



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

"DETERMINAÇÃO CINÉTICA DE CIANETO LIVRE PELO
MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA REAÇÃO DE
o-DINITROBENZENO COM *p*-NITROBENZALDEÍDO"

AUTORA: MARÍA DE JESÚS SANTA GUTIÉRREZ PONCE

ORIENTADORA: PROFA. DRA. ADRIANA VITORINO ROSSI

CO-ORIENTADOR PROF. DR. MATTHIEU TUBINO

A Deus

Por tudo

Ao México e ao Brasil

*A minha mãe:
Pelo apoio e amor*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, queria agradecer aos professores que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho, à professora Dra. Adriana Vitorino Rossi pela orientação, paciência e confiança, ao professor Dr. Matthieu Tubino pelos acertados comentários feitos ao trabalho, à professora Dra. Aníta Jocelyne Marsaioli e ao professor José Salvador Barone pela sua valiosa colaboração.

Intensamente, queria agradecer as pessoas que permitiram e facilitaram os trâmites da bolsa CAPES PEC/PG: Senhora Márcia Saade, da Embaixada Brasileira no México; e à Senhora Maria Luíza Pereira de Carvalho, da Cooperação Internacional - PEC/PG, dignas representantes da gentileza e humanidade do povo brasileiro, sempre prontas a fazer seu trabalho rápida e eficazmente.

Gostaria de agradecer também a ajuda solidária de amigos e colegas que permitiram a conclusão deste sonho: Acácia, Ana Maria, Carmen, Carol, Carola, Carlos, Celina, Claudia, Daniela, Ernesto, Fernanda, Ilídio, Juan José, Karin, Leci, Leticia, Magna, Maria del Pilar, Marta, Matias, Nahomi, Neusa, Rafael, Roberto, Silvío, Sueli, Tânia, Teresa, Valter, Walkíria e Wilma. Agradeço igualmente aos novos colegas de laboratório que fizeram o ambiente de trabalho mais agradável com sua presença.

Agradeço também aos médicos Wilson A.A. Borges e Ailton Euder Barbosa, por não me abandonarem no desespero.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento do pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro e ao Instituto de Química e à UNICAMP pelo apoio acadêmico.

RESUMO

"DETERMINAÇÃO CINÉTICA DE CIANETO LIVRE PELO MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA REAÇÃO DE *o*-DINITROBENZENO COM *p*-NITROBENZALDEÍDO"

Aluna: María de Jesús Santa Gutiérrez Ponce
Orientadora: Profa. Dra. Adriana Vitorino Rossi
Co-orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino

Nos dias de hoje, o interesse pela quantificação e detecção dos poluentes ambientais vem exigindo o desenvolvimento de novos métodos de análise, assim como a otimização dos já existentes, visando otimizar fatores como o uso de equipamentos simples, velocidade de análise, custo, exatidão, precisão e limites de detecção. Neste trabalho, foram realizadas modificações que conduziram ao aprimoramento do método cinético catalítico para análise de cianeto originalmente proposto por Guilbault e Kramer¹. Este método vem sendo aplicado para análise de efluentes industriais² e fluidos biológicos³ e é baseado na reação entre *p*-nitrobenzaldeído e *o*-dinitrobenzeno, catalisada por íons cianeto, em meio alcalino. Para monitorar a formação do produto da reação, o diânion da *o*-fenilhidroxilamina, que é um composto de coloração violeta, são feitas medidas espectrofotométricas. A fim de viabilizar a utilização do método para a análise quantitativa de cianeto para controle de qualidade de águas, o presente estudo conseguiu baixar os níveis de detecção $\mu\text{g L}^{-1}$ para ng L^{-1} , com resposta linear na faixa de até 30 ng L^{-1} , com desvio padrão de $5,4 \text{ ng L}^{-1}$ e sensibilidade analítica de $9,74 \times 10^{-4}$. Modificações nas concentrações dos reagentes (*o*-dinitrobenzeno e *p*-nitrobenzaldeído) de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e da concentração de NaOH de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para $2,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ assim como da temperatura da reação de $25,0$ para $55,0$ °C aumentaram a sensibilidade analítica de $2,71 \times 10^{-4}$ para $9,74 \times 10^{-4}$. Além disso, foi feito um estudo para minimizar o custo de análise, com o uso de reagentes de menor pureza e, portanto, mais baratos. Neste caso, foi possível comprovar a viabilidade do método, com resposta linear até 30 ng L^{-1} e sensibilidade analítica de $7,77 \times 10^{-3}$, porém com tempo de análise de 200 min. Para complementar o estudo, foram realizados testes com 3 amostras de tiquiras (aguardente obtida pela fermentação da mandioca brava) e 2 amostras de efluentes industriais. Os resultados revelaram um bom desempenho para amostras de matriz simples e apontaram a necessidade de realizar as medidas no mesmo dia de coleta e/ou do acompanhamento da preservação da amostra em matrizes complexas.

ABSTRACT

"Kinetic Determination of Free Cyanide by Spectrophotometric Monitoring of the Reaction of *o*-dinitrobenzene with *p*-nitrobenzaldehyde

María de Jesús Santa Gutiérrez Ponce, PhD. Adriana Vitorino Rossi and PhD. Matthieu Tubino

Nowadays, the interest by detection and quantification of environmental pollutants have been demanding the development of new methods of analysis, such as the optimization of the existing ones, in order to increase their performance with the use of simplest equipments, higher analysis rate, cost, accuracy, precision and detection limits. In this work, some modifications were carried out to improve the catalytic method for cyanide analysis proposed by Guilbault e Kramer ¹. The method is based on the reaction between *p*-nitrobenzaldehyde e *o*-dinitrobenzene, catalised by cyanide ions in alkaline media. As it is a very selective method, the original propose has been studied e applied for semiquantitative and quantitative levels in samples of industrial effluents ² and biological fluids ³. Spectrophotometric measurements were used for monitoring the reaction product, the *o*-phenilhydroxilamine dianion, a violet compound. In order to permit the use of this method for quality control of waters, the present study decreased the levels of detention of $\mu\text{g L}^{-1}$ for ng L^{-1} , with linear response range of up to 30 ng L^{-1} , with standard deviation $5,4 \text{ ng L}^{-1}$ and analytical sensitivity $9,74 \times 10^{-4}$. Changing the concentrations of the reagents (*p*-nitrobenzaldehyde and *o*-dinitrobenzene) from $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ to $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ and the concentration of NaOH from $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ to $2,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ as well as of the temperature of the reaction of $25,0$ for $55,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ increased the analytical sensitivity from $2,71 \times 10^{-4}$ to $9,74 \times 10^{-4}$. Moreover, a study was made to minimize the analysis cost, with the use of reagent of lesser purity and, therefore, cheaper. It was possible to prove the viability of the method, with linear response in the range up to 30 ng L^{-1} and analytical sensitivity $7,77 \times 10^{-3}$, however with of analyzes time of 200 min. To complement the study, 3 tiquiras (manioc brandy) samples and 2 of effluent industrials samples were analyzed. The results disclosed a good performance for simple matrix sample and had hint to necessity to carry through the measures in the same day of collection and/or the accompaniment of the preservation of the sample.

CURRÍCULO DA AUTORA

A candidata se formou em Química pela *Universidad Nacional Autónoma de México* (UNAM) em 1998 (com a defesa da monografia: "*Interacción de los iones Ca (II) e Pb(II) con el dipéptido GliGlu*"). Durante a Graduação, realizou Iniciação Científica com projeto Financiado pela Fundação UNAM no subprojeto: "*Espectroscopía Infrarroja*", durante o período: 1993 a 1995. Participou também do projeto: *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia* (CONACYT) 4913-E, financiado por: CONACYT atuando o subprojeto: "*Modelación de Metaloproteínas*", durante o período compreendido de Janeiro a Dezembro de 1996. Participou igualmente do Projeto: Reforma do Ensino Experimental, financiado pela: *Facultad de Química* da UNAM, com o subprojeto: "*Prácticas de Química Inorgánica*", no período de Junho a Dezembro de 1996. Sendo orientada nos projetos mencionados pela Profa. Dra. Laura María Gasque Silva. Foi estagiária (serviço social Clave: 96-12/16-3581) na Faculdade de Química da UNAM, participando do projeto: "*Desarrollo de Fármacos Anticancerígenos*" com o subprojeto: "*Caracterización de Casiopéinas via espectroscopía infrarroja, ultravioleta-visible y análisis elemental*", orientada pela Profa. Dra. Lena Ruiz Azuara, no período de Julho/ 1996 a Janeiro/ 1997. Participou também do projeto: *Modelación de Metaloproteínas*, financiado por: CONACYT, com o subprojeto: Interação dos íons Ca(II) e Pb(II) com o dipéptido GLIGLU, tendo como orientadora a Profa. Dra. Laura María Gasque Silva e co-orientador (*Supervisor Técnico*) Prof. Dr. Rafael Moreno Esparza no período de 1996 a 1998. Foi aceita no Processo de seleção para candidatos bolsa PEC-PG em dezembro de 1998. Foi aprovada no Processo de Admissão no programa do Mestrado em Química da UNICAMP no início do ano 1999. Iniciou os estudos sobre Determinação Cinética de Cianeto Livre pelo Monitoramento Espectrofotométrico da Reação de o-dinitrobenzeno com p-nitrobenzaldeído orientada pela Profa. Dra. Adriana V. Rossi, concluído em 10 de dezembro de 2001.

Durante o contínuo trabalho científico na Iniciação Científica e no Mestrado, participou e apresentou os seguintes trabalhos em forma oral e de painel em eventos e congressos, em colaboração com suas professoras orientadoras:

M. J. S. G. Ponce, L. Gasque, R. Moreno; "*Interacción de los iones Ca(II) y Pb(II) con el dipéptido GLIGLU*", tesis de licenciatura, Abril/1998.

M. J. S. G. Ponce, L. Gasque, et al. . "*Complexation of lead(II) by L-aspartate: crystal structure of polymeric Pb (aspH) (NO₃)*". *Polyhedron*, 19, 649, 2000.

M. J. S. G. Ponce, A. V. Rossi, M. Tubino, *Otimização de Método Cinético para Determinação de Cianeto com Medidas Espectrofotométricas*. 23ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química SBQ Maio/2000. Poços de Caldas/MG

ÍNDICE

CAPÍTULO1 INTRODUÇÃO	01
1 INTRODUÇÃO	03
1.1. CIANETO	03
1.1.1 - Definição e usos	03
1.1.2 - Toxicidade do cianeto	04
1.1.3 - Impacto ambiental do cianeto	05
1.1.4 - Tratamento de efluentes contendo cianeto	06
1.1.5 - Legislação ambiental para cianeto	07
1.2. MÉTODOS DE DETECÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CIANETO	07
1.2.1 - Métodos Não-Colorimétricos para Detecção e Determinação de	
Cianeto.....	08
<u>A Métodos Volumétricos com Detecção Visual do Ponto final</u>	08
<u>B Método Volumétricos com Detecção Instrumental do Ponto Final – Potenciometria e</u>	
<u>Amperometria</u>	08
<u>C Métodos polarográficos</u>	08
<u>D Método de Potenciometria direta com Eletrodo Seletivo</u>	09
1.2.2 - Métodos Colorimétricos para Detecção e Determinação de	
Cianeto	09
<u>E Métodos Colorimétricos Envolvendo a Formação de Complexos Metálicos</u>	09
<i>Formação de Complexos com Mercúrio.....</i>	09
<i>Formação de Complexos com Cobre.....</i>	10
<i>Formação de Complexos com Níquel</i>	10
<i>Formação de Complexos com Ferro - Azul da Prússia.....</i>	10
<i>Outros Complexos Metálicos</i>	11
<u>F Métodos Colorimétricos Baseados na Reação de König</u>	11
<u>G Outros Métodos Colorimétricos</u>	12
1.3 MÉTODOS PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DE CIANETO	14
1.3.1. Tratamento preliminar das amostras	14
<u>Discussão Geral</u>	14
<u>Preservação das amostras</u>	14
1.3.2. Determinação de cianeto total	15
1.3.3. Cianeto passível a cloração	16
1.3.4. Cloreto de cianogênio	16
1.3.5. Cianato	16

1.3.4. Tiocianato	15
1.4 MÉTODOS CINÉTICOS DE ANÁLISE.....	17
1.4.1 Tratamento de dados em reações catalíticas	19
Métodos Diferenciais	19
Métodos da velocidade inicial	19
Métodos de medidas de inclinação	20
Métodos integrais	20
• Método do tempo fixo (medidas em Δt constante)	20
• Método do tempo variável (medidas em $\Delta[R]$ constante)	20
• Métodos das tangentes	21
1.5 NITROCOMPOSTOS AROMÁTICOS.....	21
1.5.1.Preparação dos Nitrocompostos	21
1.5.2. Propriedades Físicas dos Nitrocompostos	22
1.5.3. Ação Fisiológica dos Nitrocompostos	23
1.5.4. Reações dos Nitrocompostos Aromáticos	23
1.5.5. Hidrocarbonetos Nitrados Importantes	25
1.6 SISTEMA REACIONAL.....	26
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS.....	29
2 OBJETIVOS	31
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3 PARTE EXPERIMENTAL	35
3.1 - REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.	35
3.1.1. Reagentes.....	35
3.1.2. Materiais.....	35
3.1.3. Equipamentos	36
3.2 - SOLUÇÕES	36
3.2.1. Solução de PNB 0,10 mol L ⁻¹	36
3.2.2. Solução de ODB 0,10 mol L ⁻¹	36
3.2.3. Soluções de NaOH na faixa de 0,5 a 10 mol L ⁻¹	36
3.2.4. Solução estoque de KCN 100 µg L ⁻¹	37
3.2.5. Soluções de CN ⁻ 10, 15, 20, 30, 50, 60, 70 e 100 ng L ⁻¹	37
3.2.6. Solução etanol:água 40 % em volume	37
3.2.7. Solução de H ₂ SO ₄ 2 mol L ⁻¹	37
3.3 - LIMPEZA DA VIDRARIA.....	37

3.4 - PURIFICAÇÃO DO ODB 99 %	38
3.5 - ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DO ODB 99 E 99,7 %	38
3.5.1. Ponto de fusão	39
3.5.2. Espectroscopia no Infravermelho	39
3.5.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	39
3.5.4. Espectroscopia de massas	39
3.6 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:.....	45
3.6.1. Etapa I: Estudo da reação nas concentrações propostas por Tubino e Dias.....	45
Mistura reacional Etapas I.1.1 e I.1.2.....	46
Procedimento do monitoramento cinético Etapas I.1.1 e I.1.2	46
Mistura reacional Etapas I.2.1 e I.2.2	46
Procedimento do monitoramento cinético Etapas I.2.1 e I.2.2	47
3.6.2. Etapa II: Estudo da reação nas condições propostas por Guilbault e Kramer	47
Mistura reacional Etapa II.1	47
Procedimento do monitoramento cinético Etapa II.1 e II.2	48
Mistura reacional Etapa II.2	48
Mistura reacional Etapa II.3	49
Procedimento do monitoramento cinético Etapa II.3.....	49
3.6.3. Etapa III Condições otimizadas	49
Mistura reacional Etapa III.1	50
Mistura reacional Etapa III.2	50
Procedimento do monitoramento cinético Etapas III.1 e III.2	50
3.6.4. Etapa IV: Análise amostras reais	51
Procedimento para construção das escalas de cores do <i>spot test</i>	51
Mistura reacional	53
Procedimento do monitoramento cinético	53
3.7 - DESCARTE DOS REJEITOS.....	54
3.7.1. Soluções aquosas de cianeto	54
3.7.2. Mistura após da reação.....	54
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 - PROPOSTA DE TRABALHO:.....	57

4.2 - ETAPA I:**ESTUDO DA REAÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES PROPOSTAS POR TUBINO E DIAS.....58****4.2.1. Etapa I.1. Estudo da reação em etanol:metoxietanol:água (2:2:1)...58**

4.2.1.1 Etapa I.1.1 com ODB 99 % purificado.....58

4.2.1.2 Etapa I.1.2 com ODB 99,7 %.....67

4.2.2. Etapa I.2. Estudo da reação em metoxietanol:água 9:1 (V:V)68

4.2.2.1 Etapa I.2.1 com ODB 99 % purificado.....70

4.2.2.2 Etapa I.2.2 com ODB 99,7 %.....70

4.3 - ETAPA II**ESTUDO DA REAÇÃO NAS CONDIÇÕES PROPOSTAS POR GUILBAULT E KRAMER.....71****4.3.1. Etapa II.1. Estudo da reação variando a faixa de detecção de $\mu\text{g L}^{-1}$ para ng L^{-1}**

.....71

4.3.1.1 Etapa II.1.1 com ODB 99 %.....72

4.3.1.2 Etapa II.1.2 com ODB 99,7 %.....73

4.3.2. Etapa II.2 Estudo da variação da concentração de NaOH na mistura reacional

.....75

4.3.2.1 Etapa II.2.1 com ODB 99 %.....75

4.3.2.2 Etapa II.2.2 com ODB 99,7 %.....77

4.3.3. Etapa II.3- Estudo do efeito da variação da temperatura de reação 78

4.3.3.1 Etapa II.3.1 com ODB 99 %.....78

4.3.3.2 Etapa II.3.2 com ODB 99,7 %.....80

4.4 - ETAPA III**ESTUDO DA REAÇÃO NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS:.....81****4.4.1. ETAPA III.1 Estudo da reação na temperatura de $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 81**

4.4.1.1 ETAPA III.1.1 com ODB 99 %81

4.4.1.2 ETAPA III.1.2 com ODB 99,7 %82

4.4.2. ETAPA III.2 Estudo da reação na temperatura de $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e concentração de NaOH otimizada.....85

4.4.2.1 ETAPA III.2.1 com ODB 99 %85

4.4.2.2 ETAPA III.2.2 com ODB 99,7 %85

4.5 - ESCOLHA DAS MELHORES CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA APLICAÇÃO**ANALÍTICA:.....87****4.6 - ETAPA IV****TESTES COM AMOSTRAS DE TIQUIRAS E EFLUENTES INDUSTRAIS:88****4.6.1. ETAPA IV.1 Spot test88**

4.6.1.1. <i>Etapa IV.1.1 Spot test curva de calibração:</i>	88
4.6.1.2 <i>Etapa IV.1.2 Spot test determinação de cianeto nas amostras...</i>	88
4.6.2. ETAPA IV.2 Aplicação do Método Cinético Proposto	91
4.6.2.1 <i>Etapa IV.2.1 Curva de calibração com o método proposto</i>	91
4.6.2.2 <i>Etapa IV.2.2 Determinação de cianeto com o método proposto..</i>	92
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES	97
5 CONCLUSÕES	99
CAPÍTULO 6 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	101
6 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	103
REFERÊNCIAS	105
REFERÊNCIAS	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Síntese da poliacrilonitrila ⁵	03
Figura 2. Classificação de Bark e Higson dos métodos para determinação de cianeto ²²	07
Figura 3. Classificação dos métodos cinéticos de análise ⁸⁴	18
Figura 4. Nitração do nitrobenzeno ⁸⁵	21
Figura 5. Síntese de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) ⁸⁵	22
Figura 6. Estruturas de ressonância do nitrobenzeno em reações de substituição eletrofílica ⁸⁵	24
Figura 7. Formação do o-nitrofenol em presença de ar ⁸⁵	24
Figura 8. Deslocamento nucleofílico do grupo nitro por OH ⁻ ⁸⁵	24
Figura 9. Deslocamento nucleofílico do grupo nitro por CH ₃ CH ₂ O ⁻ ⁸⁵	24
Figura 10. Deslocamento nucleofílico do grupo nitro por NH ₃ ⁸⁵	25
Figura 11. Esquema da reação de p-nitrobenzaldeído com o-dinitrobenzeno em meio alcalino catalisada por íons cianeto ¹	26
Figura 12. Esquema da reação de isonitroso-benzoil-cetona com íons cianeto ¹	27
Figura 13. Equações das reações de redução do CN ⁻ por ClO ⁻ em meio alcalino ⁸⁷	37
Figura 14. Espectros de infravermelho médio para ODB 99 % (acima) ODB 99,7 % (abaixo)	40
Figura 15. Espectro de RMN ¹ H do ODB 99,7 %	41
Figura 16. Espectro de RMN ¹ H do ODB 99 %	42
Figura 17. Espectro de massas para o ODB 99,7 %	43
Figura 18. Espectro de massas para ODB 99 %	44
Figura 19. Sistema de Permeação por Membrana ² : (A) Tampa. (B) Reentrância para os reagentes colorimétricos. (C) Furo para visualização da coloração. (D) Parte inferior. (E) Reservatório central para introdução da amostra. (F) Reservatório lateral para introdução do ácido	51
Figura 20. Espectros do monitoramento cinético da reação com ODB 99 % purificado, na ausência de CN ⁻ , em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), a 25,0 ± 0,1°C.	58
Figura 21. Curvas cinéticas da reação com ODB 99 % purificado, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), a 25,0 ± 0,1°C com diferentes concentrações de cianeto em ng L ⁻¹ : 0 (■), 10 (●), 20 (▲) e 30 (▼)	59
Figura 22. Curvas analíticas da reação com ODB 99 % purificado, a 25,0 ± 0,1°C, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), para as absorvâncias fixas, medidas em 555 nm, de: 1,000 (■), 1,100 (●), 1,200 (▲), 1,300 (▼), 1,400 (◆), 1,500 (◀), 1,600 (▶), 1,700 (●) e 1,800 (★)	60
Figura 23. Curvas analíticas pelo método das tangentes da reação a 25,0 ± 0,1°C, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), para as tangentes nos intervalos: (■), 14 (▲) e 36 (●) com incrementos de 5 min.	62
Figura 24. Curvas analíticas pelo método das tangentes da reação a 25,0 ± 0,1°C, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), para as tangentes nos intervalos: 5 (■), 6 (▲) e 7 (●) com incrementos de 10 min.	63
Figura 25. Curvas analíticas pelo método das tangentes da reação a 25,0 ± 0,1°C, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), para as tangentes nos intervalos: 1 (■), 6 (▲), 9 (●), da tabela 14, com incrementos de 15 min.	64

Figura 26. Curvas analíticas da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em etanol:metoxietanol:água 2:2:1, proporção em volume, com diferentes concentrações de cianeto, para os tempos fixos em min de: 90 (■), 100 (●), 120 (▲), 140 (▼), 160 (◆), 180 (◀), 190(▶), 200 (●), 220 (★), 240 (●).	65
Figura 27 Curva de calibração do método do tempo fixo em 200 min, da reação com ODB 99 % purificado, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$	66
Figura 28. Espectros do monitoramento cinético da reação em ausência de CN^- , com (a) ODB 99 % purificado em etanol:metoxietanol:água 2:2:1; (b) ODB 99 % purificado em metoxietanol:água 9:1 e (c) ODB 99,7 % em metoxietanol:água 9:1, proporção em volume.	67
Figura 29. Esquemas da formação do éster etílico do ácido <i>p</i> -nitrobenzênico que possivelmente esteja favorecendo a reação de estudo ⁹²	68
Figura 30. Curvas cinéticas da reação com 20 ng L^{-1} de CN^- a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) variando a pureza de ODB (a) 450 nm e (b) 560 nm.	69
Figura 31. Médias das curvas cinéticas da reação em metoxietanol:água 9:1, com ODB 99 %, para 10 (□), 20 (●) e 30 (△) ng L^{-1} de CN^-	70
Figura 32. Médias das curvas cinéticas da reação em metoxietanol:água 9:1, com ODB 99,7 % para 0 (□), 15 (●) e 20 (△) ng L^{-1} de CN^-	70
Figura 33. Curvas cinéticas da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9:1, com ODB 99 % purificado em (a) 450 nm e em (b) 560 nm., para as concentrações de cianeto: 0 (■), 20 (○), 30 (▲), 40 (◆), 50 (▼), 60 (★), 70 (▽) e 100 (●) ng L^{-1}	72
Figura 34 Médias das curvas cinéticas da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) com ODB 99,7 %, para : 0 (■), 20 (○), 30 (▲), 40 (◆), 50 (▼), 60 (★), 70 (▽) e 100 (●) ng L^{-1} de CN^- , (a) em 450 nm e (b) em 560 nm.....	73
Figura 35. Curvas de calibração usando o método de tempo fixo, para a reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), usando ODB 99,7 % a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.....	74
Figura 36. Curvas cinéticas da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), com ODB 99 % e 40 ng L^{-1} de CN^- para as concentrações de NaOH: 0,022 (■); 0,073 (■); 0,132 (■); 0,200 (■); 0,220 (■) e 0,250 (■) mol L^{-1} . Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.....	76
Figura 37. Curvas cinéticas da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) com ODB 99,7 %, e 40 ng L^{-1} de CN^- para as concentrações de NaOH 0,022 (■); 0,132 (■); 0,200 (■); 0,220 (■) e 0,250 (■) mol L^{-1} . Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.....	77
Figura 38. Cinéticas da reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), em diferentes temperaturas, com ODB 99 % e 40 ng L^{-1} de cianeto, sendo: 25,0 (■); 35,0 (○); 45,0 (▲) e 55,0 (◆) $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.....	79
Figura 39. Médias das curvas cinéticas, da variação da temperatura da reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), para ODB 99,7 % 25,0 (■), 35,0 (○), 45,0 (▲) e 55,0 (◆) $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Medidas em (a) 450 nm (b) 560 nm.....	80

- Figura 40.** Médias das curvas cinéticas a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, da reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), para ODB 99 % com 0 (■), 10 (●), 20 (○), 30 (▼), 40 (▽) e 50 (★) ng L^{-1} de CN^- . Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.....81
- Figura 41.** Médias das curvas cinéticas a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, da reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), para ODB 99,7 % com 0 (■), 10 (●), 20 (○), 30 (▼), 40 (▽) e 50 (★) ng L^{-1} de CN^- . Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.....82
- Figura 42.** Curva de calibração para a reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), usando ODB 99,7 % a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para medidas em 450 nm num tempo fixo de 31,3 min.83
- Figura 43.** Curva de calibração para a reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), usando ODB 99,7 % a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para medidas em 560 nm num tempo fixo de 31,6 min.84
- Figura 44.** Curvas cinéticas da reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ com $\text{NaOH } 0,220 \text{ mol L}^{-1}$, para ODB 99,7 % com 0 (■), 20 (●), 30 (○) 40 (▼) e 50 (★) ng L^{-1} de CN^- . Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.....85
- Figura 45.** Esquemas das reações que possivelmente estejam concorrendo pelo ODB na reação de estudo, catalisada por CN^- ⁹⁵86
- Figura 46.** Médias das curvas cinéticas da reação a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) para ODB 99,7 %, com concentrações de ODB e PNB de $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e de $\text{NaOH } 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na mistura reacional, com adição de EDTA na mistura de reação, com 0(■), 10 (●), 20(▲) e 30(★) ng L^{-1} de CN^- . ..91
- Figura 47.** Curva de calibração para a reação a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) para ODB 99,7 % com ODB e PNB $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na mistura reacional, com adição de EDTA na mistura de reação, num tempo fixo de 31,6 min.91
- Figura 48.** Médias das curvas cinéticas da reação a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) para ODB 99,7 % com adição de EDTA na mistura de reação, para 0(■) e 30(■) ng L^{-1} de CN^- , (a) amostras TA(●), TB(●) e TC(●) de tiquira e (b) amostras de efluentes industriais EA(●) e EB(●).....92
- Figura 49** (■) Curva de calibração para a reação a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, para ODB 99,7 % com adição de EDTA na mistura de reação, num tempo fixo de 31,6 min. São incluídos os dados de cada amostra: TA (◆), TB(△) e TC (▽) de tiquira. e as amostras EA (★) e EB (□) de efluentes industriais.92
- Figura 50.** Novas Médias das curvas cinéticas da reação a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) para ODB 99,7 % com adição de EDTA na mistura de reação, para 0(■) e 30(★) ng L^{-1} de CN^- e as amostras de efluentes industriais EA(○) e EB(▲).93
- Figura 51.** (■) Curva de calibração para a reação a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, para ODB 99,7 % com adição de EDTA na mistura de reação, num tempo fixo de 31,6 min. São incluídos os dados de cada amostra de efluentes industriais: EA(◆) e EB(▲).....94

ÍNDICES DE TABELAS

Tabela 1. Métodos para a determinação de cianeto.	13
Tabela 2. Constantes de estabilidade dos complexos de cianeto ⁸²	15
Tabela 3. Métodos padrão para a determinação de cianeto ⁸²	17
Tabela 4. Íons que não apresentam interferência na reação de PNB com ODB em meio alcalino, catalisada por íons cianeto, conforme o proposto por Guilbault e Kramer ¹	27
Tabela 5. Condições de reação da Etapa I.....	45
Tabela 6. Condições de reação da Etapa II.	48
Tabela 7. Volumes de NaOH e H ₂ O em µL usados na Etapa II.2.....	49
Tabela 8. Condições de reação na Etapa III.....	50
Tabela 9. Preços do reagente ODB em diferentes graus de pureza e dos solventes usados na reação ^{89, 90}	57
Tabela 10. Valores de t^{-1} (min ⁻¹) correspondentes aos valores de absorbância fixas usados para o processamento de dados pelo método do tempo variável.....	59
Tabela 11. Valores das tangentes das curvas cinéticas para os intervalos de tempo com incrementos de 5 min usados para o processamento de dados pelo método da tangente.	61
Tabela 12. Valores das tangentes das curvas cinéticas para os intervalos de tempo com incrementos de 10 min usados para o processamento de dados pelo método da tangente.....	62
Tabela 13. Valores das tangentes das curvas cinéticas para os intervalos de tempo com incrementos de 15 min usados para o processamento de dados pelo método da tangente.....	63
Tabela 14 Valores de absorbância nos tempos fixos usados para o processamento de dados pelo método do tempo fixo.	64
Tabela 15 Valores dos parâmetros das curvas cinéticas com melhor correlação linear, para os diferentes métodos de processamento do dados que foram testados.	65
Tabela 16 Condições experimentais do método original ¹ e a proposta desta etapa do trabalho.	71
Tabela 17 Comparação dos parâmetros das curvas de calibração com medidas em 450 e 560 nm, em diferentes intervalos de concentração.	75
Tabela 18 Valores de absorbância para a reação com ODB 99 % em um tempo de 30 min	77
Tabela 19 Valores de absorbância para a reação com ODB 99,7 % em um tempo de 30 min..	78
Tabela 20 Comparação dos parâmetros das curvas de calibração com medidas em 450 nm, em diferentes intervalos de concentração.....	83
Tabela 21 Comparação dos parâmetros do ajuste polinomial de 2ª ordem ($Abs = A + B_1C + B_2C^2$ onde Abs = absorbância, C = concentração de CN ⁻ em ng L ⁻¹) para a curva de calibração com medidas em 450 nm, em diferentes intervalos de concentração.....	83

Tabela 22 Comparação dos parâmetros das curvas de calibração com medidas em 560 nm, em diferentes intervalos de concentração.....	84
Tabela 23 Comparação dos parâmetros do ajuste polinomial de 2ª ordem ($Abs = A + B_1C + B_2C^2$ onde Abs = absorvância, C = concentração de CN ⁻ em ng L ⁻¹) para a curva de calibração com medidas em 560 nm, em diferentes intervalos de concentração.	84
Tabela 24 Comparação das melhores condições de reação e dos parâmetros das curvas de calibração obtidos no presente trabalho.	87
Tabela 25 Preços dos reagentes usados na purificação de ODB 99 % ⁹⁷	88
Tabela 26 Escala de cores desenvolvidas pelas soluções padrão de cianeto usando o <i>spot test</i> de Tubino e Fávero ²	89
Tabela 27 Escala de cores desenvolvidas pelas amostras contendo cianeto usando o <i>spot test</i> de Tubino e Fávero ²	89
Tabela 28 Valores estimados de CN ⁻ para cada amostra usando o <i>spot teste</i>	90
Tabela 29 Concentrações de CN ⁻ segundo PURQUIMA e obtidas pelo <i>spot test</i> nas amostras de efluentes industriais.	91
Tabela 30 Concentrações de CN ⁻ esperadas e obtidas pelo método cinético.	93
Tabela 31 Concentrações de CN ⁻ esperadas e obtidas pelo método cinético experimentais nas amostras de efluentes industriais.....	95

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1- CIANETO

1.1.1 - Definição e usos:

O termo cianeto designa genericamente os compostos orgânicos e inorgânicos que contenham o agrupamento ciano (CN). Como exemplos destes tipos de compostos, podem ser citados: ácido cianídrico (HCN); cianeto de potássio (KCN); cianeto de sódio (NaCN); cloreto de cianogênio (CNCl), cianogênio (CN-CN); acrilonitrila, CH_3CN e acetonitrila ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CN}$), além de alguns complexos como ⁴: $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$.

O ácido cianídrico é usado em vários processos industriais, dentre eles a fabricação de poliacrilonitrila (PAN), uma fibra sintética usada como substituto de lã. A figura 1 ilustra as etapas envolvidas para a síntese de poliacrilonitrila ⁵. O HCN também é usado na síntese de nitrilos e dos ácidos correspondentes, de aldeídos, da acrilonitrila e de resinas acrílicas ⁶.

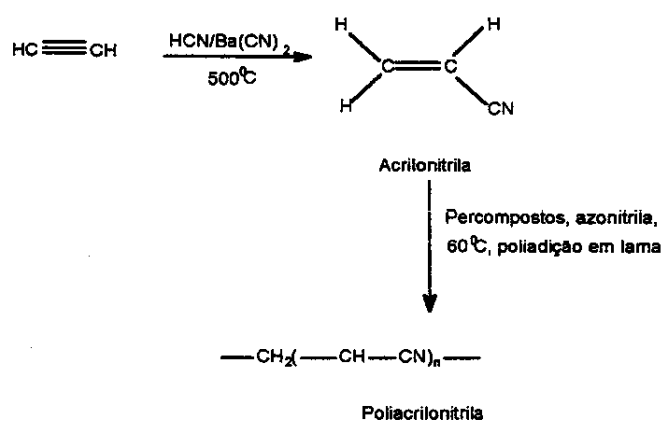


Figura 1: Síntese da poliacrilonitrila ⁵

Os cianetos de sódio e potássio são usados na extração de ouro e prata a partir de seus minérios. Os metais ouro e prata aparecem na natureza no estado elementar, misturados com quartzo e outros minerais e, quando tratados com cianeto de sódio, dão origem a complexos estáveis: $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ e $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. É a partir destes complexos que, por via eletrolítica ou através de reações com zinco ou alumínio, o metal puro é recuperado.

A cementação (modificação das propriedades de um metal com outras substâncias sob ação do calor), assim como a extração com cianeto e zinco, por ser simples, eficiente e barata,

tem sido a metodologia usual no processamento de minérios primários e concentrados de ouro e prata. O grande sucesso do cianeto como lixiviante do ouro deve-se à enorme estabilidade do íon dicianoaurato, mesmo quando a concentração de cianeto livre tende a zero. Isto contribui para a seletividade do processo, já que a estabilidade de outros ciano complexos metálicos, que podem estar presentes em soluções de cianetação (tratamento termoquímico em que se promove o enriquecimento superficial simultâneo com carbono e nitrogênio) ,é menor do que a do dicianoaurato ⁷.

Outros dos usos importantes do cianeto de sódio são: tratamento térmico do aço, síntese de intermediários para a fabricação de medicamentos, corantes e vitaminas. Entre as conversões orgânicas de importância industrial que são realizadas com cianetos estão: a reação do 1,4-diclorobutano com cianeto de sódio para obter adiponitrilo; a preparação do ácido nicotínico (intermediário da vitamina B) por fusão do cianeto com o ácido piridinsulfônico, e a preparação de acrilonitrilo e do tricloroacetnitrilo. O cianeto de sódio é usado para produzir índigo e também para fazer pigmentos de azul prússia ⁶.

As soluções de cianeto de sódio e de potássio são amplamente empregadas em galvanoplastia para revestir objetos com camadas de ouro, prata, zinco, cádmio e outros metais.

Outros usos dos cianetos são: produção de intermediários químicos; produção de ácidos carboxílicos; endurecimento do ferro, produção de borrachas e compostos farmacêuticos ^{8,9}.

Dentre as diferentes fontes contaminadoras deste agente tóxico, destacam-se os efluentes das indústrias citadas acima, algumas fontes naturais de cianeto, assim como as indústrias que processam essas fontes, como a mandioca. No Brasil, as indústrias que elaboram produtos manufaturados a base de mandioca são consideradas altamente poluidoras. Elas variam de tamanho, desde as chamadas "casas de farinha", as quais processam em média uma tonelada de raízes por dia, até as indústrias de médio e grande porte (fecularias), que chegam a processar até 300 toneladas de raízes por dia ¹⁰.

1.1.2 - Toxicidade do cianeto

Embora sejam muito importantes na indústria química, os cianetos apresentam elevada toxicidade, a qual depende de sua forma química e de sua constante de estabilidade. Assim, quanto menos estável é o composto, maior o grau de toxidez. Por exemplo, os complexos de cianeto que podem dissociar-se formando o íon CN^- e em soluções aquosas o HCN , são mais tóxicos do que aqueles que estão fortemente unidos ao metal como é o caso dos complexos de Fe. O ácido cianídrico apresenta-se como o mais tóxico, apesar de ser muito fraco ($\text{pK}_a = 9,01^{25^\circ\text{C}, \mu = 0,5 \text{ mol L}^{-1}}$) ¹¹, pois é bastante instável e altamente volátil (ponto de ebulição = $25,7^\circ\text{C}$) ¹².

O ácido cianídrico produz uma anoxia celular ou histotóxica aguda e violenta por inibição enzimática da respiração celular, com ação nas enzimas que contêm ferro (citocromo oxidase e catalase). Isto impede a metabolização do oxigênio. Os tecidos mais sensíveis à anoxia são os do sistema nervoso central ¹³.

A inalação de altas concentrações de ácido cianídrico leva à asfixia, paralisia, inconsciência, convulsão e morte por falência respiratória. A dose letal de cianeto para o homem por inalação é de 10 µg de CN⁻ por litro de ar ⁹.

Quando o cianeto (CN⁻) é ingerido, uma fração chega ao fígado e é transformada no íon tiocianato (SCN⁻) que, posteriormente, é eliminado pela urina. A dose letal varia entre 0,5 a 3,5 mg kg⁻¹ de peso corporal. A ingestão de quantidades iguais ou superiores leva cerca de uma hora para matar, aparecendo antes sintomas como a cefaléia, descontrole de movimentos, palpitações, dispnéia intensa e convulsões ¹⁴.

Devido à toxicidade do ácido cianídrico e do íon CN⁻, as substâncias que liberam sais contendo cianetos ou glicosídeos cianogênicos são de importância toxicológica. Estes últimos estão presentes em vários vegetais, como mandioca, sorgo, amêndoas, pêssegos, cerejas e bambu ¹⁵.

1.1.3 - Impacto ambiental do cianeto

A presença do cianeto na água tem efeito significativo sobre a atividade biológica dos ecossistemas. O cianeto livre, em concentração inferior a 0,1 mg L⁻¹ pode ser tóxico para algumas espécies aquáticas mais sensíveis. Para evitar impacto sobre o ecossistema aquático, os efluentes contendo rejeitos industriais com altas concentrações de cianetos devem ser tratados antes de serem lançados no ambiente ¹⁵.

Um acidente onde se pode comprovar a alta toxicidade do cianeto ocorreu no início do ano 2000 no rio Tisza, que passa pela Hungria e deságua no rio Danúbio, em solo iugoslavo. A contaminação iniciou-se num vazamento de cerca de 100 mil m³ de uma mistura rica em cianeto, dia 31 de janeiro, em uma mina na Romênia. Um dos reservatórios da mineradora em Baía Mare rompeu-se, deixando a água envenenada atingir os rios Szamos e Tisza. Laboratórios romenos constataram que a concentração de cianeto presente no dia do acidente era cerca de 800 vezes acima do limite máximo permitido. Treze dias após o acidente, na cidade de Szeged, na Hungria, a 700 km de Baía Mare, os níveis de cianeto ainda eram 130 vezes superiores ao autorizado. Estima-se que a recuperação do ecossistema de águas da Hungria levará cerca de 10 anos ¹⁶⁻¹⁸.

Devido ao acidente, graves desastres ocorreram na região. Toda forma de vida ficou muito prejudicada a centenas de quilômetros do rio Tisza, arruinando a pesca e o turismo, que se

desenvolveram ao longo do rio. Além disso, houve grande impacto na agricultura, já que as águas do Tisza, que eram utilizadas para irrigar as plantações, ficaram inutilizadas para tal finalidade. Na época do acidente, foram retiradas cerca de 15 ton de peixes do rio Tisza. O Comitê Parlamentar do Meio Ambiente da Hungria afirmou que o vazamento representou “a maior catástrofe ambiental” ocorrida na Europa desde o acidente de Chernobyl, em 1986 ¹⁶⁻¹⁸.

Outro acidente recente envolvendo cianeto ocorreu em junho do ano de 2000, no Rio de Janeiro. Uma criança de 1 ano ingeriu um produto químico, de aspecto semelhante ao açúcar cristalizado, em um terreno baldio em Duque de Caxias, usado como lixão clandestino. A criança de 1 ano faleceu e sua irmã, de 4 anos, foi internada devido à intoxicação pelo produto. De acordo com análises realizadas, o produto possuía alta concentração de cianeto, sódio e mercúrio, portanto tinha uma toxicidade aguda e era altamente perigoso ¹⁹.

1.1.4 - Tratamento de efluentes contendo cianeto

Existem vários métodos naturais, químicos e biológicos para a retirada do cianeto dos efluentes. A grande maioria das mineradoras de ouro utiliza a degradação natural como forma única de tratamento, que consiste em confinar o efluente por determinado período de tempo, em barragens. O tratamento é denominado natural, pois não são utilizados quaisquer meios externos para acelerar, promover ou completar os processos que ocorrem espontaneamente, por efeito do clima ou condições intrínsecas do efluente. A degradação natural dos cianetos consiste no resultado da interação de um conjunto de reações que incluem: volatilização do HCN, dissociação de cianetos complexados, hidrólise do cianeto livre e complexado, fotodecomposição (ultravioleta), oxidação química e bacteriana e precipitação de cianetos insolúveis ¹⁵.

A degradação biológica de cianetos consiste na utilização de organismos vivos como bactérias, fungos e algas que possuem sistemas enzimáticos e vias metabólicas específicas, capazes de metabolizar ou transformar estes íons tóxicos em produtos menos agressivos ao meio ambiente, como em dióxido de carbono e amônia ¹⁵.

A degradação química também é empregada para o tratamento de efluentes contendo cianeto. Em geral, são processos de oxidação. Os processos que constituem alternativas para o uso industrial são: processo INCO ($\text{SO}_2 + \text{Ar}$), processo DEGUSSA (H_2O_2), ozonização e cloração alcalina. Este último é um dos mais difundidos e consiste em coletar, de forma separada os efluentes que contenham cianetos, e promover um processo de oxidação através da dosagem de cloro ou hipoclorito de sódio. Após esta etapa, o efluente passa por uma clarificação convencional ¹⁵. Na oxidação com cloro, os cianetos se transformam em cianatos ou em CO_2 e

N₂, conforme a quantidade de cloro empregada. A transformação para cianato é mais segura, embora um grama de cianato tenha a mesma toxicidade de um miligrama de cianeto ²⁰.

1.1.5 - Legislação ambiental para cianeto

Devido à alta toxicidade do cianeto, foi necessário fixar os limites de concentração máximos permitidos em ambientes de trabalho e para águas potáveis. Estes níveis de referência variam de acordo com a legislação ambiental de cada país e, mesmo no Brasil, as diversas entidades controladoras do meio ambiente apresentam divergências nos valores recomendados. Assim, por exemplo, a Portaria 36 do Ministério da Saúde –19/01/90 indica como limite de tolerância, para águas potáveis, 0,1 mg L⁻¹ CN⁻ já o decreto Estadual de São Paulo 12.486-20/10/78 permite 0,2 mg L⁻¹ CN⁻. Outros países, como Alemanha ou comunidade Econômica Européia (CEE), têm uma legislação mais rigorosa, permitindo apenas 0,05 mg L⁻¹ CN⁻. Já países como Japão exigem que o cianeto não seja detectável ²¹

1.2- MÉTODOS DE DETECÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CIANETO

Os baixos limites de concentração de cianeto, exigidos pela legislação, assim como a elevada toxicidade do cianeto, demandam métodos de detecção e determinação sensíveis. Atualmente, existem centenas de métodos para a análise de cianeto nas mais diversas matrizes, como sangue, fluidos corporais, água, efluentes industriais, ar e solo. Na sequência, apresenta-se, de maneira resumida, a classificação de Bark e Higson ²² para os métodos de determinação de cianeto, ilustrada na figura 2.

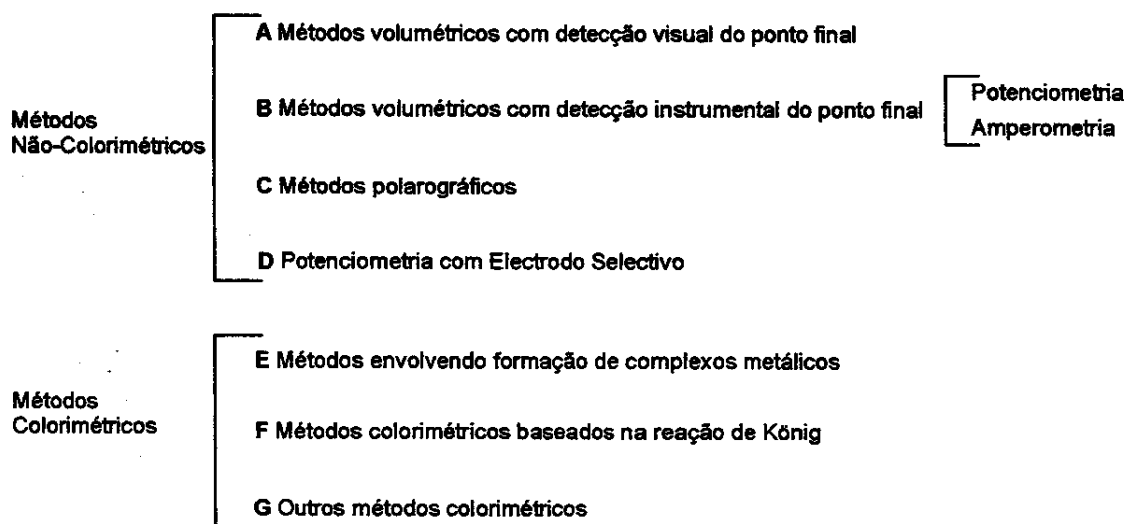


Figura 2: Classificação de Bark e Higson dos métodos para determinação de cianeto ²²

1.2.1 - Métodos Não-Colorimétricos para Detecção e Determinação de Cianeto

A Métodos Volumétricos com Detecção Visual do Ponto final

- Método de Liebig ²³: o cianeto é titulado com uma solução padrão de nitrato de prata em meio neutro ou ligeiramente ácido. O turvamento da solução era o indicativo da presença de CN^- .
- Método proposto por Dénigès ²⁴ e modificado por Beerstecher ²⁵, baseado na turbidez devida ao iodeto de prata na presença de hidróxido de amônio, utilizando-se iodeto de potássio como indicador; com um turbidímetro para detecção do ponto final da titulação, atingiu-se a detecção de até 10 mg L^{-1} em amostras aquosas límpidas.
- Método de Tanaka e Yamamoto ²⁶: o cianeto é determinado por titulação com solução de nitrato de mercúrio (II), utilizando-se a solução orgânica de dietil-ditiocarbamato de cobre como indicador; a faixa de detecção foi de 30 a $140 \mu\text{g}$.
- De Sousa ²⁷ propôs a adição de excesso de sulfato de níquel amoniacal padronizado a uma alíquota contendo cianeto para complexação; o níquel não complexado é titulado com solução de EDTA, utilizando-se murexida como indicador.

B Métodos Volumétricos com Detecção Instrumental do Ponto Final – Potenciometria e Amperometria

- Modernamente, o método de Liebig, que envolve a complexação e precipitação dos íons CN^- com prata tem sido empregado em tituladores automáticos com eletrodos seletivos para prata; o limite de detecção alcançado foi da ordem de 1 mg L^{-1} .
- McCloskey ²⁸ descreveu o emprego da amperometria direta para a determinação de CN^- , utilizando um sistema amperométrico constituído por um anodo rotativo de prata e um cátodo estático de platina; apesar da instabilidade do sistema, atingiu-se o limite de detecção da ordem de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de CN^- .
- Shinokuza e Stock ²⁹, utilizando um eletrodo rotativo de platina em uma solução aquosa, contendo sulfito de sódio e sob um potencial aplicado de $-0,80$ a $-0,90 \text{ V}$, puderam ter determinadas concentrações de CN^- da ordem de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$.

C Métodos polarográficos

A análise polarográfica de cianeto é sujeita à indesejáveis efeitos da matriz, principalmente quando aplicada ao controle de efluentes industriais ou análises clínicas.

- Kolthoff e Lingane³⁰ comprovaram que CN^- ou HCN depolariza o eletrodo gotejante para produzir uma onda anódica bem definida, podem ser detectadas concentrações de CN^- da ordem de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ dependendo das matrizes usadas.

D Método de Potenciometria direta com Eletrodo Seletivo.

Este método é aplicado principalmente na indústria, pois apresenta facilidade operacional, alta sensibilidade, seletividade e baixo custo.

- A determinação do CN^- pode ser realizada diretamente na amostra ou em soluções resultantes de pré-tratamentos utilizando-se um eletrodo íon-seletivo ao cianeto juntamente com um eletrodo de referência de dupla junção. A faixa de concentração é de $0,05$ a $10 \text{ mg CN}^- \text{ L}^{-1}$. Um grande problema é que o íon sulfeto representa séria interferência.

1.2.2 - Métodos Colorimétricos para Detecção e Determinação de Cianeto

E Métodos Colorimétricos Envolvendo a Formação de Complexos Metálicos

Os métodos colorimétricos baseados na formação de complexos metálicos representam a forma mais utilizada e estudada para a determinação de cianeto ao nível de traços. O cianeto forma complexos metálicos estáveis, que podem ser detectados no ultravioleta e no visível. Os principais metais que formam complexos de interesse analítico: Hg, Zn, Ni e Fe.

Formação de Complexos com Mercúrio

- Tanaka e Yamamoto³¹ utilizaram o complexo azul-violeta de difenil-carbazida de mercúrio (II), impregnado em papel, que muda de coloração para vermelho na presença de íons cianeto. Podem ser detectadas concentrações de até de 5 mg L^{-1} de cianeto em soluções neutras ou fracamente básicas. Foi sugerida, também, a determinação através da liberação de HCN por aquecimento em tubo de ensaio, com detecção de 10 mg L^{-1} de amostra.
- O cianeto também pode ser determinado colorimetricamente de forma indireta, pela descoloração de um complexo. Ohlweiler e Meditsch³² descreveram a utilização do complexo colorido de *p*-dimetil-amino-benzilideno rodamina de mercúrio (II). Com este método, podem ser determinadas concentrações de cianeto de $0,05$ a 3 mg L^{-1} na amostra original.
- Outro método de determinação indireta de cianeto, proposto por Mori et al³³, utiliza o complexo de mercúrio (II) e 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR), em meio aquoso, na presença de um surfactante catiônico, o cloreto de hexametil-trimetil-amônio. De acordo com os autores, "as curvas de calibração foram lineares na faixa de 0 a $10 \text{ } \mu\text{g}$ de cianeto em um volume final de amostra de 10 mL ", mas o trabalho não descreve o limite de detecção do método.

- Humpheney e colaboradores ³⁴ utilizaram complexos do tipo HgX_4^{2-} (onde $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ou Br) os quais apresentam forte absorção na região do ultravioleta. O íon cianeto reage com este tipo de complexo para a formação do cianeto de mercúrio (II) ou outro complexo misto que não absorva na mesma região do complexo original. O decréscimo na absorção ultravioleta é proporcional à concentração de cianeto até algumas unidades de mg L^{-1} , dependendo da matriz.
- Também são propostos métodos que utilizam o sistema FIA (*Flow Injection Analysis*) para a determinação direta ou indireta de cianeto. Haj-Hussein ³⁵ utilizou o princípio do FIA para a detecção de cianeto pelo decréscimo na absorção ultra-violeta do complexo Hg-EDTA a 250 nm. O decréscimo na absorbância é linear para CN na faixa de 0,5 a 52 mg L^{-1} .

Formação de Complexos com Cobre

- Barbeney ³⁶ propôs um método analítico baseado na solubilidade do sulfeto de cobre em soluções de cianetos alcalinos. Podem ser detectados cerca de 10 mg L^{-1} de cianeto, sendo que o método também pode ser aplicado na presença de ferro e ferricianetos e tiocianatos.
- Fu-Sheng et al ³⁷ utilizam o decréscimo na absorbância de um complexo violeta-avermelhado entre o cobre e o complexante Cadion-2B (4-amino-naftil-diazo-amino-azobenzeno), na presença do surfactante não-iônico Triton X-100. Com este método indireto, podem ser determinadas concentrações de cianeto de até 0,02 mg L^{-1} .

Formação de Complexos com Níquel

- Montelongo et al ³⁸ propuseram a utilização do complexo entre Ni (II) e ácido 3-(4',5'-dimetil-2'-tiazolilazo)-2,6-di-hidroxi-benzóico (DMTADHBA), cuja formação é inibida pela presença de cianeto em pH 8,2. Para a eliminação da maior parte das interferências, foi utilizado o processo de liberação do HCN, utilizando-se um gerador de arsina. Foram detectadas concentrações de cianeto da ordem de 4 $\mu\text{g L}^{-1}$.
- A determinação de CN^- utilizando-se complexação com níquel, também pode ser realizada em sistemas FIA. Haj-Hussein ³⁹ propôs utilização do complexo clássico de tetracianoniquelato (II) com detecção no ultravioleta. O limite de detecção do método é 0,2 mg L^{-1} e podem ser analisadas até 90 amostras por hora, com volumes de injeção de 60 μL .

Formação de Complexos com Ferro - Azul da Prússia

- As reações para a detecção de cianeto com o Azul da Prússia (hexaciano ferratos de ferro e um metal alcalino) são muito utilizadas devido à sua alta especificidade. Fulton e Van Dike ⁴⁰ desenvolveram método para análise de cianeto na faixa de 10 a 60 mg L^{-1} em insetos e tecidos vegetais baseado na formação do Azul da Prússia.

- Willekens e Van den Bulcke ⁴¹ propuseram um método para a análise de traços de CN^- livre em Azul da Prússia, utilizando a conversão do CN^- em HCN , o qual era borbulhado em uma solução de picrato de lítio. O picrato alcalino reage com o HCN produzindo isopurpurato de lítio, cuja absorbância é medida em 500 nm. Assim foram detectados até 25 mg.kg^{-1} de CN^- .

Outros Complexos Metálicos

- Wronski ⁴² utilizou a descoloração, catalisada por HCN , de um complexo de AgNO_3 com tiofluoresceína, atingindo a detecção de até $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de CN^- .
- Feigl e Feigl ⁴³ propuseram a utilização de complexos internos de paládio, como os complexos de paládio-dimetilglioxima e paládio-salicilaldoxima, para análise de traços de CN^- . Em meio alcalino, estes complexos são descoloridos por cianetos alcalinos, podendo ser determinadas concentrações de até 4 mg L^{-1} deste íon.

F Métodos Colorimétricos Baseados na Reação de König

A reação de König consiste na síntese de corantes de piridina, através da reação entre cloreto ou brometo de cianogênio, piridina e uma amina aromática ²².

- Aldridge ⁴⁴ propôs a conversão de CN^- e SCN^- em brometo de cianogênio, através da reação com água de bromo. O brometo de cianogênio formado reage com uma solução de benzidina em piridina diluída, produzindo um composto laranja-avermelhado intensa, proporcional à concentração de brometo de cianogênio presente, com limite de detecção de $0,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de CN^- .
- Em uma publicação posterior ⁴⁵, Aldridge sugere melhorias no método que resultam em um aumento de sensibilidade em até 75 %. Pela modificação nas condições experimentais, foi possível acelerar a alteração de coloração para o vermelho e medir espectrofotometricamente apenas este componente, utilizando-se um filtro verde. Através deste método modificado, foi possível detectar uma concentração de cianeto de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ com um erro de $\pm 2\%$.

Alguns autores propuseram modificações no método de Aldridge, visando tanto a obtenção de colorações mais estáveis quanto a utilização de reagentes menos tóxicos.

- Epstein ⁴⁶ sugeriu a conversão do cianeto em cloreto de cianogênio, utilizando solução de Cloramina T, que por sua vez reage com uma mistura de piridina contendo 0,1% de bis-pirazolona e 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Através deste procedimento, foi possível a obtenção de uma coloração que permanece estável por um período de 30 min, a 25°C , e que segue a Lei de Beer na faixa de concentração de 0,2 a $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ de CN^- .
- Kruse e Mellon ⁴⁷ utilizaram o método proposto por Epstein para determinar CN^- em efluentes industriais, com algumas alterações na preparação das amostras antes da aplicação dos reagentes colorimétricos. Para facilitar a utilização do método em diferentes situações, foram

desenvolvidos 3 procedimentos distintos: métodos para a determinação de CN^- livre, CN^- total e CN^- na presença de tiocianato. Os autores também propuseram um método colorimétrico para a determinação do tiocianato, na faixa de 20 mg L^{-1} , baseado na reação deste íon com um complexo de cobre-piridina, formando um composto altamente colorido extraível em clorofórmio.

- Gupta et al ^{48,49} desenvolveram dois métodos baseados no método clássico de Aldridge. No primeiro, propuseram a determinação de CN^- pela sua conversão em brometo de cianogênio, pela ação de água de bromo, que reage com piridina. O aldeído glutacônico formado é então condensado com ácido antranílico, um composto não-tóxico, em substituição à benzidina utilizada por Aldridge que é um reagente carcinogênico. Ocorre a formação de uma coloração amarela-alaranjada que pode ser medida em 400 nm na faixa de concentração de CN^- de 1 a 7 mg L^{-1} . No segundo método proposto por Gupta, o ácido antranílico é substituído pelo J-ácido (ácido 6-amino-1-naftol-3-sulfônico) como reagente de condensação. Ocorre, novamente, a formação de uma coloração amarela com máximo de absorbância em 400 nm que segue a Lei de Beer em uma faixa de concentração de 0,02 a $0,16 \text{ mg L}^{-1}$ de CN^- . Os métodos foram aplicados na determinação de CN^- em efluentes industriais e amostras biológicas.

G Outros Métodos Colorimétricos

Entre os métodos colorimétricos para determinar CN^- que não envolvem a complexação com metais nem se baseiam na reação de König, estão aqueles que utilizam ácido pícrico e os baseados em reações de condensação de benzoína, em meio básico, catalisadas por CN^- .

- Fisher e Brown ⁵⁰ realizaram a determinação de cianogênio e HCN em gases de chaminés de refinarias, e de cianeto em efluentes de refinarias, utilizando um método baseado na redução do picrato de sódio pelo CN^- , para a formação de um composto colorido. A determinação é sensível a 1 mg L^{-1} de CN^- , com um desvio de 2%, sendo que a coloração é estável e não é facilmente afetada por outras substâncias normalmente encontradas em efluentes de refinarias.
- Guibault e Kramer¹ desenvolveram um método analítico para determinação de cianeto baseado na sua reação com *p*-nitrobenzaldeído, resultando na formação de um composto redutor ativo capaz de provocar a redução de vários produtos para a obtenção de compostos altamente coloridos. O composto intermediário (uma cianidrina) reage com *o*-dinitrobenzeno para formar um composto de coloração violeta intensa, o diânion da *o*-nitrofenilhidroxilamina.

Para complementar o estudo dos métodos para determinação de cianeto, foram agrupados alguns métodos para determinação de cianeto conforme a classificação apresentada, organizados na tabela 1, que destaca as principais características de cada um deles.

Tabela 1 Métodos para a determinação de cianeto.

Método	Tipo	Desempenho	Aplicações	Ref.
Potenciométrico	D	FD: 10^{-3} e 10^{-6} mol L ⁻¹ CN ⁻	Águas	51
	D para I ⁻	FD: 0,2-2mg L ⁻¹	Bebidas alcoólicas	52
	D	FD: 1 a 10 ng L ⁻¹ , com adição de padrão		53
	D	FD: 10^{-5} até 10^{-3} mol L ⁻¹ CN ⁻		54
	D com Au	FD < 10 µg mL ⁻¹		55
	D	FD < 100 mg L ⁻¹	Meio ambiente	56
Amperométrico	B Biosensor	FD: $2,0 \times 10^{-7}$ a $4,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹	Águas	57
	B Eletrodo de Ag	Limite de detecção 0,1 µg L ⁻¹		58
	B Eletrodo pré-tratado de vidro-carbono	Faixa de determinação: 10^{-5} a 10^{-3} mol L ⁻¹ CN ⁻		59
	B	LD: 1 µg L ⁻¹		60
	B Biosensor	LD: 1 ng L ⁻¹	Água	61
	B Com pré-tratamento da amostra	LD: 0,02 µg L ⁻¹	Efluentes	62
Espectrofotométrico	G fenolftaleína	FD: 0,6 a 4,3 ng L ⁻¹ CN ⁻	Água	63
	G calbindina	LD: 0,044 mg L ⁻¹ sangue ; 0,028 mg L ⁻¹ urina CN ⁻	Fluidos biológicos	64
	F	FD: 0,1-0,010 µg mL ⁻¹ (490nm) 0,1-0,60 µg mL ⁻¹ (545 nm)	Águas e efluentes	65
	E com Ni	LD: 0,05 mg L ⁻¹		66
	F Sistema em fluxo	LD: 0-4 µg mL ⁻¹	Águas e efluentes	67
	E com Mn	FD: 0,1-1,3 mg L ⁻¹		68
Fluorimétrico		FD: 1-250 µg L ⁻¹	Águas	69
		LD: 0,4 µg L ⁻¹ método; 1, 5 µg L ⁻¹ método 2; 0,25 e 0,03 µg L ⁻¹ método 3		70
		LD: 0,03 nmol L ⁻¹	Fluidos biológicos	71
		FD: 120 nmol L ⁻¹ a 3,8 µmol L ⁻¹	Água de rio	72
Colorimétrico		FD: 2 até 10 nmol L ⁻¹	Efluentes	73
	E com Au	LD: 0,16 µg mL ⁻¹	Águas e efluentes	74
	F Automatizado	Faixa de determinação: 0,5-10,0 µg L ⁻¹	Águas e efluentes	75
	F	Faixa de determinação: 0,2 até 2,7mg L ⁻¹		76
Indireto por Absorção Atômica	Ag	Curva analítica de 0,2 a 6,0 mg L ⁻¹ $r=0,9974$	Formulações farmacêuticas e banhos eletrolíticos	77
	Cu	LD 4,8 nm mL ⁻¹	Efluentes	78
Polarográfico	C	Curva analítica de 0,1 até 2,0 µg CN ⁻ , $r = 0,998$	Fluidos biológicos	79
Reflectância		LD: 0,2-15 µg L ⁻¹		80

FD: Faixa de determinação

LD: Limite de detecção

1.3- MÉTODOS PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DE CIANETO ⁸¹

Diferentes métodos padrão para a determinação de cianeto em água e efluentes industriais são usados conforme a faixa de concentração de cianeto a ser determinada. Assim, para concentrações acima de 1 mg L^{-1} de cianeto, é recomendável a titulação AgNO_3 usando *p*-dimetilaminobenzalrodamina. Para concentrações entre $0,05$ e 10 mg L^{-1} , a determinação com eletrodo íon-seletivo é apropriada. Para concentrações até de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, o método colorimétrico com cloroamina T e piridina-ácido barbitúrico é utilizado.

Dependendo do tipo de matriz, é necessário realizar um pré-tratamento para eliminar os possíveis interferentes. O pré-tratamento da amostra depende também da espécie de cianeto a ser determinada, como cianeto livre, cianeto total, cianeto passível a cloração, CNO^- e SCN^- .

1.3.1 - Tratamento preliminar das amostras ⁸¹

Deve ter-se extremo cuidado no manuseio das amostras que contém cianeto devido a sua grande toxicidade. Usando capela de exaustão ou locais bem ventilados, evitando o contacto direto, inalação ou ingestão.

Discussão Geral

O tratamento preliminar da amostra varia conforme os interferentes presentes. Sulfetos, ácidos graxos e agentes oxidantes são removidos por procedimentos específicos. A maior parte dos outros interferentes é removida por destilação.

Preservação das amostras

Agentes oxidantes, como cloro, decompõem o cianeto. Para saber se a amostra contém agentes oxidantes é necessário fazer um teste. Coloca-se uma gota da amostra em uma tira de papel impregnada com KI e umidecida em solução tampão de acetato, pH 4. Se a fita, inicialmente azul descolorir, deve adicionar-se $0,1 \text{ g}$ de arsenito de sódio (NaAsO_2) por litro de amostra e fazer um novo teste com a fita de KI. O tiosulfato de sódio também pode ser usado mas não deve exceder $0,1 \text{ g}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ por litro de solução. Se for possível, antes de fazer este teste, deve-se reservar amostra para fazer um próximo teste. Se os testes seguintes indicarem a presença de sulfeto, a presença dos compostos oxidantes na amostra pode ser descartada.

Os produtos da oxidação do sulfeto convertem CN^- a SCN^- rapidamente, mais ainda se o pH do meio for alto. O teste para sulfeto é feito com uma fita de papel impregnada com acetato de chumbo umidecido com solução tampão acetato, pH 4. O escurecimento do papel indica a

presença de sulfeto. Caso a concentração de sulfeto seja alta, pode-se adicionar PbCO_3 para evitar reduzir o pH. Quando as amostras são suspeitas de conter complexos metálicos, a solução deve ser filtrada antes da remoção de sulfeto. A amostra é reconstituída retornando as partículas filtradas após a remoção do sulfeto. As partículas são homogeneizadas para posterior análise.

Os aldeídos transformam os cianetos em cianohidrinas. O contato prolongado entre cianeto e aldeídos em uma elevada relação molar resulta em perdas de cianeto. Se for provável a existência de aldeídos na amostra, pode adicionar-se NaOH na coleta da amostra e 2 mL de de etilenodiamina 3,5 % por litro de amostra.

Como os cianetos são muito reativos e instáveis é recomendado analisar a amostra o mais rápido que for possível. Se a amostra não for analisada imediatamente, deve-se adicionar pastilhas de NaOH ou uma solução concentrada de NaOH para deixar o pH da amostra entre 12 ou 12,5, estocar em local fechado e frio, num frasco escuro ou âmbar.

As amostras para análise de CNCl devem ser coletadas separadamente e não se deve adicionar NaOH, já que CNCl é convertido rapidamente a CNO^- quando o pH é alto. Neste caso, a análise deve ser feita imediatamente após a coleta.

1.3.2 - Determinação de cianeto total ⁸¹

Uma vez eliminados os possíveis interferentes, os complexos de cianeto são destruídos com ácido para a formação de HCN que é destilado e coletado em uma solução de NaOH. Com este procedimento alguns complexos de cianeto, como os de metais nobres e de cobalto não são totalmente quantificados devido a sua grande estabilidade, conforme o ilustra a tabela 2. O cianeto total é determinado após destilação por método adequado.

Tabela 2 Constantes de estabilidade dos complexos de cianeto ^{11, 82}.

Espécie	Log β_n	Temperatura °C	Força iônica mol L ⁻¹	Espécie	Log β_n	Temperatura °C	Força iônica mol L ⁻¹
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	64,0			$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	21,6	25	3,0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	43,6	25	-	$[\text{Zn}(\text{CN})_3]^-$	16,7	25	3,0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	35,4	25	0,5	$\text{Zn}(\text{CN})_2$	11,7	25	3,0
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	36,6			$[\text{Zn}(\text{CN})]^\circ$	5,34	25	3,0
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	23,1	25	-	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	31,06	25	3,0
$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	21,6	25	-	$[\text{Ni}(\text{CN})_3]^-$	22,0		
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	16,26	25	-	$\text{Ni}(\text{CN})_2$	14,0		
$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	21,4	25	-	$[\text{NiCN}]^\circ$	7,03	25	3,0
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	20,5	25	-				

1.3.3 - Cianeto passível a cloração ⁸¹

Na determinação de cianeto passível a cloração, consideram-se o cianeto livre e cianeto presente em complexos estáveis, tais como os de Cu, Ag, Au. Isto pode ser feito por 3 procedimentos, resumidos na sequência.

No primeiro, 2 alíquotas da amostra destilada são analisadas: uma diretamente, sem efetuar a cloração, e a outra depois da cloração. O método para a determinação é escolhido conforme a faixa de concentração de CN^- presente.

No segundo procedimento, é usado o método colorimétrico. Nesta determinação devem ser usadas 2 alíquotas da amostra. Numa delas, o cianeto passível a cloração e o SCN^- são convertidos a CNCl , pela adição da cloroamina T, que é determinado pela produção da cor com ácido barbitúrico. Na segunda alíquota, o cianeto é mascarado com formaldeído e, posteriormente, o SCN^- presente é determinado pelo método colorimétrico. Pela diferença nos resultados é possível saber a quantidade de cianeto presente na amostra.

O último procedimento envolve o chamado ácido pouco dissociável e permite determinar cianeto passível a cloração pela liberação de HCN por destilação ácida e sua coleta em NaOH para posterior determinação por algum dos métodos padrão, dependendo da faixa de concentração.

1.3.4 – Cloreto de cianogênio ⁸¹

A determinação do CNCl é feita pelo método colorimétrico com cloroamina T e piridina-ácido barbitúrico, omitindo a adição de cloroamina T.

1.3.5 - Cianato ⁸¹

O OCN^- é convertido a carbonato de amônio por hidrólise ácida a temperatura elevada. A quantidade de cianato presente é determinada pela diferença na quantidade de amônio presente na amostra antes e depois da hidrólise.

1.3.6 -Tiocianato⁸¹

O SCN^- é determinado pelo método colorimétrico com nitrato férrico.

Além dos métodos acima mencionados podem ser utilizadas outras técnicas envolvendo equipamentos mais sofisticados. Na tabela 3 apresenta-se um resumo dos métodos padrão, com as respectivas espécies determinadas, destacando-se as vantagens e desvantagens do uso de cada método.

Tabela 3 Métodos padrão para a determinação de cianeto ⁸²

Técnica	Espécie Medida	Vantagens	Desvantagens
Titulação com AgNO₃	Livre	Execução simples. Usado em análises de rotina em mineradora de Ag.	Depende do operador. O ponto final pode ser "mascarado".
Titulação potenciométrica com AgNO₃	Livre	Usados em vários sensores <i>on line</i> . Mais precisa do que a titulação visual.	Determina alguns cianetos ligados com metais. Requer recalibração para usos não rotineiros.
Eletrodo íon-seletivo	Livre	Simples. Rápido. Menor interferência ao cianeto ligado ao metal.	Requer matriz "mascaradora" para resultados exatos. Alguns interferentes precisam ser bloqueados.
Cromatografia Iônica	Livre, SCN ⁻ e CNO ⁻	Resultados precisos	Requer equipamentos de sofisticados e operador especializado.
Colorimetria	SCN ⁻	Método padrão. Simples.	Soluções coloridas podem interferir na determinação.
Cromatografia Líquida de Alta Resolução	Metais	Representa técnica alternativa.	Requer equipamentos de alto-nível e operador especializado. Determina metais mas não os complexos individuais.
Destilação	CNO ⁻	Método padrão. Simples.	Amônia interfere.
Destilação total	Total	Método padrão.	Metais podem não liberar todo o cianeto. Tempo gasto na operação é elevado.
Destilação do ácido pouco-dissociável	Ácido pouco-dissociável	Método padrão.	É variável em relação ao cianeto proveniente de complexos metálicos. Tempo gasto na operação é elevado.

1.4- MÉTODOS CINÉTICOS DE ANÁLISE ^{83, 84}.

Os métodos cinéticos de análise diferem fundamentalmente dos métodos termodinâmicos porque suas medidas são feitas em condições dinâmicas, antes que a reação entre em equilíbrio, enquanto as concentrações dos reagentes e produtos estão variando ⁸³.

Esta característica dos métodos cinéticos, permite a utilização analítica de um número maior de reações químicas pois são adequados para reações que são muito lentas ou que não

se completam quantitativamente e, portanto, seriam problemáticas para os métodos termodinâmicos ⁶. Além disso, é importante destacar os aspectos extremamente favoráveis que tornam a utilização dos métodos cinéticos de análise muito atraente: são de baixo custo e não envolvem sofisticação instrumental. Essas características, além de outras, justificam o interesse no desenvolvimento da metodologia cinética de análise.

Um aspecto que pode ser problemático na metodologia cinética de análise é a reprodutibilidade dos resultados que requer o controle das condições que afetam a velocidade das reações, como: temperatura, pH, força iônica, solventes e o processo de adição e mistura de reagentes. Por exemplo, as reações devem ser feitas sob termostatização e a adição e a mistura de reagentes deve ser feita com critério, sendo, por vezes, necessário o uso de dispositivos especiais como: sistema de injeção manual simultânea de reagentes, ou sistema de mistura de fluxo interrompido (*Stopped Flow*), ou sistemas com fluxo, que representam opções úteis em casos específicos, de acordo a velocidade com que a reação estudada ocorre ⁸⁴.

De acordo com o tipo de reação envolvida, os métodos cinéticos de análise podem ser classificados como mostra na figura 3 ⁸⁴.



Figura 3: Classificação dos métodos cinéticos de análise ⁸⁴

Seguindo esta classificação, o método utilizado no presente trabalho é um método catalítico não enzimático, que envolve uma reação de tipo oxidação-redução.

Para apresentar algumas informações sobre cálculos de métodos cinéticos, é conveniente lembrar que é possível classificar as reações de acordo com sua ordem e

molecularidade, entendendo-se como ordem de reação a soma dos graus dos expoentes das concentrações dos reagentes na equação da lei de velocidade da reação, e por molecularidade, o número de moléculas envolvidas na etapa determinante da reação.

1.4.1 Tratamento de dados em reações catalíticas

Os dados das curvas cinéticas permitem a construção de curvas analíticas que relacionam parâmetros cinéticos com a concentração do analito através de métodos agrupados em duas classes principais: métodos diferenciais e métodos integrais. Há também outras formas de relacionamento linear entre parâmetros cinéticos e concentração de espécies que foram originalmente desenvolvidos a partir ajustes empíricos de funções dos parâmetros cinéticos, que, atualmente, representam métodos estabelecidos ⁸⁴.

Para a discussão de alguns métodos de tratamento de dados cinéticos de análise, considera-se a seguinte reação:



onde A e R são reagentes e P é produto da reação que é monitorada em intervalos e tempo (t). [X] será usado para representar a concentração em mol L⁻¹ de X (espécie que aparecer entre colchetes). Para reações catalíticas é considerada a participação do catalisador que é representado pela letra C.

Métodos Diferenciais ⁸⁴ :

Quando são empregadas reações de 1ª ordem, as curvas analíticas são representadas por gráficos (log[R] x t). As inclinações das retas variam linearmente com a concentração inicial da espécie monitorada.

Método da velocidade inicial: (medidas nos instantes iniciais da reação, quando de 2 a 10% da reação ocorreu)

$$\frac{dsinal}{dt} \text{ ou } \frac{\Delta sinal}{\Delta t} \quad \text{para } t_i = 0 \quad \text{Eq.1}$$

Há vantagens como a minimização de efeitos de reações paralelas e contribuições da reação reversa, que favorecem a reprodutibilidade dos resultados. Entretanto, deve-se ter a disponibilidade de sistema de detecção sensível a pequenas e rápidas variações de sinal correspondente à concentração da espécie monitorada.

Também podem ser empregadas condições de reações de pseudo-primeira ordem, pois as medidas são feitas no início da reação, quando a variação na concentração dos reagentes ou

dos produtos é virtualmente nula. Como a quantidade de produto é pequena, a contribuição da reação reversa é desprezível, a velocidade medida não é significativamente modificada e complicações derivadas de possíveis reações laterais são nulas no período da velocidade inicial.

As considerações matemáticas envolvem o fato de que se as medidas de velocidade inicial são feitas, a $[P]$ pode ser diferenciada em relação a $[A]$:

$$\frac{d[P]}{d[A]} = (k' [C]_0 + k_i) t \quad \text{Eq. 2}$$

onde $[C]_0$ = concentração inicial do catalisador.

Métodos de medidas de inclinação:

$$\frac{dsinal}{dt} \text{ ou } \frac{\Delta sinal}{\Delta t} \quad \text{para } t_i \neq 0 \quad \text{Eq. 3}$$

Estes métodos têm analogia com os métodos de velocidade inicial, diferindo apenas no intervalo de tempo usado para tomada de dados, que não fica limitado aos instantes iniciais da reação.

Métodos integrais⁸⁴

Nesses métodos, é feita a integração de equações cinéticas em intervalos de tempo constante, finito mas não necessariamente pequeno ($\Delta t = t_2 - t_1$).

- **Método do tempo fixo (medidas em Δt constante)**

Envolve a medida da concentração do reagente ou do produto em um intervalo de tempo pré-selecionado, a partir do início da reação:

$$\Delta[P] = (k' [C]_0 + k_i) \Delta t \quad \text{Eq. 4}$$

Se Δt é constante (isto é, se $[P]$ é medido em um tempo fixo), $[C]$ será diretamente proporcional a variação de $[P]$, no intervalo de tempo pré-selecionado, Δt , em determinadas faixas de concentração. Então, plotando $\Delta[P]$ como uma função de $[C]_{\text{inicial}}$, será obtida uma reta com inclinação $k' \Delta t$ que interceptará o eixo x em $k_i' \Delta t$.

- **Método do tempo variável (medidas em $\Delta[R]$ constante)**

Também conhecido como método da concentração fixa ou constante, este método envolve a medida do tempo necessário para uma determinada variação de propriedade do sistema, que é proporcional à concentração de alguma espécie envolvida na reação:

$$\frac{1}{\Delta t} = (k' [C]_{\text{inicial}} + k_i) / \Delta[P] \quad \text{Eq. 5}$$

Então, uma vez que $\Delta[P]$ é constante, o gráfico ($1/\Delta t \times [C]$) dará uma reta de inclinação $k'/\Delta[P]$. Na prática, o método envolve um limite fixo como parâmetro analítico medido e medição do tempo requerido pelas séries de padrões até alcançarem este valor. As curvas analíticas com relação linear são representadas por gráficos de ($1/\Delta t \times [C]_{\text{inicial}}$).

- Métodos das tangentes

Esses métodos são baseados na construção de curvas analíticas de valores de tangentes das curvas cinéticas (gráficos $[R] \times t$), sendo que de acordo com a ordem de reação, diferentes funções dessas tangentes podem ser relacionadas para o estabelecimento de gráficos lineares.

1.5- NITROCOMPOSTOS AROMÁTICOS ⁸⁵

Os nitrocompostos aromáticos, têm grande importância na síntese de corantes desde a descoberta da mauveína, por Perkin em 1856. Outros desenvolvimentos técnicos levaram ao uso como explosivos e como intermediários para a fabricação de produtos farmacêuticos e outros compostos aromáticos de importância comercial ⁸⁵.

1.5.1 - Preparação dos Nitrocompostos ⁸⁵

O fator mais importante que tem contribuído no amplo uso dos nitrocompostos é a facilidade de preparação por nitração direta do anel aromático. Se um grupo nitro está presente no anel aromático, a velocidade de substituição dos hidrogênios decresce ainda mais quando está presente um halogênio. Por isso são necessários ácidos mais concentrados e uma temperatura maior para obter quantidades apreciáveis do produto dinitrado. Quando ocorre a substituição do segundo hidrogênio, o grupo nitro entra principalmente na posição meta, como ilustra a figura 4.

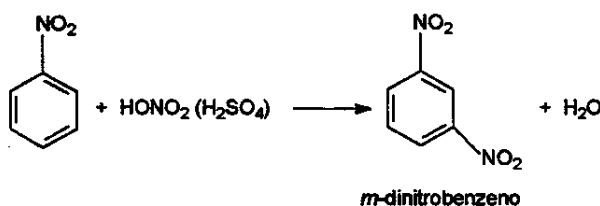


Figura 4. Nitração do nitrobenzeno

É muito difícil introduzir um terceiro grupo nitro no benzeno por nitração direta.

Devido ao efeito ativador do grupo metila, o tolueno é nitrado mais facilmente que o benzeno. Os principais produtos formados são: uma mistura de *o*- e *p*-nitrotolueno, passando a 2,4-dinitrotolueno e, finalmente, 2,4,6-trinitrotolueno (TNT). O *o*-nitrotolueno também forma 2,6-dinitrotolueno, que também pode ser nitrado para formar TNT, conforme mostra a figura 5.

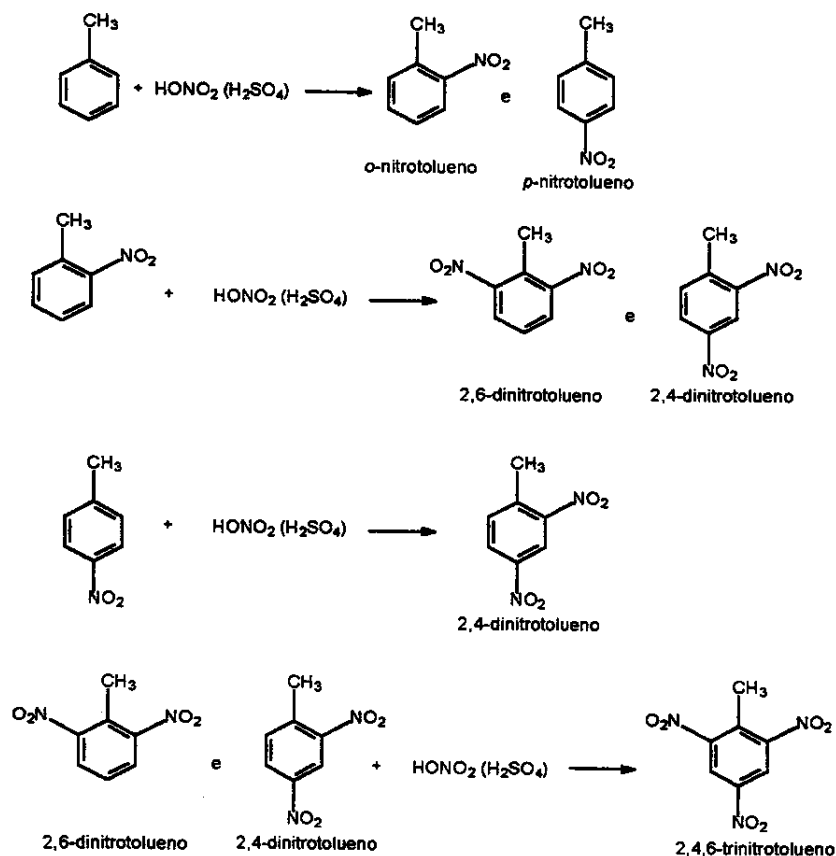


Figura 5 Síntese de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) ⁸⁵

1.5.2 - Propriedades Físicas dos Nitrocompostos ⁸⁶

Os nitrocompostos aromáticos são geralmente sólidos, incolores ou amarelos. Alguns hidrocarbonetos mononitrados são líquidos a temperatura ambiente. O grupo nitro possui um momento dipolar alto e os nitrocompostos têm altos pontos de ebulição.

O nitrocomposto aromático de menor ponto de ebulição, o nitrobenzeno, possui um momento dipolar de 4,3 D e ferve a 209 °C. Devido à capacidade do grupo nitro de produzir cristalinidade e aos altos pontos de ebulição os compostos nitrados, tais como a 2,4-dinitrofenilhidrazina e o cloreto de 3,4-dinitrobenzoila, os nitro-compostos são usados para a preparação de derivados químicos para identificação de substâncias.

O *o*-dinitrobenzeno é um sólido branco com ponto de fusão entre 117-118 °C, já o isômero *m*-dinitrobenzeno é um pó amarelo com ponto de fusão de 89 °C, o *p*-ditrobenzeno é um sólido branco que têm ponto de fusão entre 173-174 °C ⁸⁶.

Os compostos nitro-aromáticos são pouco solúveis em água, o nitrobenzeno, por exemplo 0,19 g em 100 g de água a 20 °C, o *o*-dinitrobenzeno 0,01 g em 100 de água 20 °C ¹¹. Os líquidos são bons solventes para muitos compostos orgânicos e para alguns sais inorgânicos, em especial aqueles que podem aceitar um par de elétrons não compartilhados e formar um complexo, como o ZnCl₂ ou AlCl₃.

O nitrobenzeno absorve luz ultravioleta intensamente próximo à região visível. As perturbações eletrônicas que outros grupos na molécula podem produzir ou a interação com outras moléculas podem deslocar a banda de absorção para comprimentos de onda maiores fazendo com que os compostos e suas soluções sejam amarelas, laranjas ou vermelhas.

Embora os grupos nitro aumentem a complexidade do espectro no infravermelho dos compostos aromáticos, a banda de absorção devido à ligação C-N aparece na mesma região dos compostos nitro alifáticos, entre 1565 – 1500 cm⁻¹ e 1380-1320 cm⁻¹. Os grupos fortemente eletronegativos na posição *para* ou alguns grupos volumosos que na posição *orto* impedem a coplanaridade do grupo nitro, produzem um deslocamento na absorção para os extremos de maior frequência dentro das regiões mencionadas. No entanto, grupos fortemente doadores de elétrons na posição *orto* ou *para* conduzem a uma absorção a frequências menores.

1.5.3 - Ação Fisiológica dos Nitrocompostos ⁸⁶

Os nitrocompostos que têm uma pressão de vapor suficientemente alta, possuem odores fortes e característicos, sendo, em geral, substâncias altamente tóxicas. Ainda as substâncias de baixa pressão de vapor são perigosas já que são facilmente absorvidas através da pele, particularmente quando estão em solução. Os sintomas de envenenamento são tonturas, dores de cabeça, pulso irregular e cianose (lábios e ponta dos dedos azuis causados por uma interação da hemoglobina). Um prolongado contato conduz à morte.

1.5.4 - Reações dos Nitrocompostos Aromáticos ⁸⁶

As reações no núcleo:

O grupo nitro tem um efeito desativador e orientador *meta* em reações de substituição eletrofílica dos hidrogênios nucleares. A característica de aceitar elétrons do grupo, conduz à ativação do núcleo para a substituição nucleofílica do hidrogênio. Além disso, os complexos

intermediários *orto*, produzidos por reagentes doadores de elétrons possuem um par de elétrons desemparelhados e, por tal motivo, uma carga negativa em vez de uma carga positiva na representação das estruturas de ressonância. Por isso, os grupos receptores de elétrons conduzem a substituição em *orto* e *para*. O grupo nitro ativa particularmente essas posições para que tanto o efeito indutivo como o de ressonância atuam na mesma direção, como ilustra a figura 6.

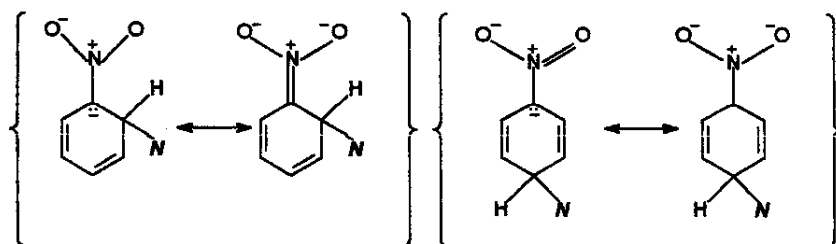


Figura 6 Estruturas de ressonância do nitrobenzeno em reações de substituição eletrofílica ⁸⁵.

Um exemplo de substituição nucleofílica é a formação de *o*-nitrofenol (*o*-hidroxinitrobenzeno), quando o nitrobenzeno é aquecido com KOH em presença de ar, figura 7.

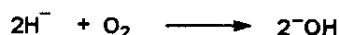
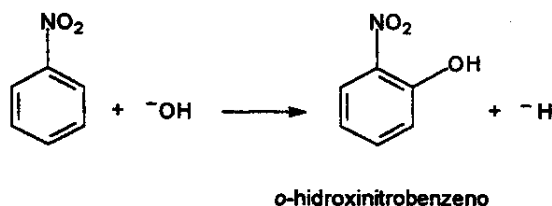


Figura 7 Formação do *o*-nitrofenol em presença de ar ⁸⁵.

Em geral, ocorre o deslocamento nucleofílico dos grupos nitro, especialmente quando está presente mais de um grupo nitro, conforme ilustram as figuras 8 a 10.

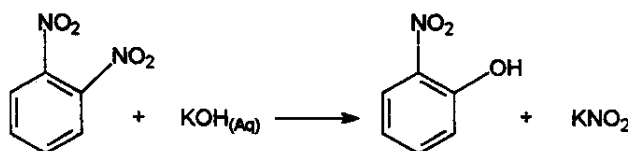


Figura 8 Deslocamento nucleofílico do grupo nitro por OH⁻ ⁸⁵

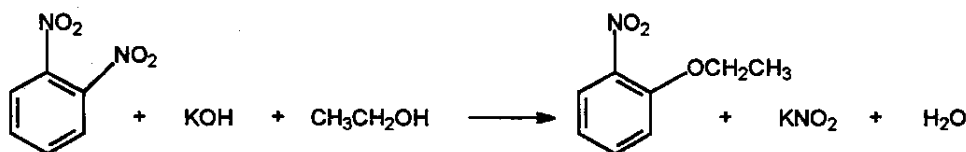


Figura 9 Deslocamento nucleofílico do grupo nitro por CH₃CH₂O⁻ ⁸⁵

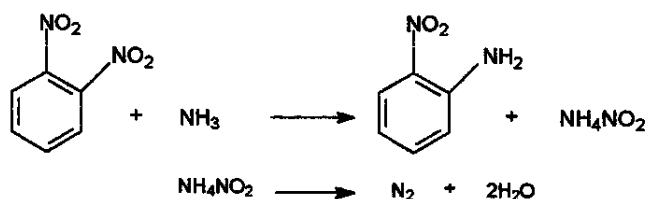


Figura 10 Deslocamento nucleofílico do grupo nitro por NH_3 ⁸⁵

O *p*-dinitrobenzeno comporta-se de maneira similar, já o *m*-dinitrobenzeno não tem esse comportamento. Por outro lado, o 1,3,5-trinitrobenzeno reage com metóxido de sódio em metanol formando 1,3- dinitro-5-metoxibenzeno.

1.5.5 - Hidrocarbonetos Nitrados Importantes ⁸⁶

O nitrobenzeno foi preparado pela primeira vez em 1834 por Mitscherlin, que o chamou de nitrobenzida. Ele é o nitrocomposto mais importante. No ano de 1964, a produção nos Estados Unidos foi de 110 milhões de kg e o preço de venda foi de 18 centavos por kg. Muito pouco do mesmo é usado como tal, pois praticamente tudo é convertido a anilina. Devido a seu odor, o nitrobenzeno é chamado de azeite de "mirbana". Foi usado para dar sabor e como perfume de sabonete, também para adulterar o azeite artificial de amêndoas amargas. Sua grande toxicidade fez com que essas práticas fossem abandonadas. Como pode penetrar no couro, foi empregado como solvente para pasta de sapatos, mas isto também foi suspenso por terem ocorrido envenenamentos pela adsorção dos seus vapores através da pele. Estes motivos acabaram levando à proibição de seu uso na maioria dos países.

Alguns dos di e trinitroalquibenzenos têm odor parecido com o dos almíscares e são usados em perfumaria. Também podem estar presentes grupos metoxilos e acetilos. Estes compostos são conhecidos como almíscares sintéticos; ou nitro- almíscares, embora não se encontrem quimicamente relacionados com os almíscares verdadeiros, que são cetonas macrocíclicas.

O 1,3,5-trinitrobenzeno é um explosivo mais importante do que o TNT, mas não é preparado com bom rendimento por nitração direta do benzeno, devido à dificuldade de introdução do terceiro grupo nitro na ausência de um grupo ativador. Pode ser preparado em pequena escala, para ser usado como reagente, por descarboxilação do ácido 2,4,6-trinitrozênzóico, obtido por oxidação do TNT.

O ácido 2,4,6-trinitrobenzóico é descarboxilado mais facilmente do que a maioria dos ácidos benzóicos. O forte caráter receptor de elétrons dos grupos nitro facilita a formação do

carbono intermediário. A estabilidade do ânion explica também o intercâmbio de hidrogênio do trinitrobenzeno por deuterio, em etanol deuterado alcalino.

O 2,4,6 trinitrotolueno, conhecido comumente como TNT, é o mais importante explosivo militar. É usado em bombas e granadas de mão, isolado ou associado com outros explosivos. Como funde a 81 ° C e não explode até 280 °C, as bombas podem ser carregadas com este produto em estado líquido deixando-o solidificar. É relativamente inercial a pancadas e deve ser explodido por meio de um detonador. A produção nos Estados Unidos durante a segunda guerra mundial, atingiu provavelmente um milhão de toneladas anuais. Pensa-se que a primeira bomba H explodida tinha uma força equivalente à explosão de cerca de 14 milhões de toneladas de TNT. Uma boa quantia de TNT é usada para as demolições não militares.

1.6- SISTEMA REACIONAL:

O presente trabalho fundamenta-se no método colorimétrico para detecção de cianeto proposto por Guilbault e Kramer ¹, o qual é baseado no efeito catalítico dos íons cianeto na reação entre *p*-nitrobenzaldeído (PNB) * e *o*-dinitrobenzeno (ODB) * em meio alcalino. As reações que representam o sistema são apresentadas na figura 11.

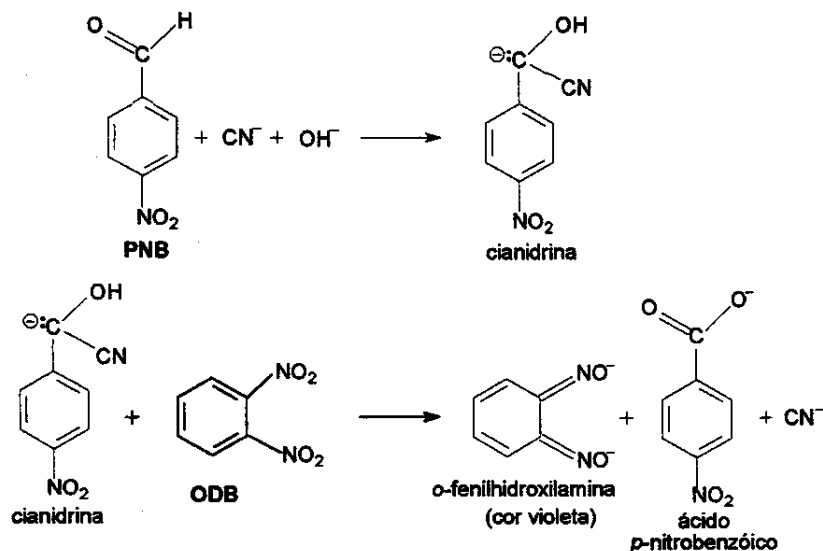


Figura 11 Esquema da reação de *p*-nitrobenzaldeído com *o*-dinitrobenzeno em meio alcalino catalisada por íons cianeto ¹.

* A partir deste ponto, serão usadas estas abreviaturas para *o*-dinitrobenzeno e *p*-nitrobenzaldeído, respectivamente.

De acordo com o esquema proposto, o PNB reage com o íon cianeto, em meio alcalino para a formação de uma cianidrina, a qual reage com ODB para a produção de um composto violeta intensamente colorido, o diânion da o-nitrofenilhidroxilamina, tomando possível o monitoramento espectrofotométrico da reação.

O método proposto foi escolhido por apresentar grande seletividade ao cianeto livre. De acordo com os autores, somente o próprio cianeto foi detectado entre mais de 35 íons testados, descritos na Tabela 4. Isto representa uma grande vantagem já que a maioria dos métodos para CN^- apresentam problemas de interferência principalmente por íons sulfeto e tiocianato⁸¹.

Tabela 4 Íons que não apresentam interferência na reação de PNB com ODB em meio alcalino, catalisada por íons cianeto, conforme o proposto por Guilbault e Kramer¹

I^- , Cl^- , Br^- , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , OCN^- , HCO_3^- , PO_3^{2-} , WO_4^{2-} , HSO_4^- , BiO_3^- , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , BrO_4^- , IO_3^- , MoO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ClO_2^- , ClO_3^- , SCN^- , F^- , SiO_3^{2-} , BrO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ClO^- , S^{2-} , TeO_3^{2-} e ânions orgânicos como citrato e tartarato, além de vários nitrilos e isocianatos.

Nas condições da proposta original, podem ser detectados até $45 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cianeto, sem uso de modificador. Com a isonitroso-benzoil-acetona como modificador, pode ser detectada até uma concentração de $1,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ de CN^- total. Porém, o tempo de medida aumenta, já que deve-se aguardar 7 minutos para que o modificador atue. O esquema da figura 12 ilustra as reações que produzem o efeito modificador da isonitroso-benzoil-acetona; trata-se da produção de outra molécula de HCN por cada íon CN^- presente.

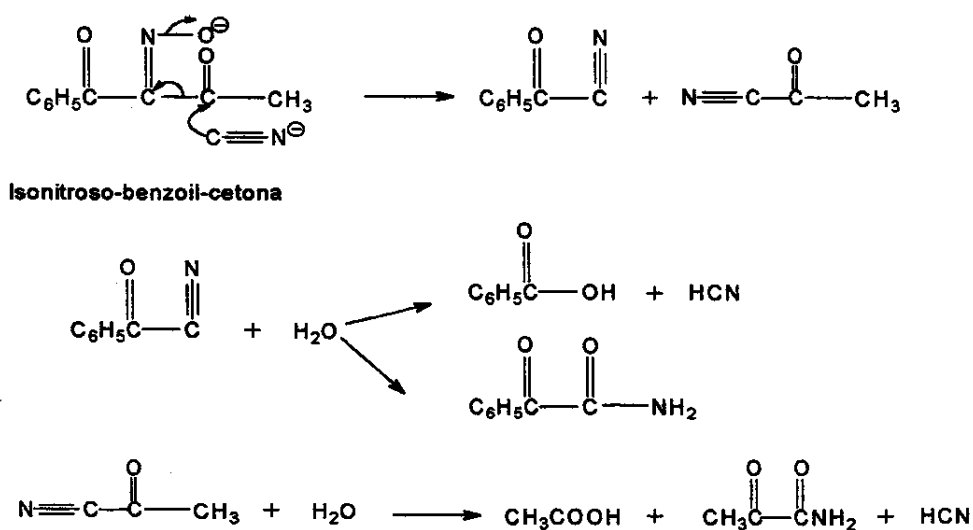


Figura 12 Esquema da reação de isonitroso-benzoil-cetona com íons cianeto¹.

O presente trabalho visou a determinação de cianeto livre fundamentando-se em pesquisas anteriores de Tubino e colaboradores ^{2, 87}.

Estes trabalhos ^{2, 87}, forneceram dados indicativos da possibilidade de implementação de um método cinético catalítico para a determinação de cianeto livre em níveis de concentração da ordem de ng L⁻¹. Em determinações realizadas com o spot test ² foi possível a determinação de cianeto na faixa de µg L⁻¹. As condições de partida do presente trabalho fundamentam-se nas pesquisas realizadas com amostras de tiquiras ⁸⁷, visando o aprimoramento do método cinético.

Foram também considerados no estudo, os aspectos que podem ser avaliados nos métodos cinéticos de análise, visando o aumento na velocidade da reação, como: a concentração dos reagentes, a temperatura de reação e o pH. Modificações no solvente, no processo de mistura de reagentes e na homogeneização da mistura reacional foram também estudados para beneficiar o método cinético.

No presente trabalho, além da avaliação do efeito das variações na concentração de reagentes e da temperatura de reação, foi feito um estudo que avalia a viabilidade do uso de reagentes de menor custo.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

- **Desenvolver método cinético catalítico para determinação de cianeto livre**

- **Otimizar as condições experimentais, visando baixar o limite de detecção**
 - Verificar a influência da temperatura,
 - Verificar a influência do pH
 - Verificar a influência das concentrações dos reagentes

- **Realizar um estudo comparativo usando reagentes de diferentes purezas**

- **Testar o método com amostras de tiquiras (aguardente obtida pela fermentação da mandioca brava) e efluentes industriais**

CAPÍTULO 3:

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.

3.1.1. Reagentes:

- cianeto de potássio 96 % P.A. (Merck)
- PNB (Riedel-de Haën)
- ODB 99 % (Sigma)
- ODB 99,7 % (Sigma)
- etileno glicol monometil éter, metoxietanol, reagente de grau analítico (Nuclear)
- álcool etílico de grau analítico (Nuclear)
- hidróxido de sódio de grau analítico (Nuclear)
- clorofórmio de grau analítico (Synth)
- carvão ativo de grau analítico (Synth)
- celite de grau analítico (Synth)
- ácido sulfúrico 95-97 % P.A. (Merck)
- água destilada em destilador de vidro e, a seguir, deionizada foi utilizada no preparo das soluções empregadas.
- detergente Extran® AP 11 fracamente alcalino (Merck)
- sal dissódico do ácido etileno diamino tetraacético, EDTA, de grau analítico (Cinética Química Ltda.)

3.1.2. Materiais:

- Balões Volumétricos de: 5, 10, 50 e 100 mL
- Pipetas Volumétricas de: 1, 2, 5, 10, 20 e 25 mL
- Micropipeta regulável SciTech de 1000 µL
- Micropipeta regulável SciTech de 200 µL
- Celas de quartzo ou vidro 1,00 cm de caminho óptico
- Sistema de permeação por membrana de Teflon®.
- Cronômetro Technos
- Tesoura com ponta fina
- Fita tipo veda-rosca de Teflon® (Tigre, 18 mm x 25 m)
- Frascos de polietileno de 100, 250 mL.

3.1.3. Equipamentos:

- Balança analítica, Mettler AE 200.
- Espectrofotômetro UV-VIS HP8452A diode array, com suporte para celas termostatzado, operado por microcomputador com o programa HP8452^{®i} para aquisição e gravação de dados.
- Espectrofotômetro UV-VIS Pharmacia Biotech Ultrospec 2000, com suporte para celas termostatzado, operado por microcomputador com o programa SWIFT^{®ii}, para aquisição e gravação de dados.
- Banho termostatzador RCS Lauda RC6
- Sistema deionizador de água Milipore Ultra Pure Water System Mili Q 200
- Rotoevaporador Büchi, 461.

3.2 - SOLUÇÕES

3.2.1. Solução de PNB 0,10 mol L⁻¹

Uma massa de 0,3778 g (medida em balança analítica) foi dissolvida em balão volumétrico de 25,0 mL, com metoxietanol. A solução foi preparada semanalmente e armazenada em geladeira com proteção da luz.

3.2.2. Solução de ODB 0,10 mol L⁻¹

Uma amostra de 0,4202 g do reagente (balança analítica) foi dissolvida, em balão volumétrico de 25,0 mL, com metoxietanol. A solução foi preparada semanalmente e armazenada em geladeira com proteção da luz.

3.2.3. Soluções de NaOH na faixa de 0,5 a 10 mol L⁻¹

As soluções foram preparadas mensalmente em balão volumétrico, em água deionizada e estocadas em frasco de polietileno à temperatura ambiente.

ⁱ Hewlett Packard, 1991

ⁱⁱ Pharmacia Biotech, 1994

3.2.4. Solução estoque de KCN 100 $\mu\text{g L}^{-1}$

Uma massa de 0,1000 g do sal foi dissolvida, em balão volumétrico de 1,0 L, em água deionizada e com 1,00 g de NaOH. Esta solução 100 mg L^{-1} passou posteriormente por diluições sucessivas e adequadas até que se obteve 1 litro uma solução 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de KCN, à qual foi adicionado 1,00 g de NaOH. Esta solução foi armazenada em frasco âmbar e em geladeira.

3.2.5. Soluções de CN^- 10, 15, 20, 30, 50, 60, 70 e 100 ng L^{-1}

As soluções de CN^- foram preparadas a cada 3 dias a partir de diluições adequadas da solução estoque 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de KCN a fim de se obter a concentração desejada de CN^- .

3.2.6. Solução etanol:água 40 % em volume

Para cada 10,0 mL de solução, 4,0 mL de etanol foram misturados com 6,0 mL de água deionizada. A solução foi preparada semanalmente e estocada em frasco de vidro.

3.2.7. Solução de H_2SO_4 2 mol L^{-1}

Para cada 100,0 mL de solução, 11,1 mL de H_2SO_4 foram misturados com água deionizada, em balão volumétrico de 100 mL. A solução obtida foi estocada em frasco âmbar a temperatura ambiente.

3.3 - LIMPEZA DA VIDRARIA

Considerando-se a faixa de concentração e a reatividade das soluções de trabalho, a limpeza da vidraria é muito importante e foi realizada com muito rigor. A vidraria que tinha contato direto com a mistura reacional era inicialmente enxaguada com álcool e depois lavada com uma solução diluída de hipoclorito de sódio (água sanitária). Isto deve ser feito para eliminação de cianeto que é reduzido pelo hipoclorito em meio alcalino⁸⁸, figura 13.

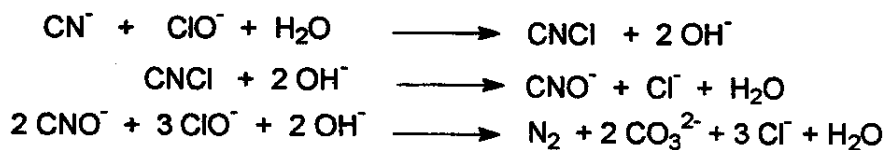


Figura 13 Equações das reações de redução do CN^- por ClO^- em meio alcalino⁸⁸.

Uma vez eliminado o cianeto, era importante eliminar também o excesso de hipoclorito, pois este ânion pode afetar diretamente nos resultados das experiências seguintes. Para isso, a vidraria era lavada com detergente (Extran®), depois com água de torneira, e, finalmente, enxaguada várias vezes com água destilada e água deionizada. Como recomendação, o último enxágue era feito com o solvente a ser contido na vidraria.

A vidraria que não entrava em contato com cianeto era lavada apenas com detergente (Extran®), seguindo-se os enxágues com água destilada, água deionizada e etanol.

As celas de quartzo eram enxaguadas com etanol até remoção completa do excesso da mistura reacional. Na seqüência, procedia-se a lavagem com detergente (Extran®) e enxaguava-se com água deionizada e finalmente enxaguava-se com etanol.

3.4 - PURIFICAÇÃO DO ODB 99 %

Para purificar 5,00 g do reagente impuro (ODB, 99 %, Sigma), o sólido foi dissolvido em aproximadamente 50 mL de clorofórmio, num balão de 150 mL. Foram adicionados cerca de 0,20 gramas de carvão ativo e deixou-se em refluxo por 30 minutos, cuidando para que a temperatura não ultrapassasse 80 °C.

Posteriormente, a solução foi filtrada num sistema para filtração a vácuo preparado com uma camada de celite, com cerca de 1cm de espessura.

Para monitorar a purificação, realizava-se cromatografia em camada delgada.

Do filtrado, o solvente foi evaporado com ajuda de um rotoevaporador. Cerca de 3,9 g do reagente purificado eram obtidos, caracterizando um processo com 78 % de rendimento. O sólido amarelo claro obtido era armazenado em local seco, fresco, evitando o contato com a luz.

3.5 – ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DO ODB 99 E 99,7 %

Devido à diferença de cor entre ODB 99 % (amarelo escuro) e ODB 99,7 % (amarelo claro) foram realizados estudos de caracterização a fim de detectar possíveis contaminantes presentes no ODB 99 %. Amostras de ODB Sigma 99 % purificado e 99,7 % foram submetidas a análises por espectroscopia no infravermelho, RMN¹H e espectroscopia de massas, além da determinação do ponto de fusão.

Os resultados apresentados na seqüência não permitiram detectar diferenças significativas para identificação de nenhuma espécie presente no reagente de menor pureza.

3.5.1. Ponto de fusão:

O ponto de fusão foi determinado para cada composto tomando as devidas precauções já que os nitrocompostos são explosivos. O monitoramento da fusão de uma pequena amostra do reagente foi monitorado incrementando-se lentamente a temperatura no equipamento Mettler FP5. O valor encontrado 117-118 °C foi igual ao valor encontrado na referência bibliográfica consultada ⁸⁶. Devido à coloração apresentada das amostras pode pensar-se na coexistência do isômero *meta*, já que tanto o *orto* como o *para* são sólidos brancos e o *meta* um sólido amarelo ⁸⁶. Porém, já que o valor de ponto de fusão para o isômeros *meta* é muito diferente ao do *orto* pode se pensar em que a impureza está em níveis muito baixos.

3.5.2. Espectroscopia no Infravermelho:

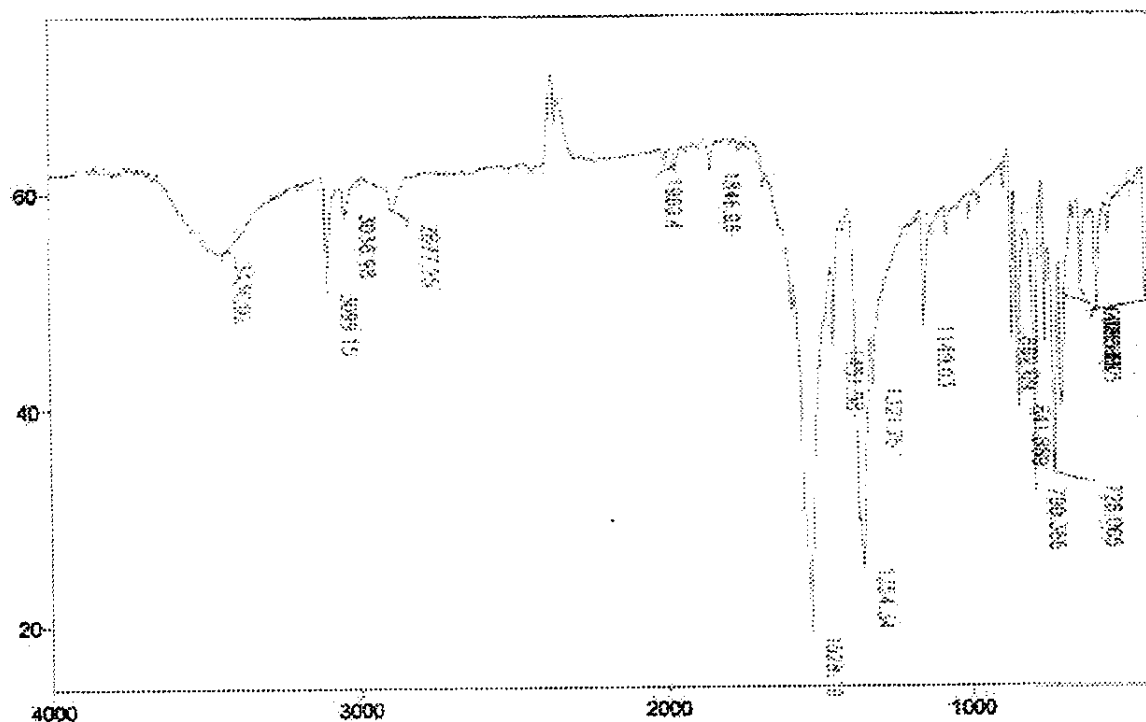
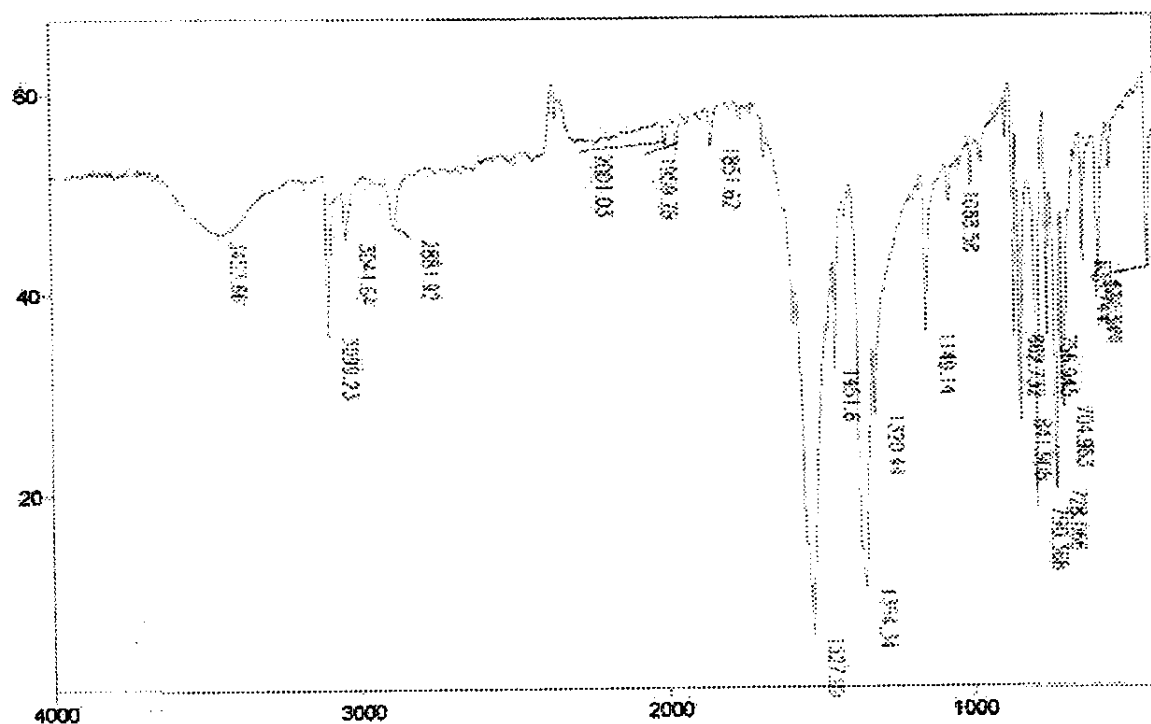
Foram obtidos os espectros no infravermelho dos compostos ODB 99 % e ODB 99,7 %. Após comparação minuciosa, não foram encontradas diferenças significativas entre os 2 espectros (figura 14) que evidenciem a presença de alguma espécie diferente.

3.5.3. Ressonância Magnética Nuclear de ¹H:

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H dos compostos ODB 99 % e ODB 99,7 % também foram obtidos e, analogamente à espectroscopia no infravermelho, não foram encontradas diferenças significativas entre os 2 espectros, que evidenciem a presença de alguma espécie diferente. Os espectros são apresentados nas figura 15 e 16.

3.5.4. Espectroscopia de massas:

Também foram obtidos os espectros de massas dos compostos ODB 99 % e ODB 99,7 %. Novamente, foram obtidos espectros idênticos que não evidenciaram a presença de qualquer espécie diferente. Esses espectros estão apresentados nas figuras 17 e 18.

Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)**Figura 14** Espectros de infravermelho médio para ODB 99 % (acima) ODB 99,7 % (embaixo)

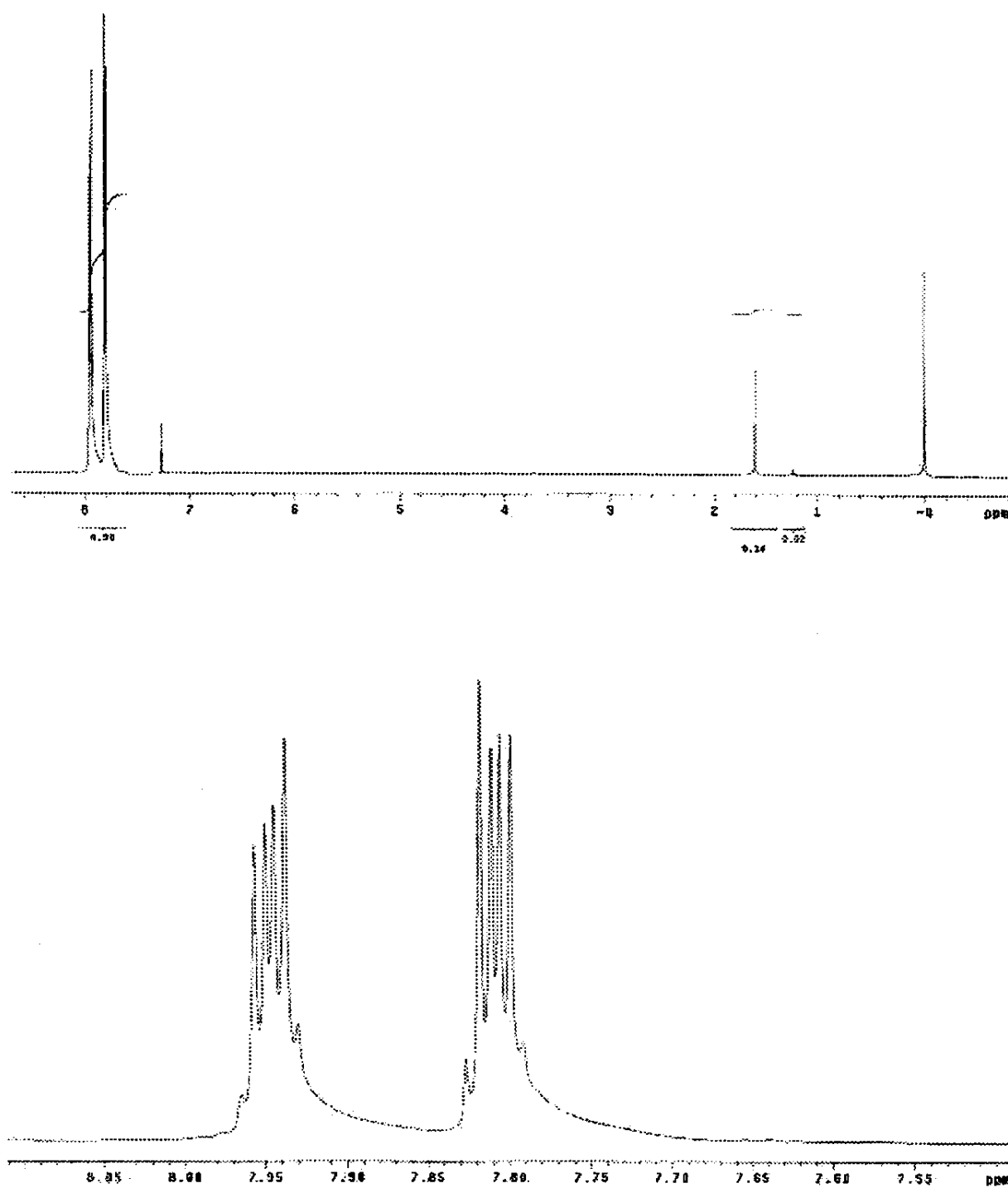


Figura 15 Espectro de RMN ^1H do ODB 99,7 %

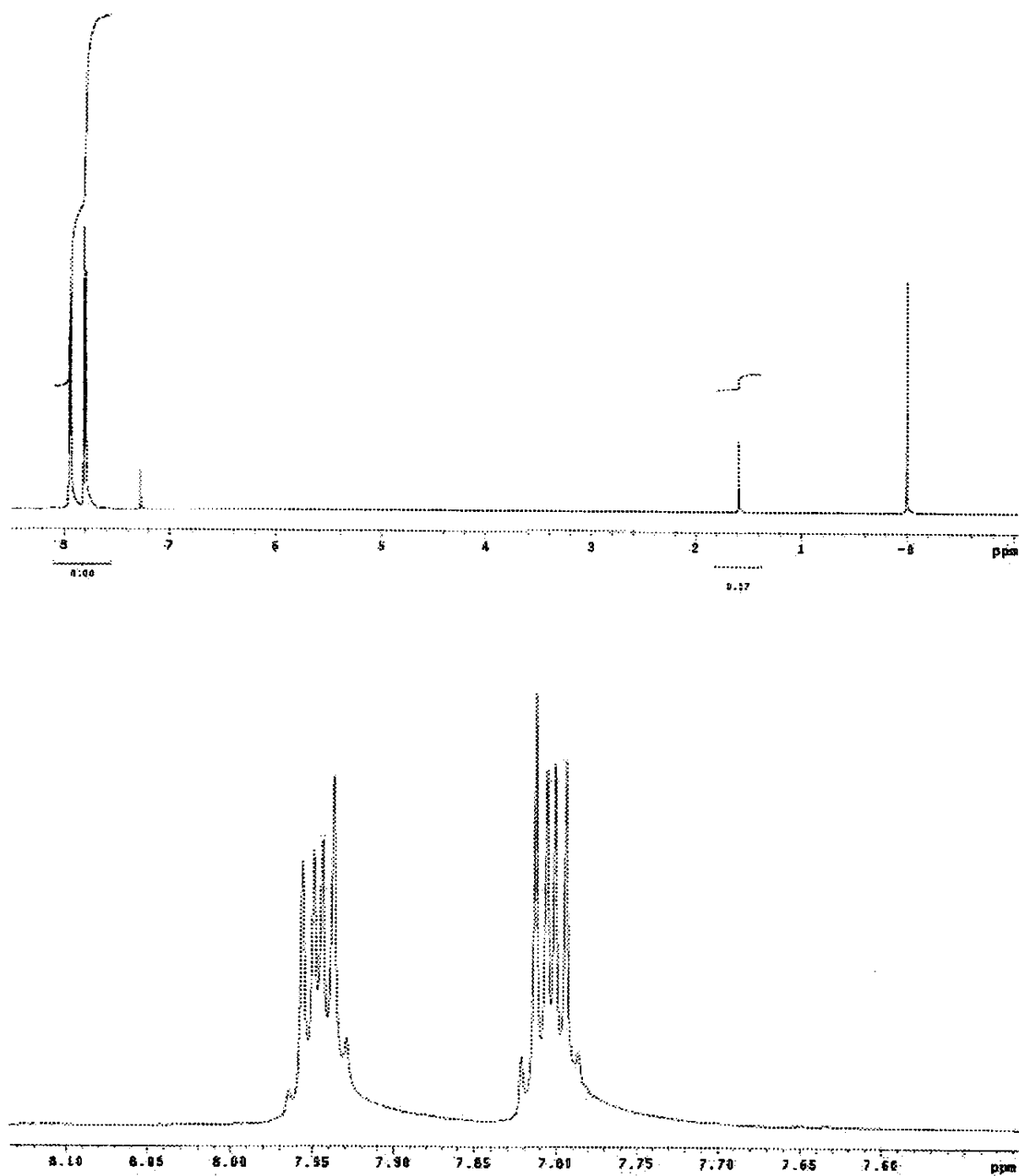


Figura 16 Espectro de RMN ^1H do ODB 99 %

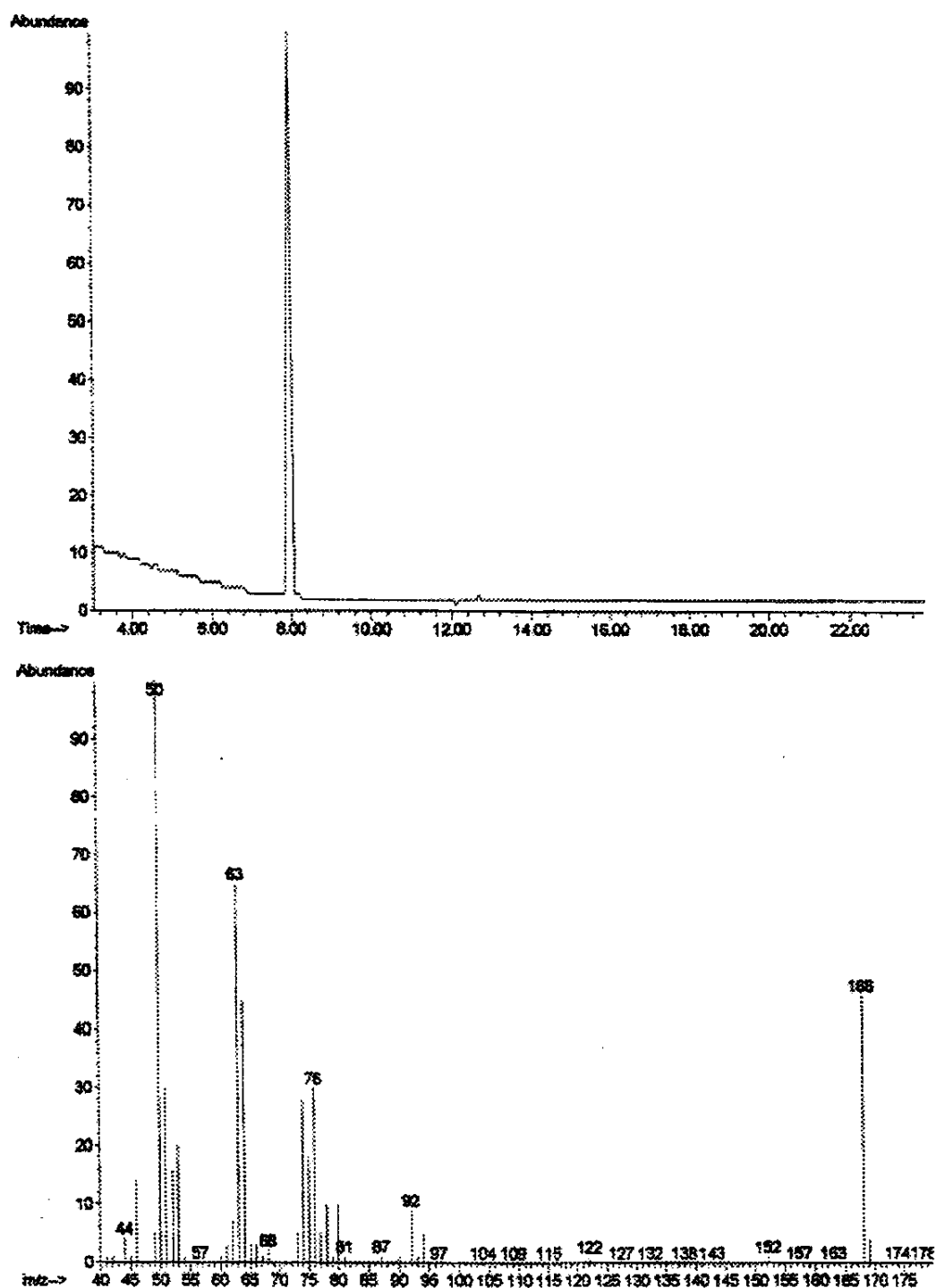


Figura 17 Espectro de massas para o ODB 99,7 %

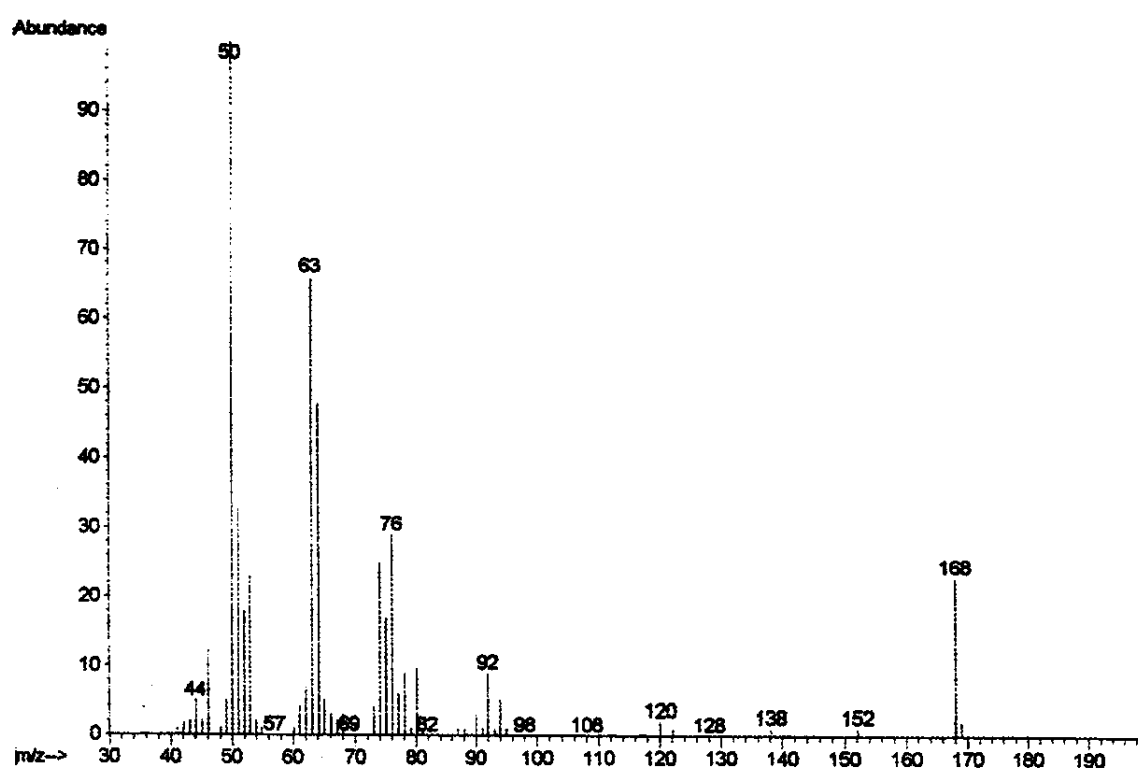
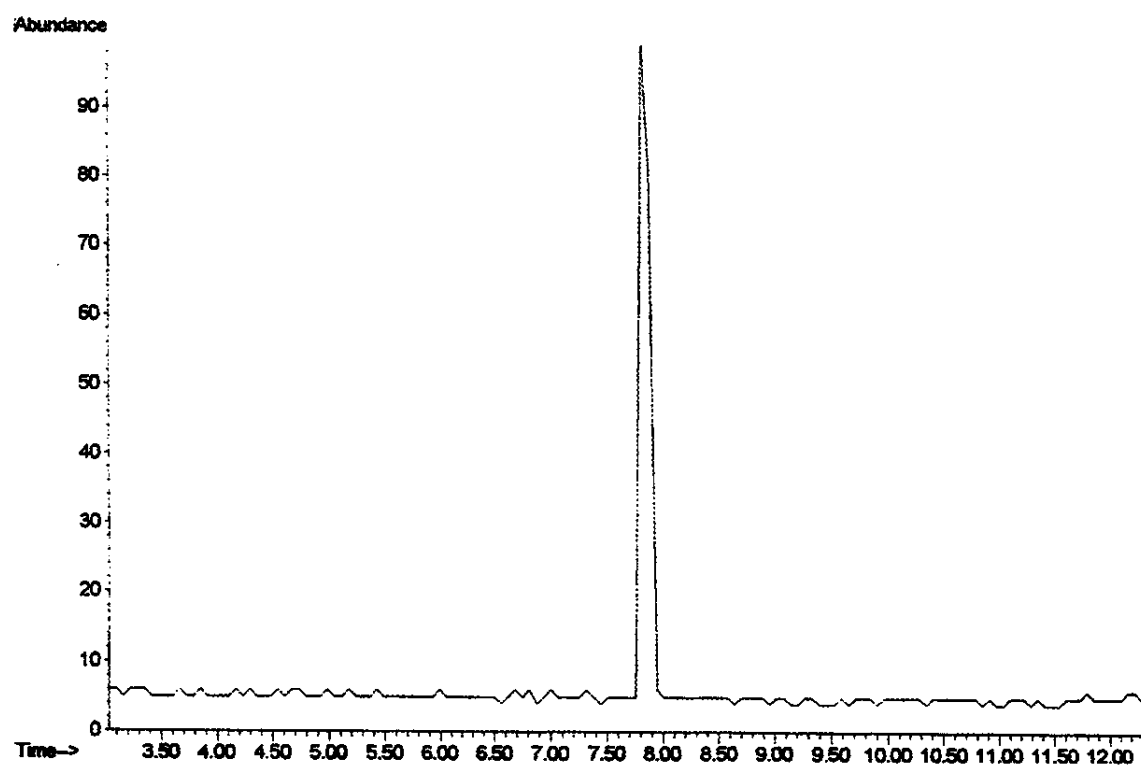


Figura 18 Espectro de massas para ODB 99 %

3.6 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:

No presente trabalho, os experimentos foram planejados visando a comparação dos resultados que seriam obtidos com a variação da pureza do ODB. Como o reagente ODB 99% é de menor custo, seu uso na análise, caso fosse viável, diminuiria também o valor das determinações, o que permitiria atingir um dos objetivos da dissertação. Com tal motivo, os testes realizados nas duas primeiras etapas foram feitos com ODB em ambas as purezas, nas mesmas condições de reação.

3.6.1. Etapa I: Estudo da reação nas concentrações propostas por Tubino e Dias⁸⁷

As condições da Etapa I estão fundamentadas nos trabalhos de Tubino e Dias⁸⁷ e na proposta original de Guilbault e Kramer¹. A tabela 5 apresenta com maior detalhe as condições empregadas por cada autor, assim como as condições de cada sub etapa do presente trabalho.

Tabela 5. Condições de reação da Etapa I.

CONDIÇÕES DE REAÇÃO		Tubino e Dias ⁸⁷	Guilbault e Kramer ¹	Presente trabalho	
				Etapa I.1	Etapa I.2
Concentração na mistura reacional (10 ⁻² mol L ⁻¹)	ODB	2,0	4,5	2,0	2,0
	PNB	2,0	4,5	2,0	2,0
	NaOH	1,0	2,2	1,0	1,0
Solvente, proporção em volume	etanol:metoxietanol:água	2:2:1	–	2:2:1	–
	metoxietanol:água	–	9:1	–	9:1
Temperatura (± 0,1 °C)		25,0	25,0	25,0	25,0
Comprimento de onda (nm)		560	560	555	450 e 560
Relação molar	ODB:PNB:NaOH	1 : 1 : 0,5	1 : 1 : 0,5	1 : 1 : 0,5	1 : 1 : 0,5
	ODB:PNB:NaOH:etanol	1 : 1 : 0,5 : 343	–	1 : 1 : 0,5 : 343	–

É importante ressaltar que na sub etapa I.1 o monitoramento cinético da reação foi feito no comprimento de onda de 555 nm, por se tratar de um máximo de absorção, como será apresentado nos resultados do presente trabalho.

Já na sub-etapa I.2, o monitoramento foi feito em 560 nm, como os autores consultados sugerem, e em 450 nm ter sido detectado experimentalmente no presente estudo um indício de outro máximo de absorção, provavelmente relacionado com outra reação catalisada por íons cianeto. O monitoramento em 450 nm representa uma inovação ao método proposto. Também foram realizadas medidas em 555 nm que foi experimentalmente detectado como máximo de absorção.

Mistura reacional Etapas I.1.1 e I.1.2

Em um balão volumétrico de 10 mL foram adicionados 4,0 mL de etanol, 0,2 mL de NaOH, 2,0 mL de solução de ODB 0,10 mol L⁻¹ em metoxietanol; 1,0 mL de solução de CN⁻; 2,0 mL de solução de PNB 0,10 mol L⁻¹ em metoxietanol e o volume foi completado com solvente etanol : água 40 % (V/V).

A concentração da solução de cianeto variou de 10 a 30 ng L⁻¹ e para o branco químico utilizou-se água deionizada ao invés da solução de cianeto.

Procedimento do monitoramento cinético Etapas I.1.1 e I.1.2

Após a obtenção da mistura reacional, cerca de 3,0 mL da solução eram monitorados em 555 nm, durante 120 min, com intervalos de 5 min. O monitoramento iniciava-se após a primeira hora de reação, mantendo-se a mistura sob agitação mecânica e termostatizada a 25,0 ± 0,1 °C. Todas as medidas foram feitas pelo menos em duplicata.

Devido à disponibilidade do assessorio para 6 celas do espectrofotômetro HP8452A *diode array*, era possível realizar seis monitoramentos simultaneamente.

Como solução de referência para o ajuste instrumental, foi utilizada a solução obtida pela adição de 4 mL de etanol, 4 mL de metoxietanol 1,2 mL de água deionizada e 0,8 mL de solução etanol : água 40 % (V/V).

Mistura reacional Etapas I.2.1 e I.2.2

Foram misturados 1440 µL de metoxietanol, 60 µL de NaOH 0,50 mol L⁻¹, 300 µL de solução de CN⁻, 600 µL de ODB 0,10 mol L⁻¹ 99 % ou 99,7 % (dependendo da sub etapa I.2.1, I.2.2) e 600 µL de PNB 0,10 mol L⁻¹, diretamente em uma cela de quartzo que poderia ser de vidro.

A concentração da solução de cianeto variou de 10 a 30 ng L⁻¹ e para o branco químico utilizou-se água deionizada ao invés da solução de cianeto.

Procedimento do monitoramento cinético Etapas I.2.1 e I.2.2

Após a mistura, foram monitoradas as cinéticas da reação, na faixa de 400 até 750 nm, para escolher o comprimento de onda adequado para novos monitoramentos e cálculos. Posteriormente, devido ao espectro da mistura reacional apresentar máximos de absorção em 450 e 560 nm, o monitoramento passou a ser feito nesses comprimentos de onda.

Todas as medidas foram feitas pelo menos em duplicata para ODB 99 % e 99,7 %, separadamente, no espectrofotômetro Pharmacia Biotech Ultrospec. O tempo de monitoramento foi de 120 min (intervalos de 5 min) e a cela foi mantida sob termostatização a $25,0 \pm 0,1$ °C. Como a mistura reacional era homogênea, não foi necessária agitação mecânica.

Como solução de referência para o ajuste instrumental, foi utilizada a solução obtida pela adição de todas as soluções e solventes usadas na mistura reacional, na mesma proporção.

A partir desta etapa, os monitoramentos cinéticos passaram a ser realizados no espectrofotômetro Pharmacia Biotech Ultrospec, que conta com dispositivo para termostatização e é mais versátil para se efetuar monitoramentos cinéticos simultâneos. A utilização deste equipamento foi preferida pois se notou problemas de termostatização nas celas do espectrofotômetro HP8452A *diode array*. Além disso, as misturas de reação eram homogêneas e portanto já não era necessária a agitação mecânica, a qual só pode ser feita no espectrofotômetro HP8452A.

3.6.2. Etapa II: Estudo da reação nas condições propostas por Guilbault e Kramer¹

Na Etapa II, foram usadas as condições de reação propostas por Guilbault e Kramer¹ como condições de partida, variando-se a faixa de concentração de cianeto de $\mu\text{g L}^{-1}$ para ng L^{-1} . Além disso, foram feitos estudos do efeito da variação da concentração de NaOH e da temperatura de reação. A tabela 6 descreve as condições de cada uma das sub etapas.

Mistura reacional Etapa II.1

Foram misturados: 132 μL de NaOH 0,50 mol L^{-1} ; 168 μL de solução de CN^{-1} ; 1350 μL de ODB 0,10 mol L^{-1} 99% ou 99,7%, dependendo da sub etapa, e 1350 μL de PNB 0,10 mol L^{-1} , diretamente na cela de quartzo.

A concentração da solução de cianeto variou de 10 até 100 ng L⁻¹ e para o branco químico utilizou-se água deionizada ao invés de solução de CN⁻.

Tabela 6. Condições de reação da Etapa II

CONDIÇÕES DE REAÇÃO		Etapa II.1	Etapa II.2	Etapa II.3
Concentração na mistura reacional (10 ⁻² mol L ⁻¹)	ODB	4,5	4,5	4,5
	PNB	4,5	4,5	4,5
	NaOH	2,2	2,2; 7,3; 13,2; 20,0; 22,0; 25,0	2,2
Solvente		metoxietanol : água 9 : 1 (V/V)		
Temperatura (0,1±°C)		25,0	25,0	25,0, 35,0; 45,0; 55,0.
Comprimento de onda (nm)		450 e 560		
Relação molar: ODB:PNB:NaOH		1:1:0,5	1 : 1 : 0,5; 1 : 1 : 1,5 1 : 1 : 3,0; 1 : 1 : 4,5 1 : 1 : 5,0; 1 : 1 : 5,5	1 : 1 : 0,5
Concentração de CN ⁻ (ng L ⁻¹)		0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 100	40	40

Procedimento do monitoramento cinético Etapa II.1 e II.2

Após a mistura dos reagentes, as cinéticas foram monitoradas em 450 e 560 nm. no espectrofotômetro Pharmacia Biotech Ultraspec. Todas as medidas foram feitas pelo menos em duplicata para cada ODB, separadamente. O tempo de monitoramento foi de 34 min (intervalos de 1 min) e a cela foi mantida sob termostatização a 25,0 ± 0,1°C. Como a mistura reacional era homogênea, não foi necessária agitação mecânica.

Como solução de referência para o ajuste instrumental, foi utilizada a solução obtida pela adição de 300 µL de H₂O deionizada e 2700 µL de metoxietanol.

Mistura reacional Etapa II.2

Foram misturados diferentes volumes de soluções de NaOH e de H₂O, de acordo com a tabela 7, 168 µg de solução 40 ng L⁻¹ de CN⁻, 1350 µL de ODB 0,10 mol L⁻¹ 99 ou 99,7 %, de acordo com a sub etapa, e 1350 µL de PNB 0,10 mol L⁻¹, diretamente na cela de quartzo. A concentração da solução de NaOH variou de 0,5 a 10 mol L⁻¹. A soma dos volumes de NaOH e de H₂O foi sempre igual a 132 µL para completar o volume final de 3,00 mL, na cela de quartzo.

Tabela 7. Volumes de NaOH e H₂O em μL usados na Etapa II.2

Condição	Concentração NaOH (mol L^{-1})	Volume de NaOH	Volume de H ₂ O
1	0,5	132	0
2	3	73	59
3	3	132	0
4	5	120	12
5	10	66	66
6	10	75	57

Mistura reacional Etapa II.3

Antes de realizar a mistura reacional, as soluções de ODB e PNB foram colocadas sob termostatização na temperatura de estudo (25,0; 35,0; 45,0 e 55,0 $\pm$ 0,1 $^{\circ}\text{C}$). Após 20 min, foram misturados 132 μL de NaOH 0,5 mol L^{-1} , 168 μg de solução 40 ng L^{-1} de CN^{-} , 1350 μL de ODB 0,10 mol L^{-1} 99 ou 99,7 %, de acordo com a sub etapa, e 1350 μL de PNB 0,10 mol L^{-1} , diretamente na cela de quartzo.

Procedimento do monitoramento cinético Etapa II.3.

As cinéticas da reação foram monitoradas nos comprimentos 450 e 560 nm, duplicata para cada ODB. O tempo de monitoramento foi de 34 minutos (intervalos de 1 min), e a cela foi mantida sob termostatização em cada uma das temperaturas estudadas (25,0; 35,0; 45,0 e 55,0 $\pm$ 0,1 $^{\circ}\text{C}$).

Como solução de referência foi utilizada aquela obtida pela adição 300 μL de H₂O deionizada e 2700 μL de metoxietanol.

3.6.3. Etapa III Condições otimizadas

Na Etapa III foram realizados os monitoramentos da reação nas condições otimizadas, estabelecidas pelos resultados da etapa anterior. A tabela 8 traz o resumo das condições de reação de cada sub etapa de trabalho.

Tabela 8. Condições de reação na Etapa III

CONDIÇÕES DE REAÇÃO		Etapa III.1	Etapa III.2
Concentração na mistura reacional ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	ODB	4,5	4,5
	PNB	4,5	4,5
	NaOH	2,2	25,0
Solvente		metoxietanol : água 9 : 1 (V/V)	
Temperatura ($\pm 0,1^\circ\text{C}$)		55,0	55,0
Comprimento de onda (nm)		450 e 560	
Relação molar. ODB:PNB:NaOH		1 : 1 : 0,5	1 : 1 : 5,5
Concentração de CN^- (ng L^{-1})		10; 20; 30; 40, 50	10; 20; 30; 40, 50

Mistura reacional Etapa III.1

Antes de realizar a mistura reacional, as soluções de ODB e PNB foram colocadas sob termostatização a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Após 20 minutos, realizou-se a mistura de 132 μL de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 168 μL de solução X ng L^{-1} de CN^- , 1350 μL de ODB $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ 99 ou 99,7 %, de acordo com a sub etapa, e 1350 μL de PNB $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, diretamente na cela de quartzo.

A concentração X da solução de cianeto variou de 10 até 50 ng L^{-1} e para o branco químico utilizou-se água deionizada ao invés da solução de CN^- .

Mistura reacional Etapa III.2

A mistura da etapa III.3 foi repetida, modificando-se a concentração inicial de NaOH. Sob termostatização a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, foram misturados 66 μL de NaOH 10 mol L^{-1} ; 66 μL de H_2O ; 168 μg de solução X ng L^{-1} de CN^- ; 1350 μL de ODB $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ 99 ou 99,7 %, conforme a sub etapa; e 1350 μL de PNB $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, diretamente na cela de quartzo.

A concentração X da solução de cianeto variou de 10 até 50 ng L^{-1} e para o branco químico utilizou-se água deionizada ao invés de solução de CN^- .

Procedimento do monitoramento cinético Etapas III.1 e III.2

As cinéticas da reação foram monitoradas nos comprimentos 450 e 560 nm, duplicata para cada ODB. O tempo de monitoramento foi de 34 minutos (intervalos de 1 min) e a cela foi mantida sob termostatização na temperatura $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Como solução de referência foi utilizada a solução obtida pela adição de 300 μL de água deionizada e 2700 μL de metoxietanol.

3.6.4. Etapa IV: Análise amostras de tiquiras e efluentes industriais

Como foi apresentado na introdução, há vários métodos para determinação de cianeto em diferentes amostras, com diversos métodos de pré-tratamentos para cada tipo de matriz.

A proposta cinético-analítica deste trabalho é específica para cianeto, sem que se note a interferência de outros ânions como S^{2-} , SCN^- , CNO^- , etc., que não participam da reação envolvida mas normalmente podem estar presentes em amostras onde se deseja analisar cianeto. Com isto, o pré-tratamento da amostra se reduz à adição de excesso de EDTA (cerca de 0,2 g) para evitar as possíveis interferências de cátions como Zn^{2+} , Cu^{2+} , que possam catalisar reações com os nitrocompostos.

Foram testadas 3 amostras de tiquira, que é um tipo de aguardente obtida pela fermentação de mandioca brava, que por sua vez é uma espécie de mandioca originária do nordeste brasileiro, caracterizada por teores consideráveis de cianeto ¹⁰.

Também foram testadas 2 amostras de efluentes industriais, que foram gentilmente cedidas pelo Professor José Salvador Barone, com resultados de análises realizadas pelo Laboratório de Análises Puriquima Ltda., obtidos pelo método colorimétrico padrão após destilação da amostra ⁸¹. Com tais amostras foram realizados testes para análises de cianeto, comparando-se os resultados obtidos pelo método desenvolvido neste trabalho com o *spot test* desenvolvido por Fávero e Tubino ² que monitora visualmente a reação do ODB e PNB com CN^- e com resultados do Laboratório de Análises Puriquima Ltda., para amostras de águas residuais.

Inicialmente, foi necessário calibrar o *spot test* para soluções de CN^- entre 0,5 e 15 $\mu g L^{-1}$, construindo-se uma escala de cores resultantes da reação no dispositivo de Fávero e Tubino ².

Procedimento para construção das escalas de cores do *spot test*

Na sequência, descreve-se o procedimento que envolve a utilização do dispositivo esquematizado na Figura 19.

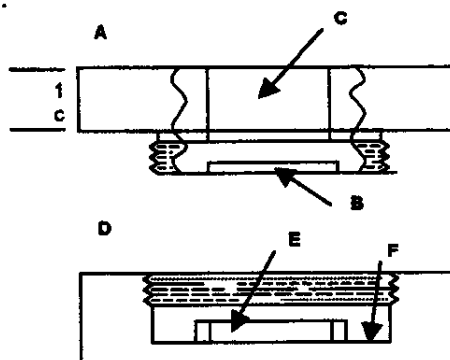


Figura 19 Sistema de Permeação por Membrana ²: (A) Tampa. (B) Reentrância para os reagentes colorimétricos. (C) Furo para visualização da coloração. (D) Parte inferior. (E) Reservatório central para introdução da amostra. (F) Reservatório lateral para introdução do ácido.

- a) Desatarrachar a tampa (A) do sistema de permeação por membrana
- b) Apoiar a tampa sobre uma superfície lisa com a parte saliente contendo a rosca voltada para cima. No centro desta parte existe uma reentrância (B), com profundidade de cerca de 2 mm, onde serão introduzidos os reagentes colorimétricos. Adicionar 30,5 μL da solução de ODB 0,10 mol L^{-1} , 30,5 μL da solução de PNB 0,1 mol L^{-1} e 30,5 μL da solução de hidróxido de sódio 0,75 mol L^{-1} , nesta ordem.
- c) Cobrir com a fita de Teflon® toda a parte saliente da peça, contendo a rosca e os reagentes, procurando esticá-la cuidadosamente. Para evitar vazamentos, a fita deve estar apoiada sobre a rosca e devidamente aderida.
- d) Com o auxílio de uma tesoura de ponta fina, cortar as sobras de fita ao redor da rosca.
- e) Colocar a parte inferior (D) do sistema de permeação por membrana sobre uma superfície lisa.
- f) Esta peça contém dois pequenos reservatórios concêntricos. No reservatório do centro (E) adicionar 200 μL da solução padrão a ser analisada. No reservatório mais externo (F) adicionar 400 μL da solução de ácido sulfúrico 2 mol L^{-1} .
- g) Tomar novamente a tampa (A) e, cuidadosamente, rosqueá-la sobre a parte inferior do sistema (D). Através do orifício localizado na parte superior da tampa (C) verificar se, durante o processo de rosqueamento, a fita não se rompe ou dobra.
- h) Virar todo o conjunto ao contrário, depois de bem fechado, e agitar para que as soluções contidas nos 2 reservatórios da parte inferior se misturem. Manter o sistema nesta posição por cerca de 20 s.
- i) Retomar o sistema à posição original e acionar o cronômetro.
- j) Verificar a coloração dos reagentes através do orifício (C) localizado sobre a tampa, para cada padrão testado nos tempos de 1, 5, 10 e 20 minutos após o acionamento do cronômetro. A própria fita de Teflon® funciona como “fundo branco” para facilitar a visualização da cor formada.
- k) Para cada padrão em cada tempo de reação, localizar a coloração obtida na Paleta 01 – Escala de Intensidade de Coloração, de Fávero e Tubino ². Anotar a concentração correspondente de cianeto e num tempo específico de reação.
- l) Construir as paletas correspondentes com os tempos de reação e as cores associadas às concentrações de cianeto dos padrões.
- m) Entre as leituras de colorações dos padrões realizar determinações em branco (corridas em branco), empregando-se o mesmo procedimento porém substituindo-se no inciso f), a alíquota de padrão por um volume igual de água deionizada.

Com um procedimento similar foram feitas as determinações de cianeto em 3 amostras de aguardente e em amostras de 2 efluentes industriais.

Uma vez obtida a faixa de concentração, com ajuda do *spot test*, para cada amostra, foram feitas as diluições pertinentes para poder fazer a medida com o método proposto.

Como pré-tratamento das amostras de efluentes industriais foram adicionados 0,2 g de EDTA dissódico, na etapa final das diluições deixando sempre uma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Nas soluções de referência de CN^- e no branco químico, também foram adicionados 0,2 g de EDTA para ter uma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. Com esta modificação, foi construída a curva de calibração e determinadas as concentrações de CN^- presente nas amostras de efluentes industriais.

A mistura de reação e o monitoramento cinético foram feitos conforme descrito a seguir:

Mistura reacional

Antes de realizar a mistura reacional, as soluções de ODB e PNB foram colocadas sob termostatização a $55,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Após 20 minutos, realizou-se a mistura de 132 μL de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 168 μg de solução de CN^- , 1350 μL de ODB $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ 99,7 % e 1350 μL de PNB $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, diretamente na cela de quartzo. A concentração da solução de cianeto variou de 10 até 30 ng L^{-1} , nas quais se manteve a concentração de EDTA igual a $0,02 \text{ g mL}^{-1}$. Para o branco químico utilizou-se solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em água deionizada ao invés da solução de cianeto.

Procedimento do monitoramento cinético

As cinéticas da reação foram monitoradas no comprimento de 560 nm. Todas as medidas foram feitas pelo menos em duplicata. O tempo de monitoramento foi de 34 minutos (intervalos de 1 min) e a cela foi mantida sob termostatização na temperatura $55,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como solução de referência foi utilizada a solução obtida pela adição 300 μL de água deionizada e 2700 μL de metoxietanol.

3.7 – DESCARTE DOS REJEITOS

3.7.1. Soluções aquosas de cianeto

Como a quantidade de cianeto presente nas soluções de trabalho sempre esteve na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, o tratamento dos resíduos consistia na adição de excesso de hipoclorito de sódio em meio alcalino, $\text{pH} \approx 12$, seguido de descarte no esgoto com água em abundância.

3.7.2. Mistura após da reação

Inicialmente, adicionava-se excesso de NaOH, até atingir $\text{pH} \approx 12$, e juntava-se hipoclorito de sódio para eliminar o cianeto presente. A mistura era estocada para posterior incineração.

CAPÍTULO 4:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- PROPOSTA DE TRABALHO:

Como foi indicado na introdução, o presente estudo iniciou-se com resultados do trabalho de iniciação científica do Sr. Valter Décio Dias desenvolvido sob orientação do Prof. Dr. Matthieu Tubino⁸⁷, no qual algumas condições de reação foram investigadas visando minimizar o custo do método e otimizar o monitoramento espectrofotométrico. Foram empregados: ODB 99 % e a mistura etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V) como solvente, visando reduzir o custo de análise, que pode ser avaliado pelos preços dos reagentes apresentados na tabela 9^{89, 90}.

Tabela 9 Preços do reagente ODB em diferentes graus de pureza e dos solventes usados na reação^{89, 90}

Composto	ODB 99,7 %	ODB 99 %	metoxietanol	etanol
Quantidade	5 g	5 g	1 L	1 L
Preço em dólares	43,20	37,90	12,77	2,12

Em testes realizados nas condições de reação propostas por Guilbault e Kramer¹, concentrações na mistura reacional: $4,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de ODB; $4,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de PNB e $2,2 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de NaOH, usando como solvente metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), a 25 °C e com medidas em 560 nm; notou-se que neste comprimento de onda, a absorbância assumia valores muito elevados quando se utilizava ODB 99 %. Para alcançar leituras de absorbância mais adequadas para o monitoramento cinético, Tubino e Dias⁸⁷ propuseram modificações nas concentrações dos reagentes, chegando-se aos valores de $2,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ para ODB e PNB e $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ para NaOH.

No presente trabalho, os primeiros monitoramentos cinéticos foram realizados nas condições propostas por Tubino e Dias⁸⁷, citadas no parágrafo anterior. Os resultados obtidos indicaram a necessidade da purificação do ODB (detalhada na parte experimental), para serem verificadas variações significativas da absorbância da mistura durante a reação.

Também foram realizados monitoramentos na faixa de 400 a 750 nm, buscando o comprimento de onda adequado para o monitoramento univariado da cinética da reação com o solvente proposto. Após várias experiências, foi escolhido o comprimento de 555 nm, por se tratar de um máximo de absorbância, conforme pode ser observado na figura 20.

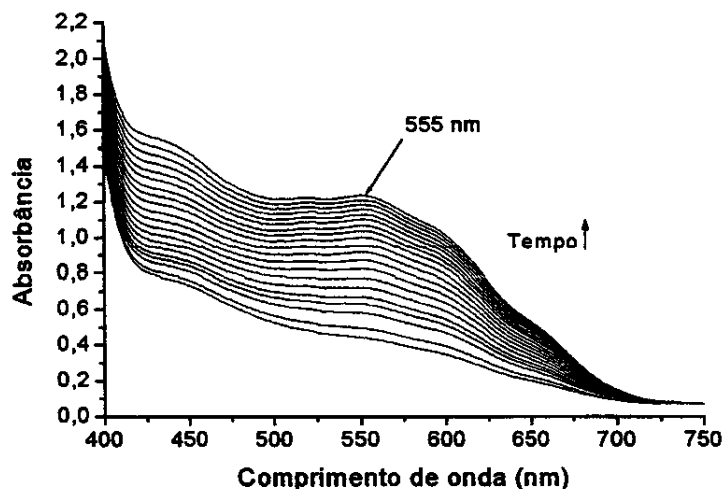


Figura 20 Espectros do monitoramento cinético da reação com ODB 99 % purificado, na ausência de CN^- , em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Como só foram notadas variações significativas da absorbância após a primeira hora de reação, o monitoramento passou a ser iniciado 1 hora após a mistura dos reagentes, estendendo-se por mais 3 horas, perfazendo um total de 240 min, com medidas em intervalos de 5 min. Nestas condições foram obtidos os resultados apresentados em sequência.

4.2 ETAPA I:

ESTUDO DA REAÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES PROPOSTAS POR TUBINO E DIAS⁸⁷

4.2.1. Etapa I.1. Estudo da reação em etanol:metoxietanol:água (2:2:1):

4.2.1.1 Etapa I.1.1 com ODB 99 % purificado:

Nesta sub-etapa do trabalho, foram utilizados: ODB 99 % previamente purificado e mistura solvente etanol:metoxietanol:água 2:2:1 proporção em volume, a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Nestas condições, foram realizados monitoramentos em duplicatas, variando-se a quantidade de cianeto presente. Para concentrações até 30 ng L^{-1} de cianeto, foram obtidas curvas cinéticas cujas médias das duplicatas são apresentadas na figura 21.

Estes dados foram utilizados em tratamentos matemáticos tais como: método do tempo variável, método da tangente e método do tempo fixo⁸⁴. Realizou-se uma avaliação cuidadosa dos resultados obtidos com cada método, visando-se estabelecer correlação linear entre a concentração de cianeto e o parâmetro cinético estudado.

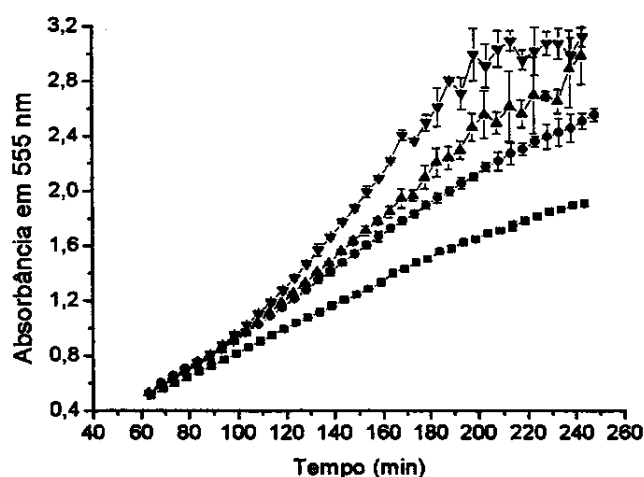


Figura 21 Curvas cinéticas da reação com ODB 99 % purificado, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ com diferentes concentrações de cianeto em ng L^{-1} : 0 (■), 10 (●), 20 (▲) e 30 (▼).

Inicialmente, foi estudado o método do tempo variável, com o qual foram testados 9 valores de absorbância fixa. Pelas curvas cinéticas eram encontrados os valores de tempo correspondentes e calculados os valores de t^{-1} , empregados como parâmetros para construção das respectivas curvas analíticas, descritas na tabela 10 e ilustradas na figura 22.

Tabela 10 Valores de t^{-1} (min^{-1}) correspondentes aos valores de absorbância fixas usados para o processamento de dados pelo método do tempo variável.

Absorbância fixa em 555 nm	Concentração de CN^- (ng L^{-1})				Coeficiente	
	0	10	20	30	angular $\times 10^{-5}$	de correlação linear
1,000	0,0083	0,0094	0,0095	0,0098	4,6	0,9166
1,100	0,0076	0,0087	0,0089	0,0092	5,1	0,9190
1,200	0,0070	0,0082	0,0084	0,0087	5,6	0,9271
1,300	0,0064	0,0077	0,0079	0,0083	6,0	0,9331
1,400	0,0061	0,0073	0,0076	0,0080	6,0	0,9495
1,500	0,0056	0,0069	0,0072	0,0077	6,6	0,9516
1,600	0,0052	0,0065	0,0069	0,0074	6,9	0,9571
1,700	0,0049	0,0062	0,0066	0,0071	7,3	0,9606
1,800	0,0045	0,0060	0,0063	0,0069	7,6	0,9648

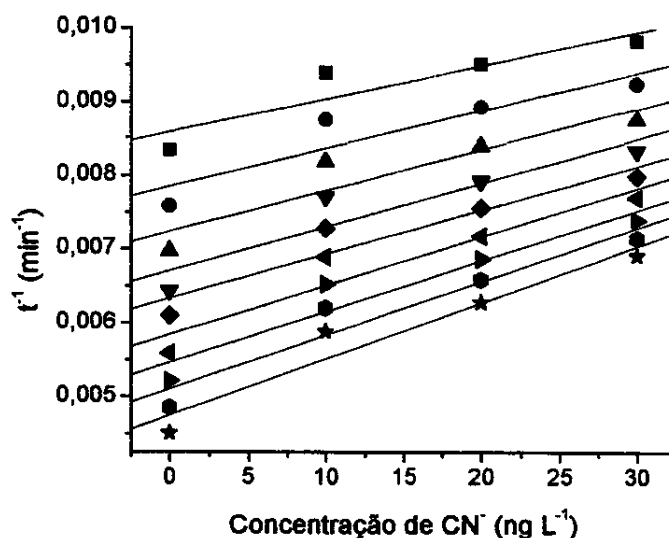


Figura 22 Curvas analíticas da reação, usando o método de tempo variável, com ODB 99 %, a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), para as absorvâncias fixas, medidas em 555 nm, de: 1,000 (■), 1,100 (●), 1,200 (▲), 1,300 (▼), 1,400 (◆), 1,500 (◄), 1,600 (►), 1,700 (●) e 1,800 (★).

A falta de linearidade das curvas analíticas obtidas indicou que o método do tempo variável para o processamento de dados não é adequado.

Buscando um método de processamento de dados adequado, foram feitos novos testes usando o método da tangente, com diferentes incrementos e intervalos de tempo. Primeiro, as curvas cinéticas obtidas para cada concentração de cianeto, foram subdivididas em 36 intervalos com incrementos de 5 minutos e depois calculados os valores da tangente em cada intervalo. A tabela 11, apresenta os valores da tangente em tais intervalos.

Os resultados da tabela 11 permitiram selecionar os melhores coeficientes de regressão linear, em destaque nas células sombreadas, correspondentes às curvas de calibração ilustradas na figura 23.

Adicionalmente, foram realizados cálculos das tangentes para intervalos das curvas cinéticas de 10 min. Os valores das tangentes assim como os coeficientes angular e de regressão linear das 18 curvas analíticas resultantes foram organizados na tabela 12.

Além dos incrementos de 5 e 10 min, foram testados 12 intervalos de 15 min, os resultados são apresentados na tabela 13. Com estes resultados também, foi possível a construção das curvas analíticas que são ilustradas na figura 24.

Tabela 11 Valores das tangentes das curvas cinéticas para os intervalos de tempo a cada 5 min, que foram usados para o processamento de dados pelo método da tangente.

No. de intervalo	Concentração de CN ⁻ (ng L ⁻¹)				Coeficiente	
	0	10	20	30	angular × 10 ⁻⁵	de regressão linear
1	0,0095	0,0095	0,0110	0,0116	7,6	0,9371
2	0,0082	0,0099	0,0086	0,0107	6,3	0,7038
3	0,0089	0,0096	0,0105	0,0105	5,7	0,9383
4	0,0082	0,0100	0,0102	0,0120	11,4	0,9670
5	0,0088	0,0104	0,0109	0,0120	10,2	0,9799
6	0,0090	0,0113	0,0117	0,0140	15,5	0,9702
7	0,0086	0,0109	0,0125	0,0144	18,9	0,9977
8	0,0093	0,0123	0,0125	0,0151	17,7	0,9570
9	0,0086	0,0122	0,0130	0,0160	23,0	0,9767
10	0,0088	0,0123	0,0153	0,0163	27,0	0,9694
11	0,0097	0,0128	0,0153	0,0181	26,0	0,9992
12	0,0097	0,0128	0,0153	0,0181	28,0	0,9991
13	0,0078	0,0142	0,0142	0,0206	38,0	0,9492
14	0,0081	0,0120	0,0185	0,0200	40,0	0,9990
15	0,0085	0,0136	0,0128	0,0194	32,0	0,9187
16	0,0089	0,0120	0,0172	0,0215	43,0	0,996
17	0,0085	0,0120	0,0147	0,0209	40,0	0,9830
18	0,0082	0,0130	0,0147	0,0231	46,0	0,9643
19	0,0093	0,0123	0,0147	0,0200	35,0	0,9845
20	0,0135	0,0112	0,0140	0,0230	31,0	0,7778
21	0,0064	0,0102	0,0200	0,0370	80,0	0,9828
22	0,0091	0,0128	0,0042	-0,0087	-62,0	-0,8535
23	0,0050	0,0094	0,0260	0,0272	85,0	0,9486
24	0,0112	0,0095	0,0209	0,0223	45,0	0,8791
25	0,0037	0,0124	0,0068	0,0388	100,0	0,8053
26	0,0097	0,0097	0,0114	-0,0171	-79,0	-0,7420
27	0,0046	0,0134	0,0336	0,0572	178,0	0,9620
28	0,0088	-0,0080	0,0191	-0,0165	-49,0	-0,3917
29	0,0038	0,0064	0,0112	0,0065	13,0	0,5359
30	-0,0125	0,0236	0,0240	0,0114	73,0	0,5507
31	0,0077	0,0116	-0,0106	-0,0277	-130,0	-0,9158
32	0,0065	0,0058	0,0271	0,0132	40,1	0,5387
33	0,0068	0,0165	-7,74 × 10 ⁻⁴	0,0114	-3,6	-0,0636
34	0,0035	0,0061	-0,0082	-3,321 × 10 ⁻⁴	-25,7	-0,5343
35	0,0064	0,0105	0,0474	0,0160	66,0	0,4568
36	0,0020	0,0092	0,0189	0,0260	81,6	0,9980

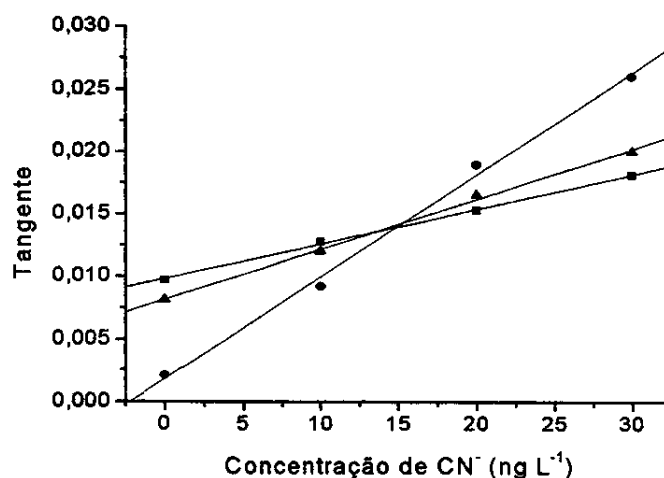


Figura 23 Curvas analíticas pelo método das tangentes da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), para as tangentes nos intervalos: 11 (■), 14 (▲) e 36 (●) com incrementos de 5 min.

Tabela 12 Valores das tangentes das curvas cinéticas para os intervalos de tempo a cada 10 min, que foram usados para o processamento de dados pelo método da tangente.

No. de intervalo	Concentração de CN^- (ng L^{-1})				Coeficiente	
	0	10	20	30	angular $\times 10^{-5}$	de correlação linear
1	0,0089	0,0097	0,0102	0,0102	4,5	0,9251
2	0,0086	0,0098	0,0104	0,0112	8,5	0,9883
3	0,0089	0,0110	0,0113	0,0130	12,7	0,9664
4	0,0090	0,0120	0,0125	0,0150	18,6	0,9696
5	0,0087	0,0120	0,0141	0,0180	23,9	0,9909
6	0,0091	0,0120	0,0140	0,0180	26,6	0,9913
7	0,0080	0,0130	0,0154	0,0200	33,5	0,9919
8	0,0087	0,0130	0,0150	0,0200	38,4	0,9874
9	0,0079	0,0130	0,0150	0,0200	3,8	0,9875
10	0,0114	0,0120	0,0140	0,0230	37,0	0,8826
11	0,0078	0,0110	0,0120	0,0140	20,0	0,9779
12	0,0081	0,0100	0,0240	0,0247	64,0	0,9278
13	0,0067	0,0110	0,0091	0,0100	7,9	0,5551
14	0,0067	0,0107	0,0260	0,0204	56,0	0,8244
15	0,0051	0,0088	0,0056	0,0180	35,0	0,7652
16	0,0072	0,0043	0,0083	-0,0073	-39,0	-0,7140
17	0,0051	0,0063	0,0075	0,0055	2,2	0,2840
18	0,0040	0,0099	0,0332	0,0050	26,0	0,2477

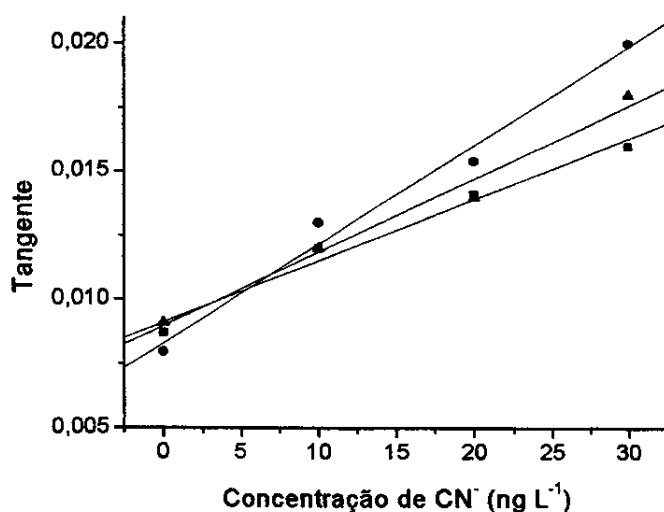


Figura 24 Curvas analíticas pelo método das tangentes da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), para as tangentes nos intervalos: 5 (■), 6 (▲) e 7 (●) com incrementos de 10 min.

Tabela 13 Valores das tangentes das curvas cinéticas para os intervalos de tempo com incrementos de 15 min usados para o processamento de dados pelo método da tangente.

No. de intervalo	Concentração de CN^- (ng L^{-1})				Coeficiente	
	0	10	20	30	angular $\times 10^{-6}$	de regressão linear
1	0,0080	0,0097	0,0103	0,0110	7,0	0,9989
2	0,0087	0,0106	0,0110	0,0130	13,4	0,9737
3	0,0088	0,0120	0,0130	0,0150	19,5	0,9787
4	0,0090	0,0130	0,0140	0,0170	24,9	0,9769
5	0,0081	0,0130	0,0140	0,0200	36,6	0,9697
6	0,0082	0,0120	0,0160	0,0220	45,4	0,9934
7	0,0098	0,0110	0,0160	0,0280	59,7	0,9263
8	0,0084	0,0110	0,0170	0,0260	58,6	0,9710
9	0,0080	0,0120	0,0170	0,0260	65,0	0,9918
10	0,0063	0,0085	0,0100	0,0064	1,7	0,1227
11	0,0070	0,0084	0,0052	-0,0010	-27,0	-0,8482
12	0,0039	0,0086	0,0190	0,0032	8,5	0,1505

Mesmo tendo resultados que permitiram a construção de curvas analíticas lineares, ilustradas nas figuras 23, 24 e 25, foi feito um novo processamento de dados usando o método do tempo fixo, o qual é uma simplificação do método da tangente. A tabela 14, representa os

valores de absorbância para 10 tempos fixos testados; assim como os parâmetros das respectivas curvas analíticas obtidas.

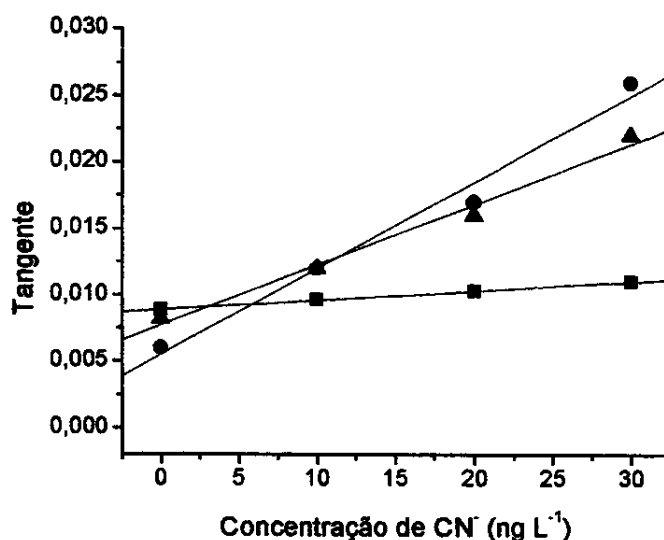


Figura 25 Curvas analíticas pelo método das tangentes da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), para as tangentes nos intervalos: 1 (■), 6 (▲), 9 (●) da tabela 13, com incrementos de 15 min.

Tabela 14 Valores de absorbância nos tempos fixos usados para o processamento de dados pelo método do tempo fixo.

Tempo fixo (min)	Concentração de CN^- (ng L^{-1})				Coeficiente	
	0	10	20	30	angular	de correlação linear
90	0,734	0,812	0,820	0,831	0,0030	0,8751
100	0,823	0,929	0,934	0,973	0,0046	0,9142
120	1,000	1,171	1,213	1,304	0,0095	0,9669
140	1,167	1,432	1,511	1,698	0,0167	0,9799
160	1,340	1,686	1,810	2,132	0,0249	0,9861
180	1,512	1,916	2,145	2,534	0,0329	0,9948
190	1,583	2,019	2,263	2,774	0,0381	0,9919
200	1,664	2,125	2,503	2,977	0,0458	0,9985
220	1,787	2,325	2,621	2,973	0,0385	0,9914
240	1,894	2,476	2,930	3,035	0,0388	0,9626

Analogamente, foram construídas as respectivas curvas analíticas, apresentadas na figura 26. Os dados foram avaliados cuidadosamente para selecionar o tempo que resultasse em

curva analítica com melhor coeficiente de regressão linear e maior coeficiente angular, sendo este último o parâmetro decisivo, devido a que com ele pode ser avaliada a sensibilidade do método. Assim foi selecionado o tempo fixo de 200 min, em destaque na tabela 14, por apresentar maior coeficiente angular.

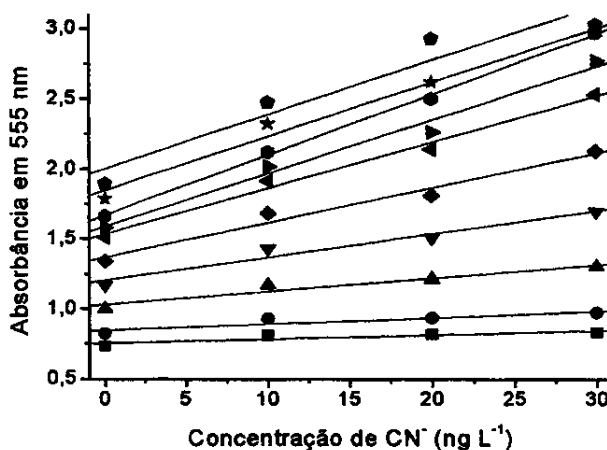


Figura 26 Curvas analíticas da reação a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, em etanol:metoxietanol:água 2:2:1, proporção em volume, com diferentes concentrações de cianeto, para os tempos fixos em min de: 90 (■), 100 (●), 120 (▲), 140 (▼), 160 (◆), 180 (◄), 190 (►), 200 (●), 220 (★), 240 (●).

Em linhas gerais, não foi observada boa correlação linear com os dados tratados pelo método de tempo variável. Já com o método da tangente, foram obtidas relações lineares quando foram usados intervalos de tempo de 5, 10 e 15 min. Finalmente como método do tempo fixo foi encontrado o melhor coeficiente de regressão linear com o mais alto coeficiente angular da equação da curva analítica, a qual passou a ser utilizada nos testes comparativos para avaliação do desempenho do método analítico em desenvolvimento. A tabela 15 descreve essas informações e a melhor curva analítica do método do tempo fixo é apresentada na figura 27.

Tabela 15 Valores dos parâmetros das curvas cinéticas com melhor correlação linear, para os diferentes métodos de processamento dos dados que foram testados.

Método	Tempo	Coeficiente	
		angular	de correlação linear
Tangente	Intervalo 36, incrementos de 5 min	$8,16 \times 10^{-4}$	0,9980
	Intervalo 7, incrementos de 10 min	$6,02 \times 10^{-4}$	0,9919
	Intervalo 9, incrementos de 15 min	$6,50 \times 10^{-4}$	0,9918
Tempo fixo	200 min	$4,58 \times 10^{-3}$	0,9955

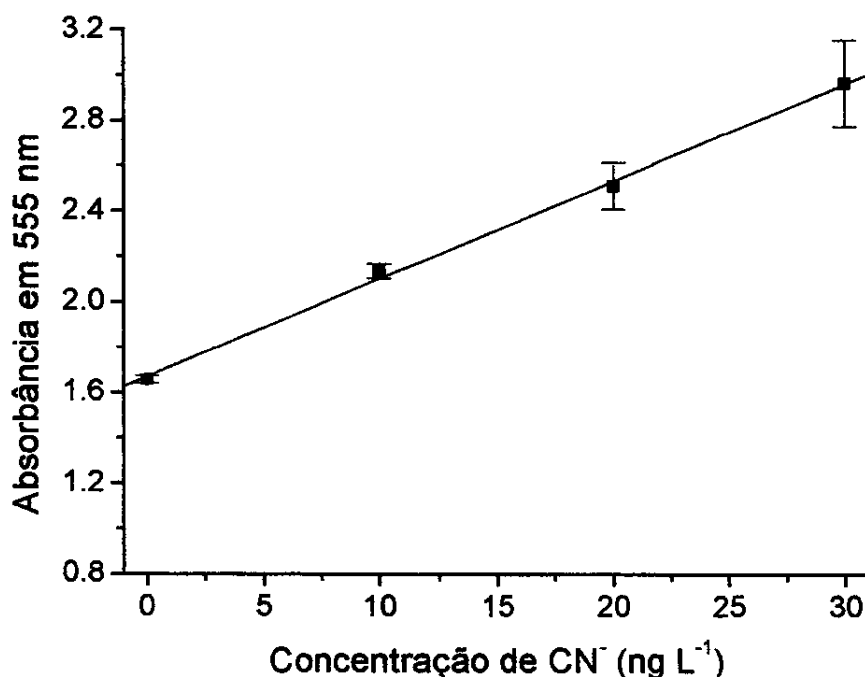


Figura 27 Curva de calibração do método do tempo fixo em 200 min, da reação com **ODB** 99 % purificado, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Finalmente, pode-se resumir o resultado desta fase de trabalho com a equação da curva analítica obtida a partir do sistema com **ODB** 99 % purificado, em etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), com medidas em 555 nm, a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, para concentrações na mistura de reação de **ODB** e **PNB** iguais a $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para NaOH, num tempo fixo de 200 min, na faixa até 30 ng L^{-1} de CN^- .

$$\text{Abs} = 4,58 \times 10^{-2} C + 1,65 \quad r = 0,9985$$

(Abs = Absorbância, C = Concentração de CN^- em ng L^{-1} , r = coeficiente de correlação linear).

Estes resultados indicaram a potencialidade do método para ser usado na determinação de CN^- para concentrações entre 0 e 30 ng L^{-1} . Também apontaram a adequação do uso de etanol no solvente reacional e do método do tempo fixo para o processamento dos dados do sistema em estudo.

4.2.1.2 Etapa I.1.2 com ODB 99,7 %

Ao se testar o monitoramento da reação com ODB 99,7 %, mantidas as demais condições da etapa I.1.1, observou-se que sua adição na mistura produzia um precipitado amarelo, o qual impedia a realização das medidas espectrofotométricas.

Como o experimento com ODB 99,7 % não podia ser realizado nas mesmas condições de trabalho empregadas para ODB 99 % purificado, optou-se pela mudança da composição dos solventes. Ao invés de se trabalhar com etanol:metoxietanol:água 2 : 2 : 1 (V/V/V), conforme Tubino e Dias⁸⁷, empregou-se metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), da proposta de Guilbault e Kramer¹.

Com a mudança de solvente, foram feitos novos monitoramentos entre 400 e 750 nm. Estes monitoramentos foram feitos para ODB 99 % purificado e ODB 99,7 %. A figura 28 ilustra os espectros do monitoramento com o novo solvente e compara com os espectros do monitoramento do sistema com etanol:metoxietanol:água.

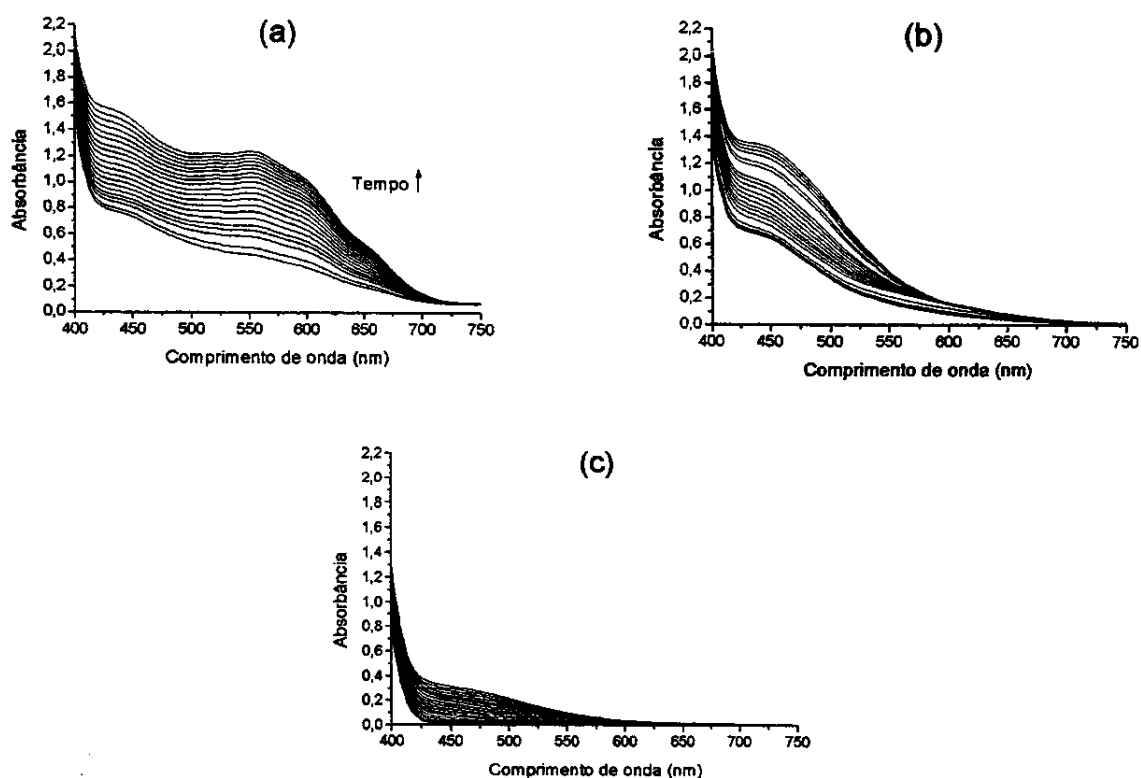


Figura 28 Espectros do monitoramento cinético da reação em ausência de CN^- ,
(a) com ODB 99 % purificado em etanol:metoxietanol:água 2:2:1;
(b) ODB 99 % purificado em metoxietanol:água 9:1 e
(c) ODB 99,7 % em metoxietanol:água 9:1, proporção em volume.

As grandes mudanças no perfil dos espectros decorrentes da mudança de solvente, despertaram interesse. Para tentar explicar tal comportamento, foram encontrados artigos⁹¹⁻⁹³ que sugerem que o etanol interage, consumindo um subproduto da reação principal.

Castells e colaboradores⁹² estudaram as reações de nitrocompostos como agentes oxidantes do grupo aldeído, sob efeito catalítico dos íons CN^- . Estes pesquisadores encontraram a formação do éster metílico após um tempo de refluxo que varia entre 8 e 65 horas e com uma correlação molar máxima entre os reagentes: álcool, composto nitro e aldeído da ordem de 48:1:1. Os experimentos realizados na etapa 1.1.1 deste trabalho têm condições similares às descritas no parágrafo anterior, já que o tempo de reação é de 4 horas e a relação molar entre o etanol, o ODB e o PNB é de 343:1:1. Estas informações permitem supor que o ácido *p*-nitrobenzóico produzido na etapa final da reação estudada participe na formação de seu éster etílico, como ilustram os esquemas da figura 29⁹². Com o consumo do ácido *p*-nitrobenzóico na formação do éster, ocorre um deslocamento do equilíbrio, favorável à reação principal, o que explicaria a diferença nos espectros da figura 28 a e 28 b.

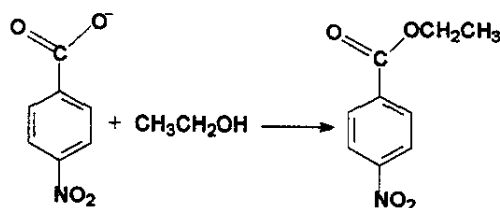


Figura 29 Esquemas da formação do éster etílico do ácido *p*-nitrobenzóico que possivelmente esteja favorecendo a reação de estudo⁹².

Foram realizados estudos de caracterização a fim de detectar espécies possivelmente contaminantes presentes no ODB 99 %. As amostras de ODB Sigma 99 % purificado e 99,7 % foram submetidas a análises por espectroscopia no infravermelho, RMN^1H e espectroscopia de massas, além da determinação do ponto de fusão. Os resultados de todas as análises, obtidos para ambas as amostras, foram idênticos, conforme pode ser notado com os dados apresentados na parte experimental. Isto impediu a identificação de qualquer espécie cuja presença pudesse ser associada aos comportamentos cinéticos.

4.2.2. Etapa 1.2. Estudo da reação em metoxietanol:água 9:1 (V:V)

Foram realizados monitoramentos cinéticos entre 400 e 750 nm, nas condições otimizadas por Tubino e Dias⁸⁷, ilustrados nas figuras 28 b e 28 c. Os dados obtidos foram utilizados para escolha do comprimento de onda mais adequado para realizar o estudo em

condições univariadas. Optou-se avaliar o comportamento da cinética em 2 comprimentos de onda: 450 nm, por se tratar de um máximo de absorção e 560 nm, por ser o comprimento de onda proposto por Guilbault e Kramer ¹, autores da proposta original do método.

Na sequência, foram realizados monitoramentos variando-se a pureza do ODB 99 % purificado e ODB 99,7 % para a reação com 20 ng L⁻¹ de CN⁻. O monitoramento foi feito durante 210 min (3,5 horas) em intervalos de 5 min na temperatura de 25,0 ± 0,1 °C. A figura 30 ilustra a média de duplicatas de algumas curvas cinéticas obtidas.

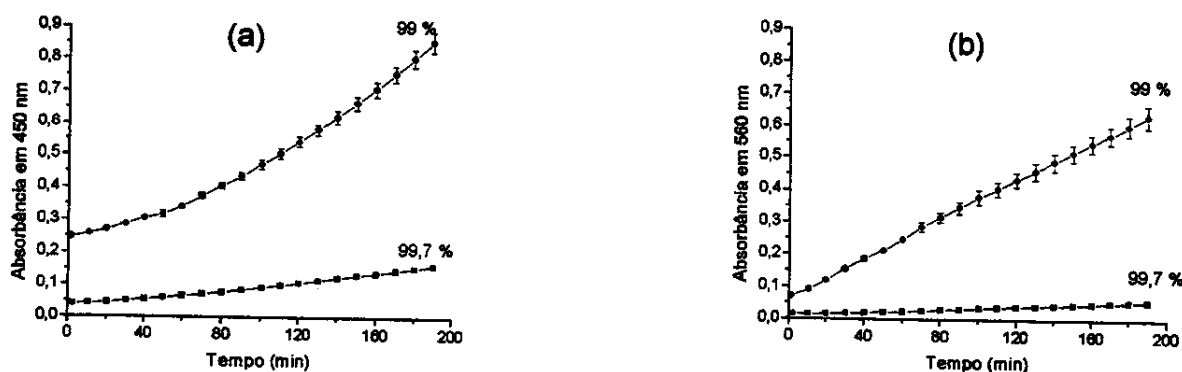


Figura 30 Curvas cinéticas da reação com 20 ng L⁻¹ de CN⁻ a 25,0 ± 0,1°C, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) variando a pureza de ODB (a) 450 nm e (b) 560 nm.

Ao estudar o comportamento das curvas cinéticas destes primeiros resultados, algumas eventuais vantagens do uso de ODB 99 % purificado sobre o ODB 99,7 % foram notadas. Em primeiro lugar, a variação de absorbância é maior para ODB 99 % durante o mesmo período de tempo. Além disso, os valores de absorbância para a reação com ODB 99 % estão entre 0,2 e 0,9 para 450 nm e entre 0,1 e 0,6 em 560 nm, faixas de leitura mais recomendáveis para minimizar erros ⁹⁴.

Como foi exposto na Introdução, os nitrocompostos são bastante reativos e poderiam apresentar várias reações nas condições de trabalho. Portanto, é possível que em 450 nm ocorra o monitoramento de uma outra reação dependente da concentração de cianeto. Isto justificaria as diferenças de comportamento cinético, observadas pelo perfil das curvas cinéticas da figura 30.

4.2.2.1 Etapa 1.2.1 com ODB 99 % purificado

Ao dar prosseguimento aos estudos com os monitoramentos cinéticos para concentrações de cianeto entre 10 e 30 ng L^{-1} , foi possível notar que, nestas condições de trabalho, não se podia diferenciar o efeito catalítico das diferentes concentrações de cianeto presentes na reação com ODB 99 %, conforme ilustrado na figura 31. Isso indica que, nestas condições, a reação monitorada não depende da concentração de CN^- na faixa estudada.

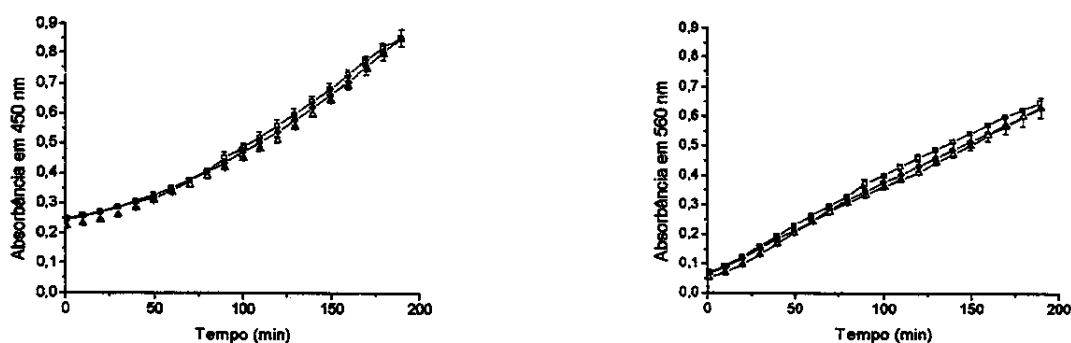


Figura 31 Médias das curvas cinéticas da reação em metoxietanol:água 9:1, com ODB 99 %, para 10 ($\square$), 20 ($\bullet$) e 30 ($\triangle$) ng L^{-1} de CN^-

4.2.2.2 Etapa 1.2.2 com ODB 99,7 %:

Resultados similares foram obtidos para as determinações usando ODB 99,7 %, figura 32. Em outras palavras, as modificações feitas ao método, não ajudaram a atingir o objetivo inicial de baixar faixa de concentração detectável de $\mu\text{g L}^{-1}$ para ng L^{-1}

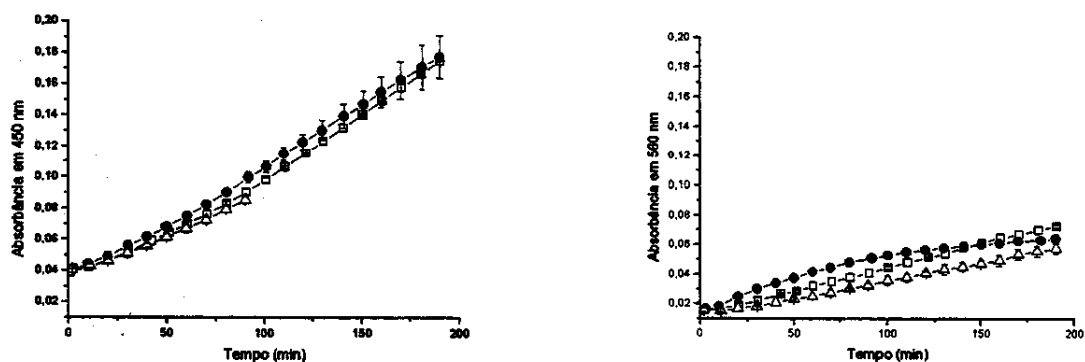


Figura 32 Médias das curvas cinéticas da reação em metoxietanol:água 9:1, com ODB 99,7 % para 0 ($\square$), 15 ($\bullet$) e 20 ($\triangle$) ng L^{-1} de CN^- .

Embora estas modificações não tenham resultado em um método cinético catalítico para determinação de CN^- em nível de ng L^{-1} , os estudos realizados em 450 nm representam um eventual aprimoramento do método original, já que os valores de absorbância são maiores se comparados com os obtidos em 560 nm, tanto na reação com ODB 99 % (entre 0,2 e 0,9) como com ODB 99,7 % (entre 0,04 e 0,2).

4.3 ETAPA II

ESTUDO DA REAÇÃO NAS CONDIÇÕES PROPOSTAS POR GUILBAULT E KRAMER ¹:

4.3.1. Etapa II.1. Estudo da reação variando a faixa de detecção de $\mu\text{g L}^{-1}$ para ng L^{-1} :

Nesta etapa, foram utilizadas as concentrações sugeridas pelos autores na proposta original ¹, tendo como contribuição deste presente estudo, o uso de diferentes purezas de ODB, a realização das medidas em 450 nm e a faixa de concentração de cianeto. A tabela 16 é apresentada para esclarecer exatamente quais foram as modificações realizadas sobre a proposta original de Guilbault e Kramer ¹.

Com estas modificações nas concentrações dos reagentes, o tempo de monitoramento baixou dos 200 min (3,3 h) empregados nas etapas anteriores, para 33,3 min (0,55 h) em função dos valores de absorbância obtidos. Este efeito pode ser explicado pelo favorecimento da desprotonação do HCN com maiores quantidades de NaOH. Assim, a quantidade de CN^- livre aumenta, o que aumenta a velocidade de reação.

Tabela 16 Condições experimentais do método original ¹ e a proposta desta etapa do trabalho.

	Guilbault e Kramer	Etapa II.1
% de pureza do ODB	Não está especificada mas não há descrição de purificação prévia	99 purificado e 99,7
Solvente	Metoxietanol:água, 9:1 proporção em volume	
Concentrações na mistura reacional ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	ODB 4,5 PNB 4,5 NaOH 2,2	
Temperatura	$25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$	
Concentração de cianeto determinada	Até $45 \mu\text{g mL}^{-1}$, sem modificador. $1,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ com modificador isonitroso-benzoi-acetona	Até 100 ng L^{-1} , sem modificador
Comprimento de onda (nm)	560	450 e 560

4.3.1.1 Etapa II.1.1 com ODB 99 %:

Os primeiros monitoramentos cinéticos da reação com ODB 99 % foram realizados nas concentrações de cianeto estudadas na etapa I (entre 0 e 30 ng L⁻¹). Como não haviam sido obtidas curvas cinéticas distintas para as diferentes concentrações de cianeto, foram feitos novos monitoramentos testando concentrações de cianeto maiores (40, 50, 60, 70 e 100 ng L⁻¹). A falta de correlação das cinéticas com a concentração de CN⁻ persistiu, não sendo possível construir curva analítica. A figura 33a traz os resultados com medidas em 450 nm e figura 33b em 560 nm.

Como pode ser observado na figura 33a, o branco químico (0 ng L⁻¹ de CN⁻) em 450 nm apresenta uma absorção significativa no tempo zero, o que pode indicar outra reação, visto que os nitrocompostos podem reagir entre si, produzindo compostos com o mesmo grupo cromóforo. A presença de outras espécies químicas pode gerar reações que concorram pelos reagentes da reação principal, fazendo com que o efeito catalítico do CN⁻ deixe de ser significativo.

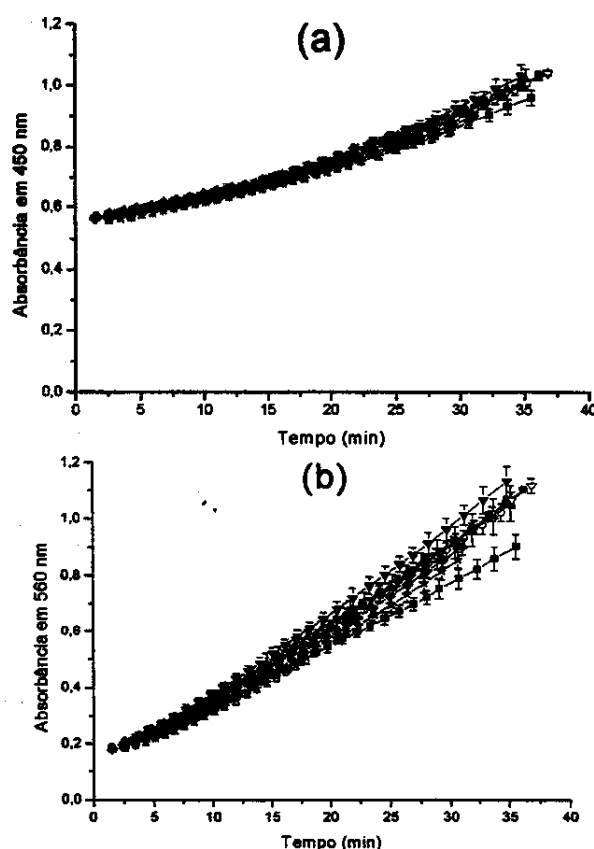


Figura 33 Curvas cinéticas da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9:1, com ODB 99 % purificado em (a) 450 nm e em (b) 560 nm., para as concentrações de cianeto: 0 (■), 20 (○), 30 (▲), 40 (◆), 50 (▼), 60 (★), 70 (▽) e 100 (●) ng L⁻¹.

4.3.1.2 Etapa II.1.2 com ODB 99,7 %:

Em continuidade ao estudo, foram realizados os monitoramentos cinéticos da reação usando ODB 99,7 %, variando-se a quantidade de cianeto presente até 100 ng L^{-1} . A figura 34a ilustra as médias das duplicatas para ODB 99,7 % registradas em 450 nm. A figura 34b apresenta os registros em 560 nm.

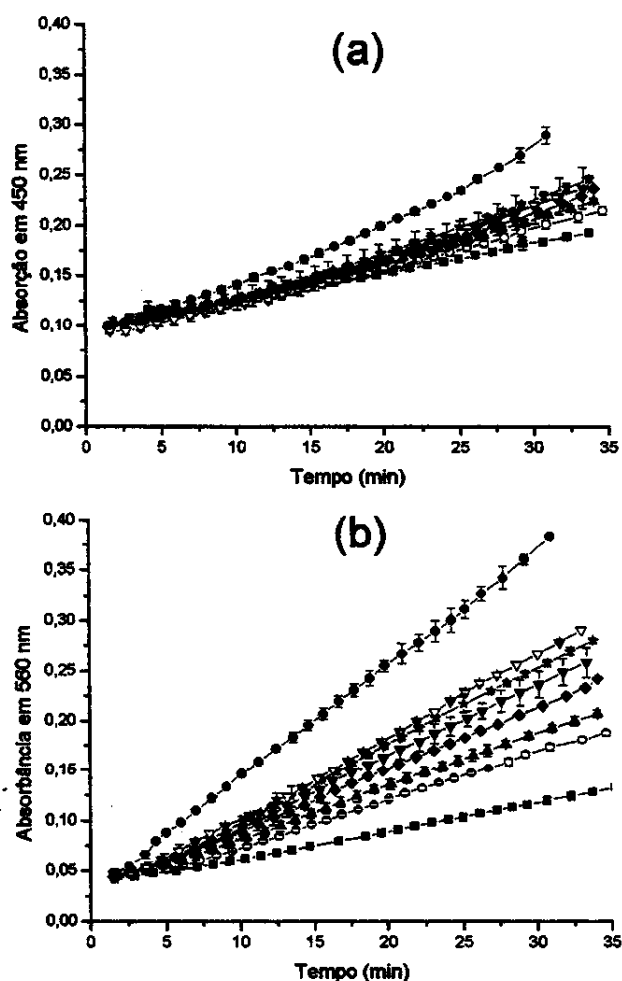


Figura 34 Médias das curvas cinéticas da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) com ODB 99,7 %, para : 0 (■), 20 (○), 30 (▲), 40 (◆), 50 (▼), 60 (★), 70 (▽) e 100 ng L^{-1} de CN^- , (a) em 450 nm e (b) em 560 nm.

Avaliando-se os resultados, confirmou-se uma melhor correlação linear entre a concentração de cianeto e o parâmetro cinético usando o método de tempo fixo, permitindo a construção das curvas analíticas nos tempo fixo de 31,6 min para medidas em 450 nm e 33,3 min para medidas em 560 nm, conforme ilustrado na figura 35.

Com estes resultados, foi realizado um cuidadoso estudo, buscando a melhor relação entre a linearidade e a sensibilidade do método, nas diferentes faixas de concentração. A tabela 17 ilustra os resultados do estudo desenvolvido. As células sombreadas desta tabela indicam a melhor relação entre inclinação e linearidade, no comprimento de onda estudado. Ao comparar ambos resultados, nota-se que as medidas em 560 nm são mais sensíveis por apresentarem maior inclinação. Também se pode cogitar a possibilidade aplicar o método com ODB 99,7 %, considerando-se duas equações para diferentes faixas de concentração, sendo uma até 50 ng L⁻¹ e outra para a faixa de 60 a 100 ng L⁻¹.

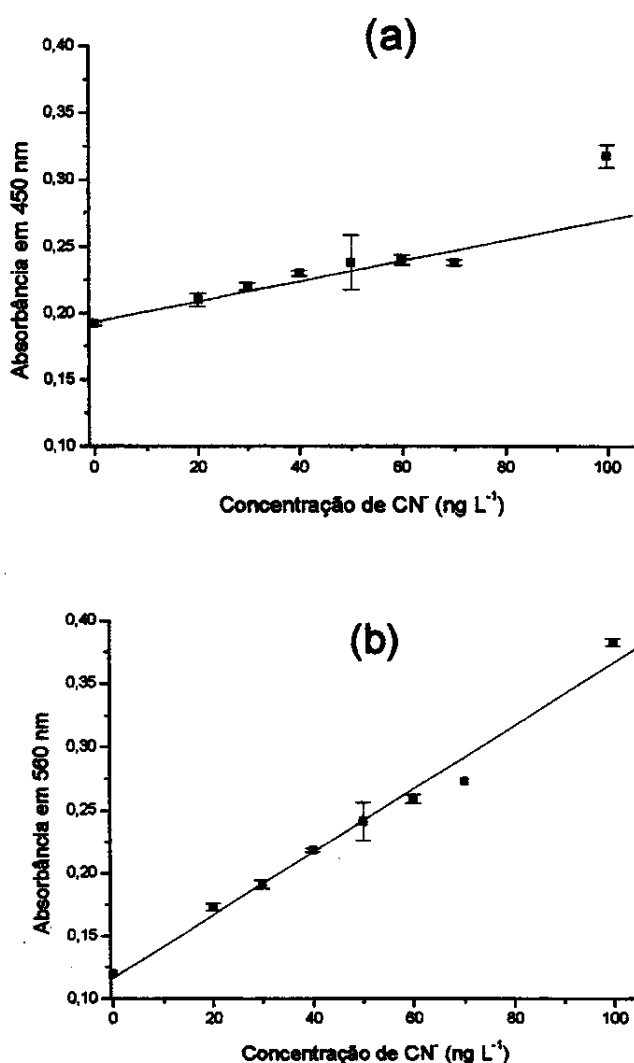


Figura 35 Curvas de calibração usando o método de tempo fixo, para a reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), usando ODB 99,7 % a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ para medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.

É importante ressaltar o comportamento das curvas cinéticas nas medidas realizadas em 450 nm, já que nestas experiências foi possível a construção de uma curva analítica o que aparentemente confirmaria a hipótese de que a reação monitorada em 450 nm seja dependente da quantidade de cianeto presente.

Este resultado é coerente com a hipótese da ocorrência de uma reação paralela, que produz um cromóforo a partir do ODB 99 % purificado, o que impediria a verificação do efeito catalítico do cianeto na reação.

Tabela 17 Comparação dos parâmetros das curvas de calibração com medidas em 450 e 560 nm, em diferentes intervalos de concentração.

Faixa de concentração (ng L ⁻¹)	450 nm		560 nm	
	Coeficiente		Coeficiente	
	de regressão linear	angular	de regressão linear	angular
até 100	0,9508	$7,68 \times 10^{-4}$	0,9915	$2,50 \times 10^{-3}$
até 70	0,9730	$7,16 \times 10^{-4}$	0,9960	$2,20 \times 10^{-3}$
até 60	0,9945	$8,79 \times 10^{-4}$	0,9983	$2,30 \times 10^{-3}$
até 50	0,9998	$9,45 \times 10^{-4}$	0,9988	$2,40 \times 10^{-3}$
60-100	0,8107	$1,66 \times 10^{-3}$	0,9903	$3,20 \times 10^{-3}$

Finalmente, pode-se resumir os resultados das equações que descrevem o sistema em 560 nm, a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, para concentrações na mistura de reação de ODB e PNB iguais a $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e de $2,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para NaOH, num tempo fixo de 33,3 min, são:

$$\text{até } 50 \text{ ng L}^{-1} \text{ de CN}^- : \quad \text{Abs} = 2,40 \times 10^{-3} C + 1,21 \times 10^{-1} \quad r = 0,9988$$

$$\text{de } 60 \text{ a } 100 \text{ ng L}^{-1} \text{ de CN}^- : \quad \text{Abs} = 3,20 \times 10^{-3} C + 5,73 \times 10^{-2} \quad r = 0,9903$$

(Abs = Absorbância, C = Concentração de CN⁻ em ng L⁻¹, r = coeficiente de correlação linear)

Estes resultados confirmaram a possibilidade da determinação de CN⁻ nas condições propostas por Guilbault e Kramer variando a faixa de detecção de $\mu\text{g L}^{-1}$ para ng L⁻¹.

4.3.2. Etapa II.2 Estudo da variação da concentração de NaOH na mistura reacional.

4.3.2.1 Etapa II.2.1 com ODB 99 %

Paralelamente ao estudo do item anterior, foram realizadas variações na concentração de NaOH, fixando-se as concentrações de ODB e PNB em $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a temperatura de reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e a concentração de CN⁻ em 40 ng L⁻¹.

Foram feitos os monitoramentos da reação com ODB 99 %. A figura 36 ilustra as médias de curvas cinéticas da reação com monitoramentos em (a) 450 nm e (b) 560 nm.

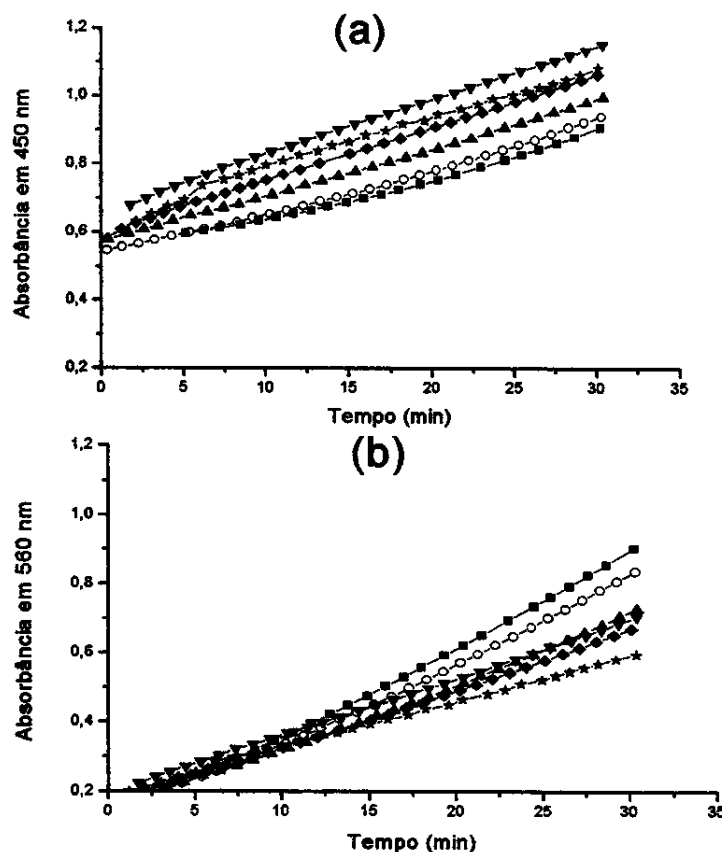


Figura 36 curvas cinéticas da reação a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), com ODB 99 % e 40 ng L^{-1} de CN^- para as concentrações de NaOH: 0,022 (■); 0,073 (○); 0,132 (▲); 0,200 (◆); 0,220 (▼) e 0,250 (★) mol L^{-1} . Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.

Os resultados evidenciaram uma notável modificação no valor de absorbância, em especial nos registros em 450 nm, conforme o ilustra a tabela 18. Além disso, foi possível notar que a reação não apresentava variações significativas para concentração de NaOH maiores que $0,220 \text{ mol L}^{-1}$. Esta concentração foi considerada como adequada e foi utilizada nos testes posteriores, em novos monitoramentos visando melhorar o método proposto.

Já nos monitoramentos em 560 nm a variação na absorbância foi em função do incremento da concentração de NaOH o que talvez indique que existe uma reação concorrendo pelos reagentes da reação principal, na tabela 18 foram organizados os valores de absorbância em um tempo fixo de 30 min, que ilustram o comportamento.

Tabela 18 Valores de absorbância para a reação com ODB 99 % em um tempo de 30 min.

Concentração de NaOH (mol L ⁻¹)	0,022	0,073	0,132	0,200	0,220	0,250
Absorbância em 450 nm	0,903	0,935	0,990	1,061	1,146	1,082
Absorbância em 560 nm	0,897	0,830	0,720	0,670	0,698	0,590

4.3.2.2 Etapa II.2.2 com ODB 99,7 %

Estudo análogo foi feito para a reação com ODB 99,7 %. As curvas cinéticas da reação para o intervalo de concentração de NaOH de 0,022 até 0,250 mol L⁻¹ são apresentadas na figura 37, para medidas em 450 nm e em 560 nm.

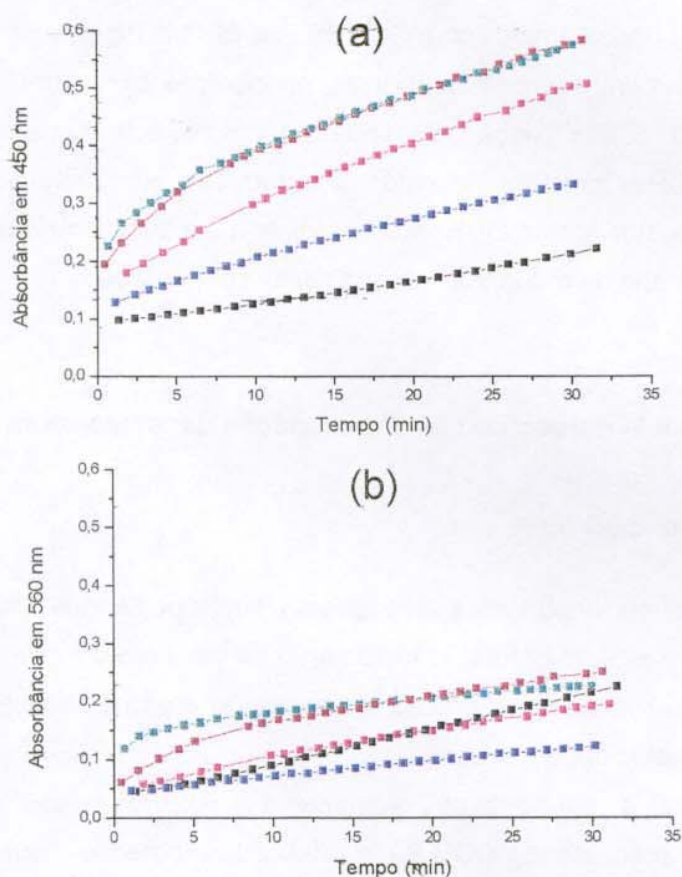


Figura 37 Curvas cinéticas da reação a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) com ODB 99,7 %, e 40 ng L^{-1} de CN^{-} para as concentrações de NaOH 0,022 (■); 0,132 (■); 0,200 (■); 0,220 (■) e 0,250 (■) mol L⁻¹. Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.

Os resultados podem ser interpretados de maneira similar aos obtidos para ODB 99 %. Com NaOH 0,220 mol L⁻¹ foram obtidos os maiores valores de absorbância em 450 nm, o que indica um aumento na quantidade formada do produto monitorado.

As mudanças do perfil apresentado para cada comprimento de onda monitorado, podem indicar outra reação ocorrendo com produção de um composto que absorve em 450 nm. A tabela 19 exemplifica os valores de absorbância da reação em um tempo fixo de 30 min, que ilustram o comportamento indicado.

Tabela 19 Valores de absorbância para a reação com ODB 99,7 % em um tempo de 30 min.

Concentração de NaOH (mol L ⁻¹)	0,022	0,132	0,200	0,220	0,250
Absorbância em 450 nm	0,211	0,331	0,500	0,577	0,575
Absorbância em 560 nm	0,214	0,121	0,190	0,247	0,225

Ao comparar os dados obtidos com ODB 99 % e 99,7 % (figuras 35 e 36) ficam evidentes as marcantes diferenças entre ambas as purezas, principalmente nas medidas em 560 nm. Este comportamento indica que a reação depende do pH, o que foi avaliado em função da concentração de NaOH. Como foi descrito na Introdução, em meio alcalino, dentre outras reações, os nitrocompostos, como ODB, podem sofrer a substituição de um grupo nitro por um grupo OH⁸⁶. Isto explicaria as mudanças no perfil cinético da reação.

4.3.3. Etapa II.3- Estudo do efeito da variação da temperatura de reação:

4.3.3.1 Etapa II.3.1 com ODB 99 %

Uma das variáveis importantes que podem ser modificadas visando o aumento da velocidade de reação é a temperatura. O incremento da temperatura favorece a movimentação dos íons e moléculas envolvidas na reação, aumentando a probabilidade de contato efetivo e conseqüentemente a velocidade da reação.

Visando acelerar a reação, o que aumentaria a velocidade das análises, foram feitos monitoramentos da reação usando ODB 99 % purificado mantendo fixas as concentrações de ODB e PNB em 4,5×10⁻² mol L⁻¹; e em 2,2×10⁻² mol L⁻¹ para NaOH e em 40 ng L⁻¹ para a concentração de CN⁻. Foram estudadas as temperaturas de reação de 25,0; 35,0; 45,0 e 55,0 ± 0,1 °C, conforme ilustram os dados apresentados na figura 38.

Como era esperado, os valores de absorbância aumentaram com o incremento da temperatura, tendo os maiores valores para as medidas feitas em $55,0 \pm 0,1$ °C. Por tal motivo foi escolhido referido valor de temperatura para os posteriores ensaios que visam o aprimoramento do método cinético proposto.

Além disso, pode se verificar em função do incremento da temperatura que os valores de absorbância para medidas em 450 nm atingem valores de absorbância mais altos (entre 0,5 e 3,0) do que os apresentados em 560 nm (0,3 e 1,5). Isto pode indicar que a reação em 450 nm é mais favorecida com o incremento da temperatura.

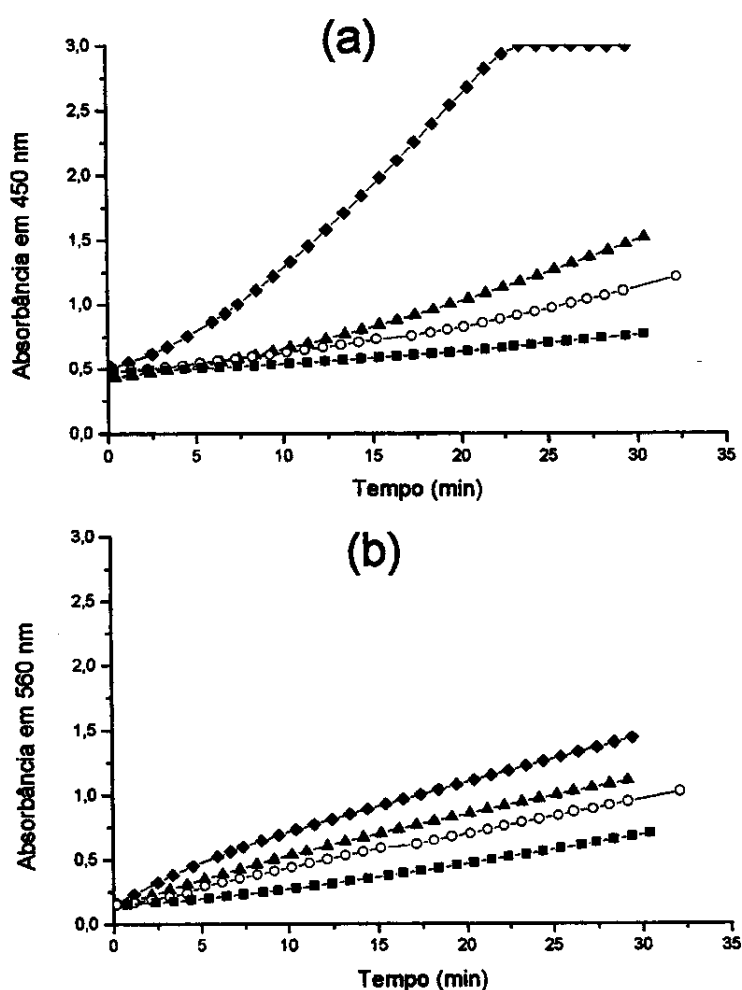


Figura 38 Cinéticas da reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), em diferentes temperaturas, com ODB 99 % e 40 ng L^{-1} de cianeto, sendo: 25,0 (■), 35,0 (○), 45,0 (▲) e 55,0 (◆) $\pm 0,1$ °C. Medidas em: (a) 450 nm e (b) 560 nm.

4.3.3.2 Etapa II.3.2 com ODB 99,7 %

Em continuidade com o estudo da comparação da reação usando ODB de purezas diferentes, foi feito o estudo da variação da temperatura para a reação com ODB 99,7 % com as mesmas concentrações de reagentes fixadas para ODB 99 % purificado. A figura 39 ilustra os resultados obtidos, que indicaram que seria interessante realizar experimento na temperatura de $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e verificar o impacto no desempenho do método.

Novamente, as diferenças das curvas cinéticas em 450 e 560 nm podem estar indicando a ocorrência reações paralelas, sendo que uma delas não necessariamente depende da quantidade de CN^- e é francamente favorecida com o aumento da temperatura.

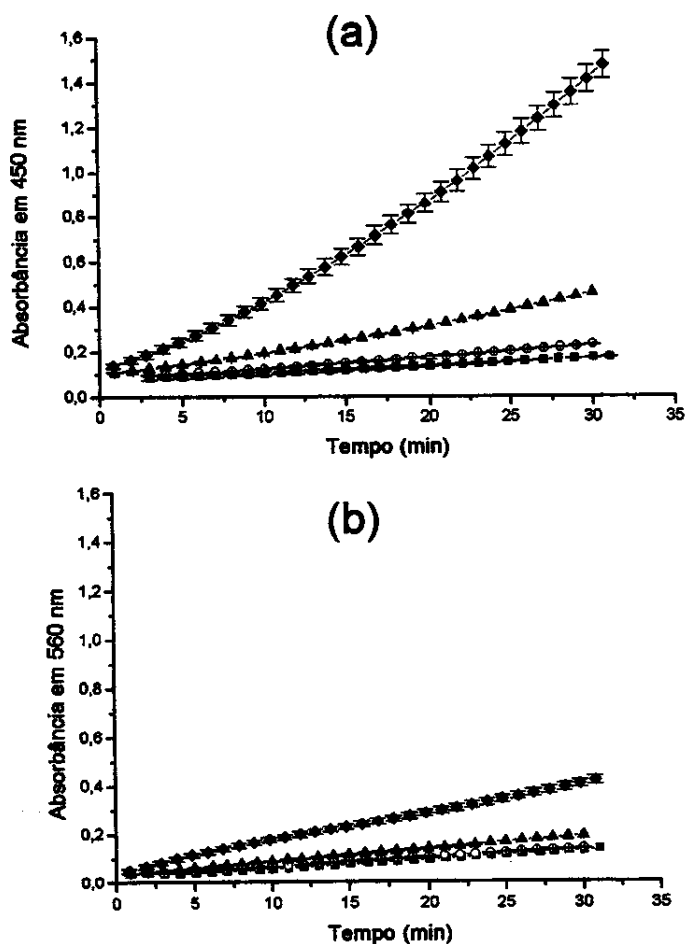


Figura 39 Médias das curvas cinéticas, da variação da temperatura da reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), para ODB 99,7 % 25,0 (■), 35,0 (○), 45,0 (▲) e 55,0 (◆) $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Medidas em (a) 450 nm (b) 560 nm.

4.4 ETAPA III

ESTUDO DA REAÇÃO NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS:

4.4.1. ETAPA III.1 Estudo da reação na temperatura de $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$:

4.4.1.1 ETAPA III.1.1 com ODB 99 %

Nesta etapa, foram realizados os monitoramentos da reação com ODB 99 % mantendo fixas as concentrações de ODB e PNB em $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; e a concentração de NaOH em $2,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; na temperatura de $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, variando a concentração de CN^- até 50 ng L^{-1} . As médias das curvas cinéticas obtidas são apresentadas na figura 40.

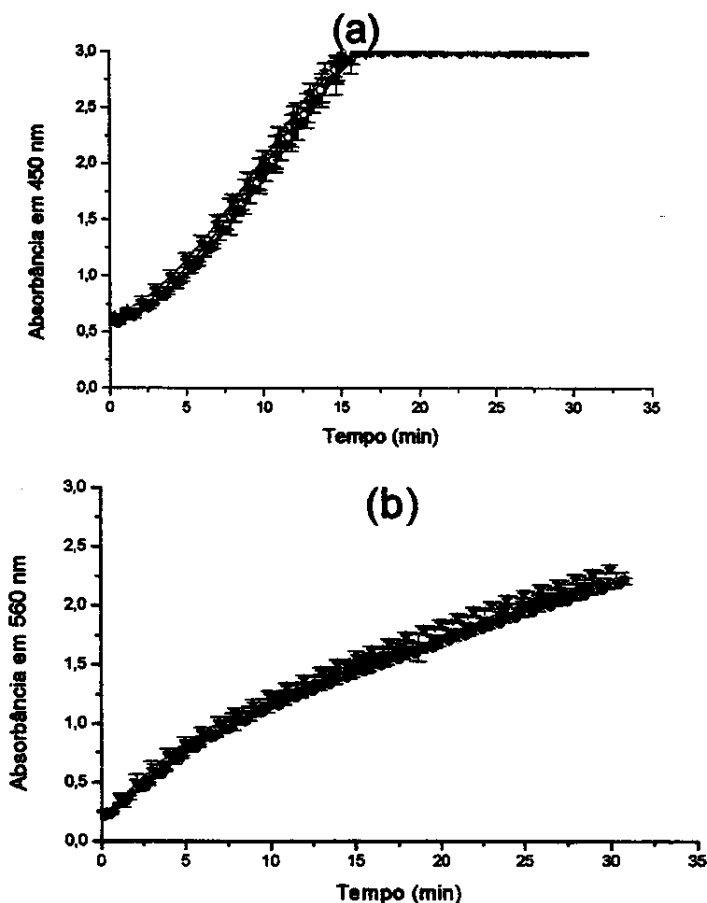


Figura 40 Médias das curvas cinéticas a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, da reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), para ODB 99 % com 0 (■), 10 (●), 20 (○), 30 (▼), 40(▽) e 50(★) ng L^{-1} de CN^- . Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.

Foi feito o processamento de dados, mas os resultados obtidos não permitiram a construção de uma curva analítica que apresentasse boa linearidade. Os experimentos confirmaram a aleatoriedade das medidas realizadas com ODB 99 % purificado, indicando que outro efeito afeta a velocidade da reação de maneira mais significativa que a presença de diferentes concentrações de cianeto.

4.4.1.2 ETAPA III.1.2 com ODB 99,7 %

De maneira análoga, foram realizados monitoramentos da reação com ODB 99,7 % nas mesmas condições do item anterior, na temperatura de $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, variando a concentração de CN^- até 50 ng L^{-1} . As médias das duplicatas das curvas cinéticas da reação são apresentadas na figura 41.

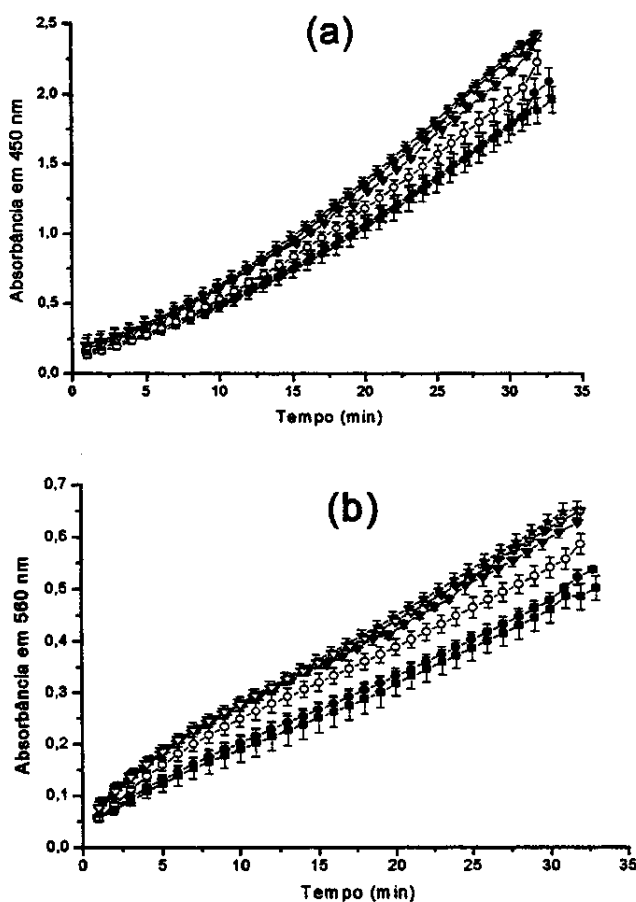


Figura 41 Médias das curvas cinéticas a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, da reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), para ODB 99,7 % com 0 (■), 10 (●), 20 (○), 30 (▼), 40 (▽) e 50 (★) ng L^{-1} de CN^- . Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.

Uma vez realizado o processamento dos dados, foi possível construir a curva analítica com o método do tempo fixo em 31,3 min, ilustrada na figura 42. Além disso, foi realizado um cuidadoso estudo para encontrar o melhor ajuste para a curva analítica. Por tal motivo, dividiu-se a curva cinética em vários intervalos diferentes, para os quais foram feitos os ajustes lineares e polinomiais de segunda ordem. As tabelas 20 e 21 agrupam os resultados obtidos, que indicam os melhores resultados com o ajuste polinomial de segundo grau, até 30 ng L^{-1} de CN^- .

Tabela 20 Comparação dos parâmetros das curvas de calibração com medidas em 450 nm, em diferentes intervalos de concentração.

Faixa de concentração (ng L^{-1})	Coeficiente	
	de correlação linear	angular
até 50	0,9727	$1,16 \times 10^{-2}$
até 40	0,9859	$1,35 \times 10^{-2}$
até 30	0,9770	$1,41 \times 10^{-2}$

Tabela 21 Comparação dos parâmetros do ajuste polinomial de 2ª ordem ($\text{Abs} = A + B_1C + B_2C^2$ onde: Abs = absorbância, C = concentração de CN^- em ng L^{-1}) para a curva de calibração com medidas em 450 nm, em diferentes intervalos de concentração.

Faixa de concentração (ng L^{-1})	Coeficiente			
	A	B_1	B_2	de correlação polinomial
até 50	1,83	$1,7 \times 10^{-2}$	$-1,0 \times 10^{-4}$	0,9805
até 40	1,85	$1,2 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-5}$	0,9866
até 30	1,86	$4,6 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-4}$	0,9967

A equação que melhor ajusta os dados é:

$$\text{Abs} = 1,86 + 4,56 \times 10^{-3} C + 3,20 \times 10^{-4} C^2; r = 0,9934$$

(Abs= Absorbância, C = Concentração de CN^- em ng L^{-1} , r = coeficiente de correlação polinomial)

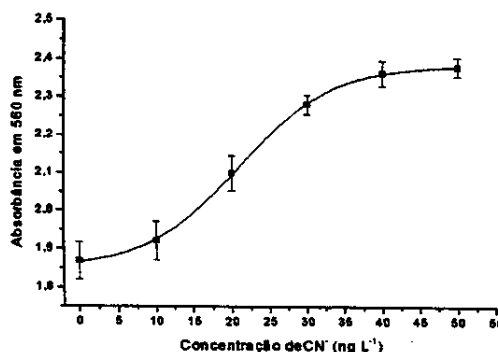


Figura 42 Curva de calibração para a reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), usando ODB 99,7 % a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para medidas em 450 nm num tempo fixo de 31,3 min.

Também foi possível construir uma curva analítica para medidas em 560 nm, usando o método de tempo fixo em 31,6 min, conforme ilustra a figura 43. Além disso, foi feito um estudo visando encontrar o melhor ajuste dos dados. As tabelas 22 e 23 ilustram os resultados obtidos, sugerindo 2 possíveis ajustes até 30 ng L⁻¹: um linear e outro polinomial de 2^o grau. Como os resultados não são significativamente diferentes, preferiu-se o ajuste linear por ser mais simples.

Tabela 22 Comparação dos parâmetros das curvas de calibração com medidas em 560 nm, em diferentes intervalos de concentração.

Faixa de concentração (ng L ⁻¹)	Coeficiente	
	de regressão linear	angular
até 50	0,9693	$3,59 \times 10^{-3}$
até 40	0,9897	$4,27 \times 10^{-3}$
até 30	0,9989	$5,25 \times 10^{-3}$

Tabela 23 Comparação dos parâmetros do ajuste polinomial de 2^a ordem ($Abs = A + B_1C + B_2C^2$ onde: Abs = absorbância, C = concentração de CN⁻ em ng L⁻¹) para a curva de calibração com medidas em 560 nm, em diferentes intervalos de concentração.

Faixa de concentração (ng L ⁻¹)	Coeficiente			de regressão polinomial
	A	B ₁	B ₂	
até 50	0,48	$6,2 \times 10^{-3}$	$-5,2 \times 10^{-5}$	0,9908
até 40	0,48	$5,3 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-5}$	0,9922
até 30	0,48	$3,6 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-5}$	0,9978

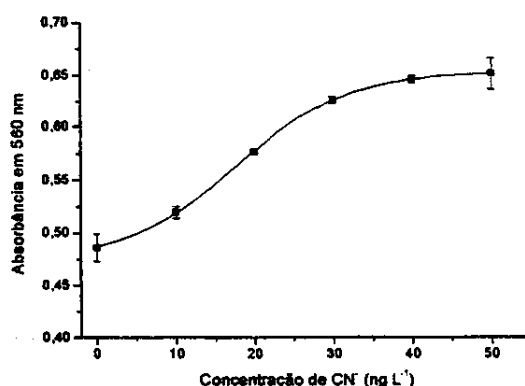


Figura 43 Curva de calibração para a reação em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V), usando ODB 99,7 % a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para medidas em 560 nm num tempo fixo de 31,6 min.

A equação do ajuste linear dos dados até 30 ng L⁻¹ de CN⁻ é representada a seguir:

$$Abs = 4,69 \times 10^{-1} + 5,25 \times 10^{-3} C \quad r = 0,9989$$

(Abs = Absorbância, C = Concentração de CN⁻ em ng L⁻¹, r = coeficiente de correlação linear)

4.4.2. ETAPA III.2 Estudo da reação na temperatura de $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e concentração de NaOH otimizada

4.4.2.1 ETAPA III.2.1 com ODB 99 % :

Os resultados obtidos nas etapas II.2.1 e II.3.1 serviram para indicar novas condições para os monitoramentos da reação com ODB 99 % a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ com NaOH $0,220 \text{ mol L}^{-1}$, mantendo fixas as concentrações de ODB e PNB em $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para o branco químico e 50 ng L^{-1} de CN^- . Como não se notou diferença nas duplicatas das curvas cinéticas, não se prosseguiu com estudos nestas condições, para economia de reagentes.

4.4.2.2 ETAPA III.2.2 com ODB 99,7 % :

Os resultados obtidos nas etapas II.2.2 e II.3.2 indicaram novas condições para os monitoramentos da reação com ODB 99,7 % a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ com NaOH $0,220 \text{ mol L}^{-1}$, mantendo fixas as concentrações de ODB e PNB em $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. A figura 44 ilustra os dados obtidos.

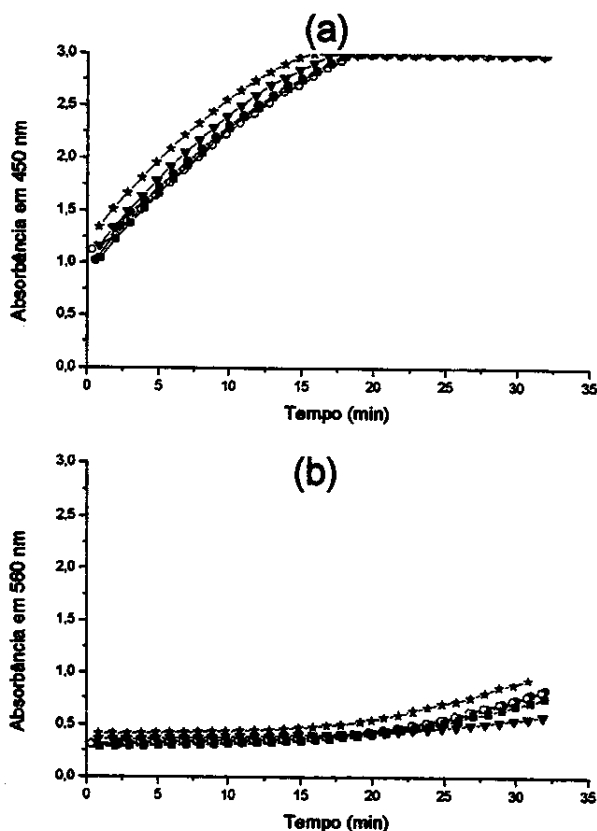


Figura 44 Curvas cinéticas da reação em metoxietanol:água 9 : 1(V/V), a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ com NaOH $0,220 \text{ mol L}^{-1}$, para ODB 99,7 % com 0 (■), 20 (●), 30 (○) 40 (▼) e 50(★) ng L^{-1} de CN^- . Medidas em (a) 450 nm e (b) 560 nm.

Com os dados obtidos nesta etapa não foi possível construir curva de calibração linear em nenhum comprimento de onda. Porém, ao se comparar estes resultados com os da etapa III.1.2, ficam evidentes as alterações nas curvas cinéticas, as quais podem ser atribuídas ao incremento da concentração de NaOH de 0,022 a 0,220 mol L⁻¹.

Ao realizar estes experimentos, esperava-se um incremento significativo na velocidade da reação estudada, em função da variação de dois fatores importantes como são a concentração de NaOH e a temperatura, prevalecendo o efeito catalítico do cianeto. Porém os dados indicam que provavelmente a reação monitorada em 450 nm nestas condições não depende da concentração de CN⁻ presente e sim da concentração de NaOH e da temperatura, já que mantendo-se a concentração de NaOH, a reação apresenta curvas cinéticas diferentes para 25,0 e 55,0°C, conforme ilustram as figuras 34 a e 41 a.

Todas as informações obtidas indicam que, nas diversas condições estudadas, a reação monitorada em 560 nm pode estar sendo desfavorecida pelo envolvimento competitivo de outras reações com algum reagente necessário para a formação do diânion de *o*-fenilhidroxilamina. Guilbault e Kramer⁹⁶ estudaram com maior detalhe a reação entre ODB e PNB em meio alcalino visando o isolamento dos compostos intermediários e sugeriram a redução do ODB em meio alcalino sem intervenção do PNB. A figura 45 esquematiza duas das possíveis rotas da reação sugeridas.

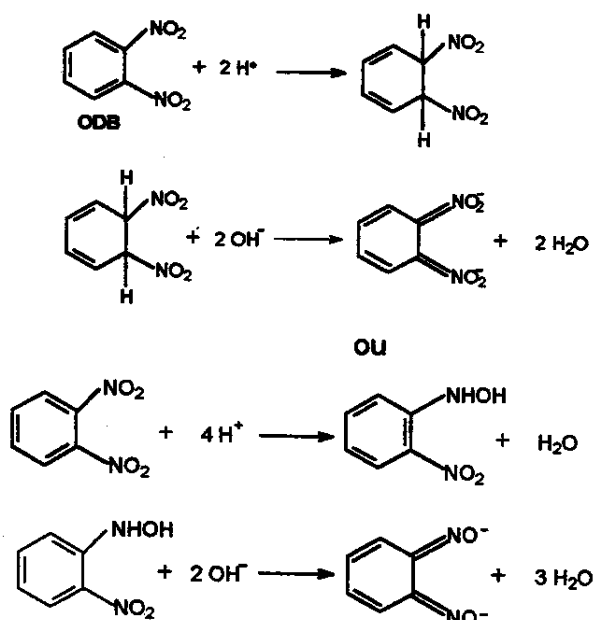


Figura 45 Esquemas das reações que possivelmente estejam concorrendo pelo ODB na reação de estudo, catalisada por CN⁻⁹⁵

4.5 ESCOLHA DAS MELHORES CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA APLICAÇÃO ANALÍTICA:

Foram realizadas 15 séries de experimentos, destacando-se aqueles que listados na tabela 24, para orientar a escolha das melhores condições de reação para estabelecimento de proposta analítica, considerando-se algumas figuras de mérito, como o desvio padrão e sensibilidade analítica ⁹⁶.

Tabela 24 Comparação das melhores condições de reação e dos parâmetros das curvas de calibração obtidos no presente trabalho.

PARÂMETRO		PROPOSTA 1 Etapa I.1.1	PROPOSTA 2 Etapa II.1.2 em 450 nm	PROPOSTA 3 Etapa II.1.2 em 560 nm	PROPOSTA 4 Etapa III.1.2
Concentração na mistura reacional (10 ⁻² mol L ⁻¹)	ODB	2,0	4,5	4,5	4,5
	PNB	2,0	4,5	4,5	4,5
	NaOH	1,0	2,2	2,2	2,2
Pureza de ODB %		99	99,7	99,7	99,7
Proporção em volume do Solvente		etanol: metoxietanol: água 2:2:1	metoxietanol: água 9:1	metoxietanol: água 9:1	metoxietanol: água 9:1
Comprimento de onda (nm)		555	450	560	560
Tempo fixo (min)		200	31,6	33,3	33,3
Temperatura ± 0,1°C		25,0	25,0	25,0	55,0
Desvio máximo em absorbância %		≤ 6,4	≤ 8,6	≤ 6,1	≤ 3,5
Desvio padrão da concentração (ng L ⁻¹)		5,9	29,9	8,8	5,4
Sensibilidade analítica		7,77×10 ⁻³	3,15×10 ⁻⁵	2,71×10 ⁻⁴	9,74×10 ⁻⁴
Limite de Detecção (ng L ⁻¹)		1,5	4,4	2,1	1,5
Faixa linear		até 30 ng L ⁻¹	até 50 ng L ⁻¹	até 50 ng L ⁻¹	até 30 ng L ⁻¹
Coeficiente de regressão linear		0,9985	0,9998	0,9988	0,9989
Coeficiente angular		4,58×10 ⁻²	9,45×10 ⁻⁴	2,40×10 ⁻³	5,25×10 ⁻³

* Os cálculos foram feitos conforme descrição de Skoog e Leary ⁹⁶

* O desvio padrão dos dados foi obtido usando a seguinte equação:
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

onde s= desvio padrão, N=número de determinações, x_i= valor do sinal, $\bar{x}$ = média dos valores.

A sensibilidade analítica γ foi calculada a partir da seguinte equação:
$$\gamma = \frac{m}{s}$$

onde s= desvio padrão da concentração, m = inclinação da curva de calibração. Estes cálculos foram obtidos a partir do dado que apresentou maior desvio padrão ²⁵. No caso da etapa I.1.1, foi calculado para C_{CN} = 30 ng L⁻¹. Para a etapa II.1.2, foi calculado para C_{CN} = 50 ng L⁻¹ em ambos os comprimentos de onda. Para as medidas da etapa III.1.2, o cálculo foi feito para C_{CN} = 30 ng L⁻¹.

Outros fatores, como custo e tempo de análise, também podem ser considerados. Com relação ao custo, as propostas 1 e 4 destacam-se, além de apresentarem sensibilidade e linearidade satisfatórias. Com relação ao tempo de análise, a proposta 4 tem o melhor desempenho, porém na proposta 1, não é necessário o aquecimento e podem ser usados reagentes mais baratos. Para testar o método cinético com amostras reais, optou-se pela proposta 4 já que dispensa a etapa de purificação do ODB, que envolve o custo com os empregados reagentes para a purificação, cujos preços são listados na tabela 25.

Tabela 25 Preços dos reagentes usados na purificação de ODB 99 % ⁹⁷

Composto	clorofórmio	carvão ativo	celite
Quantidade	1 L	250 g	250 g
Preço em dólares	5,30	4,00	4,16

4.6 ETAPA IV

TESTES COM AMOSTRAS DE TIQUIRAS E EFLUENTES INDUSTRIAS

4.6.1. ETAPA IV.1 Spot test

4.6.1.1 Etapa IV.1.1 Spot test curva de calibração:

Inicialmente, foi construída a tabela de cores de calibração do *spot test*, de acordo com o procedimento de Fávero e Tubino², com soluções padrão de cianeto nas seguintes concentrações: 0,5, 1, 1,25, 5, 10 e 15 $\mu\text{g L}^{-1}$. A tabela 26 ilustra os resultados das cores desenvolvidas pela reação nos tempos de: 1, 5, 10 e 20 minutos.

4.6.1.2 Etapa IV.1.2 Spot test determinação de cianeto nas amostras.

Foram realizados os *spot test* com as amostras de tiquira e efluentes industriais. Na tabela 27, são apresentadas as cores desenvolvidas por cada amostra.

Tabela 26 Escala de cores desenvolvidas pelas soluções padrão de cianeto usando o *spot test* de Fávero e Tubino²

$\mu\text{g L}^{-1}$ de CN^-	Tempo (min)			
	1	5	10	20
15				
10	 			
5		 	 	
1,25		 		 
1				 
0,5				

Tabela 27 Escala de cores desenvolvidas pelas amostras contendo cianeto usando o *spot test* de Fávero e Tubino².

Amostra*	Tempo (min)			
	1	5	10	20
TA	 	 	 	
TB	 	 	 	 
TC				
EA				
EB				

*TA = tiquira A; TB = tiquira B; TC = tiquira C; EA = efluente A e EB = efluente B

Nas determinações *spot test* feitas com as tiquiras, não se observou qualquer mudança de cor ou algum outro comportamento diferente que indicasse a presença de algum interferente.

No entanto, nas amostras de efluentes industriais foi observado que a reação atingia uma coloração máxima aos 15 min e permanecia constante por mais 5 min, quando a coloração roxa começava a se tornar amarela. Conforme os estudos de Fávero e Tubino ², tal comportamento deve-se à presença de cloro ou algum agente oxidante que quando liberado pelo ácido adicionado na amostra permeia a membrana de teflon e oxida os reagentes colorimétricos.

Os resultados do *spot test* permitiram determinar a faixa aproximada de concentração para cada uma das amostras, como é apresentado na tabela 28. Com estes valores, foi possível estimar as diluições necessárias das amostras para atingir a faixa de concentração linear do método cinético proposto.

Tabela 28 Valores estimados de CN^- para cada amostra usando o *spot test*

Amostra*	Faixa de concentração de CN^- ($\mu\text{g L}^{-1}$)
TA	5-10
TB	5-10
TC	5
EA	0,5<
EB	10-15

*TA = tiquira A; TB = tiquira B; TC = tiquira C; EA = efluente A e EB = efluente B

Por outro lado, ao serem comparados os valores das concentrações de cianeto das amostras de efluentes industriais obtidos com o método padrão no laboratório PURIQUIMA com resultado do *spot test*, as concentrações são muito diferentes como ilustrado na tabela 29. Como a concentração de cianeto que o PURIQUIMA indica é cianeto TOTAL, esperava-se que os valores obtidos com o *spot test* fossem menores ou iguais, já que o *spot test* só determina cianeto livre. Mesmo assim, conforme as observações feitas nas determinações com o *spot test* pode inferir-se que a presença de cloro ou algum agente oxidante está mascarando os resultados. As amostras de efluentes industriais foram recebidas um dia após a coleta, naquele dia só foi possível a determinação usando *spot test*. No dia seguinte (3 dias após a coleta) foram feitas as devidas diluições e determinações pelo método proposto. Como os resultados diferiram do esperado, foram feitas novas determinações, 7 dias após a coleta.

Tabela 29 Concentrações de CN^- segundo PURIQUIMA e obtidas pelo *spot test* nas amostras de efluentes industriais.

Amostra	Concentração de CN^- total do Lab. PURIQUIMA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa de concentração de CN^- obtida pelo <i>spot test</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)
EA	400	menor que 0,5
EB	2005	10-15

4.6.2. ETAPA IV.2 Aplicação do Método Cinético Proposto

4.6.2.1 Etapa IV.2.1 Curva de calibração com o método proposto:

Foram feitos os monitoramentos da reação por 34 min, a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ com ODB 99,7 %, com medidas em 560 nm e nas concentrações de ODB e PNB de $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e de NaOH $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na mistura reacional, adicionando-se EDTA para as determinações com as soluções padrão de CN^- . A figura 46 mostra curvas cinéticas da reação.

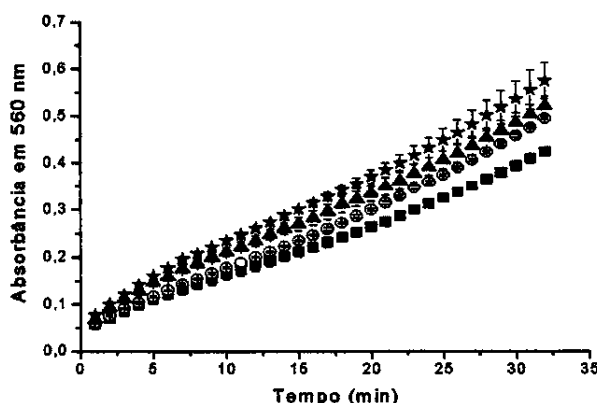


Figura 46 Médias das curvas cinéticas da reação a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) para ODB 99,7 %, com ODB e PNB de $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e de NaOH $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na mistura reacional, com adição de EDTA na mistura de reação, com 0 (■), 10 (○), 20 (▲) e 30 (★) ng L^{-1} de CN^- .

Esses dados foram utilizados para construir a curva analítica ilustrada na figura 47, usando o método de tempo fixo de 31,6 min, cuja equação é:

$$\text{Abs} = 4,20 \times 10^{-1} + 6,84 \times 10^{-3} C \quad r = 0,9960$$

(Abs = Absorbância, C = concentração de CN^- em ng L^{-1} e r coeficiente de correlação linear)

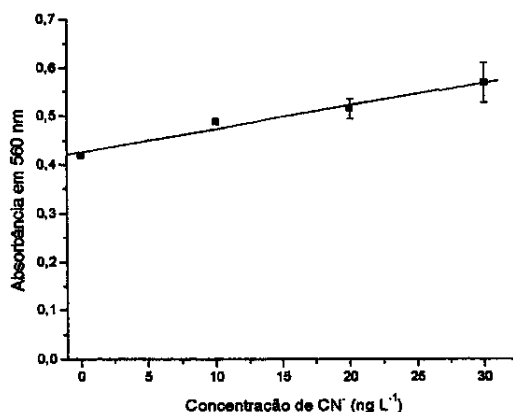


Figura 47 Curva de calibração para a reação a $55,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) para ODB 99,7 % com ODB e PNB $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na mistura reacional, com adição de EDTA na mistura de reação, num tempo fixo de 31,6 min.

4.6.2.2 Etapa IV.2.2 Determinação de cianeto com o método proposto:

As amostras disponíveis foram diluídas adequadamente para se poder trabalhar na faixa de concentração com linearidade de resposta no método cinético proposto no presente trabalho. A figura 48 mostra as curvas cinéticas das amostras junto com as curvas cinéticas do branco químico e da solução padrão de 30 ng L^{-1} .

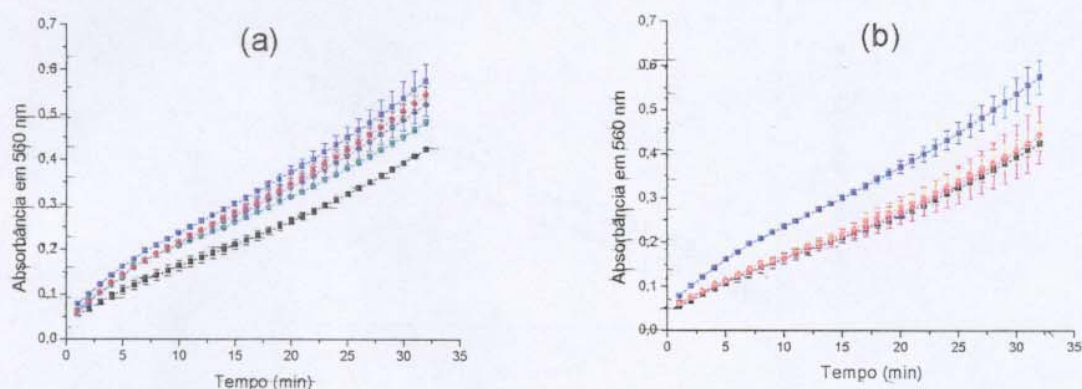


Figura 48 Médias das curvas cinéticas da reação a $55,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) para ODB 99,7 % com adição de EDTA na mistura de reação, para $0(\blacksquare)$ e $30(\blacksquare) \text{ ng L}^{-1}$ de CN^{-} , (a) amostras TA($\bullet$), TB($\bullet$) e TC($\bullet$) de tiquira e (b) amostras de efluentes industriais EA($\bullet$) e EB($\bullet$).

Com os dados dessas determinações, foi possível calcular a concentração das amostras usando a curva analítica descrita pela equação anterior, conforme ilustrada a figura 49.

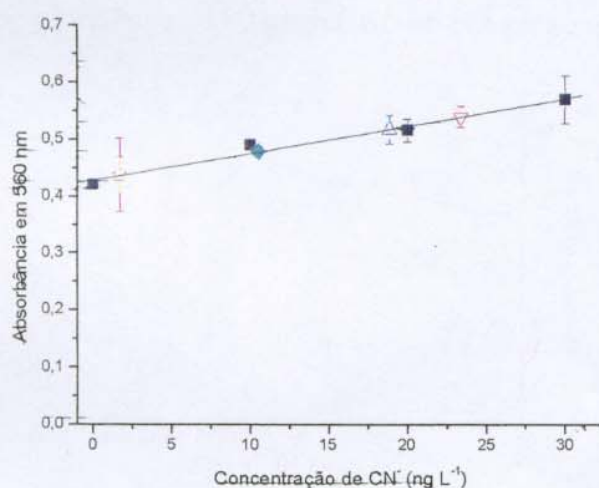


Figura 49 (■) Curva de calibração para a reação a $55,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para ODB 99,7 % com adição de EDTA na mistura de reação, num tempo fixo de 31,6 min. São incluídos os dados de cada amostra: TA ($\blacklozenge$), TB($\blacktriangle$) e TC ($\blacktriangledown$) de tiquira e as amostras EA ($\star$) e EB ($\blacksquare$) de efluentes industriais.

As concentrações de cianeto encontradas experimentalmente nas amostras são apresentadas na tabela 30.

Os resultados das amostras de aguardente concordam com o esperado pelo método semi-quantitativo, *spot test*.

Já as amostras de efluentes industriais apresentaram resultados inferiores ao esperado tanto pelo *spot test* como pelo valor de referência do laboratório PURQUIMA. Além disso, o desvio entre as duplicatas foi maior do que apresentado nas medidas com os padrões de cianeto. Por tal motivo, as determinações foram repetidas, com novas diluições das amostras, buscando atingir a faixa linear da curva de calibração do método cinético. A figura 50 mostra as novas curvas cinéticas da reação monitorada para as amostras de efluentes industriais.

Tabela 30 Concentrações de CN^- esperadas pelo *spot test* e obtidas pelo método cinético.

Amostra*	Spot test	Método cinético
	Faixa de concentração esperada de CN^- ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de CN^- obtida ($\mu\text{g L}^{-1}$)
TA	5-10	10,5
TB	5-10	9,5
TC	5	5,7
EA	0,5<	0,4
EB	10-15	0,6

*TA = tiquira A; TB = tiquira B; TC = tiquira C; EA = efluente A e EB = efluente B

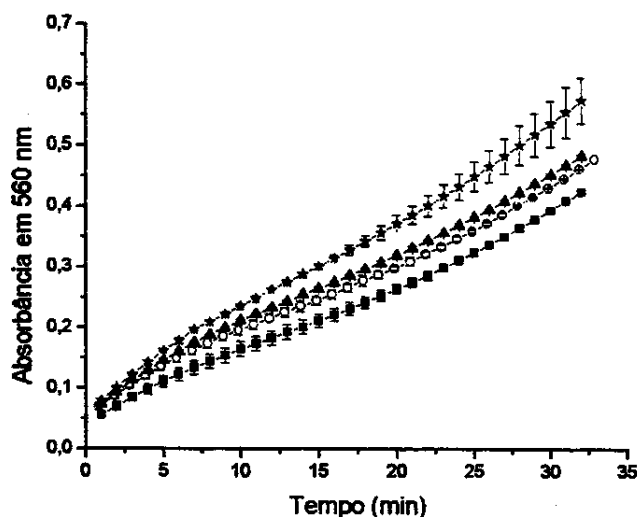


Figura 50 Novas Médias das curvas cinéticas da reação a $55,0 \pm 0,1$ °C, em metoxietanol:água 9 : 1 (V/V) para ODB 99,7 % com adição de EDTA na mistura de reação, para 0(■) e 30(★) ng L^{-1} de CN^- e as amostras de efluentes industriais EA(O) e EB(▲).

Com a curva analítica foram obtidas as concentrações de cianeto nos efluentes industriais, nas novas replicatas testadas. A figura 51. ilustra os dados obtidos.

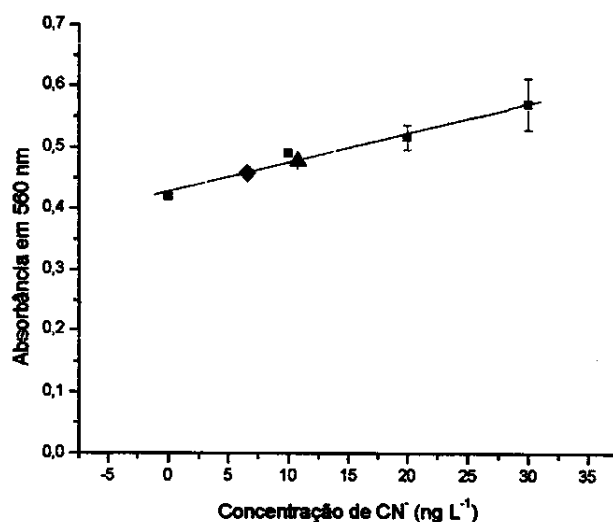


Figura 51 Curva de calibração para a reação a $55,0 \pm 0,1$ °C, para ODB 99,7 % com adição de EDTA na mistura de reação, num tempo fixo de 31,6 min. São incluídos os dados de cada amostra de efluentes industriais: EA(♦) e EB(▲)

Novamente, foram comparados os valores esperado e experimental de cianeto, notando-se diferenças significativas, como ilustra a tabela 31. A eventual presença de agentes oxidantes na amostra pode explicar essas diferenças. Além disso, a relativa instabilidade das amostras é um fator que pode afetar os resultados.

A proposta do presente trabalho foi desenvolver um método cinético catalítico específico para cianeto livre, que teria como vantagem em comparação com os métodos comumente usados, titulação com AgNO_3 , potenciométrica com eletrodo íon seletivo e colorimetria, a eliminação do pré-tratamento da amostra para remoção dos interferentes os quais seriam removidos no pré-tratamento da amostra. Os resultados obtidos apontam a necessidade de aplicação do método proposto para análise de amostras de efluentes no dia da coleta. Isto evitaria que outros componentes da amostra interajam com o cianeto, formando SCN^- (se a espécie presente é sulfeto), CNO^- (com agentes oxidantes). Isto também seria favorável para evitar a redução do CN^- para CO_2 e N_2 , caso a amostra contenha Cl_2 ou NaClO em meio alcalino.

Os resultados das amostras de tiquira indicam que o método proposto pode ser usado na determinação de cianeto livre. Porém para matrizes mais complexas, como é o caso de efluentes industriais, as medidas devem ser feitas o mais rápido possível para evitar perda de cianeto livre e/ou adição de NaAsO_2 ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ conforme descrito na introdução ⁸¹. Se a adição não foi feita

na hora da coleta ou nos instantes subseqüentes, a perda de cianeto é significativa e processo de amostragem não foi acompanhado.

Tabela 31 Concentrações de CN⁻ esperadas e obtidas pelo método cinético experimentais nas amostras de efluentes industriais.

Amostra	Concentração de CN ⁻ esperada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de CN ⁻ obtida ($\mu\text{g L}^{-1}$)
EA	0,5	0,24
EB	12,5	4,7

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

- Foi desenvolvido método cinético catalítico para determinação de cianeto livre a 55,0 °C com as seguintes características:

faixa linear até 30 ng L⁻¹ de cianeto,

sensibilidade analítica de $9,74 \times 10^{-4}$

com a equação da curva analítica:

$$\text{Abs} = 4,69 \times 10^{-1} + 5,25 \times 10^{-5} C \quad r = 0,9989$$

(Abs = Absorbância, C = Concentração de CN⁻ em ng L⁻¹, r = coeficiente de correlação linear)

- Foram otimizadas as condições experimentais, baixando o limite de detecção de µg L⁻¹ para ng L⁻¹.
 - Pode concluir-se que o incremento da temperatura de reação de 25,0 °C para 55,0 °C tem uma influência positiva nas determinações permitindo a determinação de cianeto com maior sensibilidade analítica,
 - A influencia do pH, avaliada pela variação na concentração de NaOH, indicou que o sistema é altamente sensível às variações de pH, apontando a concentração de $2,2 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ como a mais indicada para a realização das medidas cinéticas.
 - Pelo estudo da variação das concentrações dos reagentes (ODB e PNB) forneceu os melhores resultados com concentrações de $4,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.
- Foi realizado um estudo comparativo usando reagentes de diferentes purezas tendo as seguintes conclusões:
 - É factível o uso do ODB 99 % após purificação, usando uma mistura de solventes de menor custo etanol:metoxietanol: água, 2:2:1,
 - Neste caso, cada amostra leva 3,5 h para ser analisada.
- Foram realizadas as determinações com três amostras de tiquiras e duas de efluentes industriais das quais podem ser feitas as seguintes conclusões:
 - Nas amostras de tiquira é possível a determinação de cianeto livre.
 - Para as amostra industriais deve ser feito um acompanhamento mas cuidadoso da preservação das amostras para não ter variações nas determinações.
 - As variações nas determinações com amostras de efluentes industriais indicam que o método não é tão seletivo como o indicaram Guilbault e Kramer¹, apontando a necessidade de um estudo dos possíveis interferentes ao método.

CAPÍTULO 6:

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

6 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Em função dos resultados obtidos, pode-se propor usos do método e exploração do estudo dos equilíbrios químicos envolvidos na reação de estudo:

□ **Com respeito aos usos:**

- Pode ser explorada a possibilidade de acoplar o *spot test* de Fávero e Tubino², com o posterior monitoramento usando o método cinético proposto para adequações necessárias para análise de efluentes industriais tendo maior cuidado com a preservação da amostra .
- Diferentes tipos de amostras podem ser testadas para monitoramento de cianeto livre com o método proposto para avaliação de detalhes de preservação da amostra e estudar os possíveis interferentes ao método.

□ **Com relação ao estudo dos equilíbrios químicos presentes na reação estudada:**

- Para investigar a ocorrência de reações paralelas no método estudado, podem ser acompanhadas as cinéticas de:
 - O ODB com NaOH nas condições otimizadas em ausência de PNB,
 - O PNB com NaOH nas condições otimizadas em ausência de ODB;
 - As mesmas experiências dos itens anteriores em diferentes concentrações de cianeto.
- Podem ser feitos novos monitoramentos da reação com ODB 99 % purificado com as condições otimizadas, com o uso de etanol:metoxietanol:água como solvente a fim de se verificar o efeito do etanol na reação monitorada.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

1. Guilbault, G., Kramer, D.; "Ultra sensitive, specific method for cyanide using *p*-nitrobenzaldehyde and *o*-dinitrobenzene"; *Anal. Chem.*, **38**, 834 (1966).
2. Fávero, J. A.; "Determinação Spot-Test Semi-Quantitativa de Cianeto Livre em fluentes Industriais", Dissertação de Mestrado, Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino, Instituto de Química – UNICAMP, (1999).
3. Dunn, W. A., Siek, T. J.; "A rapid, sensitive, and specific screening technique for the determination of cyanide"; *J. Anal. Toxicol.*, **14**, 256, (1990).
4. Benton, W.; "Enciclopédia Barsa"; Encyclopaedia Britannica Editores Ltda., Volume IV, (1967).
5. Biasotto, M. E.; "Introdução a Polímeros"; Editora Edgard Blücher Ltda, (1990).
6. "Kirk-Othmer Encyclopedia de Tecnología Química"; Wiley Interscience, 1ª Edición en español, vol 4, (1960).
7. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Technology"; Wiley Interscience, 3rd Edition, vol 7, (1978).
8. Bonadiman, M. A., Carvalho, R., Lehmkuhl, A.; "Sistema automático para determinação seqüencial de cianeto livre e total empregando eletrodo tubular íon-seletivo de membrana homogênea"; *Química Nova*, **23**, 23, (2000).
9. Jacobs, M. B.; "The analytical toxicology of industrial inorganic poisons"; Wiley Interscience, Volume 22, (1967) and "The analytical chemistry of industrial poisons, hazards and solvents"; Wiley Interscience, (1949).
10. Carvalho, V. C., Carvalho, J. G.; *Inf. Agrop.*, **5**, 82, (1979).
11. Smith, R. M., Martell, A. E.; "Critical Stability Constants"; Plenum Press, Volume 4: Inorganic Complexes, (1976).
12. Clayton, G., Clayton, F. E.; "Industrial Hygiene and Toxicology"; Wiley Interscience, Volume II, (1997).
13. Manahan, S. E.; "Toxicological Chemistry" A guide to toxic substances in chemistry; Michigan Lewis, (1991).
14. Bretherick, L.; "Hazards in the Chemical Laboratory", 4th edition, The Royal Society of Chemistry, (1986).
15. <http://www.ya.com/scripts/busqueda?cat=0&palabras=all&item=cianeto>. Acesso em 7/10/00.

16. Kempf, H.; Jornal "Folha de São Paulo" 25/02/2000
17. Pennafort, R.; Jornal "O Estado de São Paulo" 25/02/2000
18. Lapouge, G.; Jornal "Correio Popular" 25/02/2000
19. de Melo F. M.; Jornal "O Estado de São Paulo" 21/06/2000
20. <http://www.ya.com/scripts/busqueda?cat=0&palabras=all&item=cianuro>. Acesso em 7/5/00.
21. Casarini, D. P., Dias, C. L.; "Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo-Relatório Parcial"; CETESB, (1997).
22. Bark L. S., Higson H. G.; "A review of methods available for detection and determination of small amounts of cyanide"; *Analyst*, **88**, 751, (1963).
23. Liebig, J. von; "Verfahren zur bestimmung des blausäuregehaltes der medicinischen blausäure, des bittermandel-und kirschchlorbeerwassers"; *Annalen*, **77**, 102, (1851).
24. Denigès, G.; "Sur une nouvelle méthode cyanimérique et sur les applications qui en dérivent"; *Ann. Chim. Phys.*, **6**, 381, (1895).
25. Beerstecher, E.; "A simple procedure for the determination of microgram amounts of cyanide"; *Analyst*, **75**, 280, (1950).
26. Tanaka, Y., Yamamoto, S.; "Volumetric determination of cyanide by the use of cupric diethyldithiocarbamate as indicator"; *Anal. Abstr.*, **8**, Abstr. 4547, (1961).
27. de Souza, A.; "Complexometric determination of chlorides and cyanides in mixtures"; *Anal. Abstr.*, **9**, Abstr. 127, (1962).
28. Mc Closkey, J. A.; "Complexometric determination of cyanide at extreme dilution"; *Anal. Chem.*, **33**, 1842, (1961).
29. Shinokuza, F., Stock, J. T.; "Voltammetry and amperometric titrimetric of cyanide at the rotating platinum microelectrode"; *Anal. Chem.*, **34**, 926, (1962).
30. Kolthoff, I. M., Lingane, J. J.; "Polarography"; Wiley Interscience, 2nd Edition, (1965).
31. Tanaka, Y., Yamamoto, S.; "Detection and determination of cyanide ions with mercuric diphenylcarbazide paper"; *Anal. Abstr.*, **8**, Abstr. 4546, (1961).
32. Ohlweiler, O. A., Meditsch, J. O.; "Indirect absorptiometric determination of cyanide"; *Anal. Chem.*, **30**, 450, (1958).
33. Mori, I., Fijita, Y., Fijita, K., Nagahashi, Y., Kato, K., Nakamura, T.; "Color reaction between 4-(2-pyridilazo)resorcinol and mercury (II) in the presence of surfactant, and improved spectrophotometric determinations of mercury (II) and cyanide ion with its coloring"; *Anal. Lett.*, **21**, 2359, (1988).

34. Humpheney, R. E., Ingran, G. S., Waak, D. A.; "Indirect ultraviolet determination of cyanide with mercury complexes"; *Microchem. J.*, **24**, 92, (1979).
35. Haj-Hussein, A. T.; "Indirect ultraviolet determination of cyanide by flow injection analysis using absorption of the Hg-EDTA complex at 250 nm"; *Microchem. J.*, **39**, 99, (1989).
36. Barbeney, O. L.; "Detection of cyanides in the presence of ferro- and ferricyanides and thiocyanates"; *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1092, (1914).
37. Fu-Sheng, W., Han, B., Shen, N. K.; "Application of the copper-cadion-2b - triton x-100 system to the spectrophotometric determination of micro-amounts of cyanide in wastewater"; *Analyst* **109**, 167, (1984).
38. Garcia-Montelongo, F., Sánchez, M. J., Rodriguez, M. A.; "Indirect determination of cyanide". *Mikrochim. Acta*, **11**, 259, (1989).
39. Haj-Hussein, A. T.; "Spectrophotometric determination of cyanide by flow-injection analysis"; *Anal. Lett.*, **21**, 1285, (1988).
40. Fulton, R. A., Van Dike, M. J.; "Determination of small quantities of hydrogen cyanide in insects and plant tissue"; *Anal. Chem.*, **19**, 922, (1947).
41. Willekens, G. J., Van den Bulcke, A.; "Spectrophotometric determination of trace amounts of free cyanide in prussian blue"; *Analyst*, **104**, 525, (1979).
42. Wronski, M.; "Indirect colorimetric determination of sulphide and cyanide with thiofluorescein"; *Anal. Abstr.*, **8**, Abstr. 1496, (1961).
43. Feigl, F., Feigl, H. E.; "On the reactivity of intercomplex-bonded palladium a new specific test for cyanides in alkaline solutions"; *Anal. Chim. Acta.*, **3**, 300, (1949).
44. Aldridge, W. N.; "A new method for the estimation of microquantities of cyanide and thiocyanato"; *Analyst*, **69**, 262, (1944).
45. Aldridge, W. N.; "The estimation of microquantities of cyanide and thiocyanato"; *Analyst*, **70**, 474, (1945).
46. Epstein, J.; "Estimation of microquantities of cyanide"; *Anal. Chem.*, **19**, 272, (1947).
47. Kruse, J. M., Mellon, M. G.; "Colorimetric determination of cyanide and thiocyanate"; *Anal. Chem.*, **25**, 446, (1953).
48. Upadhyay, S., Gupta, V. K.; "Spectrophotometric method for the determination of cyanide and its application to biological-fluids"; *Analyst*, **109**, 1619, (1984).
49. Ramachandran, K. N., Gupta, V. K., "A new spectrophotometric Method for determination of cyanide with J acid"; *Chem. Anal.-Warsaw*, **37**, 485, (1992).

50. Fisher, F. B., Brown, J. S.; "Colorimetric Determination of cyanide in stack gas and waste water"; *Anal. Chem.*, **24**, 1440, (1952).
51. Rubio, R., Sanz, J., Rauret, G.; "Determination of cyanide using a microdiffusion technique and potentiometric measurement"; *Analyst*, **112**, 1705, (1987).
52. Budimir, M. V., Sakbosnar, M., Jovanovic, M. S.; "The application of the ruzicka-type iodide-selective electrode for the determination of cyanide in alcoholic drinks"; *Anal. Chim. Acta*, **196**, 293, (1987).
53. Clysters, H., Adams, F., Verbeek, F.; "Potentiometric determinations with silver sulfide membrane electrode .1 - Determination of cyanide"; *Anal. Chim. Acta*, **83**, 27, (1976).
54. Figuerola, E., Florido, A., Aguilar, M., Depablo, J., Alegret, S.; "Sequential flow-injection determination of cyanide and weak metal cyanide complexes with flow-through heterogeneous membrane electrodes"; *Anal. Chim. Acta*, **215**, 283, (1988).
55. Pletcher, D., Valdes, E.; "Determination of cyanide based on a gold microband electrode"; *Anal. Chim. Acta*, **248**, 173, (1991).
56. Jovanovic, V. M., Jovanovic, M. S.; "Determination of low sulfide and cyanide levels in biochemical and environmental-control using a deposited-on-wire Ag-Ag₂S electrode" *Analyst*, **113**, 71 (1988).
57. Hu, X. Y., Leng, Z. Z.; "Determination of cyanide using a tyrosinase amperometric biosensor with catechol as substrate"; *Analyst*, **120**, 1555 (1995).
58. Nikolic, S. D., Milosavljevic, E. B., Hendrix, J. L., Nelson, J. H.; "Flow-injection amperometric determination of cyanide on a modified silver electrode"; *Analyst*, **117**, 47 (1992).
59. Fogg, A., G., Alonso, R. M.; "Oxidative amperometric flow-injection determination of cyanide at an electrochemically pretreated glassy-carbon electrode"; *Analyst*, **112**, 1071 (1987).
60. Nagy, A., Nagy, G.; "Amperometric air-gap cell for the measurement of free cyanide"; *Anal. Chim. Acta*, **283**, 785, (1993).
61. Kolodsick, K., Ramstad, T.; "Determination of trace cyanide in 3-guanidinopropionic acid by stripping preconcentration isolation followed by flow-injection analysis with amperometric detection at silver"; *Anal. Chim. Acta*, **313**, 75, (1995).
62. Solujic, L., Milosavljevic, E. B., Straka, M. R.; "Total cyanide determination by a segmented flow injection-on-line UV digestion-amperometric method"; *Analyst*, **124**, 1255 (1999).

63. Haj-Hussein, A. T.; "Flow injection spectrophotometric determination of cyanide by the phenolphthalin method"; *Talanta*, **44**, 545, (1997).
64. Cruz-Landeira, M., López-Rivandulla, M., Concheiro-Carro, L., Fernández-Gómez, P., Taberno-Duque, M. J.; "A new spectrophotometric method for the toxicological diagnosis of cyanide poisoning"; *J. Anal. Toxicol.*, **24**, 266, (2000).
65. Cassassas, E., Rubio, R., Rauret, G.; "Spectrophotometric determination of cyanide with pyridine and 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulphonic acid"; *Analyst*, **109**, 1159, (1984).
66. Sweileh, J.; "Determination of cyanide and thiocyanate by a spectrophotometric flow-injection method"; *Anal. Chim. Acta*, **220**, 65, (1989).
67. Ma, H. C., Liu, J. F.; "Flow-injection determination of cyanide by detecting an intermediate of the pyridine-barbituric acid chromogenic reaction"; *Anal. Chim. Acta*, **261**, 247, (1992).
68. Rueda, F. J. M. D., Diez, L. M. P., Perez, R. P.; "Kinetic - spectrophotometric determination of low cyanide concentrations in the presence of large amounts of thiocyanate"; *Analyst*, **113**, 573, (1988).
69. Lu, J. Z. Qin. W., Zhang, Z. J., Feng, M. L., Wang, Y. J.; "A flow-injection type chemiluminescence-based sensor for cyanide"; *Anal. Chim. Acta*, **304**, 369, (1995).
70. Miralles, E., Prat, D., Compano, R., Granados, M.; "Assessment of different fluorimetric reactions for cyanide determination in flow systems"; *Analyst*, **122**, 553, (1997).
71. Sano, A., Takezawa, M., Takitani, S.; "Spectrofluorimetric determination of cyanide in blood and urine with naphthalene-2,3-dialdehyde and taurine"; *Anal. Chim. Acta*, **225**, 351, (1989).
72. Ikebukuro, K., Shimomura, M., Onuma, N., Watanabe, A., Nomura, Y., Nakanishi, K., Arikawa, Y., Karube, I.; "A novel biosensor system for cyanide based on a chemiluminescence reaction"; *Anal. Chim. Acta*, **329**, 111, (1996).
73. Groom, C. A., Liung, J. H.; "Fluorescence studies on the reduction of quinone by cyanide in aqueous 2-hydroxypropyl-beta-cyclodextrin solutions"; *Anal. Chim. Acta*, **296**, 255, (1994).
74. Pal, T., Ganguly, A.; "Determination of cyanide through its reaction with gelatin-stabilized gold sol in air"; *Analyst*, **112**, 1327, (1987).
75. Casapier, P., Scott, R., Simpson, E. A.; "The determination of cyanide ions in waters and effluents by an auto-analyzer procedure"; *Anal. Chim. Acta*, **49**, 188, (1970).

76. Gröningsson K.; "Dicarboxidine [γ,γ' -(4,4'-diamino-3,3'-biphenylylenedioxy) dibutyric acid] as a reagent for the spectrophotometric determination of cyanide and chlorine"; *Analyst*, **104**, 367, (1979).
77. Gomez, A. V. L., Calatayud, J. M.; "Determination of cyanide by a flow injection analysis-atomic absorption spectrometric method"; *Analyst*, **123**, 2103 (1998).
78. Chattaraj, S., Das, A. K.; "Indirect determination of free cyanide in industrial waste effluent by atomic absorption spectrometry"; *Analyst*, **116**, 739 (1991).
79. Nascimento, P. C., Bohrer, D., de Carvalho, L. M.; "Cyanide determination in biological fluids using a microdiffusion method with a flow system and polarographic detection"; *Analyst*, **123**, 1151, (1998).
80. Nakano, N., Yamamoto, A., Kobayashi, Y., Nagashima, K.; "An automatic measurement of hydrogen cyanide in air by a monitoring tape method"; *Anal. Chim. Acta*, **398**, 305, (1999).
81. "Standard Methods for examination of water and wastewater"; American Public Health Association, 17th edition, (1989).
82. Adams, M. D.; "A methodology for determining the deportment of cyanide losses in gold plants"; *Miner. Eng.*, **14**, 383, (2001).
83. Perez-Bendito, D.; Silva, M.; "Kinetic Methods in Analytical Chemistry", Ellis Horwood Limited, (1988).
84. Mottola, H. A.; "Kinetic Aspects of Analytical Chemistry", Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications, Volume 96, Ed.: J. D. Winefordner, John Wiley & Sons, (1988).
85. Noller, C. R.; "Química de los compuestos orgánicos"; 2ª edición, Editora Médico-quirúrgica, (1968).
86. Budavari, S.; "The Merck Index" An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals; Merck & Co., INC., Twelfth edition, (1996).
87. Dias, D. V., Trabalho de iniciação científica, desenvolvido sob orientação do Prof. Dr. M. Tubino no Instituto de Química da UNICAMP, (1998).
88. Wolfgang, G.; "Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology"; VCH, 5th Edition, volume A 08, (1987).
89. Centro Químico de Campinas, cotação de preço, (2000).
90. "Catalog, Handbook of fine chemicals", Aldrich, (1998-1999).
91. Trisler, J. C., McKinney, S. K.; "Cyanide ion catalyzed disproportionation of 4-nitrobenzaldehyde in methanol"; *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3125, (1977).

92. Castells, J., Moreno-Magañas, M., Pujol, F.; "Nitro-compounds as oxidizing-agents for aldehyde groups under cyanide ion catalysis"; *Tetrahedron Lett.*, **4**, 385, (1978).
93. Castells, J., Pujol, F., Llitjós, H., Moreno-Magañas, M.; "Oxidative benzoin reactions"; *Tetrahedron*, **38**, 337, (1982).
94. Skoog, D. A., West, D. M.; "Fundamentals of Analytical Chemistry"; 6th edition, Saunders College Publishing, (1996).
95. Guilbault, G., Kramer, D.; "The reduction of 1,2-dinitrobenzene by the cyanohydrin of *p*-nitrobenzaldehyde"; *J. Org. Chem.*, **31**, 1103, (1966).
96. Skoog, D. A., Leary, J. J.; "Análisis Instrumental"; 4^a edición, McGraw-Hill, (1996).
97. Merce Campinas, cotação de preço (2001).