voltammetry for determination of gallium in U–Ga alloy. **Journal of Nuclear Materials**, v.360, p. 215 – 221, 2007.
- [22] Kitazumi, I.; Nakashima, Y.; Himeno, S. Capillary electrophoretic determination of Ga(III) based on the formation of a heteropolyoxomolybdate complex. **Journal of Chromatography A**, v. 993, p. 211 – 215, 2003.
- [23] Prat, M. D.; Granados, R. C. M.; Miralles, E. Liquid chromatographic determination of gallium and indium with fluorimetric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 746, p. 239 – 245, 1996.
- [24] Los Alamos National Laboratory. Disponível em: <http://periodic.lanl.gov/31.shtml>. Acesso em: 9 fev. 2013.
- [25] Tavallali, H.; Vahdati P., Shaabanpur E. Developing a new method of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol immobilization on triacetylcellulose membrane for selective determination of Ga³⁺ in water samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.159, p. 154 – 158, 2011.

-
- [26] USGS - U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Gallium. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/>. Acesso em: 20 jan. 2013.
- [27] Ilmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry. 6 ed. United States of America: Wiley-VCH, 2002, cap. 9 *apud* Moskalyk, 2003.
- [28] Kara, D.; Fisher, A.; Foulkes, M.; Hill, S. J. Determination of gallium at trace levels using a spectrofluorimetric method in synthetic U–Ga and Ga–As solutions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 75, p. 361 – 365, 2010.
- [29] Olakanmi, O.; Britigan, B. E.; Schlesinger, L. S. Gallium Disrupts Iron Metabolism of Mycobacteria Residing within Human Macrophages. **Journal Infection and Immunity**, v. 68, p. 5619 – 5627, 2000.
- [30] Bockman, R. S.; Repo, M. A.; Warrell, R. P. Jr.; Pounds, J. G.; Schidlovsky, G.; Gordon, B. M.; Jones, K. W. Distribution of trace levels of therapeutic gallium in bone as mapped by synchrotron x-ray microscopy. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.87, p. 4149-4153, 1999.
- [31] Kovacs, C. S.; MacDonald, S. M.; Chik, C. L.; Bruera, E. Hypercalcemia of Malignancy in the Palliative Care Patient: A Treatment Strategy. **Journal of Pain and Symptom Management**, v. 10, p. 224 – 232, 1995.
- [32] Bookman, R. S.; Bosco, B. Treatment of patients with advanced Paget's disease of bone with two cycles of gallium nitrate. **Seminars in Arthritis and Rheumatism**, v. 23, p. 268 – 269, 1994.
- [33] Warrell, R. P.Jr.; Lovett, D.; Dilmanian, F. A.; Schneider, R.; Heelan, R. T. Low-Dose Gallium Nitrate for Prevention of Osteolysis in Myeloma: Results of a Pilot Randomized Study. **Journal of Clinical Oncology**, v. 11, p. 2443 – 2450, 1993.
- [34] Verron, E.; Bouler, J. M.; Scimeca J.C. Gallium as a potential candidate for treatment of osteoporosis. **Drug Discovery Today**, v. 17, p. 1127 – 1132, 2012.

-
- [35] Collery, P.; Keppler, B.; Madoulet, C.; Desoize, B. Gallium in cancer treatment. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, v. 42, p. 283–296, 2002.
- [36] Korbas, M.; Rokita, E.; Meyer-Klaucke, W.; Ryczek, J. Bone tissue incorporates in vitro gallium with a local structure similar to gallium-doped brushite. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 9, p. 67–76, 2004.
- [37] deLeon, K.; Balldin, F.; Watters, C.; Hammood, A.; Griswold, J.; Sreedharam, S.; Rumbaugh, K. P. Gallium Maltolate Treatment Eradicates *Pseudomonas aeruginosa* Infection in Thermally Injured Mice. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 53, p. 1331 – 1337, 2009.
- [38] Crawford, E. D.; Sainers, J. H.; Baker, L. H.; Costanzi, J. H.; Bukowski, R. M. Gallium nitrate in advanced bladder carcinoma: southwest oncology group study. **Urology**, v. 38, 355 – 357, 1991.
- [39] Chang, K.; Liao, E.; Yu, C.; Lan, C. E.; Chang, L. W.; Yu, H. Effects of gallium on immune stimulation and apoptosis induction in human peripheral blood mononuclear cells. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.193, p. 209 – 217, 2003.
- [40] Zhang, Z.; Zhang, H.; Hu, Y.; Yang, X.; Yao, S. Novel surface molecularly imprinted material modified multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbent for selective extraction gallium ion from fly ash. **Talanta**, v. 82, p. 304 – 311, 2010.
- [41] Camargo, E. E; Wagner, H.N. Jr.; Tsan, M.F. Studies of gallium accumulation in inflammatory lesions: IV—Kinetics of accumulation and role of polymorphonuclear leukocytes in the distribution of gallium in experimental inflammatory exudate. **Journal of Nuclear Medicine**, v. 19, p.147–150, 1979, *apud* Bernstein, 1998.
- [42] Clausen, J.; Edeling, C.J.; Fogh, J. ⁶⁷Ga binding to human serum proteins and tumor components. **Cancer Research**, v. 334, p.1931–1937, 1974.
- [43] Betoulle, S.; Etienne, J. C.; Vernet, G. Acute Immunotoxicity of Gallium to Carp (*Cyprinus carpio* L.). **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, p. 817 – 823, 2002.

-
- [44] Dejaegher, B.; Capron, X.; Verbeke, J.S.; Heyden, Y.V. Randomization tests to identify significant effects in experimental designs for robustness testing. **Analytica Chimica Acta**, v. 564, p. 184–200, 2006.
- [45] Ferreira, S.L.C.; Bruns, R.E.; Ferreira, H.S.; Matos, G.D.; David, J.M.; Brandão, G.C.; da Silva, E.G.P.; Portugal, L.A.; dos Reis, P.S.; Souza, A.S.; dos Santos, W.N.L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 179–186, 2007.
- [46] Ferreira, S.L.C.; Bruns, R.E.; da Silva, E.G.P.; dos Santos, W.N.L.; Cristina Maria Quintella, C.M.; David, J.M.; Jailson Bittencourt de Andrade, J.B.; Breikreitz, M.C.; Jardim, I.C.S.F.; Neto, B.B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography A**, v.1158, p. 2–14, 2007.
- [47] Ferreira, S.L.C.; Bruns, R.E.; Ferreira, H.S.; Matos, G.D. David, J.M.; Brandão, G.C.; da Silva, E.G.P.; Portugal, L.A.; dos Reis, P.S.; Souza, A.S.; dos Santos, D.L.N. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, 179-186, 2007.
- [48] Motaser, A.; Golightly, D.W. **Inductively coupled plasm in analytical atomic spectrometry**. 2^a edição, Ed. VCH, New York, 1992.
- [49] Santos, J.S.; Teixeira, L.S.G.; Walter N.L. dos Santos, W.N.L.; Lemos, V.A.; Godoy, J.M.; Ferreira, S.L.C. Uranium determination using atomic spectrometric techniques: an overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 674, p. 143–156, 2010.
- [50] Trevizan, L.C.; Nóbrega, J.A. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 678-690, 2007.
- [51] Saleem, M.; Anwar, K.; Mohammad, D. Study of matrix effects on determination of trace elements in aluminum, using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytical Letters**, v. 29, p. 1871 – 1881, 1997.

-
- [52] Zarcinas, B.A. Comparison of the lead 168-nm and 220-nm analytical lines in high iron and aluminium matrices by inductively coupled plasmaoptical emission spectrometry. **Science of the Total Environment**, v. 295, p. 241 – 244, 2002.
- [53] de Jesus, D.S.; Korn, M.D.; Ferreira, S.L.C.; Carvalho, M.S. A separation method to overcome the interference of aluminium on zinc determination by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, p. 389 -394, 2000.
- [54] Gerlach, W.; Schweitezer, E. **Foundations and Methods of Chemical Analysis by Emission Spectrometry**. Adam Hilger: London, 1929 *apud* Fernandes, et al., 2003.
- [55] de Souza, R.M.; Meliande, A.L.S; da Silveira, C.L.P.; Aucélio, R.Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 137–141, 2006.
- [56] Hoecke, K.V.; Catry, C.; Vanhaecke, F. Determination of elemental impurities in leachate solutions from syringes using sector field ICP-mass spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 77, p. 139–144, 2013.
- [57] Ferreira, S.L.C.; Souza, A.S.; Brandao, G.C.; Ferreira, H.S.; dos Santos, W.N.L; Pimentel, M.F.; , Vale, M.G.R. Direct determination of iron and manganese in wine using the reference element technique and fast sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 74, p. 699–702, 2008.
- [58] da Silva, J.E.; da Silva, F.A; Pimentel, M.F.; Honorato, R.S.; da Silva, V.L.; Montenegro, M.C.B.S.M; Araujo, A.N. A flow-batch internal standard procedure for iron determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 70, p. 522–526, 2006.
- [59] Davis, A.C.; Calloway, C.P.Jr.; Jones, B.T. Chelation of urinary cadmium with ammonium pyrrolidine dithio-carbamate prior to determination by tungsten-coil inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 84, p. 31–37, 2006.

[60] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8ª edição, Ed. Thomson, São Paulo, 2006.

[61] Fernandes, K.G.; de Moraes, M.; Neto, J.A.; Nóbrega, J.A.; Oliveira, P.V. Padronização interna em espectrometria de absorção atômica. **Química Nova**, v. 26, p. 249-252, 2003.

[62] Silva, A.K.G.; Lena, J.C.; Froes, R.E.S.; Costa, L.M.; Nascentes, C.C. Evaluation of Signal-to-Background and Mg II/Mg I Ratios as Response for the Optimization of Rare Earth Elements Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.23, p. 753-762, 2012.

[63] Brenner, I. B.; Marchand, A. L.; Daraed, C.; Chauvet, L. Compensation of Ca and Na Interference Effects in Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasmas. **Microchemical Journal**, v. 63, p. 344–355, 1999.

[64] Currie, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 1699-1723, 1995.

[65] Ribani, M.; Bottoli, C.B.G.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.