

2

O elemento químico índio

2.1

Introdução

Em 1863, F. Reich e H. Richter descobriram o índio, ao realizarem experimentos para extração de tálio da blenda, proveniente de uma mina localizada na cidade de Freiburg, Alemanha. Ao realizarem o exame espectrográfico do destilado de cloreto de zinco, perceberam uma raia desconhecida que levou a identificação do índio, assim denominado devido as linhas "índigo blue" características de seu espectro⁽¹¹⁾.

O índio está situado na tabela periódica, no grupo IIIA, entre o gálio e o tálio. É um metal branco prateado, brilhante, maleável, dúctil e cristalino. À temperatura ambiente é estável ao ar seco. É menos volátil do que o zinco e o cádmio mas sublima, quando aquecido com hidrogênio ou a vácuo.

O índio encontra-se disseminado em pequenas quantidades em muitos minerais na crosta terrestre; sua abundância, semelhante à da prata, é de cerca de $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$. As pesquisas iniciais empreendidas para o estudo de suas propriedades e aplicações foram muito prejudicadas pela escassez do índio; em 1924, a disponibilidade mundial do metal era de apenas um grama⁽¹²⁾. Os minerais de índio são raros e estão sempre associados a minerais hospedeiros, apresentando neste caso, excepcionais anomalias. Os primeiros minerais de índio só foram descobertos em 1963, na França (roquesita) e na Rússia (dzelindita e indita). Atualmente, apenas sete espécies de minerais foram caracterizadas^(13, 14). A tabela 2.1 apresenta o teor de índio encontrado em alguns minerais, onde as maiores concentrações são observadas para a esfalerita e a cassiterita; entretanto o índio é principalmente recuperado como subproduto do processamento de zinco. Há poucas referências relativas a sua obtenção a partir da cassiterita. Devido a processos hidrotermais, o índio associa-se intimamente a mineralização de estanho, sendo neste tipo de depósito onde são encontrados os teores mais altos de índio, constituindo-se portanto em um alvo importante na busca de anomalias. O Brasil possui grandes reservas estaníferas e a ocorrência de índio tem sido investigada nestes depósitos.

No maciço de Mangabeira (Go), por exemplo, os teores de índio variaram de 0,05 a 0,94 % na cassiterita, anomalias de índio associadas a esfalerita e scorodita (arsenopirita) acusaram teores de até 6% neste mesmo depósito⁽¹⁵⁾.

Tabela 2.1: Teor de índio em alguns minerais⁽⁷⁾.

Mineral	Composição	Teor de índio ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Esfalerita	ZnS	0,5 a 10.000
Galena	PbS	0,5 a 100
Calcopirita	CuFeS ₂	0 a 1.500
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	0 a 100
Bornita	Cu ₂ FeS ₄	1 a 1.000
Tetrahedrita	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	0,1 a 160
Covelita	CuS	0 a 500
Calcocita	Cu ₂ S	0 a 100
Pirita	FeS ₂	0 a 50
Estanita	Cu ₂ FeSnS	5 a 1.500
Cassiterita	SnO ₂	0,5 a 13.500
Wolframita	(Fe,Mn)WO ₄	0 a 16
Arsenopirita	FeAsS	0,3 a 20

As maiores mineradoras de zinco e consequentemente de índio estão no Canadá, Peru e antiga URSS e contabilizam juntas 40 % da produção mundial. O restante distribui-se entre China, Japão, México, Suécia, Polônia e outros. Os principais produtores de refinados de índio são França, Canadá, China, Bélgica, Itália, Japão e Estados Unidos. A demanda mundial de índio tem crescido fortemente, a uma taxa média de 10 % ao ano, sendo o Japão o principal consumidor (53%)⁽⁷⁾.

2.1.1

Propriedades físico-químicas

O índio possui propriedades físico-químicas distintas de qualquer outro metal. A capacidade do índio não oxidado ou de ligas de alto teor de índio, de aderir a si mesmo ou soldar a frio permite que materiais revestidos com índio sejam instantaneamente unidos. Possui também, a propriedade de "molhar", ou

seja, de revestir por fricção do metal ou liga (alto teor) fundida, superfícies de vidros, micas, quartzos, cerâmicas vítreas e certos óxidos metálicos. Retém também a sua flexibilidade e maleabilidade até temperaturas próximas do zero absoluto, o que o torna ideal, por exemplo, para ser usado como vedação em equipamentos criogênicos e/ou a vácuo. Nesta aplicação, o índio preenche todas as imperfeições superficiais, unindo saliências ou bordas com fugas. O índio quando adicionado em quantidades relativamente pequenas a sistemas metálicos puros ou ligas, pode aumentar a resistência e dureza das ligas resultantes. Em soldas de grau eletrônico pode reduzir a temperatura de fusão da solda. Devido ao seu baixo ponto de fusão (156,7°C), alto ponto de ebulição (2080°C) e alto coeficiente de expansão é também utilizado em equipamentos de controle de temperatura^(5,6). Suas principais propriedades físico-químicas estão relacionadas na tabela 2.1.1

Tabela 2.1.1: Propriedades físico-químicas do índio

Configuração eletrônica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	
Energia de ionização, eV	(1 ^a)	5,79
	(2 ^a)	18,86
	(3 ^a)	29,0
	(4 ^a)	57,8
Temperatura de fusão (°C)	156,7	
Temperatura de ebulição (°C)	2080	
Potencial para In(III) → In(0) (V)	- 0,34	
Raio In (III) (Pauling) (Å)	0,81	
Raio In (I) (Å)	1,32	
Estrutura cristalina	Tetragonal de face centrada	
Raio atômico (Å)	1,67	
Densidade (g cm ⁻³)	7,31	
Dureza (Mohs)	1,2	
Entalpia de fusão (kJ mol ⁻¹)	3,26	
Entalpia de vaporização (kJ mol ⁻¹)	231,8	
Entalpia de atomização (kJ mol ⁻¹)	243,1	
Calor específico (cal g ⁻¹ °C ⁻¹)	0,057	
Isótopos estáveis mais abundantes	In113(4,23%); In115(95,77%)	

As propriedades químicas dos elementos do grupo IIIA, são determinadas pelo comportamento da camada eletrônica externa incompleta, consistindo de dois elétrons s e um elétron p. Sendo assim, as valências de 1 e 3 podem ser previstas como as principais. A crescente estabilidade dos dois elétrons "s" nos átomos de maior número atômico deste subgrupo, indica a valência característica 1 e para elementos de menor número atômico, a valência 3. Neste caso, tálio ocorre igualmente na forma monovalente e trivalente, ao passo que boro tem a valência característica 3. O índio, estando numa posição intermediária exibe as duas valências, sendo 3 a mais comum⁽¹⁶⁾.

O índio metálico não é atacado por soluções alcalinas cáusticas. É dissolvido lentamente em ácidos minerais diluídos a frio e rapidamente quando aquecido, com liberação de hidrogênio e formação do sal. Ácido sulfúrico concentrado, a frio, dissolve o metal com liberação de hidrogênio e formação de sulfato de índio (anidro) e a quente, com liberação de dióxido de enxofre. Ácido clorídrico concentrado dissolve o metal rapidamente com evolução de hidrogênio. É também dissolvido por ácido nítrico a quente, com formação de óxidos de nitrogênio.

Quimicamente, o índio assemelha-se ao zinco em alguns aspectos e ao alumínio, ferro e estanho em outros. Seus sulfatos formam alúmens com sulfatos metálicos monovalentes.

O índio forma amálgama com mercúrio e ligas com ouro, prata, paládio platina, cobre e chumbo, entre outros metais.

O índio é trivalente na maior parte de seus compostos. A maioria de sais de índio III é incolor. Os sais derivados dos ácidos comuns, exceto o sulfeto, o fosfato e o oxalato, são solúveis em água.

O índio forma compostos no estado monovalente com os halogênios, oxigênio, enxofre e fósforo. Os haletos de índio (I) são prontamente convertidos aos haletos de In (III) em meio aquoso. O óxido de índio (I) é dissolvido em meio ácido com desprendimento de hidrogênio. Entre os compostos de índio mais comuns estão o sulfeto, cloreto, hidróxido e o óxido. Outros compostos são os formados com os elementos do grupo VB (InAs InSb e InP), usados como semicondutores.

As soluções aquosas dos sais de índio III são consideravelmente hidrolisadas. Os principais produto da hidrólise do íon In^{+3} são íons polinucleares

do tipo $\text{In}[(\text{OH})_2\text{In}]_n^{+(3+n)}$. Para baixas concentrações de In^{+3} tornam-se apreciáveis as espécies mononucleares $\text{In}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{In}(\text{OH})_2^{+(17)}$.

O índio forma complexos com halogênios e ácidos orgânicos em meio aquoso. A tabela 2.1.2 apresenta os valores da constante de formação de algumas espécies complexas de índio.

Os halogenetos de índio formam com ligantes neutros, uma grande variedade de complexos. O InX_3L_3 é a estequiometria mais comum para complexos com ligantes que contêm N e O como doadores e são predominantemente hexacoordenados em estado sólido. O triditiocarbamato, $\text{In}(\text{dtc})_3$, também pode ser formado pela interação direta do InX_3 com o $\text{Na}(\text{dtc})$. Outros complexos sulfurados de índio são incomuns⁽¹⁸⁾.

Tabela 2.1.2: Constantes de formação de algumas espécies complexas de índio^(19, 20) *

Ligante	log β		Ligante	log β	
Hidroxocomplexos ¹⁹	β_1	9,9	Acetato complexos ¹⁹	β_1	3,50
OH ⁻	β_2	19,8	Ac ⁻	β_2	5,95
	β_3	?		β_3	7,90
In(OH) ₃ (s)	pKps	33,3		β_4	9,08
	β_4	28,7			
Fluoreto complexos ¹⁹	β_1	4,63	Ligante	Log K	
F ⁻	β_2	7,41	EDTA (Y ⁴⁻) ¹⁹	24,95	
	β_3	10,23	IDA ²⁰		
	β_4	?	InL	10,14	
Cloreto complexos ¹⁹	β_1	1,0	InL ₂	19,67	
Cl ⁻	β_2	1,5	Ácidos Carboxílicos		
	β_3	1,55	Tartárico ²⁰		
	β_4	1,35	InL	4,5	
Iodeto complexos ¹⁹	β_1	1,64	InL ₂	7,58	
I ⁻	β_2	2,56	Aspártico ²⁰		
	β_3	2,48	InL	9,56	
	β_4	?	InL ₂	16,7	
Brometo complexos ¹⁹	β_1	1,20	Malônico ²⁰		
Br ⁻	β_2	1,78	InL	5,97	
	β_3	2,48	InL ₂	10,13	
	β_4	3,33	Malêico ²⁰		
Tiocianato complexos ¹⁹	β_1	2,58	InL	5,05	
SCN ⁻	β_2	3,60	InL ₂	7,1	
	β_3	4,63	Oxálico ²⁰		
	β_4	?	InL	6,02	
Sulfato complexos ¹⁹	β_1	1,85	InL ₂	11,47	
SO ₄ ²⁻	β_2	2,60			
	β_3	3,00			

*K = Constante de equilíbrio de formação de complexos

 $\beta_1 = K_1$; $\beta_2 = K_1K_2$; $\beta_3 = K_1K_2K_3$; $\beta_n = K_1K_2 \dots K_n$

2.1.2

Aplicações e consumo mundial

Quanto a sua utilização e consumo mundial, 45% é utilizado em filmes contendo óxido de índio ou óxido de índio e estanho (ITO) para revestimentos sobre vidros. No setor eletrônico, estes filmes são usados em visores de cristal líquido (LCD's) de relógios, telas de televisão, monitores de vídeo e computadores portáteis. São usados também como refletores de raios infravermelhos sobre vidro comum. O uso em ligas e soldas respondem por 35%. A adição de índio em ligas contendo bismuto, chumbo, estanho e cádmio diminui seus pontos de fusão (pf 50-100°C), sendo utilizadas, entre outras aplicações, em dispositivos de segurança contra incêndio ("sprinklers") e reguladores de temperatura. Mancais para serviços pesados e de alta velocidade, tem sua força e dureza aumentadas, assim como uma melhor resistência à corrosão e propriedade antiatritante, com a adição de índio de grau padrão; são usados em motores de aviões, de automóveis de alto desempenho e em motores a diesel. Soldas à base de índio tem sido usadas em computadores onde a alta qualidade é essencial. Utilizações eletrônicas somam 15% de seu consumo, destacando-se a manufatura de transistores de junção p-n-p com germânio, em que é adicionado como agente dopante para alterar a condutividade do cristal. Outra importante utilização seria na fabricação de semicondutores III-V como InSb, InAs e InP, devido ao comportamento ótico-eletrônico desses materiais, isto é, a capacidade de emitir ou absorver radiação eletromagnética na parte próxima ou mediana do espectro infra-vermelho; são por isso, usados nos alvos de imagens de câmaras de vídeo para infra-vermelho. O índio vem atualmente substituindo o mercúrio em baterias alcalinas (baterias verdes). Os restantes 5% são utilizados em pesquisas na área de diodos a laser e fotodetetores a base de índio, para sistemas de telecomunicações a longa distância usando fibras óticas; células solares, etc. Outras utilizações incluem: barras de controle de reatores nucleares tipo PWR, (possuem alta seção de choque para nêutrons térmicos) e também na medicina nuclear, onde os isótopos de meia-vida curta, In 111(2,8 dias) e 113(1,7 horas) são utilizados para rastreamento de tumores e localização de abscessos⁽⁷⁾, etc..

2.1.3 Toxicologia

Apesar do crescimento do consumo e aplicações do índio, há ainda pouca informação disponível a respeito de sua toxidez. Estudos parecem indicar que podem causar danos ao fígado, rins e medula óssea ao penetrar na circulação sistêmica, entretanto, pouco se conhece sobre sua absorção, distribuição e eliminação, em experiências com animais ou em homens, após exposição a diferentes compostos de índio⁽²¹⁾.

2.1.4 Processos Industriais de Produção

O índio presente em minérios de zinco é concentrado durante o beneficiamento. Os materiais dos quais o índio é extraído são resíduos e fuligens, recuperados durante a fusão e refino dos minérios. Os resíduos podem ser provenientes das retortas de zinco, da recuperação de cádmio, ou podem ser rejeitos de soluções de sulfato de zinco (jarosita, $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) ou ainda, escória do forno para fundição de chumbo. As fuligens podem ser provenientes da fusão ou coletadas em precipitadores cottrell, que foi a primeira fonte comercial de índio, em 1929. Índio é também extraído da escória do metal fundido e lama anódica, recuperadas durante o refino do chumbo e zinco não refinado^(7, 22).

Os métodos de extração do índio variam em detalhe, dependendo da natureza do minério ou resíduo. A purificação final e recuperação como metal são realizadas geralmente por métodos eletrolíticos. A impureza mais difícil de separar por precipitação é o ferro, o que explica o uso de métodos eletrolíticos na etapa final de purificação.

Outras impurezas possivelmente presentes são: zinco, chumbo, cobre, cádmio, manganês, alumínio, estanho e níquel. Metais raros, como gálio e germânio, podem também ser concentrados com o índio.

Um procedimento típico para recuperação de In, a partir dos resíduos da fábrica de zinco eletrolítico seria: os resíduos são enviados para a fundição de chumbo, visando a recuperação do chumbo e zinco residual. Após a fundição do chumbo e zinco, o índio, concentrado na escória do metal fundido, é levado

novamente ao forno para recuperar cobre. A escória formada contém cerca de 2,5 a 3,0 % de In, com quantidades substanciais de chumbo, estanho e cobre. O cobre é recuperado na sua maior parte por flotação. O rejeito da flotação é reduzido eletrotermicamente e transformado em anodos. Chumbo e estanho são depositados como uma liga no catodo e o índio é recuperado na lama anódica na forma de antimoniato de índio, contendo cerca de 20 a 30 % de índio. Algum índio permanece dissolvido na solução eletrolítica. A lama anódica e o eletrólito formam o material de alimentação para a recuperação do índio.

Este material é tratado com ácido sulfúrico, formando sulfato de índio. A lixiviação com água solubiliza o sulfato de índio, separando-o da maior parte de estanho, chumbo e antimônio, por filtração. Cobre é separado posteriormente do índio por cementação e o índio, após refinamento eletrolítico, é recuperado com pureza de 99,97 % a 99,9999 % In.

O índio pode também ser efetivamente recuperado de soluções diluídas por extração com solvente, usando DEHPA ácido(di (2 - etilhexil) fosfórico) ou TBP (tributil fosfato). Pode-se precipitar fosfato de índio seletivamente de soluções fracamente ácidas. O fosfato é então tratado com solução de hidróxido de sódio concentrada e reduzido a índio metálico⁽⁷⁾.

2.2

Química analítica do índio

2.2.1

Métodos de separação

Considerando-se a abundância de índio, suas utilizações tecnológicas e a necessidade de se recuperar ou determinar índio em quantidades a nível de traço em diferentes matrizes de amostras, além dos métodos clássicos como precipitação e coprecipitação, técnicas como extração por solventes e extração em fase sólida tem sido utilizadas, para a pré-concentração ou separação de índio de diversos materiais.

Separações por precipitação

Precipitação como sulfeto:

Em meio de ácido acético, o índio poderá ser precipitado como sulfeto pelo sulfeto de hidrogênio. A separação de alumínio pode ser feita pela complexação deste elemento com ácido sulfosalicílico.

A separação de Fe(III) é feita efetuando-se a precipitação em meio HCl 0,03 mol L⁻¹.

Para a separação de cobre, cádmio, chumbo e bismuto (metais do grupo H₂S) de uma amostra contendo índio, a precipitação com H₂S deve ser feita em meio HCl ou HNO₃ 0,6 mol L⁻¹.

O índio pode ser separado do titânio ou zircônio pela precipitação do sulfeto em meio amoniacal diluído contendo ácido tartárico.

Precipitação com hidróxido de amônio:

O índio pode ser separado de quantidades moderadas de zinco, cobre e níquel através da dupla precipitação do índio com hidróxido de amônio, utilizando hidróxido de Fe(III) como coletor.

Precipitação como ortofosfato de índio:

Em solução de ácido acético, índio é precipitado quantitativamente como ortofosfato de índio, pelo hidrogenofosfato de amônio⁽²¹⁾.

Separação por coprecipitação

A coprecipitação é uma técnica utilizada para a pré-concentração de quantidades traço de um microcomponente que é precipitado, geralmente em conjunto, com um composto pouco solúvel de um macrocomponente (coletor).

O índio é coprecipitado em meio ácido, com sulfetos de mercúrio, cobre e cádmio. Durante o envelhecimento do precipitado, a quantidade de índio coprecipitado com o sulfeto de cádmio e cobre aumenta e a quantidade com sulfeto de mercúrio permanece inalterada.

Índio pode ser determinado em gálio metálico, após a sua coprecipitação com sulfeto de cobalto entre pH 7 e 8, em presença de ácido tartárico. Pode então ser determinado polarograficamente, depois de ter sido extraído como ditizonato de índio⁽²³⁾.

A coprecipitação de índio usando-se hidróxido férrico como coletor foi utilizada para pré-concentrar índio de resíduos de mineração e de minérios de zinco⁽²⁴⁾; foi também coprecipitado de água do mar com fosfato de gálio⁽²⁵⁾.

Separação por extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido é uma técnica em que uma solução (usualmente aquosa) é colocada em contato com um segundo solvente (usualmente orgânico), essencialmente imiscível com o primeiro, a fim de efetuar uma transferência de massa de um ou mais solutos para o segundo solvente. Esta técnica é igualmente aplicável ao nível das análises de traço e de grandes quantidades de materiais.

Extratores orgânicos tem sido estudados e utilizados visando a recuperação de índio da indústria hidrometalúrgica e também em métodos analíticos de separação e pré-concentração de índio. Há dois sistemas de extração por solvente; extração por quelação e a extração por associação iônica.

No sistema de extração por quelação, o íon metálico em solução aquosa é coordenado com um ligante orgânico, formando um composto covalente solúvel no solvente orgânico. São extratores desse tipo, β -dicetonas simples como acetilacetona (separação de gálio e alumínio de índio) e derivados⁽²⁶⁾

In, seguida da determinação dos elementos por absorção atômica⁽²⁸⁾. Índio e outros íons metálicos podem ser separados e determinados, após extração dos metais com pirrolidinaditiocarbamato, por cromatografia líquida de alta resolução⁽²⁹⁾.

A extração por associação iônica poderá acontecer de duas formas: o íon metálico reage com um ligante orgânico, que é então neutralizado por atração eletrostática, por um anion ou uma combinação de anions, ou então, o solvente orgânico poderá reagir para desidratar o sal metálico, retirando suas moléculas de água. No primeiro caso, incluem-se os reagentes orgânicos básicos: aminas de elevado peso molecular e sais de amônio tem sido utilizados para a extração de complexos de índio, na forma de halogenetos complexos aniônicos ou de complexos formados com ácidos orgânicos^(30, 31, 32). No segundo caso, os extratores mais conhecidos incluem o tributil fosfato (TBP)⁽³³⁾, o óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO)⁽³⁴⁾, metilisobutilcetona (MIBK)⁽³⁵⁾ e éteres⁽³⁶⁾. Em procedimentos analíticos, para extração de halogenetos complexos aniônicos de índio com éter etílico, o índio pode ser extraído como HInBr_4 , de meio HBr 4,0 a 6,0 mol L^{-1} (são co-extraídos: Fe, Ga, Sb(V), Ti(III) e Au (III)) ou como HInI_4 , de meio HI 0,5 a 2,5 mol L^{-1} (Fe(III) e Al não são extraídos)⁽³⁷⁾.

Entre outros extratores úteis estão também incluídos, o ácido di-(2-etilhexil) ortofosfórico (DEHPA) e ácidos carboxílicos⁽³⁸⁾.

Separação em fase sólida

A extração em fase sólida é uma técnica, utilizada nos processos de pré-concentração e separação de espécies químicas inorgânicas e orgânicas presentes em solução aquosa, que utiliza um material sólido como extrator. Também pode ser utilizada para a extração de vapores orgânicos ou outras substâncias de amostras gasosas. A fase sólida é tipicamente constituída de pequenas partículas porosas, permitindo a sua utilização em processos em batelada ou coluna. Os primeiros materiais a serem utilizados como extratores sólidos, como o carvão ativado e resinas trocadoras iônicas, eram pouco seletivos. Resinas contendo grupos funcionais quelantes foram posteriormente sintetizadas, de forma a alcançar uma maior seletividade para íons metálicos em solução; esses grupos, contendo átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, podem ser respectivamente,

fenólicos e carboxílicos; grupos amina, nitro, nitroso, azo, diazo, nitrila e grupos tiol, tioéster, tiocarbamato e dissulfeto. Entretanto, as sínteses desses materiais ainda estão em sua maioria em escala de laboratório, não estando disponíveis comercialmente. Compostos inorgânicos, resinas ou outros materiais poliméricos podem também ser utilizados como suporte, para a imobilização de reagentes orgânicos complexantes, alcançando desta forma elevada seletividade. Entre os materiais mais utilizados como fase sólida destacam-se: resinas poliméricas trocadoras de íons ou não, celulose, sílica-gel, espumas de poliuretano, alumina, naftaleno, etc. As características de rapidez de sorção e facilidade de eluição dos sorventes atualmente sintetizados, permitem a sua utilização em cartuchos, minicolumnas ou discos de membrana, em procedimentos analíticos de pré-concentração em sistemas de fluxo contínuo⁽³⁹⁾.

Diversos sorventes tem sido utilizados para a pré-concentração e separação de índio, incluindo sorventes imobilizados com reagentes orgânicos, como sílica gel carregada com óxido de trioctil fosfina⁽⁴⁰⁾ ou ácidos carboxílicos de elevado peso molecular⁽⁴¹⁾, resinas trocadoras aniônicas⁽⁴²⁾ e catiônicas⁽⁴³⁾, fibras quelantes como poliacrilonitrila com grupo ditiocarbamato⁽⁴⁴⁾, resinas de poliestireno macroporosas funcionalizadas com ligantes do tipo complexonas⁽⁴⁵⁾, etc..

2.2.2

Métodos de determinação

Métodos gravimétricos

O índio pode ser determinado gravimetricamente como óxido, sulfeto, fosfato, cloreto de hexaminocobalto (III), oxinato e dietilditiocarbamato.

A determinação como óxido pode ser realizada pela precipitação do hidróxido de índio com amônia, em presença de nitrato de amônio. O precipitado floculoso poderá ser convertido a óxido a 350°C ou no caso de precipitação homogênea, com hexametilenotetramina (urotropina), a 550°C.

A precipitação com dietilditiocarbamato de sódio é quantitativa mas não é seletiva; interferem cobre, zinco, cádmio, chumbo e ferro. Pode ser realizada em meio neutro ou fracamente ácido, entre pH 4 e 5. O precipitado é seco a 105°C e pesado como $\text{In} [\text{SCS N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$.

O índio pode ser quantitativamente precipitado com cloreto de hexaminocobalto (III), em meio clorídrico. O precipitado é seco entre 100 a 110°C e pesado como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{InCl}_2$. Interferem cádmio, ferro (III) e cobre⁽³⁷⁾.

Métodos titrimétricos

O índio pode ser determinado volumetricamente por titulação direta ou por titulação de retorno, utilizando-se o EDTA como titulante. A determinação de índio em soluções de pH menor do que 2, pode ser realizada por retorno com bismuto, usando-se violeta de pirocatecol como indicador. A titulação pode ser realizada diretamente entre pH 2 e 5, utilizando-se negro de eriocromo-T, alaranjado de xilenol e morina como indicadores. Na titulação de retorno, entre pH 7 e 10, utiliza-se ácido tartárico ou etilenodiamina, para evitar a precipitação de $\text{In}(\text{OH})_3$ e atuar como agente complexante auxiliar. Soluções padrões e indicadores para a titulação de retorno podem ser, respectivamente: Mg ou Zn, negro de eriocromo-T e Th, alaranjado de xilenol.

O índio também pode ser determinado por titulação com ferrocianeto de potássio, usando-se para detecção do ponto final, um indicador redox (difenilamina) ou método potenciométrico⁽³⁷⁾.

Métodos Fotométricos

Métodos colorimétricos:

Muitos reagentes podem ser utilizados para a determinação espectrofotométrica de índio, destacando-se: ditizona, oxina e seus derivados, azul de metiltimol, alaranjado de xilenol, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) e 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR).

A reação índio-ditizona⁽⁴⁶⁾ é realizada em pH 9, contendo cianeto e citrato, seguida da extração do complexo formado com clorofórmio. Interferem chumbo, bismuto, estanho (II) e tálio (III). O complexo $\text{In}(\text{Dz})_3$ tem máximo de absorção em 510 nm, em clorofórmio ou tetracloreto de carbono. A absorvidade molar, nestas condições é de $6,12 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Collins e Kanzelmeyer⁽⁴⁷⁾ propuseram metodologia para determinação de índio em zinco metálico utilizando ditizona. Bismuto e chumbo podem ser separados de índio, por extração do bismuto com ditizona/ CCl_3 em pH entre 3,0 e 3,5 extraíndo-se após o índio com

ditizona/ CCl_4 em pH 5 em meio contendo tiosulfato de sódio para complexar chumbo. O índio poderá então ser reextraído com HNO_3 1 %.

A oxina (8-hidroxiquinolina) e a 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina (bromo-oxina) reagem com o índio em meio fracamente ácido (pH entre 3,5 e 4,0), formando quelatos que podem ser extraídos com clorofórmio, com máximos de absorção em 395,0 e 415,0 nm, respectivamente e absorvidades molares de $8,8 \times 10^3$ e $6,7 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Apesar de apresentarem baixa sensibilidade e seletividade, a oxina e seus derivados tem sido utilizada para a determinação de índio em sulfeto de cádmio, dióxido de germânio, estanho, zinco e minério de chumbo⁽⁴⁶⁾.

O PAR forma um complexo vermelho com o índio, em pH entre 6 e 8, com composição 1:2 cátion/ligante. Possui máximo de absorção em 500,0 nm e absorvidade molar de $4,3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Em pH 3 o complexo formado tem composição 1:1, máximo de absorção em 510,0 nm e absorvidade molar de $1,8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Em pH 6 é mais sensível porém menos seletivo que em pH 3⁽⁴⁶⁾.

Zubi, L. e Qiheng, X.⁽⁴⁸⁾ estudaram a sensível reação colorida obtida pelo sistema índio (III) - tiocianato - violeta cristal, visando a determinação espectrofotométrica de microquantidades de índio.

Após extração do complexo halogenado de índio com óxido de trifenilfosfina em tolueno, o índio pode ser determinado espectrofotometricamente em ligas de alumínio⁽⁴⁹⁾.

Métodos espectroscópicos:

I- Emissão em plasma

O índio pode ser determinado por espectroscopia de emissão em plasma de argônio (ICP ou DCP). Quaresma⁽²²⁾ selecionou e estudou a linha atômica 451,13 nm, com faixa linear de concentração entre 0,04 a 1000 mg L^{-1} e limite de detecção de 0,004 mg L^{-1} , para determinação de índio por DCP-OES. A influência de halogênios e metais alcalinos na intensidade de emissão do índio mostraram que deve-se evitar soluções contendo fluoreto (diminuição do sinal) e que a presença de metais alcalinos causa intensificação da emissão, pois agem como

supressor de ionização do índio, aumentando a população atômica de In e favorecendo a emissão da linha, que neste caso é atômica. Índio tem sido determinado em amostras de rochas, minérios, etc. por espectroscopia de emissão em plasma, com ajuste de matriz da amostra ou com separação prévia de interferentes, conforme a necessidade⁽²²⁾.

II- Absorção Atômica

A determinação de índio por absorção atômica pode se feita em chama ar/acetileno na linha 304,0 nm com concentração característica de 0,5 mg L⁻¹ e limite de detecção de 0,02 mg L⁻¹. Outras linhas de ressonância de índio são: 325,6 e 410,5 nm com concentrações características de 0,6 e 1,3 mg L⁻¹. Nakahara e Musha⁽⁵⁰⁾ relataram que em chama argônio/hidrogênio, a determinação de índio foi muito mais sensível que em chama ar/acetileno (concentração característica de 0,08 mg L⁻¹). Dittrich e colaboradores⁽⁵¹⁾, estudaram a determinação de índio por absorção atômica usando forno de grafite como atomizador e observaram os efeitos relativos aos solventes, alguns ácidos e extratos orgânicos, com esta técnica. Concluíram que o ácido nítrico apresenta melhores resultados, e que halogenetos e solventes contendo halogênios causam interferências significativas. Mais recentemente, o índio foi determinado em forno de grafite com plataforma utilizando paládio e EDTA amoniacal como modificador de matriz⁽⁵²⁾. Nestas condições não houve interferência para HClO₄ e e HNO₃ 0,2 mol L⁻¹ e para um excesso de 1000 vezes de K, Na, Ca, Cd, Co, Ba, Mg, Ni, Pb, Si, Zn, Al e Fe. A técnica pode ser utilizada na determinação de índio em sedimentos e amostras geológicas de baixo teor e em material biológico⁽²¹⁾.

Polarografia

Para as determinações voltamétricas de índio, utilizam-se como eletrólitos suportes cloreto, iodeto e acetato. Os respectivos potenciais de meia-onda E_{1/2}(V) contra eletrodo saturado de calomelano são: KCl 0,1 mol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹ (- 0,561 e - 0,597 V); KI 0,1 mol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹ (- 0,53 e - 0,56 V) e NH₄Oac 2 mol L⁻¹ / HOAc 2 mol L⁻¹ em pH 4,8 (- 0,708 V).

Há interferência de cádmio, pois seu potencial de redução é muito próximo

ao do índio em KCl. Entretanto, pode-se contornar esta interferência utilizando-se KI como eletrólito suporte ou em presença de monoestearato de polietilenoglicol, com KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte; desta forma os potenciais de redução do cádmio e índio ficam separados um do outro, permitindo a análise simultânea desses elementos por polarografia.

Utilizando-se como eletrólito suporte HCl / NaOAc em pH 3,5 contendo 0,008% de 8-hidroxiquinolina e 1 % de tartarato de sódio, observa-se uma onda polarográfica, causada pelo complexo In-8-hidroxiquinolina, que é utilizada para a quantificação de índio⁽⁵³⁾.

Análise por ativação

A análise por ativação é provavelmente uma das técnicas disponíveis com maior sensibilidade para determinação de traços de impurezas. A técnica é baseada em reações nucleares entre partículas elementares e átomos da amostra. Esta é portanto uma técnica adequada para quantificar impurezas em substâncias muito puras, ou determinação de traços. Devido aos elevados valores de seção de choque para nêutrons térmicos apresentados pelo índio (In113 - 56 barns e In115 - 145 barns), normalmente a irradiação é feita por nêutrons em reator nuclear ou por uma fonte como rádio-berílio. São usadas então metodologias de separação radioquímica e/ou técnicas espectrométricas para determinação de índio através dos emissores (β^- ou γ) proveniente dos isótopos (114 e 116 respectivamente) produzidos pela irradiação, em sistema de contagem adequado.

Na determinação radioquímica do índio, pode-se fazer uso de traçadores radioativos. Em um dos métodos é usada a precipitação de índio com cloreto de hexaaminocobalto (III), marcado com Co-60 (emissor γ)⁽⁵⁴⁾; um outro utiliza a precipitação de índio com hidrogenofosfato de amônio ou de sódio, marcado com fósforo-32 (emissor β^-)⁽⁵⁵⁾.