

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS**

INSTITUTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO " SPOT - TEST "
SEMI-QUANTITATIVA DE CIANETO
LIVRE EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

TESE DE MESTRADO

JOSÉ ARNALDO DIBBERN FÁVERO

**Orientador
Prof. Dr. MATTHIEU TUBINO**

JUNHO/99

UNIDADE	I. Q.
N.º CHAMADA:	F278d
V.	Ex.
TOMBO BC/	39806
PROC.	229/99
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 41,00
DATA	17.12.99
N.º CPD	

CM-00137845-5

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

F278d Fávero, José Arnaldo Dibbern
 Determinação "spot- test" semi-quantitativa de cianeto livre em efluentes industriais / José Arnaldo Dibbern Fávero. – Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Matthieu Tubino.

Tese (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

I. Cianeto. 2. Efluente. 3. Permeação. I. Tubino, Matthieu. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

À Rhodia Brasil Ltda.

Em especial ao Prof. Dr. Flávio Leite, Gerente da Célula Métodos e Técnicas Analíticas do Centro de Pesquisas de Paulínia, incansável animador deste trabalho e ao Sr. Antônio U. B. Queiroz, Gerente-Geral do Centro de Pesquisas de Paulínia.

Prof. Matthieu Tubino

Pela oportunidade, pelos ensinamentos, pela amizade, pela orientação, pelo profissionalismo e principalmente pelo caráter e honestidade com que sempre me tratou.

À minha família

Por terem compreendido minha ausência.

Ao Centro de Pesquisas de Paulínia - Rhodia Brasil Ltda.

Aos pesquisadores pela ajuda e constante incentivo, entre eles : Alcidinéa, Andréa, Cidinha, Elon, Maurício, Selma, Sérgio e Valéria.

À Universidade de Campinas - Instituto de Química

Pela possibilidade da realização deste trabalho.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	II
ÍNDICE.....	III
ÍNDICE DE TABELAS.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	 1
I.1 - O CIANETO.....	1
I.2 - MÉTODOS DE DETECÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CIANETO	3
I.2.1 - <i>Métodos Não-Colorimétricos</i>	4
I.2.1.1 - Métodos Volumétricos com Detecção Visual do Ponto Final	5
I.2.1.2 - Métodos Volumétricos com Detecção Instrumental do Ponto Final	6
I.2.1.3 - Métodos Polarográficos.....	7
I.2.1.4 - Potencimetria Direta com Eletrodo Seletivo.....	7
I.2.2 - <i>Métodos Colorimétricos</i>	8
I.2.2.1 - Métodos Colorimétricos com Complexos Metálicos	8
- Formação de Complexos com Mercúrio.....	8
- Formação de Complexos com Cobre	9
- Formação de Complexos com Níquel.....	10
- Formação de Complexos com Ferro - Azul da Prússia	10
- Outros Complexos Metálicos.....	11

I.2.2.2 - Métodos Colorimétricos Baseados na Reação de König.....	11
I.2.2.3 - Outros Métodos Colorimétricos.....	13
I.3 - O MÉTODO ANALÍTICO PROPOSTO.....	15

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL..... 19

II.1 - REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	19
II.1.1 - Reagentes	19
II.1.2 - Materiais	20
II.1.3 - Equipamentos	20
II.2 - SOLUÇÕES	21
II.2.1 - Reagentes para Análise Qualitativa e Quantitativa.....	21
II.2.2 - Soluções-Padrão de Cianeto	23
II.2.3 - Outras Soluções.....	28
II.3 - PROCEDIMENTO PARA A CONSTRUÇÃO DA ESCALA DE CORES PARA A DETERMINAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DE CIANETO ...	30
II.3.1 - Procedimento para a Construção das Escalas de Cores de Padrões	37
II.4 - DETERMINAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DE CIANETO EM AMOSTRAS	39
II.4.1 - Procedimento para Preservação das Amostras para Determ. de Cianeto	39
II.4.2 - Procedimento para Determ. Qualit. e Semi-Quant. de Cianeto	39
II.5 - PROCEDIMENTOS UTILIZADOS EM MÉTODOS DE VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA APLICADA	40
II.5.1 - Validação com Titulação Potenciométrica com Nitrato de Prata	40
II.5.2 - Validação por Polarografia	41

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
III.1 - TESTE DE PERMEACÃO DO CIANETO POR MEMBRANA DE PTFE.....	43
III.2 - EFLUENTES DE UNIDADE DE PRODUÇÃO DE FIBRAS ACRÍLICAS.....	46
III.3 - EFLUENTES DE UNIDADE DE PRODUÇÃO DE NITROCELULOSE.....	48
III.4 - SUBSOLO DE ÁREA DE ESTOCAGEM DE TAMBORES	51
III.5 - SUBSOLO DE UNIDADE DE PRODUÇÃO DE FENOL	52
III.6 - AMOSTRAS DE ÁGUA DE RIO	55
III.7 - ANÁLISES AMBIENTAIS EM UNIDADE DE PRODUÇÃO DE METIONINA	55
CAPÍTULO IV -CONCLUSÕES.....	62
CAPÍTULO V -ESCALAS DE CORES DE PADRÕES	64
IV.1 - ESCALAS DE CORES	64
IV.2 - PARÂMETROS DE COMPOSIÇÃO DE COR.....	65
CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 01 - Padrões de Potabilidade - Limites de Tolerância para Cianeto	1
TABELA 02 - Níveis de Tolerância para Cianetos em Solos	2
TABELA 03 - Resultados das Concentrações de Cianeto em Amostras de Efluentes de Unidade de Produção de Polímero Acrílico	47
TABELA 04 - Resultados das Concentrações de Cianeto em Amostras de Água de Subsolo de Área de Estocagem de Tambores.....	51
TABELA 05 - Resultados das Concentrações de Cianeto em Amostras de Água de Subsolo de Unidade de Produção de Fenol	53
TABELA 06 - Resultados das Concentrações de Cianeto em Amostras de Água de Rio - Rio Atibaia - Paulínia/SP.....	55
TABELA 07 - Resultados das Determinações de Cianeto - Amostras de Água de Subsolo - Unidade de Produção de Metionina.....	57
TABELA 08 - Resultados das Determinações de Cianeto - Amostras de Resíduos Sólidos - Unidade de Produção de Metionina.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 01 - Sistema de Permeação por Membrana - Fotos	17
FIGURA 02 - Sistema de Permeação por Membrana - Desenho.....	18
FIGURA 03 - Espectro de Coloração de Padrão de Cianeto	31
FIGURA 04 - Tonalidades de Violeta Obtidas no Software "Paint".....	36
FIGURA 05 - Escala Crescente de Intensidades de Coloração	36
FIGURA 06 - Curva de Titulação Potenciométrica com Nitrato de Prata	41
FIGURA 07 - Polarograma com Duas Adições-Padrão.....	42
FIGURA 08 - Sistema para Teste de Permeação por Membrana de Teflon®.....	44
FIGURA 09 - Unidade de Produção de Metionina - Camaçari/Bahia.....	56

RESUMO

A detecção e determinação de pequenas quantidades de íons cianeto é importante devido à extrema toxicidade desta espécie para a matéria viva. Os baixos limites de concentração de cianeto exigidos pelas entidades de controle ambiental para águas de superfície e subsolo, solos e efluentes industriais demandam o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis.

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de método analítico simples, rápido e que possibilite a determinação de cianeto a baixos limites de detecção em amostras de águas de superfície e subsolo, solos e efluentes industriais.

O método utilizado se baseia em reação proposta por Guilbault e Kramer, modificada para a utilização em um sistema que permite a liberação do cianeto em forma gasosa (HCN), o qual permeia através de membrana de Teflon® antes de entrar em contato com os reagentes colorimétricos. O sistema é constituído de uma parte superior, onde é introduzida a mistura de reagentes e a membrana e uma parte inferior, onde pode ser introduzida amostra e o ácido, que provoca a liberação do HCN .

Para a obtenção dos resultados semi-quantitativos foram construídas escalas de colorações, através da utilização de padrões de cianeto, as quais foram comparadas com as colorações obtidas no sistema de permeação. Foram analisadas mais de cem amostras de águas de superfície e subsolo e efluentes industriais de vários tipos. Os resultados foram validados através das metodologias clássicas de Polarografia de Pulso Diferencial e Titulação Potenciométrica.

O método desenvolvido é de fácil aplicação, rápido e de baixo custo, podendo ser utilizado mesmo em matrizes complexas. Os resultados obtidos com as metodologias clássicas se encontram dentro das faixas de concentração obtidas com o método colorimétrico. Para as amostras ensaiadas, o limite de detecção obtido para cianeto é de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, suficiente para a determinação de cianeto dentro dos limites de tolerância exigidos pela legislação vigente.

ABSTRACT

The determination of low amounts of cyanide ions is important due to its high toxicity to living matter. The low detection levels established by environmental protection agencies for surface and underground waters, soils and industrial wastes demand the development of accurate and selective analytical methods.

This work has as objective the development of a rapid and simple-handling analytical method for determination of cyanide at low detection limits in surface and underground waters, soils and industrial wastes samples.

The developed method is based on a reaction, proposed by Guilbault and Kramer, modified for application in a special system that allows the conversion of free cyanide in its volatile form (HCN) which permeates through a Teflon® membrane, before reaching colorimetric reagents. The system is composed of two separated parts: an upper one, where the reagents are introduced and a lower one, where are inserted the sample and an aqueous solution $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of H_2SO_4 for liberation of HCN.

In order to get semi-quantitative results, were built color scales for cyanide standards which were compared with real colors obtained in the permeation system for samples. It have been analysed more than a hundred samples comprising surface and underground waters and industrial wastes of several kinds. The results were validated by utilization of classical methods such as Differential Pulse Polarography and Potentiometric Titration.

The method allows rapid, accurate, selective and simple-handling determinations of free cyanide, even in complex samples. The validation results match the concentration ranges obtained using visual method. For samples analysed, less than 10 ng of free cyanide per mL of sample ($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) could be detected.

I - INTRODUÇÃO

1 - O CIANETO

A detecção e determinação de pequenas quantidades de íons cianeto é importante devido à extrema toxicidade desta espécie para a matéria viva. Cianetos são utilizados em processos de eletrodeposição, no refino de metais preciosos, na cementação de aços e em muitos outros processos; em algumas atividades industriais há gases que contêm cianetos, por exemplo os efluentes gasosos de fornos-coque. O cianeto de hidrogênio (HCN) é utilizado extensivamente como fumigante, particularmente em navios de carga [1].

Devido à alta toxicidade do cianeto, os limites de concentração permitidos em ambientes de trabalho e em águas potáveis são muito baixos . Para ambientes de trabalho, a concentração máxima de cianeto permitida no ar, nos Estados Unidos, é de 5 mg por metro cúbico de ar, ou equivalente a $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($3,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) [2].

Para águas potáveis, os níveis de referência de qualidade, em relação ao cianeto (expresso como CN^-), 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. A Tabela 01 apresenta um resumo dos limites de tolerância para cianeto vigentes no Brasil e em outros países [3]:

Tabela 01 - Padrões de Potabilidade - Limites de Tolerância para Cianeto

Entidade	Limite de Tolerância $\text{mg CN} \cdot \text{L}^{-1}$
Decreto Federal nº79637 de 09/03/77 Portaria 56 BSB - 13/03/77	N.C.
Portaria 36 - Ministério da Saúde - 19/01/90	0,1
Decreto Estadual 12.486 - 20/10/78	0,2
Organização Mundial da Saúde (OMS)	0,1
Comunidade Econômica Européia (CEE)	0,05
Canadá	0,2
Estados Unidos	N.C.
Alemanha	0,05
Japão	N.D.

OBS : • N.D. - Não Detectável
• N.C. - Não Consta

Para outras classes de águas, os limites de tolerância para cianetos são ainda mais baixos. No Estado de São Paulo, as águas doces, salobras e salinas são classificadas segundo seus usos preponderantes em nove classes distintas [4].

Para as águas doces da classe 1 (águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado, à recreação de contato primário, à irrigação de plantas hortaliças e plantas frutíferas) e da classe 2 (águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional e às demais utilizações da classe 1), o limite de tolerância para cianetos é de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Por sua vez, as águas salinas da classe 5 (águas destinadas à recreação de contato primário, à proteção das comunidades aquáticas e à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana) e as águas salobras da classe 7 (mesmas utilizações da classe 5)-o limite de tolerância é de $0,005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,9 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Para solos, a legislação holandesa [5] sugere os seguintes níveis de tolerância para cianetos :

Tabela 02 - Níveis de Tolerância para Cianetos em Solos Segundo a Legislação Holandesa

Composto	Limite de Tolerância ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Cianeto Livre	20
Cianetos Complexados ($\text{pH} < 5$)	650
Cianetos Complexados ($\text{pH} \geq 5$)	50

Os baixos limites de cianeto exigidos demandam métodos de detecção e determinação sensíveis. Por muitos anos tem havido um aumento na sensibilidade e variedade de métodos disponíveis para o monitoramento de cianeto, que pode aparecer não somente na forma de cianeto livre (HCN , NaCN , KCN) e de complexos instáveis (como $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$) mas também como parte de complexos relativamente estáveis como os ferrocianetos e cobalticianetos, os quais, mesmo não apresentando as propriedades típicas do cianeto livre, são ainda tóxicos e classificados pela maioria das autoridades de saúde na mesma categoria deste [1].

A detecção e determinação de cianeto envolve, quase sempre, a destruição de complexos metálicos estáveis com liberação de cianeto de hidrogênio (HCN). Kruse e Mellon [6] propuseram a decomposição de complexos metálicos de cianeto por aquecimento com ácido fosfórico concentrado, sendo o cianeto de hidrogênio recuperado por destilação. Os complexos de cianeto dos cátions Fe(II), Fe(III), Cr(III), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) foram decompostos enquanto que os complexos de Co(III), Cu(II) e Hg(II) não apresentaram reação. Outro método de decomposição de complexos metálicos de cianeto, com recuperação de HCN, consiste na ebulição da solução-teste com acetato de mercúrio (II) em meio levemente alcalino para a formação do complexo solúvel de cianeto de mercúrio (II), $\text{Hg}(\text{CN})_2$, e precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxido. Após filtração, o cianeto de mercúrio (II) pode ser destruído por borbulhamento de gás sulfídrico (H_2S) liberando o íon cianeto para a solução. Todos os complexos de cianeto podem ser destruídos desta maneira, com exceção dos complexos de cobalto e paládio [7]. O ácido sulfúrico concentrado a quente destrói todos os complexos de cianeto com liberação de monóxido de carbono e formação de sulfato de amônio [8].

2 - MÉTODOS DE DETECÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CIANETO

Desde a metade do século passado [1], têm sido propostos e testados centenas de métodos analíticos para a determinação qualitativa e quantitativa de cianeto. Com a evolução do conhecimento humano sobre os efeitos do cianeto sobre os organismos vivos, têm sido exigidos, pelas autoridades ambientais mundiais, limites de tolerância cada vez mais baixos para águas, ar e alimentos. Por sua vez, baixos níveis de tolerância demandam o desenvolvimento de métodos analíticos cada vez mais sensíveis e precisos para sua detecção.

Para a detecção e determinação de cianeto, os métodos analíticos podem ser divididos em duas categorias principais : os colorimétricos e os não-colorimétricos. Estas duas categorias, por sua vez, podem ser subdivididas da seguinte maneira [1] :

2.1 - Métodos Não-Colorimétricos

- 2.1.1 - Métodos volumétricos com detecção visual do ponto final
- 2.1.2 - Métodos volumétricos com detecção instrumental do ponto final - Potenciometria e Amperometria
- 2.1.3 - Métodos Polarográficos
- 2.1.4 - Potenciometria com Eletrodo Seletivo

2.2 - Métodos Colorimétricos

- 2.2.1 - Métodos envolvendo formação de complexos metálicos
- 2.2.2 - Métodos colorimétricos baseados na reação de König
- 2.2.3 - Outros métodos colorimétricos

O cianeto, provavelmente, é um dos íons mais estudados em Química Analítica. Durante mais de 150 anos, foram publicados cerca de três centenas de trabalhos envolvendo a determinação qualitativa e quantitativa do íon, sobre inúmeros tipos de matrizes e utilizando formas de extração e métodos de detecção dos mais variados.

Nas seções seguintes, estão listados alguns métodos analíticos para determinação de cianeto, divididos em categorias, que mostram, ainda que de forma resumida, a grande variedade de técnicas, reagentes, instrumentos e formas de extração para análise do íon.

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

A detecção de cianeto de hidrogênio (HCN , p.e. = $25,7^{\circ}\text{C}$, $\text{pK}_{\text{HCN}} = 9,14$) pelo cheiro pode ser um dos testes mais sensíveis ($0,001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $3,8 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pode ser detectado !) porém, a maior parte das pessoas é relativamente insensível ao cheiro [1].

2.1.1 - Métodos Volumétricos com Detecção Visual do Ponto Final

O primeiro método publicado para determinação de cianeto é o método volumétrico de Liebig, baseado no aparecimento de turbidez devido à formação de cianeto de prata após reação com solução padrão de nitrato de prata em meio neutro ou ligeiramente ácido. Um complexo argentociano é formado inicialmente e, então, um pequeno excesso de nitrato de prata produz turbidez devido à formação de cianeto de prata [1]. Um método similar que também utiliza titulação com nitrato de prata, inicialmente proposto por Dénigès e modificado por Beerstecher [9], é baseado na turbidez devida ao iodeto de prata na presença de hidróxido de amônio, utilizado-se iodeto de potássio como indicador. Beerstecher utilizou um turbidímetro ou colorímetro fotoelétrico para a detecção do ponto final da titulação, realizada com incrementos de $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ da solução de nitrato de prata através do uso de uma microbureta de pistão. Pela utilização desta metodologia simples, foi possível a detecção de até $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de cianeto em amostras aquosas límpidas.

O método proposto por Tanaka e Yamamoto [10] é baseado na descoloração de uma solução de dietil-ditiocarbamato de cobre em tetracloreto de carbono quando esta é agitada com traços de mercúrio (II) em fase aquosa. O cianeto (de 30 a $140 \mu\text{g}$) é determinado por titulação com solução de nitrato de mercúrio (II) utilizando-se a solução orgânica de dietil-ditiocarbamato de cobre como indicador. Porém, além de possuir baixa sensibilidade, outros íons haleto e substâncias orgânicas podem interferir na titulação e devem ser separados previamente por destilação com ácido tartárico, em uma corrente de ar livre de gás carbônico.

De Sousa [11] propôs a adição de excesso de sulfato de níquel amoniacal padronizado a uma porção da amostra contendo cianeto para complexação; o níquel não complexado é titulado com solução de EDTA utilizando-se murexida como indicador. Os métodos de retro-titulação apresentam baixa sensibilidade e são suscetíveis à interferência de outros íons que interagem com o níquel precipitando ou complexando nas mesmas condições do cianeto.

2.1.2 - Métodos Volumétricos com Detecção Instrumental do Ponto Final - Potenciometria e Amperometria

Modernamente, o método de Liebig, que envolve a complexação e precipitação dos íons cianeto com prata, tem sido empregado em tituladores automáticos (potenciógrafos) utilizando-se eletrodos sensíveis à prata. Estes eletrodos podem ser vendidos separadamente, para utilização com eletrodos de referência de calomelano ou sulfato mercurioso, ou já na forma combinada. O método de titulação potenciométrica com prata tem sido um dos métodos de determinação de cianeto mais largamente empregados ao nível industrial, ao lado do método de potenciometria com eletrodo seletivo (seção 2.1.4). O limite de detecção de cianeto com a utilização do método de titulação potenciométrica é da ordem de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

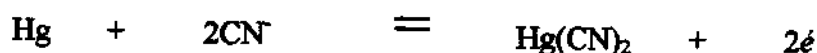
McCloskey [12] descreveu o emprego de amperometria direta para a determinação de cianeto em soluções extremamente diluídas. Utilizando um sistema amperométrico constituído por um anodo rotativo de prata e um catodo estático de platina, puderam ser medidas correntes limites correspondentes a concentrações de cianeto da ordem de $1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($5 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), para alíquotas de 7 mL de amostra, e concentrações da ordem de $0,03 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) para alíquotas menores, de 0,5 μL . Ainda que extremamente sensível, segundo o próprio autor o método apresenta a desvantagem de que a sensibilidade e os níveis de corrente residual se alteram diariamente sem nenhuma razão aparente. Para a correção das pequenas mudanças na sensibilidade do método, recomenda-se a preparação de uma curva de resposta ocasionalmente.

Shinokuza e Stock [13] empregaram a titulação amperométrica com nitrato de prata para detecção de baixos teores de cianeto. 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 volts, concentrações da ordem de $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de cianeto puderam ser determinadas. Os íons cloreto e brometo não interferem significativamente na determinação até concentrações cerca de 100 vezes superiores às do íon cianeto. Interferências de iodeto e/ou traços de sulfito podem ser eliminadas quando a titulação é conduzida sob um potencial aplicado de -0,85 V.

2.1.3 - Métodos Polarográficos

A polarografia, como ferramenta analítica para a determinação de cianetos ao nível de traços, se constitui em um método clássico e largamente empregado, devido a facilidade da aplicação aliada à teoria amplamente estudada e difundida. Porém, a exemplo do que ocorre para outras determinações, a análise polarográfica de cianeto é sujeita à efeitos nefastos da matriz, principalmente quando aplicada ao controle de efluentes industriais ou análises clínicas.

Kolthoff e Lingane [14] demonstraram que o íon cianeto ou o cianeto de hidrogênio depolarizam o eletrodo gotejante para produzir uma onda anódica bem definida :



De acordo com os autores, o melhor eletrólito suporte para a determinação de cianeto é uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, para evitar a perda do ácido cianídrico por volatilização. Para uma concentração de cianeto $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a onda se inicia a um potencial de $-0,45\text{V}$, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Para matrizes que não apresentam compostos que interferem na região do potencial de meia-onda do cianeto, podem ser detectadas concentrações da ordem de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (cerca de $4 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) para as condições analíticas descritas.

2.1.4 - Potenciometria Direta com Eletrodo Seletivo

A Potenciometria Direta com Eletrodo Seletivo é outro método analítico para determinação de cianeto com larga aplicação, principalmente na indústria, pois apresenta facilidade operacional, altas sensibilidade e seletividade e baixo custo.

O cianeto pode ser determinado diretamente sobre a amostra ou em soluções resultantes de pré-tratamentos (normalmente alcalinas) utilizando-se um eletrodo íon-seletivo ao cianeto juntamente com um eletrodo de referência de dupla junção.

Os eletrodo são conectados a um pHmetro com escala expandida em milivolts, ou em um equipamento específico, denominado ionômetro. Este método pode ser utilizado em substituição tanto aos métodos volumétricos quanto colorimétricos, na faixa de concentração de 0,05 a 10 mg CN·L⁻¹ (2×10^{-6} a $3,8 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹) [15]. O íon sulfeto (S²⁻) representa séria interferência ao método, pois o eletrodo de cianeto também responde à presença deste íon. Para amostras contendo altas concentrações de sulfeto, como aquelas que apresentam decomposição biológica anaeróbia, não é aconselhável o emprego deste método.

2.2 - Métodos Colorimétricos para Detecção e Determinação de Cianeto

2.2.1 - Métodos Colorimétricos Envolvendo a Formação de Complexos Metálicos

Os métodos colorimétricos baseados na formação de complexos metálicos se constituem na forma mais utilizada e estudada para a determinação de cianeto ao nível de traços. O cianeto forma complexos metálicos estáveis, que podem ser detectados tanto na região do visível quanto do ultra-violeta. Os principais metais que formam complexos de interesse analítico com o cianeto são : Hg, Zn, Ni e Fe.

- Formação de Complexos com Mercúrio

Tanaka e Yamamoto [16] 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 0,25 µg de cianeto por 0,05 mL (5 mg·L⁻¹ ou 2×10^{-4} mol·L⁻¹) 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 µg·mL⁻¹ de amostra (10 mg·L⁻¹ ou $3,8 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹).

O cianeto também pode ser determinado colorimetricamente de forma indireta, pela descoloração de um complexo. Ohlweiler e Meditsch [17] descreveram a utilização do complexo colorido de p-dimetil-amino-benzilideno rodamina de mercúrio (II).

O cianeto inicialmente reage com uma solução de mercúrio (II), para a formação do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, sendo o excesso deste íon determinado pela formação do complexo colorido. Através desta metodologia, podem ser determinadas concentrações de cianeto de 0,05 a 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (2×10^{-6} a $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sobre a amostra original. Outro método de determinação indireta de cianeto, proposto por Mori et al [18], 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 (HPC).

A utilização de um meio miscelar tem sido considerada em diversos trabalhos como sendo uma forma conveniente de aumentar a sensibilidade e a faixa de concentração do método, devido a um aumento na estabilidade e solubilidade dos complexos metálicos.

De acordo com os autores, " as curvas de calibração foram lineares na faixa de 0 a 10 μg de cianeto em um volume final de amostra de 10 mL". Contudo, o trabalho não cita nenhuma referência quanto ao limite de detecção real do método.

Humpheney et al [19] utilizaram complexos do tipo HgX_4^{2-} (onde $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ou Br) os quais apresentam forte absorção na região espectral do ultra-violeta. 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 ultra-violeta é proporcional à concentração de cianeto, até uma concentração de algumas unidades de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), dependendo do tipo de matriz.

Também são propostos métodos que utilizam o sistema FIA (Flow Injection Analysis) para a determinação direta ou indireta de cianeto. Haj-Hussein [20] utiliza 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 concentrações de CN^- na faixa de 0,5 a 52 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (2×10^{-5} a $2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

- Formação de Complexos com Cobre

Barbeney [21] propôs um método analítico baseado na solubilidade do sulfeto de cobre em soluções de cianetos alcalinos. Podem ser detectados cerca de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de cianeto, sendo que o método também pode ser aplicado na presença de ferro e ferricianetos e tiocianatos.

Outra aplicação dos complexos de cobre em análise de cianeto é proposta por Fu-Sheng et al [22]. Neste trabalho, os autores 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. Através desta metodologia indireta, podem ser determinadas concentrações de cianeto de até $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($7,7 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

- Formação de Complexos com Níquel

Montelongo et al [23] 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 a pH=8,2. A um valor de pH de 9,2, ocorre a formação de um complexo ternário de Ni(II)-DMTADHBA-CN⁻, que também apresenta uma intensidade de coloração inferior ao do complexo original. Para a eliminação da maior parte das interferências, foi utilizado o processo de liberação do HCN utilizando-se um gerador de arsina. Podem ser detectadas concentrações de cianeto da ordem de $4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

A determinação de CN⁻ utilizando-se complexação com níquel, também pode ser realizada em sistemas FIA. Haj-Hussein [24] propôs utilização do complexo clássico de tetracianoniquelato (II) com detecção na região espectral do ultra-violeta. O método apresenta um limite de detecção de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($7,7 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 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 utilizando-se o Azul da Prússia (hexaciano ferratos de ferro e um metal alcalino) são extensamente utilizados devido à sua alta especificidade . Fulton e Van Dike [25] desenvolveram método para análise de cianeto em insetos e tecidos vegetais baseado na formação do Azul da Prússia; podem ser analisadas concentrações na faixa de 10 a 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,8 \times 10^{-4}$ a $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

O Azul da Prússia, por sua vez, é utilizado como antídoto para intoxicações metálicas causadas, por exemplo, pelo tálio, estrôncio radioativo e cério. Como o antídoto é ministrado em doses diárias de até 20 g por um período médio de 14 dias, a sua pureza em relação ao cianeto livre é fundamental. Willekens e Van den Bulcke [26] propuseram um método para a análise de traços de cianeto livre em Azul da Prússia, utilizando a conversão do CN^- em cianeto de hidrogênio (HCN), o qual é borbulhado em uma solução de picrato de lítio. O picrato alcalino reage com o HCN produzindo isopurpurato de lítio, cuja absorvância pode ser medida em espectrofotômetro a 500 nm. Através deste método, podem ser detectados cerca de $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de cianeto em Azul da Prússia.

- Outros Complexos Metálicos

Podem ser encontrados na literatura exemplos de trabalhos que utilizam complexos de outros metais para a determinação de cianeto. Wronski [27] utilizou a descoloração, catalisada por HCN, de um complexo de $AgNO_3$ - tiofluoresceína com detecção de até $0,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($7,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de cianeto. Feigl e Feigl [28] propuseram a utilização de complexos internos de paládio, como os complexos de paládio-dimetilglioxima e paládio-salicilaldoxima, para análise de traços de cianeto. Em meio alcalino, estes complexos são descoloridos por cianetos alcalinos, podendo ser determinadas concentrações de até $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ deste íon.

2.2.2 - 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 [1]. Aldridge [29] propôs a conversão de cianeto e tiocianato em brometo de cianogênio, através da reação com água de bromo. O brometo de cianogênio formado, após remoção do excesso de bromo com arsenito de sódio, reage com uma solução de benzidina em piridina diluída resultando na formação de uma coloração laranja-avermelhada intensa, proporcional à concentração de brometo de cianogênio presente. De acordo com o autor, a coloração se altera para o vermelho após 6 minutos e permanece estável por um período de 6 a 24 minutos, quando medida em espectrofotômetro utilizando-se filtro azul.

O limite de detecção para cianeto de hidrogênio (HCN) é de $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ou $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Para amostras contendo cianeto e tiocianato se faz necessária a diferenciação entre as duas espécies. Utiliza-se a volatilidade do ácido cianídrico para a eliminação do cianeto.

Em uma publicação posterior [30], o autor 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, utilizado-se um filtro verde. Através deste método modificado, foi possível a determinação de uma concentração de cianeto de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,8 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 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 [31] 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 minutos, a 25°C , e que segue a Lei de Beer-Lambert nas faixas de concentração de $0,2$ a $1,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($7,7 \times 10^{-6}$ a $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de cianeto. Kruse e Mellon [6] utilizaram o método proposto por Epstein para a determinação de cianeto em efluentes industriais. Foram realizadas algumas alterações no procedimento de preparação das amostras antes da aplicação dos reagentes colorimétricos. Para facilitar a utilização do método em diferentes situações, foram desenvolvidos três procedimentos distintos: métodos para a determinação de cianeto livre, cianeto total e cianeto na presença de tiocianato. Os autores também propuseram um método colorimétrico para a determinação do tiocianato, ao nível de concentração de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($7,7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), baseado na reação deste íon com um complexo de cobre-piridina formando um composto altamente colorido extratível em clorofórmio.

Gupta et al [32,33] desenvolveram dois métodos baseados no método clássico de Aldridge. No primeiro, propuseram a determinação de cianeto 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 a 400 nm na faixa de concentração de cianeto de 1 a 7 mg·L⁻¹ ($3,8 \times 10^{-5}$ a $2,7 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹). No segundo método proposto por Gupta, o ácido antranílico é substituído pelo ácido-J (ácido 6-amino-1-naftol-3-sulfônico) como reagente de condensação. Ocorre, novamente, a formação de uma coloração amarela com máximo de absorbância a 400 nm que segue a Lei de Beer em uma faixa de concentração de 0,02 a 0,16 mg·L⁻¹ de cianeto ($7,7 \times 10^{-7}$ a $6,2 \times 10^{-6}$ mol·L⁻¹). O método foi aplicado na determinação de cianeto em efluentes industriais e amostras biológicas.

2.2.3 - Outros Métodos Colorimétricos

Entre os métodos colorimétricos para determinação de cianeto que não utilizam a formação de complexos metálicos e não se baseiam na reação de König, podem-se citar os métodos que utilizam ácido pícrico e os baseados nas reações de condensação de benzoína, em meio alcalino, catalisadas pelo íon cianeto.

Fisher e Brown [34] realizaram a determinação de cianogênio e cianeto de hidrogênio em gases de chaminés de refinarias, e de cianeto em efluentes de refinarias, utilizando um método baseado na redução do picrato de sódio, pelo cianeto, para a formação de um composto colorido. A determinação é sensível à concentração de cianeto de 1 mg·L⁻¹ ($3,8 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹), 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.

Guilbault e Kramer [35] 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-nitrofenil-hidroxilamina.

Devido ao fato de que o cianeto é regenerado ao final da reação, ocorre um processo catalítico com conseqüente aumento na sensibilidade do método, que pode chegar a um limite de detecção de 3 nanogramas por mL ($1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Esta reação se constitui em uma alteração do método original de condensação de benzoína, visto que os aldeídos aromáticos substituídos na posição *para* com grupos aceptores de elétrons (p-Br, p-NO₂) não participam de reações deste tipo. Experimentos práticos realizados pelos autores mostraram, porém , que o p-nitrobenzaldeído ao reagir com o íon cianeto forma uma cianidrina, a qual pode reagir com o o-dinitrobenzeno resultando em um composto colorido.

Em um trabalho posterior, Guilbault [36] realizou experimentos adicionais para estender a aplicação da reação colorimétrica para compostos orgânicos que contém cianeto , como o cianeto de benzoila, tetracianoetileno (TCNE) e p-clorobenzilidina malononitrila (p-CIBM) e para concentrações, ao nível de traços, de íons metálicos que complexam com o cianeto, como Ag(I), Hg(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) e Cd(II). Estas espécies puderam ser determinadas em um faixa de concentração de 0,006 a 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($2,3 \times 10^{-7}$ a $3,8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) com desvios de cerca de 2 a 3%.

Pela observação dos métodos disponíveis para a determinação do íon cianeto ao nível de traços, pode-se concluir que os métodos colorimétricos são os melhores para concentrações da ordem de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ até $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Nesta faixa de concentração, a espectroscopia é superior aos outros métodos, incluindo volumetria, amperometria, polarografia e cromatografia. Os métodos-padrão internacionais para análise de cianeto em efluentes industriais e em águas utilizam os procedimentos colorimétricos baseados na síntese de König, desenvolvidos por Aldridge e Epstein. A sensibilidade e seletividade também é evidente nos métodos envolvendo a utilização de azul da prússia, ácido pícrico ou ainda nos métodos baseados nas reações condensação de benzoína, catalisadas por cianeto, como proposto por Guilbault.

A utilização dos métodos colorimétricos juntamente com sistemas do tipo Flow Injection Analysis (FIA) aliam sensibilidade, confiabilidade e permitem a realização de um número elevado de análises por unidade de tempo, podendo incorporar inclusive sistemas mecanizados de pré-tratamento de amostras.

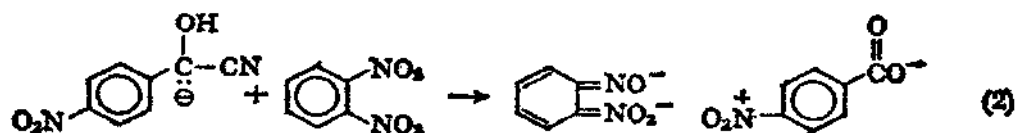
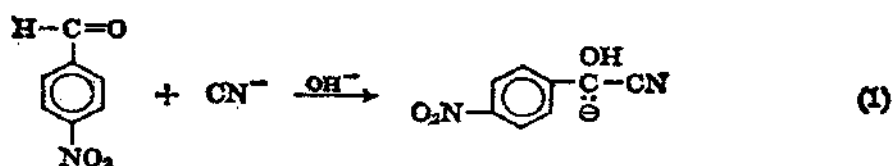
3 - O MÉTODO ANALÍTICO PROPOSTO

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de um método analítico para o controle de efluentes industriais, mas que também possa ser empregado na análise de amostras de monitoramentos ambientais, tais como águas de superfície e subsolo, solos e, eventualmente, ar. Devido à diversidade das matrizes a serem tratadas e analisadas e às concentrações cada vez mais baixas exigidas pelas entidades de proteção ambiental, é importante que o método contemple as seguintes características :

- Alta sensibilidade e seletividade ao íon cianeto.
- Sistema de pré-tratamento das amostras, pois alguns efluentes suscetíveis à presença de cianeto podem apresentar forte coloração e/ou elevada turbidez, presença de metais e outros compostos orgânicos, peróxidos ou ainda atividade microbiológica.
- Apresentar procedimento analítico simples e com emissão rápida dos resultados, para que possa ser utilizado em campo.
- Baixo custo, principalmente quando aplicado a análises de controle de efluentes ou monitoramento ambiental, que demandam uma grande quantidade de análises.

Pelo estudo dos vários métodos disponíveis para a determinação de cianeto, pode-se verificar que o método colorimétrico proposto por Guilbault e Kramer [35] alia grande parte dos requisitos necessários para o método a ser desenvolvido neste trabalho. De acordo com os autores, a reação proposta apresenta grande seletividade ao cianeto, pois somente este íon foi detectado entre mais de 35 íons testados, além de apresentar alta sensibilidade, com a detecção de até $6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($2,3 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de cianeto sobre as amostras. Além disso, por se tratar de um método catalítico, o aumento no tempo de reação pode significar um aumento ainda maior na sensibilidade.

Na reação proposta, o p-nitrobenzaldeído reage com o íon cianeto, em meio alcalino, para a formação de uma cianidrina (Equação 1), a qual reage com o-dinitrobenzeno para a produção de um composto violeta altamente colorido, o diânion da o-nitrofenil-hidroxilamina (Equação 2). Devido ao fato de que o cianeto é regenerado ao final do processo, ocorre uma reação catalítica com aumento da sensibilidade do método :



Apesar de o método proposto por Guilbault apresentar alta sensibilidade e especificidade e ser de fácil aplicação experimental, a detecção espectrofotométrica é sujeita aos efeitos das matrizes a serem analisadas, como já citado . Para permitir a aplicação do método sobre as amostras de interesse neste trabalho, foi desenvolvido um sistema de pré-tratamento, onde é utilizada a permeação de gases por membrana, associado à detecção colorimétrica visual. O sistema, totalmente desenvolvido e construído nas oficinas da UNICAMP, é constituído por duas partes de acrílico unidas por rosca : na parte superior, são introduzidos os reagentes colorimétricos e a membrana e, na parte inferior, é colocada a amostra e o agente acidulante (solução de ácido sulfúrico 2 mol·L⁻¹). As amostras a serem analisadas são inicialmente acidificadas com a solução de ácido sulfúrico para a conversão do íon cianeto na sua forma volátil, cianeto de hidrogênio (HCN), que permeia através da membrana e entra em contato com os reagentes colorimétricos, localizados no lado oposto da membrana, para a realização da detecção.

O sistema utilizado é mostrado a seguir nas Figuras 01 e 02. Nas seções "Parte Experimental" e "Resultados e Discussão" o sistema é descrito em maiores detalhes, juntamente com um procedimento completo para sua utilização.



Vista Geral do Sistema Fechado

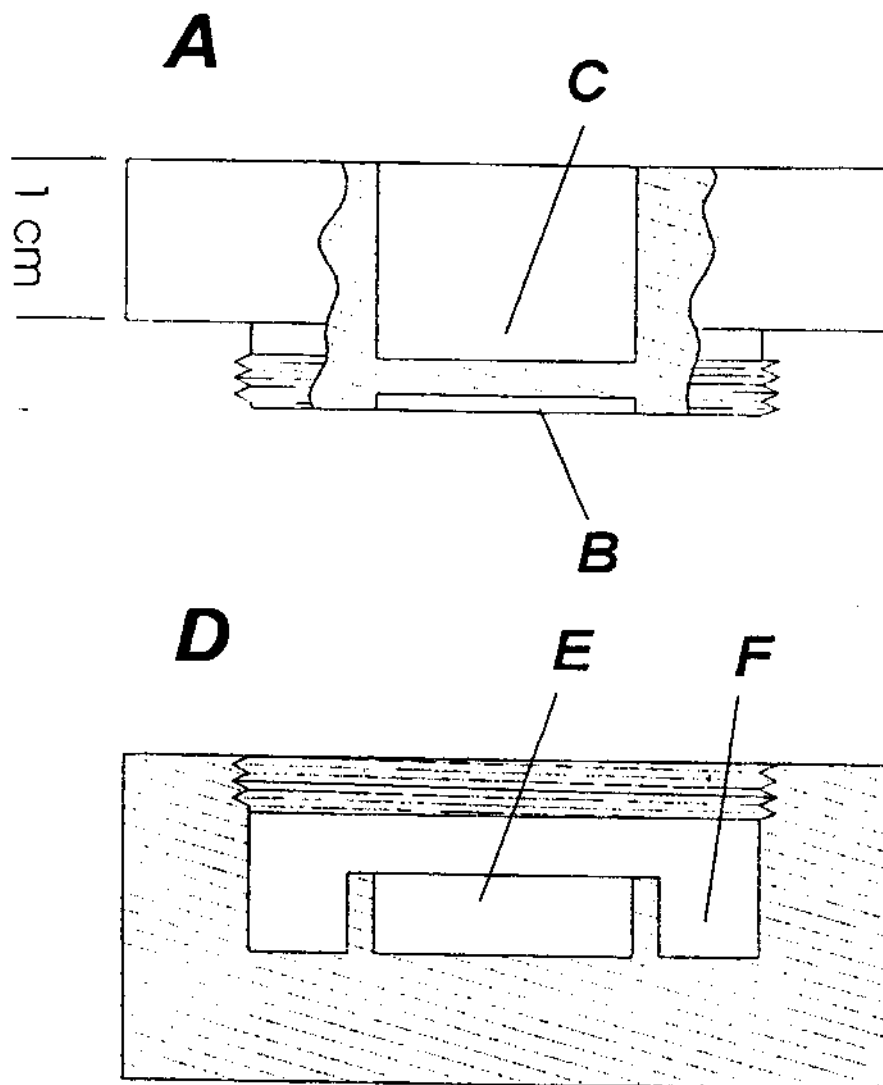


Vista Geral do Sistema Aberto



Vista Geral do Sistema Aberto com Perspectiva de Dimensão

FIGURA 01 - Sistema de Permeação por Membrana - Fotos



Legenda :

- A - Tampa do sistema
- B - Reentrância para os reagentes colorimétricos
- C - Furo para visualização da coloração
- D - Parte inferior sistema
- E - Reservatório central para introdução da amostra
- F - Reservatório lateral para introdução do ácido

FIGURA 02 - Sistema de Permeação por Membrana - Desenho

II - PARTE EXPERIMENTAL

Para a realização da parte experimental deste trabalho, foi utilizado um dispositivo acrílico com sistema de permeação por membrana, construído na Oficina Mecânica do Instituto de Química - UNICAMP. Este sistema pode ser visto na **Figura 02**.

Os trabalhos experimentais foram executados nos Laboratórios de Análises por Via-Úmida e Cromatografia Líquida da Célula de Métodos e Técnicas Quantitativas do Centro de Pesquisas de Paulínia - Rhodia do Brasil Ltda..

A Empresa Rhodia do Brasil Ltda. também foi responsável pelo fornecimento dos reagentes (colorimétricos, padrões e outros), equipamentos (potenciômetro, polarógrafo, sistemas de microcomputador, "scanner" e impressoras) e amostras (efluentes diversos, águas de subsolo e superfície).

1 - REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

1.1 - Reagentes

- Cianeto de Potássio 96 % p.a. (MERCK)
- p-Nitrobenzaldeído (SIGMA)
- o-Dinitrobenzeno (SIGMA)
- Etilenoglicol Monometil Éter p.a. (MERCK)
- Hidróxido de Sódio em lentilhas p.a. (MERCK)
- Ácido Sulfúrico 95 - 97 % p.a. (MERCK)
- Tetraborato de Sódio Decahidratado p.a. (MERCK)
- Nitrato de Prata p.a. (MERCK)
- Cloreto de Sódio p.a. (MERCK)
- Água destilada em destilador de vidro e, a seguir, desionizada em equipamento Milli-Q Plus foi utilizada no preparo das soluções empregadas.

1.2 - Materiais

- Sistema de permeação por membrana de Teflon®, confeccionado nas oficinas da UNICAMP (Figura 02)
- Fita tipo veda-rosca de Teflon® (TIGRE, 18 mm x 25 m)
- Cronômetro
- Barras magnéticas de agitação
- Papel de filtro Whatman 41, diâmetro 185 mm, filtração lenta
- Papel sulfite tipo A4
- Papel especial para cópias coloridas tipo "CopyGloss - REPORT"
- Balança analítica com precisão de $\pm 0,1$ mg
- Balança semi-analítica com precisão de ± 10 mg
- Micropipeta regulável GILSON de 100 μ L
- Balões Volumétricos de 5,0; 50,0; 100,0; 200,0; 500,0 e 1000,0 mL
- Pipetas volumétricas de 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; e 50,0 mL classe A
- Pipetas Graduadas de 1, 5, 10 e 25 mL
- Tesoura com ponta fina
- Pipetas descartáveis de polietileno de 4 mL
- Béqueres de 50 e 100 mL

1.3 - Equipamentos

- Eletrodo combinado de Prata - Prata / Cloreto de Prata METROHM
- Potenciômetro METROHM Mod. 682 Titroprocessor

- Bureta Automática METROHM Mod. 665 Dosimat
- Polarógrafo RADIOMETER Mod. POL-150 equipado com "software" de aquisição de dados e controle por computador "TRACEMASTER 5"
- Cella polarográfica com eletrodo gotejante de mercúrio RADIOMETER Mod. MDE-150 - Polarographic Stand
- Espectrofotômetro UV-VIS Varian Mod. CARY 1E, dotado de sistema de controle e aquisição de dados por computador - "workstation"
- Sistema desionizador de água Milli-Q Plus
- Sistema de microcomputador dotado de requerimentos mínimos para operar com Windows 95
- "Scanner" ARTEC Mod. ViewStation AT3E ou similar com resolução de 600 dpi
- Impressora HP Mod. Deskjet 660 C
- Impressora HP Mod. Deskjet 820 Cxi - Série Profissional

2 - SOLUÇÕES

2.1 - Reagentes Para Análise Qualitativa e Quantitativa

Devido aos pequenos volumes utilizados em cada determinação e à alta sensibilidade à luz dos reagentes colorimétricos p-nitrobenzaldeído e o-dinitrobenzeno, foram preparados volumes de 5 mL por vez.

2.1.1 - Solução de p-Nitrobenzaldeído 0,15 mol·L⁻¹

Pesar diretamente em um balão volumétrico de 5,0 mL, com precisão de ± 1 mg, 0,113 g de p-nitrobenzaldeído. Adicionar cerca de 3 mL de etilenoglicol monometil eter, agitar até a dissolução completa do sólido e completar o volume até a marca com o mesmo solvente. A solução deve ser acondicionada em frasco de vidro escuro e mantida em geladeira.

2.1.2 - Solução de o-Dinitrobenzeno 0,15 mol·L⁻¹

Pesar diretamente em um balão volumétrico de 5,0 mL, com precisão de ± 1 mg, 0,126 g de o-dinitrobenzeno. Adicionar cerca de 3 mL de etilenoglicol monometil éter, agitar até a dissolução completa do sólido e completar o volume até a marca com o mesmo solvente. A solução deve ser acondicionada em frasco de vidro escuro e mantida em geladeira. Esta solução deve ser substituída sempre que apresentar coloração amarelo-escuro.

2.1.3 - Solução de Hidróxido de Sódio 0,75 mol·L⁻¹

Pesar em um béquer de 50 mL, com precisão de ± 100 mg, 3,0 g de hidróxido de sódio em lentilhas. Adicionar cerca de 20 mL de água desionizada, agitar até dissolução completa do sólido, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100,0 mL e completar até a marca com água. Acondicionar a solução em frasco plástico.

2.1.4 - Solução-Tampão pH=10, Tetraborado de Sódio (Bórax) / Hidróxido de Sódio

Transferir, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 50,0 mL de solução de bórax 0,025 mol·L⁻¹ para um balão volumétrico de 100,0 mL. Adicionar, com o auxílio de uma pipeta graduada, 18,3 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol·L⁻¹ e completar o balão até a marca com água desionizada. Acondicionar a solução em frasco de vidro.

2.1.5 - Solução de Bórax 0,025 mol·L⁻¹

Pesar diretamente em um balão volumétrico de 100,0 mL, com precisão de ± 1 mg, 0,477 g de tetraborato de sódio decahidratado. Adicionar cerca de 50 mL de água desionizada, agitar até completa dissolução do sólido e completar o volume até a marca. Acondicionar a solução em frasco de vidro.

2.1.6 - Solução de Hidróxido de Sódio 0,1 mol·L⁻¹

Pesar diretamente em um balão volumétrico de 100,0 mL, com precisão de ± 10 mg, 0,40 g de hidróxido de sódio em lentilhas. Adicionar cerca de 50 mL de água desionizada, agitar até completa dissolução do sólido e completar até a marca. Estocar a solução em frasco plástico

2.1.7 - Solução de Ácido Sulfúrico 0,5 mol·L⁻¹

Transferir, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 6,9 mL de ácido sulfúrico 95 - 97 % p.a. para um balão volumétrico de 500,0 mL contendo cerca de 250 mL de água desionizada. Esperar esfriar e completar até a marca. Estocar a solução em frasco de vidro.

2.2 - *Soluções-Padrão de Cianeto*

Observações :

- Após a utilização ou vencimento do prazo de validade dos padrões, o cianeto deve ser descartado em solução aquosa de hipoclorito de sódio de uso doméstico (água-sanitária). Após um período de reação de alguns minutos, a solução poderá ser descartada em esgoto comum. EM HIPÓTESE ALGUMA O CIANETO DE POTÁSSIO OU MESMO OS PADRÕES DILUÍDOS DEVEM ENTRAR EM CONTATO COM SOLUÇÕES ÁCIDAS OU MESMO NEUTRAS.
- As soluções-padrão de cianeto, apesar de tamponadas com tampão bórax pH=10, devem ser *acondicionadas em frascos plásticos e mantidas em geladeira* para aumentar sua durabilidade. Contudo, estima-se que as soluções diluídas, mesmo nestas condições, apresentam durabilidade de uma semana; a solução-padrão estoque pode ser utilizada até 1 mês após sua confecção e a solução-padrão mãe deve ser sempre padronizada antes da reutilização.

2.2.1 - Solução Padrão-Mãe de Cianeto 1000 mg.L⁻¹

Pesar diretamente em um balão volumétrico de 100,0 mL, com precisão de ± 10 mg, 0,26 g de cianeto de potássio 96%. Adicionar, com o auxílio de uma pipeta graduada, 1 mL da solução-tampão pH=10 e juntar cerca de 50 mL de água; agitar até completa dissolução do sólido e completar o balão até a marca com água desionizada.

Cada mL desta solução contém 1000 µg de cianeto.

Observações :

- O CIANETO DE POTÁSSIO É UM PRODUTO EXTREMAMENTE TÓXICO. Sempre deve ser manuseado em capela e com a utilização de luvas de látex.

- Devido a baixa pureza do reagente cianeto de potássio utilizado (96 %), foi realizada uma padronização da solução-mãe através do Método de Titulação Potenciométrica com Nitrato de Prata, de acordo com o procedimento a seguir :

- Transferir para um béquer de 50 mL, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 2,00 mL da solução-mãe de cianeto. Adicionar cerca de 30 mL de água desionizada, 2 mL de solução de hidróxido de sódio 50 % m/v(2.3.4), uma barra magnética de agitação e titular potenciometricamente utilizando-se titulante nitrato de prata 0,0100 mol.L⁻¹ padronizado (2.3.3) e eletrodo combinado de prata - prata/cloreto de prata.

A concentração da solução-mãe, em mg.L⁻¹ de cianeto, será dada pela seguinte equação :

$$C = (C' \times V \times M \times 1000) / V_{am}$$

Onde :

- C : Concentração da solução-mãe de cianeto (mg.L⁻¹)
- C' : Concentração da solução titulante de nitrato de prata 0,0100 mol.L⁻¹
- V : Volume de titulante do segundo ponto de equivalência da titulação (mL)
- M : Massa molar do cianeto (26,0 g.mol⁻¹)
- V_{am} : Volume de solução-mãe de cianeto titulado (2,00 mL)

2.2.2 - Solução Padrão Estoque de Cianeto 100 mg·L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica utilizado-se uma pera de borracha, 10,00 mL da solução padrão mãe de cianeto (2.2.1) para um balão volumétrico de 100,0 mL contendo cerca de 50 mL de água desionizada e 1 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 100 µg de cianeto.

2.2.3 - Solução Padrão de Cianeto 1 mg·L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica utilizado-se uma pera de borracha, 2,00 mL da solução-estoque (2.2.2) de cianeto para um balão volumétrico de 200,0 mL contendo cerca de 100 mL de água desionizada e 2 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 1 µg de cianeto.

2.2.4 - Solução Padrão de Cianeto 0,005 mg·L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 1,00 mL da solução padrão de cianeto 1 mg·L⁻¹ (2.2.3) para um balão volumétrico de 200,0 mL contendo cerca de 100 mL de água desionizada e 2 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 0,005 µg de cianeto.

2.2.5 - Solução Padrão de Cianeto 0,01 mg·L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 1,00 mL da solução padrão de cianeto 1 mg·L⁻¹ (2.2.3) para um balão volumétrico de 100,0 mL contendo cerca de 50 mL de água desionizada e 1 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 0,01 µg de cianeto.

2.2.6 - Solução Padrão de Cianeto 0,02 mg·L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 2,00 mL da solução padrão de cianeto 1 mg·L⁻¹ (2.2.3) para um balão volumétrico de 100,0 mL contendo cerca de 50 mL de água desionizada e 1 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 0,01 µg de cianeto.

2.2.7 - Solução Padrão de Cianeto 0,05 mg·L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 5,00 mL da solução padrão de cianeto 1 mg·L⁻¹ (2.2.3) para um balão volumétrico de 100,0 mL contendo cerca de 50 mL de água desionizada e 1 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 0,05 µg de cianeto.

2.2.8 - Solução Padrão de Cianeto 0,10 mg·L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 5,00 mL da solução padrão de cianeto 1 mg·L⁻¹ (2.2.3) para um balão volumétrico de 50,0 mL contendo cerca de 25 mL de água desionizada e 0,5 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 0,10 µg de cianeto.

2.2.9 - Solução Padrão de Cianeto 0,20 mg·L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 10,00 mL da solução padrão de cianeto 1 mg·L⁻¹ (2.2.3) para um balão volumétrico de 50,0 mL contendo cerca de 25 mL de água desionizada e 0,5 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 0,20 µg de cianeto.

2.2.10 - Solução Padrão de Cianeto 0,50 mg.L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 25,00 mL da solução padrão de cianeto 1 mg.L⁻¹ (2.2.3) para um balão volumétrico de 50,0 mL contendo cerca de 20 mL de água desionizada e 0,5 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 0,50 µg de cianeto.

2.2.11 - Solução Padrão de Cianeto 2,0 mg.L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 2,00 mL da solução-estoque (2.2.2) de cianeto para um balão volumétrico de 100,0 mL contendo cerca de 50 mL de água desionizada e 1 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 2,0 µg de cianeto.

2.2.12 - Solução Padrão de Cianeto 5,0 mg.L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 5,00 mL da solução-estoque (2.2.2) de cianeto para um balão volumétrico de 100,0 mL contendo cerca de 50 mL de desionizada e 1 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 5,0 µg de cianeto.

2.2.13 - Solução Padrão de Cianeto 10,0 mg.L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 10,00 mL da solução-estoque (2.2.2) de cianeto para um balão volumétrico de 100,0 mL contendo cerca de 50 mL de água desionizada e 1 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 10,0 µg de cianeto.

2.2.14 - Solução Padrão de Cianeto 20,0 mg·L⁻¹

Transferir, com uma pipeta volumétrica, 20,00 mL da solução-estoque (2.2.2) de cianeto para um balão volumétrico de 100,0 mL contendo cerca de 50 mL de água desionizada e 1 mL de solução-tampão pH=10; completar o volume até a marca com água. Cada mL desta solução contém 20,0 µg de cianeto.

2.3 - *Outras Soluções*

2.3.1 - Solução de Nitrato de Prata 0,0100 mol·L⁻¹ (utilizada para titulação potenciométrica de cianeto com eletrodo combinado de prata-prata/cloreto de prata)

Pesar em um béquer de 50 mL, com precisão de 1 mg, 1,700 g de nitrato de prata p.a.. Dissolver o sólido com cerca de 25 mL de água desionizada e transferir quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 1,0 L. Completar o volume até a marca.

O nitrato de prata é um padrão primário. Porém, se o reagente disponível não for de qualidade satisfatória, a solução deve ser padronizada de acordo com o seguinte procedimento :

Padronização da Solução de Nitrato de Prata 0,0100 mol·L⁻¹

Antes da utilização em processos titulométricos, a solução de nitrato de prata é padronizada utilizando-se solução-padrão de cloreto de sódio de acordo com o procedimento a seguir :

- Transferir quantitativamente, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 5,00 mL de solução de cloreto de sódio 0,0100 mol·L⁻¹ (2.3.3) para um béquer de 50 mL
- Adicionar cerca de 30 mL de água desionizada e uma barra magnética
- Titular potenciometricamente com a solução de nitrato de prata 0,0100 mol·L⁻¹ recém preparada utilizando-se eletrodo combinado de prata-prata/cloreto de prata

- A concentração real da solução de nitrato de prata é dada pela seguinte equação:

$$C_a = (C_b \times V_p) / V_n$$

- Onde :
- C_a = Concentração real da solução de nitrato de prata ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
 - C_b = Concentração real da solução de cloreto de sódio $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 - V_p = Volume de solução padrão de cloreto de sódio ($5,00 \text{ mL}$)
 - V_n = Volume da solução de nitrato de prata gasto na titulação (mL)

2.3.2 - Solução de Cloreto de Sódio $0,1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (utilizada na padronização da solução de nitrato de prata $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Pesar, com precisão de $0,1 \text{ mg}$, $2,92 \text{ g}$ de cloreto de sódio p.a. previamente seco em estufa a 250°C por 2 horas em um béquer de 50 mL e anotar a massa. Adicionar cerca de 30 mL de água desionizada e agitar cuidadosamente até completa dissolução do sólido. Transferir a solução para uma balão volumétrico de 500 mL e completar o volume até a marca. A solução deve ser estocada em frasco de vidro.

A concentração real da solução de cloreto de sódio será dada pela seguinte equação :

$$C = m / 29,25$$

- Onde :
- C = Concentração real da solução de cloreto de sódio ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
 - m = Massa de cloreto de sódio pesada com precisão de $0,1 \text{ mg}$ (g)
- $29,25$ corresponde à $0,5$ moles de NaCl , cuja massa molar é de $58,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.3.3 - Solução de Cloreto de Sódio $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (utilizada para a padronização da solução de nitrato de prata $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Transferir, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, $10,00 \text{ mL}$ da solução de cloreto de sódio $0,1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2.2.3.1) para uma balão volumétrico de $100,0 \text{ mL}$ e completar o volume até a marca com água desionizada. Estocar a solução em frasco de vidro.

2.3.4 - Solução de Hidróxido de Sódio 50 % m/v (utilizada para acerto de meio na titulação potenciométrica de cianeto com nitrato de prata)

Pesar em um béquer de 100 mL, com precisão de ± 100 mg, 50 g de hidróxido de sódio em lentilhas. Transferir, com o auxílio de uma espátula, uma porção da massa pesada para uma balão volumétrico de 100 mL contendo 2/3 de água desionizada. Agitar até completa dissolução do sólido, esperar esfriar e adicionar nova porção do sólido. Repetir o procedimento até que toda a massa de Hidróxido de Sódio tenha sido dissolvida, esperar esfriar e completar até a marca. Estocar em frasco plástico.

2.3.5 - Solução de Hidróxido de Sódio 0,1 mol.L⁻¹ (utilizada como eletrólito para determinação polarográfica de cianeto)

Pesar, com precisão de 100 mg, 2,0 g de hidróxido de sódio em lentilhas em um béquer de 100 mL. Adicionar cerca de 50 mL de água desionizada, agitar até a dissolução completa do sólido e transferir a solução para um balão volumétrico de 500,0 mL. Esperar esfriar e completar o volume até a marca com água. Estocar em frasco plástico.

3 - PROCEDIMENTO PARA A CONSTRUÇÃO DA ESCALA DE CORES PARA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DE CIANETO

Através do método proposto por GUILBAULT e KRAMER [35] e utilizado neste trabalho, o p-nitrobenzaldeído reage especificamente com o íon cianeto para produzir uma cianidrina, composto redutor ativo capaz de reduzir diversos componentes, resultando em produtos altamente coloridos. A cianidrina intermediária reage com o o-dinitrobenzeno para produzir um composto de coloração violeta intensa, o diânion da o-nitrofenil hidroxilamina. Como o cianeto é regenerado ao final do processo, ocorre uma reação catalítica com consequente aumento de sensibilidade do método. A coloração violeta produzida apresenta um valor máximo de absorbância no comprimento de onda de 560 nm, de acordo com o espectro mostrado a seguir :

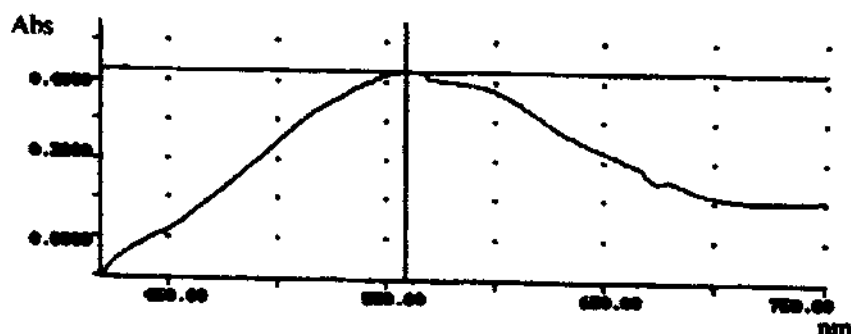


FIGURA 03 - Espectro (Absorbância x Comp. de Onda) da Cor Desenvolvida para um Padrão de Cianeto de Concentração $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

O espectro foi obtido em equipamento Varian Mod. CARY 1E para uma solução-padrão de cianeto de concentração $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, após um tempo de reação de 5 minutos, em cela de caminho óptico de 10 mm. Foi realizada a varredura de comprimentos de onda, na região espectral do visível, de 400 a 750 nm.

Com o objetivo de associar as colorações obtidas no sistema de permeação por membrana desenvolvido neste trabalho com as colorações referentes à padrões de cianeto, visando análise quantitativa, foi necessário desenvolver um sistema de paleta de cores de padrões. Um sistema de paleta de cores para comparação visual deve possuir os seguintes atributos básicos :

I. Fidelidade das cores em relação àquelas obtidas para os padrões, tanto em relação à tonalidade quanto à intensidade.

II. A paleta de cores deve ser de fácil manuseio, conservação e transporte, para que possa ser utilizada para amostragens de campo.

III. As cores devem apresentar durabilidade.

IV. As cores devem estar dispostas em uma ordem (crescente ou decrescente) de modo a facilitar a identificação da coloração obtida quando da determinação de cianeto em amostras reais.

Foram sugeridos e testados vários métodos para a construção de uma paleta de cores com os atributos descritos. A seguir estão listados alguns dos métodos testados juntamente com um breve comentário sobre cada um deles :

A . - Desenvolvimento da Coloração Diretamente em Papel

Inicialmente foi testado o desenvolvimento direto da coloração em papel para cada padrão de cianeto utilizado. Os reagentes (p-nitrobenzaldeído, o-dinitrobenzeno e hidróxido de sódio) foram gotejados sobre um papel de filtro de filtração lenta (tipo "faixa-preta") e a seguir foram adicionados os padrões de cianeto. Por se tratar de um processo cinético, foi necessário secar o papel em estufa a 100°C após o desenvolvimento da coloração para interromper o prosseguimento da reação. Contudo, verificou-se que os compostos coloridos formados através desta metodologia descoram completamente após um período de cerca de 30 minutos a 2 horas, dependendo da concentração de cianeto utilizada. O mesmo resultado foi verificado quando o papel foi plastificado logo após a secagem.

B . - Soluções de Corantes

Vários métodos analíticos de resposta rápida, especialmente os utilizados para determinações em campo, utilizam um sistema de padrões de cores constituído por uma escala de soluções coloridas acondicionadas em tubos vedados. Geralmente, estas soluções são constituídas por sais de metais coloridos (como por exemplo sais de Co, Mn, Ni, Cu, Cr) dissolvidos em água ou corantes orgânicos dissolvidos em um solvente apropriado. Um exemplo desta aplicação, é a determinação em campo dos teores de Fenol em efluentes líquidos utilizando-se o método colorimétrico da 2-amino-antipirina que, ao complexar com o fenol, produz um complexo de coloração violeta-avermelhada.

Visto que a coloração obtida perde intensidade rapidamente, foi desenvolvido um sistema de cores em fase líquida constituído por um sal de cobalto dissolvido em água em diversas concentrações. Este sistema apresenta exatamente a mesma coloração obtida no método com a vantagem de que a coloração do sal permanece estável por vários anos.

Devido às tonalidades obtidas para os padrões de cianeto no método proposto (coloração violeta-azulado), foram testados vários corantes orgânicos com colorações próximas ao violeta e misturas binárias com corantes de coloração azul.

Foram utilizados os seguintes compostos orgânicos coloridos: calcon, negro de eriocromo T, murexida cristal violeta, violeta genciana, vermelho do congo e azul de metileno. Como solventes, foram utilizados água e etilenoglicol monometil éter de acordo com a solubilidade de cada componente.

Nenhuma das substâncias testadas em nenhum solvente, incluindo misturas binárias entre elas, apresentou a coloração desejada, sempre comparando-se com a coloração recém desenvolvida de um padrão de cianeto. As tonalidades violeta-avermelhadas sempre predominam sobre as tonalidades azuladas e, adicionando-se um componente azul (como o azul de metileno), os tons avermelhados tendem para o roxo ou violeta-escuro.

C. - Obtenção das Colorações por Métodos Computacionais

Visto que os métodos mais simples para obtenção de um sistema de colorações-padrão não apresentou resultados satisfatórios, foram testados métodos baseados na obtenção de cores por computador, onde a mistura dos pigmentos constituintes da tinta do cartucho é feita por controle eletrônico, após seleção na tela.

Inicialmente utilizou-se um "scanner" (ARTEC ViewStation AT3E - ajustado para resolução de 600 dpi) para digitalizar a coloração desenvolvida para um padrão de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cianeto após 10 minutos de reação sobre papel (método A). Contudo, após digitalização, a tonalidade obtida no monitor, mesmo utilizando-se alta resolução, se apresentou sensivelmente diferente da coloração obtida em papel. Quando foi realizada a impressão da cor em papel tipo sulfite comum utilizando-se uma impressora modelo HP 660C, esta apresentou uma tonalidade bastante diferente da coloração original (tendendo para o azul-claro) além de apresentar um desvio de intensidade correspondente a um desvio de concentração de cerca de 30 %.

Para evitar a etapa de digitalização da coloração, optou-se por obter a coloração diretamente a partir de "softwares" gráficos facilmente disponíveis em ambiente Windows, onde as colorações tanto podem ser obtidas de paletas prontas como podem ser criadas (ou personalizadas) pelo próprio usuário.

O "software" CorelDraw 6.0 para Windows 95, apresenta uma série de paletas de cores contendo diversas tonalidades de cores em várias intensidades. A partir da comparação da coloração obtida em papel (Método A) para um padrão de cianeto de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, verificou-se que a paleta "Cores Compostas PANTONE®" apresentava uma tonalidade bastante coincidente com a tonalidade obtida para o padrão. Esta tonalidade foi então impressa com todos os graus de intensidade de cor disponíveis na paleta, utilizando-se impressora HP Deskjet 660C com papel tipo sulfite comum, obtendo-se uma escala de cores com sete intensidades dispostas em ordem decrescente.

A observação da escala mostrou, contudo, que as cores com menores intensidades perderam completamente as características da tonalidade, se aproximando do azul-claro, impossibilitando a atribuição das concentrações correspondentes aos diversos padrões de cianeto. Além disso, verificou-se que tanto a resolução da impressora quanto a qualidade do papel utilizado foram insuficientes para a obtenção de cores uniformes e homogêneas.

A mesma escala de cores foi novamente impressa utilizando-se uma impressora HP Deskjet 820 Cxi - Série Profissional, de alta resolução para programas em ambiente Windows, e papel especial para cópias coloridas tipo "CopyGloss - REPORT", com sensível melhora na resolução e homogeneidade das colorações. A escala assim obtida foi submetida a comparação com as colorações desenvolvidas para os diversos padrões de cianeto de várias concentrações para realizar a atribuição de cada coloração com uma única concentração de cianeto em um tempo de reação definido.

Após a aplicação deste processo, verificou-se que os intervalos de intensidade de coloração não foram suficientes para diferenciar as concentrações dos padrões de cianeto preparados, ou seja, duas cores vizinhas correspondiam a teores de cianeto muito distantes entre si. A aplicação desta paleta, provocaria uma redução acentuada na sensibilidade do método analítico proposto.

A alternativa encontrada foi a utilização de um "software" que permitisse a criação da tonalidade verificada no método e sua dispersão em um número maior de intensidades para a diferenciação de concentrações de cianeto em faixas mais estreitas.

Optou-se pela utilização do "software" "Paint", do Windows 95, que permite a "personalização" de tonalidades e sua dispersão em intervalos de intensidades bastante próximos entre si, além de ser um programa comum a todos os computadores dotados de Windows 95 e de fácil utilização .

No "Paint" as colorações podem ser criadas da seguinte maneira :

- Ao abrir o "software", clicar no item "Opções" da barra de comandos principais.
- Dentro da janela "Opções", escolher o item "Editar Cores".
- Dentro da janela do editor de cores, clicar no botão "Definir Cores Personalizadas". Este comando abrirá uma janela contendo um espectro de cores contínuo.
- Com a ajuda do mouse, localizar as colorações desejadas dentro do espectro contínuo e clicar em "Adicionar Cores Personalizadas" para cada coloração desejada. Através da barra de rolagem vertical, podem ser alteradas as intensidades das colorações criadas no espectro de cores contínuo.
- As cores escolhidas vão sendo adicionadas nos quadros em branco indicados como "Cores Personalizadas". Cada coloração "criada" é identificada por uma sequência única de seis números correspondentes aos parâmetros de criação de cor : matiz, saturação, luminosidade, vermelho, verde, azul. Qualquer das cores pode ser imediatamente recuperada através da digitação destes seis parâmetros no locais indicados.

Para evitar as diferenças de tonalidades entre as cores visualizadas na tela do computador e as colorações impressas, foram "criadas" no Paint diversas tonalidades de violeta com mesclas de azul e vermelho, na mesma intensidade, as quais foram impressas em papel tipo "glossy" na impressora HP Deskjet 820 Cxi. As colorações impressas foram então comparadas com a coloração desenvolvida diretamente no sistema de permeação, utilizando-se um padrão de $0,1 \text{ mg-L}^{-1}$ de cianeto, sendo realizada a escolha da coloração que mais se aproximou da cor referente ao padrão. As cores obtidas através deste processo são mostradas na paleta de cores abaixo :

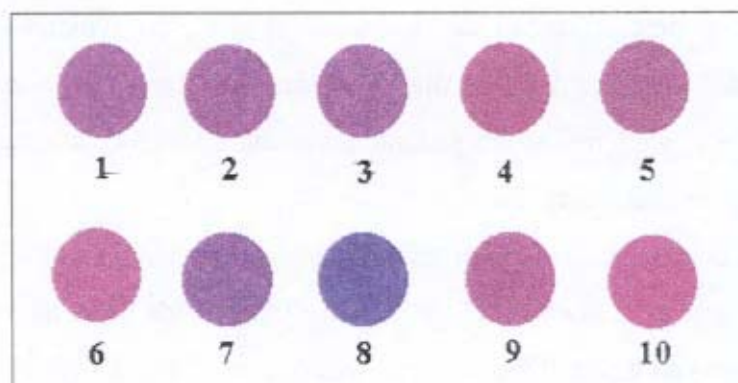


FIGURA 04 - Tonalidades de Violeta Obtidas do Software "Paint"

Através da comparação das cores da paleta com a coloração experimental de um padrão de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cianeto, verificou-se que a cor de número 8 é a que mais se aproxima do resultado prático. Para a coloração de número 8, os seis parâmetros de definição de cor são :

Matiz	Saturação	Luminosidade	Vermelho	Verde	Azul
173	81	121	114	86	171

Após definição da coloração, foi construída outra paleta com escala de intensidade crescente dentro dos menores intervalos permitidos pelo programa, mostrada a seguir :

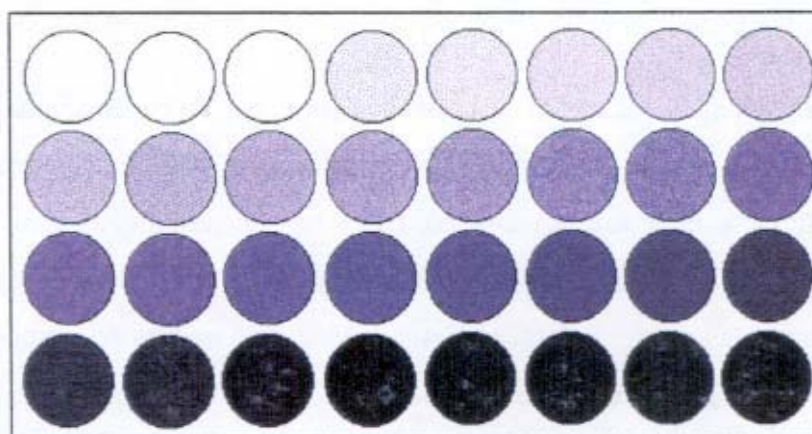


FIGURA 05 - Escala Crescente de Intensidades para a Coloração Desenvolvida no Método

Após a impressão da escala de colorações nas condições descritas anteriormente, foi realizada a associação de cada cor com a coloração obtida no sistema de permeação por membrana para cada padrão de cianeto preparado.

Como a coloração obtida provém de um processo cinético, quanto maior o tempo de reação no sistema de permeação, maior será a intensidade da coloração. Assim, foram estabelecidos quatro valores de tempo a serem utilizados de acordo com as concentrações de cianeto presentes nas amostras analisadas, de 1, 5, 10 e 20 minutos de reação. O tempo de reação de 1 minuto se destina a concentrações mais altas, enquanto que o tempo de 20 minutos deverá ser utilizado para baixas concentrações.

As paletas de cores associadas às concentrações de cianeto bem como os parâmetros de composição do "Paint" para cada cor estão listados nas *Escalas 01, 02, 03 e 04*, mostradas na Seção IV - Escalas de Cores de Padrões.

As escalas de cores foram impressas utilizando-se cartuchos novos, impressora em boas condições e papel do tipo "glossy". Como podem haver variações nas condições de impressão, sugere-se que, antes da aplicação do método, se faça uma cuidadosa verificação da escala de padrões.

3.1 - Procedimento para Construção das Escalas de Cores Para Padrões de Cianeto

(As letras entre parênteses se referem à Figura 02)

3.1.1 - Desatarrachar a tampa (A) do sistema de permeação por membrana

3.1.2 - 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 duas gotas da solução de o-dinitrobenzeno $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2 gotas da solução de p-nitrobenzaldeído $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e duas gotas da solução de hidróxido de sódio $0,75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, nesta ordem.

3.1.3 - 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.

3.1.4 - Com o auxílio de uma tesoura de ponta fina, cortar as sobras de fita ao redor da rosca.

3.1.5 - Colocar a parte inferior (D) do sistema de permeação por membrana sobre uma superfície lisa.

3.1.6 - Esta peça contém dois pequenos reservatórios concêntricos. No reservatório do centro (E) adicionar 0,5 mL da solução padrão a ser analisada. No reservatório mais externo (F) adicionar 1 mL da solução de ácido sulfúrico $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.1.7 - 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.

3.1.8 - Virar todo o conjunto ao contrário, depois de bem fechado, e agitar de forma que as soluções contidas nos dois reservatórios da parte inferior se misturem. Manter o sistema nesta posição por um período de cerca de 4 segundos.

3.1.9 - Retornar o sistema à posição original e acionar o cronômetro.

3.1.10 - 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.

3.1.11 - Para cada padrão em cada tempo de reação, localizar a coloração obtida na *Paleta 01 - Escala de Intensidade de Coloração* e, sobre a cor, anotar a concentração correspondente de cianeto e o tempo de reação.

3.1.12 - Construir quatro paletas correspondentes aos quatro tempos de reação com as cores associadas às concentrações de cianeto dos padrões (*Escala 01, 02, 03 e 04*, localizadas na Seção IV - Escalas de Cores de Padrões).

3.1.13 - Entre as leituras de colorações dos padrões realizar determinações em branco (corridas em branco), empregando-se o mesmo procedimento porém substituindo-se, no item 3.1.6, a alíquota de padrão por um volume igual de água desionizada.

4 - DETERMINAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DE CIANETO EM AMOSTRAS

4.1 - Procedimento de Preservação das Amostras para Determinação de Cianeto [37]

Devido ao fato de que a maior parte dos cianetos são muito reativos e instáveis, a análise deve ser realizada o mais rapidamente possível. Se a amostra não puder ser analisada imediatamente, adicionar algumas lentilhas de hidróxido de sódio, ou uma solução concentrada da base, para elevar o pH para um valor de 12 a 12,5. Acondicionar as amostra em frasco âmbar bem fechado e guardar em local fresco e ventilado.

4.2 - Procedimento para Determinação Qualitativa e Semi-Quantitativa de Cianeto em Amostras

4.2.1 - Repetir os procedimentos dos itens 3.1.1 a 3.1.9 substituindo-se, no item 3.1.6, a solução-padrão de cianeto pela amostra a ser determinada.

4.2.2 - Verificar se, para o tempo de reação de 1 minuto, já é possível identificar a coloração produzida na paleta correspondente a este tempo. Repetir o mesmo processo para as paletas correspondentes aos outros períodos de tempo até associar uma coloração de alguma paleta com a cor observada na prática e anotar a concentração de cianeto correspondente à coloração no tempo de observação utilizado.

4.2.3 - Caso não haja desenvolvimento de coloração para amostras utilizadas sem diluição ("tal qual"), reportar o resultado como não detectado para um limite de detecção de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cianeto .

4.2.4 - Entre duas análises consecutivas, realizar sempre uma corrida em branco, substituindo-se o volume ou massa de amostra por igual quantidade de água desionizada.

5 - PROCEDIMENTOS UTILIZADOS EM MÉTODOS DE VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA APLICADA

Para a validação do método desenvolvido neste trabalho sobre uma amostra real contendo cianeto, foram utilizadas as seguintes metodologias clássicas : Titulação Potenciométrica com Nitrato de Prata e Polarografia. Os procedimentos empregados para cada um dos métodos aplicados estão descritos a seguir :

5.1 - Validação por Titulação Potenciométrica com Nitrato de Prata

5.1.1 - Transferir, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 50,00 mL de amostra para uma béquer de 100,0 mL.

5.1.2 - Adicionar cerca de 30 mL de água desionizada .

5.1.3 - Adicionar, com o auxílio de uma pipeta graduada de 5 mL, 2 mL de solução de hidróxido de sódio 50 % m/v e uma barra magnética de agitação.

5.1.4 - Titular potenciometricamente com solução de nitrato de prata 0,0100 mol·L⁻¹ utilizando-se eletrodo combinado de prata-prata/cloreto de prata.

A concentração, expressa em mg·L⁻¹ de cianeto sobre a amostra, será dada pela seguinte equação :

$$C = (C' \times V \times M \times 1000) / V_{am}$$

Onde :

- C : Concentração da solução-mãe de cianeto (mg·L⁻¹)
- C' : Concentração da solução titulante de nitrato de prata 0,0100 mol·L⁻¹
- V : Volume de titulante do segundo ponto de equivalência da titulação (mL)
- M : massa molar do cianeto (26,0 g/mol)
- V_{am} : Volume de solução-mãe de cianeto titulado (2,00 mL)

Um exemplo de uma curva de titulação potenciométrica com nitrato de prata, para uma amostra real, utilizado-se eletrodo combinado de prata - prata/cloreto de prata é mostrado na Figura 06 :

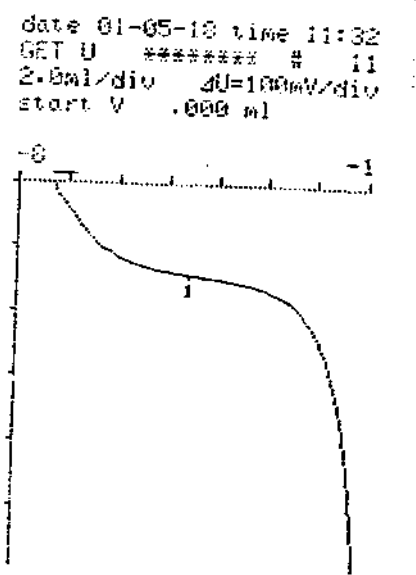


FIGURA 06 - Curva de Titulação Potenciométrica com Nitrato de Prata

5.2 - Validação por Polarografia

5.2.1 - Transferir 6,0 mL de solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (2.3.5) para uma cela polarográfica

5.2.2 - Ajustar a cela ao polarógrafo e realizar uma corrida em branco do eletrólito nas seguintes condições analíticas :

- Técnica : Polarografia de Pulso Diferencial (DPP)
- Potencial Inicial : -100 mV
- Potencial Final : - 350 mV
- Incremento de Potencial (scan) : 5 mV
- Tempo de duração da gota : 1 s
- Amplitude de Pulso : -25 mV
- Tempo de Purga : 40 s
- Potencial de Meia-Onda ($E_{1/2}$) : - 220 mV

5.2.3 - Adicionar, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 2,0 mL de amostra a ser determinada na cela polarográfica

5.2.4 - Realizar a corrida polarográfica sobre a amostra nas condições analíticas descritas

5.2.5 - Adicionar, com o auxílio de uma micropipeta regulável, 50 μL da solução padrão-mãe de cianeto (2.2.1). Considerar como a primeira adição-padrão

5.2.6 - Realizar a corrida polarográfica da adição-padrão de acordo com as condições analíticas descritas

5.2.7 - Adicionar nova aliquota de 50 μL de solução-padrão mãe de cianeto. Considerar como a segunda adição -padrão

5.2.8 - Realizar nova corrida polarográfica de acordo com as condições analíticas descritas

5.2.9 - Introduzir os dados no "software" de controle e aquisição de dados ("workstation") e obter o resultado expresso como $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cianeto sobre a amostra.

Um exemplo de um polarograma para uma amostra real juntamente com duas adições-padrão é mostrado na Figura 07 :

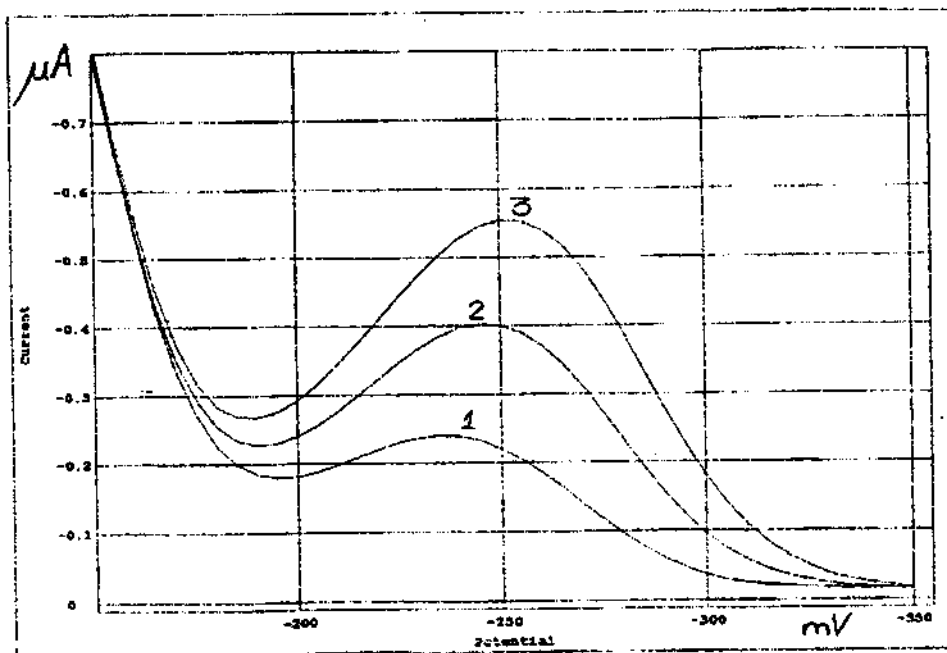


FIGURA 07 - Polarograma com Duas Adições-Padrão
Curva 01 - Amostra / Curvas 02 e 03 - Adições-Padrão

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método proposto neste trabalho foi aplicado sobre diversos tipos de matrizes, suscetíveis ou não de apresentarem contaminação por cianeto. Dentre os tipos de amostras ensaiadas, podem-se citar: efluentes industriais, águas de subsolo, águas de superfície e solos. Conforme descrito na Parte Experimental, logo após os procedimentos de coleta, as amostras foram alcalinizadas pela adição de hidróxido de sódio até um pH maior que 10, visando a retenção dos íons cianeto até a realização das análises.

Todas as amostras foram cedidas pela empresa Rhodia Brasil Ltda. e, por razões de confidencialidade, as identificações das mesmas foram substituídas por uma designação ilustrativa.

1 - TESTE DE PERMEAÇÃO DO CIANETO POR MEMBRANA DE TEFLON

Para a aplicação do método proposto, que envolve a permeação de ácido cianídrico (HCN) através de membrana semi-permeável, foi realizado um teste com membrana de Teflon® do tipo "veda-rosca", comumente encontrada em lojas de materiais para construção, montada em um sistema de tubos de ensaio facilmente construído em laboratório. O Teflon® foi escolhido por se tratar de um material inerte frente aos compostos químicos geralmente presentes nas amostras a serem analisadas além de ser de baixo custo, de fácil aquisição comercial e possuir um histórico de utilização em métodos analíticos que envolvem permeação de gases, como métodos para determinação de amônia e gás carbônico, por exemplo. Um esquema do sistema de permeação montado para teste é mostrado na Figura 08 a seguir :

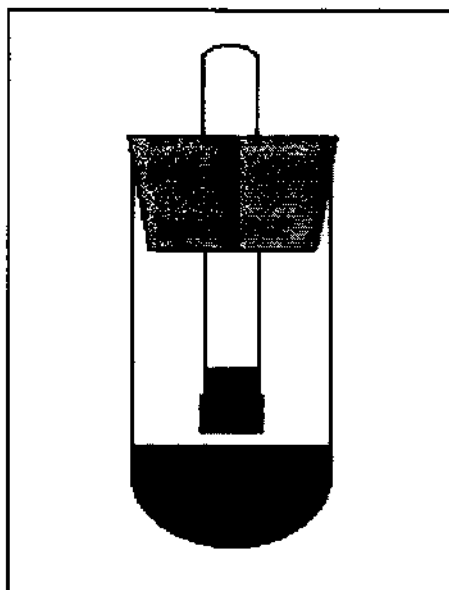


FIGURA 08 - Sistema Utilizado para Teste de Permeação por Membrana de Teflon®

O sistema consiste de um tubo de ensaio menor invertido adaptado sobre um tubo maior com o auxílio de uma rolha de borracha, dotada de uma pequena abertura vertical para equalização da pressão interna com a atmosférica. Na abertura do tubo de ensaio menor é colocada a membrana de Teflon® ligeiramente esticada que retém, no interior do tubo, os reagentes colorimétricos o-dinitrobenzeno e p-nitrobenzaldeído, ajustados ao pH adequado. No tubo grande, foi adicionada uma solução-padrão de cianeto com concentração de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ inicialmente tamponada a $\text{pH}=10$ com 1% de solução-tampão de tetraborato de sódio. Antes de conectar a rolha sobre a abertura do tubo maior, foi adicionado 1 mL de ácido sulfúrico $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sobre a solução-padrão para provocar a liberação do cianeto volátil na forma de HCN, ácido cianídrico. Após a montagem do sistema, o HCN liberado permeou a membrana provocando o aparecimento da coloração violeta-azulado na solução localizada no tubo menor.

Através deste teste simples, pode-se concluir que a membrana de Teflon® tipo "veda-rosca" é adequada para realizar a separação do cianeto das demais espécies presentes nas amostras.

Em uma versão anterior deste sistema para teste de permeação, a abertura do tubo de ensaio menor, que contém a membrana de Teflon®, foi inserida diretamente na solução-padrão de cianeto. Neste caso, a membrana funcionou como divisora entre as fases aquosa (da solução-padrão de cianeto) e orgânica (dos reagentes colorimétricos) que apresentam propriedades físico-químicas bastante distintas. Através da observação desta montagem, verificou-se que ocorria transferência de solução através da membrana, da fase orgânica, localizada no tubo de ensaio superior, para a fase aquosa localizada no tubo inferior. A troca de soluções pela membrana ocorre no sentido inverso à liberação do cianeto volátil pela solução-padrão, impedindo a permeação do ácido cianídrico na membrana e, conseqüentemente, a reação deste com os reagentes colorimétricos para realização da detecção.

Pelos resultados obtidos neste ensaio inicial, pode-se concluir que a membrana não deve entrar em contato com as duas soluções simultaneamente, visando impedir processos de transferência de solução. Baseado neste resultado, o sistema de permeação utilizado neste trabalho foi projetado com uma separação de cerca de 2 mm (Figura 02) entre a membrana e a solução localizada na parte inferior do sistema, que poderá ser uma solução-padrão de cianeto ou uma amostra.

A partir dos resultados obtidos nestes teste iniciais, foi projetado e construído um sistema de permeação por membrana que foi utilizado tanto na construção das paletas de cores de padrões como nas determinações práticas em amostras reais.

Nas seções 2 a 7 serão mostrados resultados de cianeto obtidos para diversas matrizes, divididos por tipos de amostras. São mostrados, também, os ensaios de validação dos resultados obtidos tanto por adição de uma quantidade conhecida de cianeto quanto por comparação com outras metodologias clássicas.

2 - EFLUENTES DE UNIDADE DE PRODUÇÃO DE FIBRAS ACRÍLICAS

Fibra acrílica é definida como um fibra sintética em que a substância que a forma é um polímero composto de no mínimo 85% em massa de unidades de acrilonitrila. Fibras contendo de 35% a 85% em massa de acrilonitrila são chamadas fibras modacrílicas [38].

Devido às características intrínsecas do seu processo produtivo, a acrilonitrila utilizada como matéria-prima na produção de fibras acrílicas apresenta contaminação de cianeto, presente na forma de ácido cianídrico (HCN). O cianeto entra na rota de síntese dos polímeros acrílicos juntamente com a acrilonitrila, atravessa todo o processo produtivo sem sofrer alteração química e termina por contaminar o efluente da planta, onde o cianeto deve ser considerado como espécie a ser monitorada.

Foram analisadas três amostras de efluentes de uma planta de produção de polímero acrílico, coletadas em um único ponto em um mesmo dia, com diferença de oito horas entre cada coleta. Estes efluentes apresentam uma coloração cinza-claro e turbidez, o que impede a aplicação direta dos métodos colorimétricos convencionais. Para a validação dos resultados obtidos com o sistema de permeação, as mesmas amostras foram analisadas pelas metodologias de Titulação Potenciométrica com Nitrato de Prata e Polarografia de Pulso Diferencial, cujos procedimentos e parâmetros analíticos estão descritos na Parte Experimental.

Os resultados obtidos para as três metodologias se encontram resumidos na Tabela 03, mostrada a seguir :

Tabela 03 : Resultados das Concentrações de Cianeto em Amostras de Efluentes de Unidade de Produção de Polímero Acrílico - Comparação de Métodos

AMOSTRA	Método Colorimétrico		Titulação	Polarografia de
	Visual		Pontenciométrica	Pulso Diferencial
	(mg·L ⁻¹) ^a		(mg·L ⁻¹) ^b	(mg·L ⁻¹) ^b
	Faixa	Valor Estimado		
AM 1	10 - 20	15	14,4	18,2
AM 2	10 - 20	15	14,8	17,9
AM 3	10 - 20	15	14,2	18,0

OBS : (a) = para a realização das medidas, foi utilizada a Escala de Cores 01, correspondente ao tempo de reação de 1 minuto.

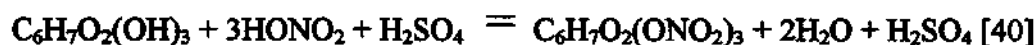
(b) = Os valores apresentados se referem à média de duas determinações para cada método [39].

Para cada amostra, foram realizadas duas determinações através de cada uma das metodologias de Titulação Potenciométrica e Polarografia. Pela comparação dos resultados obtidos aplicando-se os métodos clássicos com aqueles obtidos com o método colorimétrico visual, verifica-se que os resultados são comparáveis.

O fato de os resultados fornecidos pelo método polarográfico serem mais elevados do que os do método potenciométrico se deve a efeitos de matriz, como por exemplo, interferência devida à acrilamida. Contudo, como os valores obtidos confirmam, de qualquer modo, os resultados do método proposto, não houve necessidade de tentar contornar o efeito da matriz.

3 - EFLUENTES DE UNIDADE DE PRODUÇÃO DE NITROCELULOSE

As nitroceluloses são compostos derivados da nitratação da celulose, catalisada por ácido sulfúrico. Embora o termo "nitrocelulose" seja usado como denominação da fibra de celulose nitrada, deve-se observar que o material não é um nitrocomposto, mas um verdadeiro éster nítrico. Por isso, embora a denominação "nitrato de celulose" seja quimicamente mais apropriada, nos meios técnicos a denominação nitrocelulose é mais amplamente adotada. A reação para a obtenção da nitrocelulose pode ser formulada da seguinte maneira [40]:



A celulose corresponde a um polímero de glicose, de fórmula geral $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$, onde as unidades são ligadas através de ligações 1,4-β. Existem então três grupos hidroxila por unidade fundamental (glicose) que podem ser esterificados pelo ácido nítrico, alcançando um valor teórico de nitrogênio de 14%, que é mais elevado do que o de qualquer produto comercialmente existente. A celulose trinitrada apresenta propriedades explosivas e, após um processo de estabilização, é empregada na fabricação de artefatos militares.[40]

As celulosas que não foram completamente nitradas ao trinitrato são usadas na forma de vários nitratos de celulose industriais, de acordo com seu teor de nitrogênio. As principais aplicações são para a produção de resinas celulósicas (10,7 a 11,2 % de nitrogênio) e vernizes (11,8 a 12,3 % de nitrogênio). As nitroceluloses destinadas à fabricação de explosivos apresentam um teor de nitrogênio da ordem de 12,6 a 13,5 %.[40]

Devido às características intrínsecas da fabricação da nitrocelulose, durante a nitratação pode ocorrer a formação do ácido cianídrico (HCN), que percorre o processo podendo provocar contaminação no efluente da unidade.

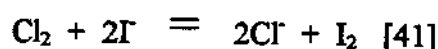
Foram analisados dois efluentes de uma planta de produção de nitrato de celulose, coletados em um mesmo ponto de amostragem em dois dias consecutivos.

Quando a primeira amostra foi analisada, verificou-se ausência de coloração mesmo após um período de 20 minutos de reação, concluindo-se inicialmente pela ausência de cianeto a um limite de detecção de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

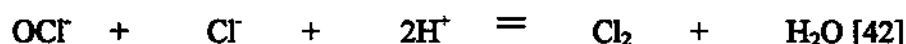
Para a validação do resultado, foi realizada uma contaminação de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cianeto sobre a amostra, a qual foi novamente analisada no sistema de permeação. Após um período de reação de 10 minutos, não se observou novamente o desenvolvimento da coloração característica do método. Após um tempo de reação, de cerca de 30 minutos, o meio reacional apresentava uma forte coloração alaranjada. Este teste de validação foi repetido novamente com uma concentração de cianeto de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e uma terceira vez, com uma concentração sobre a amostra de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; para estes dois novos testes, os resultados obtidos foram os mesmos.

Após a realização do último teste, o pH da solução colorimétrica foi estimado, com o auxílio de papel indicador universal, mostrando um valor de aproximadamente 5, inferior ao valor de 9 considerado como ideal para a cinética da reação. Uma análise olfativa da amostra já acidificada, localizada na parte inferior do sistema, mostrou a liberação de um forte odor de cloro, possivelmente resultante de uma reação química de algum composto presente na amostra, quando do abaixamento do pH. Por sua vez, o cloro, permeando através da membrana, reagiu de algum modo com as espécies presentes provocando o aparecimento da coloração laranja e o abaixamento do pH.

Para a confirmação da liberação de cloro, sobre uma porção da amostra acidificada com ácido sulfúrico, foi adicionada uma ponta de espátula de iodeto de potássio sólido. O aparecimento de uma forte coloração marrom de I_2 (confirmada pela adição de gotas de solução de amido, formando cor azul intensa) evidencia a liberação de cloro, de acordo com a seguinte equação :



Durante o processo de fabricação da nitrocelulose, existe uma etapa de alvejamento da celulose bruta que é realizada com hipoclorito de sódio (NaOCl) ou de cálcio (Ca(OCl)₂) [40]. O hipoclorito, reagindo com o ácido sulfúrico utilizado na acidificação da amostra, na presença de íons cloreto, provoca a liberação de cloro de acordo com a seguinte equação :

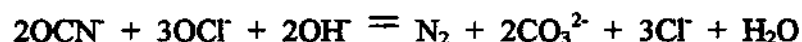


O cloro liberado através deste processo, permeando através da membrana, provocará o abaixamento do pH do meio reacional, além de reagir com substâncias presentes, impedindo o prosseguimento da reação colorimétrica.

Por outro lado, tanto a presença de cloro quanto de hipoclorito na matriz provocará a destruição do cianeto livre, inviabilizando sua determinação. Para o caso do efluente analisado, apresentando um pH original na faixa de 5 a 6, a presença de cloro em contato com o cianeto provocaria a formação do cloreto de cianogênio, um produto altamente tóxico [43,44]. Por sua vez, o hipoclorito, reagindo com o cianeto também provocaria a formação do cloreto de cianogênio, que pode ser lentamente hidrolisado a cianato e cloreto em meio alcalino[45]:



Com excesso de hipoclorito, o cianato é oxidado a nitrogênio e carbonato [45] :



Através da observação destes processos, pode-se concluir que o hipoclorito destrói o cianeto e seu excesso forma cloro , quando da acidificação do meio, que transportado através da membrana destrói também os reagentes colorimétricos.

4 - AMOSTRAS DE SUBSOLO DE ÁREA DE ESTOCAGEM DE TAMBORES

Foram analisadas 20 amostras de água de subsolo (poços piezométricos) de uma área destinada à estocagem de tambores. O lençol freático destas áreas deve ser monitorado freqüentemente para a verificação de contaminações decorrentes de possíveis vazamentos dos produtos acondicionados nos tambores.

As amostras foram tratadas com solução de hidróxido de sódio no momento da coleta para conservação do cianeto. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 04 :

Tabela 04 : Resultados das Concentrações de Cianeto em Amostras de Água de Subsolo de uma Área de Estocagem de Tambores

AMOSTRA	Concentração de Cianeto (mg·L ⁻¹)
PZ 01	< 0,01 *
PZ 01 + Adição de 0,01 mg·L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 *
PZ 02	< 0,01 *
PZ 03	< 0,01 *
PZ 04	< 0,01 *
PZ 05	< 0,01 *
PZ 05 + Adição de 0,01 mg·L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 *
PZ 06	< 0,01 *
PZ 07	< 0,01 *
PZ 08	< 0,01 *
PZ 09	< 0,01 *
PZ 10	< 0,01 *
PZ 10 + Adição de 0,01 mg·L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 *
PZ 11	< 0,01 *
PZ 12	< 0,01 *
PZ 13	< 0,01 *
PZ 14	< 0,01 *

Continua na página seguinte

Continuação da Tabela 04 :

AMOSTRA	Concentração de Cianeto (mg.L ⁻¹)
PZ 15	< 0,01 ^a
PZ 15 + Adição de 0,01 mg.L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^a
PZ 16	< 0,01 ^a
PZ 17	< 0,01 ^a
PZ 18	< 0,01 ^a
PZ 19	< 0,01 ^a
PZ 20	< 0,01 ^a
PZ 20 + Adição de 0,01 mg.L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^a

OBS : (a) = para a realização das medidas, foi utilizada a Escala de Cores 04, correspondente ao tempo de reação de 20 minutos.

Através da observação dos dados da tabela, pode-se concluir que as amostras que foram contaminadas com concentrações conhecidas de cianeto tiveram uma recuperação completa destes teores, quando da realização das determinações.

5 - AMOSTRAS DE SUBSOLO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE FENOL

O subsolo de plantas que produzem produtos potencialmente agressivos ao meio-ambiente é constantemente monitorado para avaliar possíveis contaminações decorrentes de vazamentos de produtos para o solo. O monitoramento é normalmente realizado trimestralmente em poços de coleta furados em locais estratégicos ao redor da planta.

Foram analisadas 20 amostras de poços piezométricos de uma unidade produtora de fenol, coletadas em um mesmo dia em diferentes locais e imediatamente conservadas pela adição de uma solução de hidróxido de sódio até cerca de pH=10. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 05 mostrada a seguir :

Tabela 05 : Resultados das Concentrações de Cianeto em Amostras de Água de Subsolo de uma Unidade de Produção de Fenol

AMOSTRA	Concentração de Cianeto (mg.L ⁻¹)
PZF 01	Não Analisado ^a
PZF 02	< 0,01 ^b
PZF 03	< 0,01 ^b
PZF 04	Não Analisado ^a
PZF 05	< 0,01 ^b
PZF 05 + Adição de 0,01 mg.L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^b
PZF 06	< 0,01 ^b
PZF 07	< 0,01 ^b
PZF 08	< 0,01 ^b
PZF 09	< 0,01 ^b
PZF 10	< 0,01 ^b
PZF 10 + Adição de 0,01 mg.L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^b
PZF 11	< 0,01 ^b
PZF 12	< 0,01 ^b
PZF 13	< 0,01 ^b
PZF 14	< 0,01 ^b
PZF 15	< 0,01 ^b
PZF 15 + Adição de 0,01 mg.L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^b
PZF 16	< 0,01 ^b
PZF 17	< 0,01 ^b
PZF 18	< 0,01 ^b
PZF 19	< 0,01 ^b
PZF 20	< 0,01 ^b
PZF 20 + Adição de 0,01 mg.L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^b

(Com relação à Tabela 05)

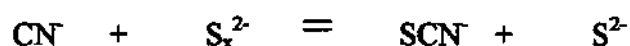
OBS : (a) = Quando da realização das análises sobre as amostras PZF 01 e 04, ocorreu a formação de uma coloração amarela pálida que se intensificou ao decorrer do tempo de reação. Após um tempo de reação de 20 minutos, a coloração do meio reacional estava alaranjada, evidenciando a presença de interferência de algum componente orgânico ou inorgânico presente nestas amostras em particular. Estas mesmas amostras foram novamente analisadas com uma contaminação de cianeto de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sendo observado, no início, o aparecimento de uma tênue coloração violeta que perdeu a intensidade durante o tempo de reação, transformando-se lentamente na coloração amarela verificada na primeira análise.

(b) = para a realização das medidas, foi utilizada a Escala de Cores 04, correspondente ao tempo de reação de 20 minutos.

Algumas amostras de poços de monitoramento apresentam altas concentrações de íons sulfeto, resultantes da decomposição microbiológica anaeróbica de produtos orgânicos que, após adição de ácido para abaixamento do pH, podem ser liberados na forma de sulfeto volátil, ou ácido sulfídrico. O ácido sulfídrico produzido pode permear através da membrana de Teflon® causando, novamente, alterações de pH no meio reacional que provocam alterações na cinética da reação colorimétrica com o cianeto, tal qual ocorre com a permeação de cloro nas amostras de efluentes de unidades de produção de nitrato de celulose.

Para a realização da análise sobre estas amostras seria necessário a aplicação de um processo para a eliminação da interferência do sulfeto. Porém, como a química do sulfeto é muito próxima à do cianeto, a aplicação de um procedimento para a eliminação do sulfeto da amostra poderia também provocar alteração na concentração de cianeto a ser analisado.

Por outro lado, na presença de polissulfetos ou de ânions de enxofre, como o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, o cianeto é transformado em tiocianato [46,47]:



6 - AMOSTRAS DE ÁGUAS DE RIO

Para o estudo da aplicação do método para amostras reais de rio, foram utilizadas três amostras coletadas no Rio Atibaia em Paulínia-SP em um mesmo dia por uma equipe especializada neste tipo de amostragem. As amostras correspondem a coletas nas duas margens e no centro do leito do rio a uma profundidade de 30 cm, correspondendo a um procedimento padrão para este tipo de amostragem.

Os resultados obtidos estão listados na Tabela 06 :

Tabela 06 : Resultados das Concentrações de Cianeto em Amostras de Água de Rio Rio Atibaia - Paulínia / SP

AMOSTRA	Concentração de Cianeto (mg·L ⁻¹)
RIO 01	< 0,01 ^a
RIO 01 + Adição de 0,01 mg·L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^a
RIO 02	< 0,01 ^a
RIO 03	< 0,01 ^a

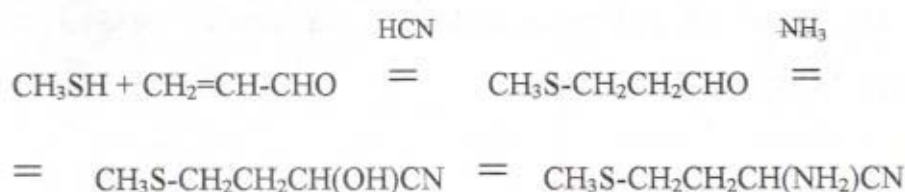
OBS : (a) = para a realização das medidas, foi utilizada a Escala de Cores 04, correspondente ao tempo de reação de 20 minutos.

7 - ANÁLISES AMBIENTAIS EM UNIDADE PRODUTORA DE METIONINA

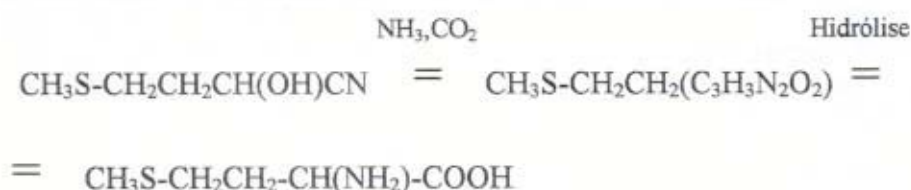
A metionina é um amino-ácido produzido em larga escala através de síntese química, ficando atrás apenas do ácido L-glutâmico em produção total. Como tanto a D-quanto a L-metionina apresentam valores nutritivos iguais, o racemato pode ser utilizado diretamente como aditivo alimentar. Contudo, a L-metionina é utilizada também, embora em quantidades muito menores, em produtos farmacêuticos e em outras aplicações especiais [48].

Todos os produtores mundiais de D,L-metionina utilizam as mesmas matérias-primas: acroleína, metanotiol (metil mercaptana), cianeto de hidrogênio (ácido cianídrico) e amônia ou carbonato de amônio. O processo de síntese apresenta várias etapas e pode ser contínuo ou em batelada.

A primeira etapa consiste na adição da metil mercaptana à acroleína para a formação do β -metil-tio-propionaldeído, o qual reage com o cianeto de hidrogênio na segunda etapa para produzir a α -hidroxi- γ -metil-tio-butironitrila. Um tratamento posterior com amônia conduz à síntese da α -amino- γ -metil-tio-butironitrila, a qual é hidrolisada a metionina [48]:



Um processo diferente consiste no tratamento da α -hidroxi- γ -metiltiobutironitrila com amônia e dióxido de carbono para formar 5-(β -metiltioetil)hidantoína [48]:



A hidantoína é submetida a hidrólise alcalina a temperatura e pressão elevadas. O amino-ácido pode ser isolado por acidificação da solução saponificada até o ponto isoelétrico da metionina ($\text{pH}=5,7$) [48].



FIGURA 08 - Unidade de Produção de Metionina - Rhodia Nutrição Animal - Ltda. Camaçari - Bahia

Como o cianeto de hidrogênio é uma das matérias-primas para a síntese industrial da metionina, as unidades de produção passam por um rígido controle ambiental, com análises sobre águas de subsolo, águas de superfície e solo.

Inicialmente foram analisadas 42 amostras de águas de subsolo de uma unidade produtora de metionina em Camaçari - BA. As coletas são realizadas através de instrumentos especiais em poços piezométricos. Mais uma vez, todas as amostras foram alcalinizadas até $\text{pH} > 10$ com solução de hidróxido de sódio no momento da coleta.

Os resultados estão listados na Tabela 07 :

Tabela 07 : Resultados das Determinações de Cianeto - Amostras de Águas de Subsolo - Unidade de Produção de Metionina

AMOSTRA	Concentração de Cianeto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
AM 1	$< 0,01^a$
AM 2	$< 0,01^a$
AM 2 + Adição de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1^b
AM 3	faixa $0,01 - 0,02^a$
AM 4	$< 0,01^a$
AM 5	$< 0,01^a$
AM 5 + Adição de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	faixa $0,01 - 0,02^a$
AM 6	$< 0,01^a$
AM 7	$< 0,01^a$
AM 8	$< 0,01^a$
AM 9	$< 0,01^a$
AM 10	$< 0,01^a$
AM 11	$< 0,01^a$
AM 12	$< 0,01^a$
AM 12 + Adição de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	faixa $0,01 - 0,02^a$
AM 13	$< 0,01^a$
AM 14	$< 0,01^a$

Continua na página seguinte

Continuação da Tabela 07 :

AMOSTRA	Concentração de Cianeto (mg·L ⁻¹)
AM 15	faixa 0,02 - 0,05 ^a
AM 16	< 0,01 ^a
AM 17	< 0,01 ^a
AM 18	< 0,01 ^a
AM 18 + Adição de 0,01 mg·L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^a
AM 19	< 0,01 ^a
AM 19 + Adição de 0,01 mg·L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^a
AM 20	< 0,01 ^a
AM 21	< 0,01 ^a
AM 22	< 0,01 ^a
AM 23	< 0,01 ^a
AM 23 + Adição de 0,01 mg·L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^a
AM 24	< 0,01 ^a
AM 25	< 0,01 ^a
AM 25 + Adição de 0,01 mg·L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^a
AM 26	< 0,01 ^a
AM 27	< 0,01 ^a
AM 28	< 0,01 ^a
AM 29	< 0,01 ^a
AM 29 + Adição de 0,01 mg·L ⁻¹	faixa 0,01 - 0,02 ^a
AM 30	< 0,01 ^a
AM 31	< 0,01 ^a
AM 32	< 0,01 ^a
AM 33	< 0,01 ^a
AM 34	< 0,01 ^a

Continua na página seguinte

Continuação da Tabela 07 :

AMOSTRA	Concentração de Cianeto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
AM 35	< 0,01 ^a
AM 35 + Adição de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	faixa 0,01 - 0,02 ^a
AM 36	< 0,01 ^a
AM 37	< 0,01 ^a
AM 37 + Adição de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	faixa 0,01 - 0,02 ^a
AM 38	< 0,01 ^a
AM 39	< 0,01 ^a
AM 40	< 0,01 ^a
AM 41	< 0,01 ^a
AM 41 + Adição de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	faixa 0,01 - 0,02 ^a
AM 42	< 0,01 ^a

OBS : (a) = para a realização das medidas, foi utilizada a Paleta 04, correspondente ao tempo de reação de 20 minutos.

(b) = para a realização das medidas, foi utilizada a Paleta 01, correspondente ao tempo de reação de 1 minuto.

Para a verificação da recuperação do resultado quando da realização das análises, algumas amostras foram contaminadas com cianeto, adicionando-se uma concentração conhecida deste ânion. Para todas as amostras ensaiadas, a recuperação da concentração adicionada foi completa.

A seguir foram analisadas 19 amostras de resíduos sólidos coletados na área da unidade e arredores.

Para a realização da análise quantitativa sobre as amostras, foi utilizado o procedimento descrito no "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" [49], onde os resíduos são inicialmente tratados com uma solução de ácido clorídrico e a suspensão obtida é destilada. O ácido cianídrico gerado é arrastado do balão de destilação e coletado em um sistema de borbulhamento ("traps") com solução de hidróxido de sódio. Sobre esta solução coletora, foi realizada a determinação de cianeto através de dois métodos analíticos diferentes : Polarografia de Pulso Diferencial e Colorimetria Visual, utilizando-se o sistema de permeação por membrana.

A maior parte dos resíduos analisados apresentava porcentagens elevadas de óleos lubrificantes e graxas e outros produtos orgânicos. A presença de óleos impediu a aplicação direta do método de colorimetria visual pois, quando a amostra é acidulada, o ácido não entra em contato com toda a alíquota da amostra tomada para análise. Além disso, as amostras apresentavam uma alta heterogeneidade, dificultando a coleta de uma alíquota representativa.

Os resultados obtidos para a determinação de cianeto sobre os resíduos são mostrados na Tabela 08 a seguir:

Tabela 08 : Resultados das Determinações de Cianeto - Amostras de Resíduos Sólidos - Unidade de Produção de Metionina

AMOSTRA	Concentração de Cianeto Método Colorimétrico <i>Expresso sobre a Solução</i> <i>Coletora</i> (mg·L ⁻¹)	Concentração de Cianeto Método Colorimétrico <i>Expresso sobre a Amostra</i> <i>de Resíduo</i> (mg·kg ⁻¹)	Concentração de Cianeto Polarografia <i>Expresso sobre a Amostra</i> <i>de Resíduo</i> (mg·kg ⁻¹) (*)
	Faixa	Faixa	
RESÍDUO 01	0,05 - 0,1 ^a	0,05 - 0,1 ^a	0,2
RESÍDUO 02	< 0,01 ^a	< 0,01 ^a	< 0,1
RESÍDUO 03	< 0,01 ^a	< 0,01 ^a	< 0,1
RESÍDUO 04	0,2 - 0,5 ^b	0,2 - 0,5 ^b	1,4
RESÍDUO 05	0,01 - 0,02 ^a	0,01 - 0,02 ^a	< 0,1
RESÍDUO 06	< 0,01 ^a	< 0,01 ^a	< 0,1
RESÍDUO 07	0,5 - 1,0 ^c	0,5 - 1,0 ^c	0,7
RESÍDUO 08	0,1 - 0,2 ^b	0,1 - 0,2 ^b	< 0,1
RESÍDUO 09	0,2 - 0,5 ^b	0,2 - 0,5 ^b	0,3
RESÍDUO 10	< 0,01 ^a	< 0,01 ^a	< 0,1
RESÍDUO 11	< 0,01 ^a	< 0,01 ^a	< 0,1
RESÍDUO 12	2,0 - 5,0 ^d	2,0 - 5,0 ^d	3,4
RESÍDUO 13	0,02 - 0,05 ^b	0,02 - 0,05 ^b	< 0,1

Continua na próxima página

Continuação da Tabela 08 :

AMOSTRA	Concentração de Cianeto Método Colorimétrico <i>Expresso sobre a Solução Coletora</i> (mg·L ⁻¹)	Concentração de Cianeto Método Colorimétrico <i>Expresso sobre a Amostra de Resíduo</i> (mg·kg ⁻¹)	Concentração de Cianeto Polarografia <i>Expresso sobre a Amostra de Resíduo</i> (mg·kg ⁻¹) (*)
	Faixa	Faixa	
RESÍDUO 14 DILUIÇÃO 25 x	> 20,0 ^d 0,5 - 1,0 ^c 12,5 a 25 sobre a amostra	> 20,0 ^d 0,5 - 1,0 ^c 12,5 a 25 sobre a amostra	18,3
RESÍDUO 15 DILUIÇÃO 10 x	> 20,0 ^d 1,0 - 2,0 ^d 10 a 20 sobre a amostra	> 20,0 ^d 1,0 - 2,0 ^d 10 a 20 sobre a amostra	20,8
RESÍDUO 16	1,0 - 2,0 ^d	1,0 - 2,0 ^d	2,5
RESÍDUO 17	< 0,01 ^a	< 0,01 ^a	< 0,1
RESÍDUO 18 DILUIÇÃO 100 x	> 20,0 ^d 2,0 - 5,0 ^d 200 a 500 sobre a amostra	> 20,0 ^d 2,0 - 5,0 ^d 200 a 500 sobre a amostra	252,0
RESÍDUO 19	5,0 - 10,0 ^d	5,0 - 10,0 ^d	6,0

OBS : (a) = para a realização das medidas, foi utilizada a Escala de Cores 04, correspondente ao tempo de reação de 20 minutos.

(b) = para a realização das medidas, foi utilizada a Escala de Cores 03, correspondente ao tempo de reação de 10 minutos.

(c) = para a realização das medidas, foi utilizada a Escala de Cores 02, correspondente ao tempo de reação de 5 minutos.

(d) = para a realização das medidas, foi utilizada a Escala de Cores 01, correspondente ao tempo de reação de 1 minuto.

(*) = Os valores apresentados se referem à média de duas determinações [39].

Pela verificação dos dados da Tabela 08, pode-se concluir que os valores obtidos por Polarografia de Pulso Diferencial se encontram dentro das faixas de concentração obtidas com o método colorimétrico. Para o método polarográfico utilizado, o limite de detecção sobre a amostra é de 0,1 mg·kg⁻¹, expresso sobre massa de resíduo.

Quando o método é aplicado à análise de cianeto em solos, a legislação ambiental holandesa [5] prevê um limite máximo de cianetos livres de 20 mg·kg⁻¹; para cianetos que formam complexos abaixo de pH 5, o limite é de 650 mg·kg⁻¹ e para cianetos que formam complexos com valores de pH iguais ou superiores a 5, a concentração não pode ultrapassar 50 mg·kg⁻¹.

IV - CONCLUSÕES

Pela observação dos resultados obtidos, conclui-se que o método colorimétrico visual desenvolvido apresenta sensibilidade adequada para a utilização em análises de efluentes industriais e outros tipos de amostras resultantes de monitoramentos ambientais. Além disso, devido à simplicidade de aplicação, o método pode ser utilizado para determinações em campo, permitindo que ações preventivas ou corretivas possam ser tomadas rapidamente em sistemas de tratamento de efluentes.

Os resultados obtidos com a aplicação das metodologias clássicas de Titulação Potenciométrica com Nitrato de Prata e Polarografia de Pulso Diferencial são comparáveis aos resultados obtidos utilizando-se o método colorimétrico visual semi-quantitativo.

Este método já se encontra em utilização prática no Laboratório de Análises por Via-Úmida do Centro de Pesquisas de Paulínia - Rhodia Brasil Ltda. na determinação de cianeto em amostras de águas de subsolo e resíduos (após extração). Após o recebimento de um lote de amostras, todas são analisadas pelo método visual e para as amostras nas quais não é detectada a presença de cianeto, os resultados são emitidos imediatamente. Para as amostras onde efetivamente é detectada a presença do íon em concentrações a partir de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), correspondendo a apenas cerca de 2 a 3 % do total, existe a necessidade de reanálise por metodologia clássica, pois os resultados semi-quantitativos obtidos com o método colorimétrico não podem ser emitidos oficialmente para entidades de proteção ambiental. A aplicação deste procedimento tem representado economia de tempo e custo.

Por incorporar um sistema de pré-tratamento da amostra, o método visual pode ser utilizado para a determinação de cianeto em matrizes complexas. Porém, devem ser tomados alguns cuidados :

- Amostras contendo altas concentrações de produtos orgânicos (acima de 10%) podem alterar a dinâmica de permeação do HCN através da membrana resultando em baixos fatores de recuperação de padrão. Para as amostras deste tipo solúveis em água, pode-se efetuar uma diluição porém com conseqüente aumento do limite de detecção. Para amostras pouco solúveis em água, pode-se realizar uma extração com água (deve ser obtido o fator de recuperação) ou destilação em meio ácido recolhendo-se o HCN liberado em solução alcalina.

- A tomada da alíquota deve ser realizada com rigor para garantir a homogeneidade.

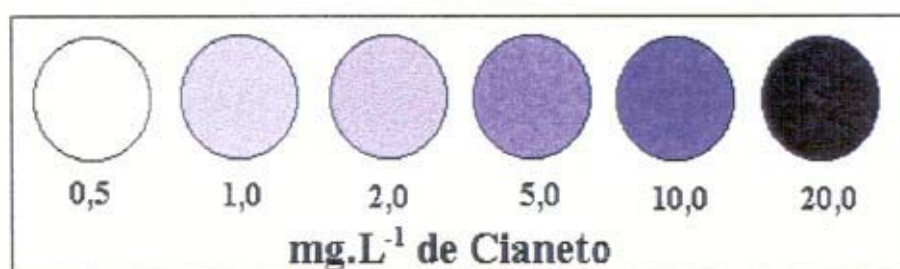
- Para amostras de resíduos sólidos onde seja difícil a penetração do ácido para liberação do HCN, devem ser aplicados procedimentos de separação do cianeto por destilação antes da realização da análise.

Apesar destas poucas limitações, acima colocadas, pode-se considerar que o método desenvolvido neste trabalho atende muito bem os quesitos para monitoramento de cianeto em efluentes industriais e ambientais. O método detecta facilmente concentrações da ordem de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) que é cinco vezes menor do que a legislação mais rigorosa, da Comunidade Econômica Européia ($50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), com simplicidade, baixo custo operacional e com seletividade.

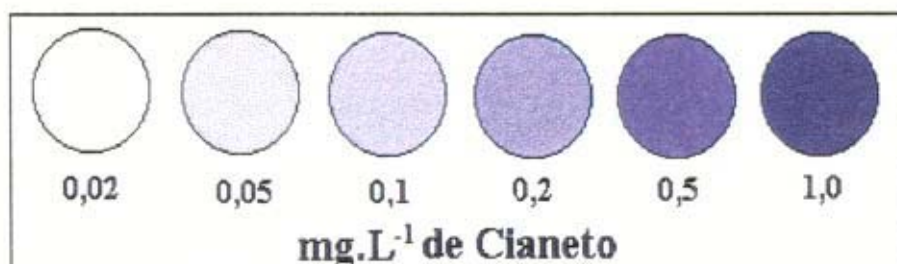
V - ESCALAS DE CORES DE PADRÕES

1 - ESCALAS DE CORES

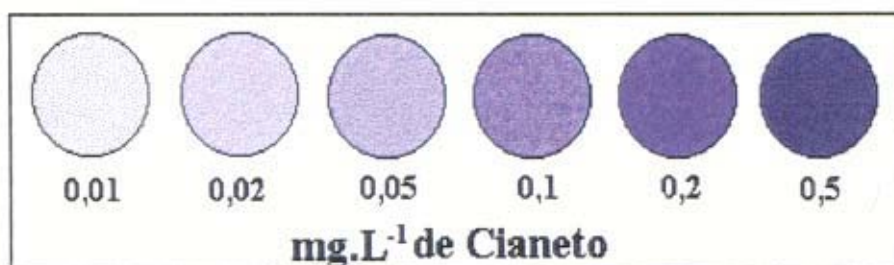
A. ESCALA DE CORES 01 - Tempo de Reação : 1 minuto



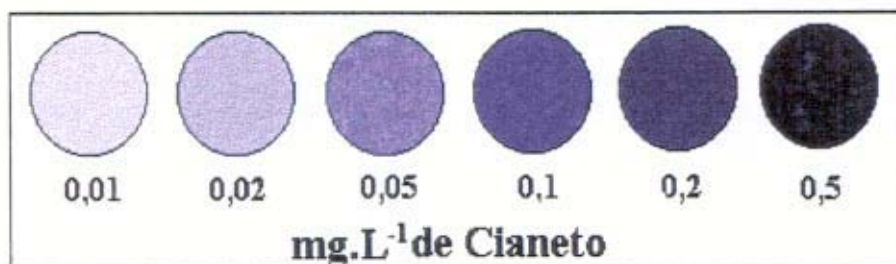
B. ESCALA DE CORES 02 - Tempo de Reação : 5 minutos



C. ESCALA DE CORES 03 - Tempo de Reação : 10 minutos



D. ESCALA DE CORES 04 - Tempo de Reação : 20 minutos



2 - PARÂMETROS DE COMPOSIÇÃO DE COR

Software "PAINT" para Windows 95

ESCALA DE CORES 01 - Tempo de Reação : 1 minuto

Parâmetro	0,5 mg.L ⁻¹	1,0 mg.L ⁻¹	2,0 mg.L ⁻¹	5,0 mg.L ⁻¹	10,0 mg.L ⁻¹	20,0 mg.L ⁻¹
Matiz	172	173	174	173	173	172
Saturação	75	83	79	80	81	82
Luminosidade	225	194	177	130	98	44
Vermelho	237	200	181	124	91	41
Verde	234	189	166	99	69	31
Azul	244	223	210	177	139	63

ESCALA DE CORES 02 - Tempo de Reação : 5 minutos

Parâmetro	0,02 mg.L ⁻¹	0,05 mg.L ⁻¹	0,1 mg.L ⁻¹	0,2 mg.L ⁻¹	0,5 mg.L ⁻¹	1,0 mg.L ⁻¹
Matiz	172	175	173	173	173	173
Saturação	75	80	83	80	80	81
Luminosidade	225	209	194	154	114	74
Vermelho	237	219	200	153	107	69
Verde	234	211	189	133	81	52
Azul	244	233	223	194	162	105

ESCALA DE CORES 03 - Tempo de Reação : 10 minutos

Parâmetro	0,01 mg.L ⁻¹	0,02 mg.L ⁻¹	0,05 mg.L ⁻¹	0,1 mg.L ⁻¹	0,2 mg.L ⁻¹	0,5 mg.L ⁻¹
Matiz	173	173	173	173	173	173
Saturação	83	83	80	82	82	81
Luminosidade	217	194	168	137	106	74
Vermelho	227	200	170	133	99	69
Verde	222	189	153	108	74	52
Azul	239	223	204	193	151	105

ESCALA DE CORES 04 - Tempo de Reação : 20 minutos

Parâmetro	0,01 mg.L ⁻¹	0,02 mg.L ⁻¹	0,05 mg.L ⁻¹	0,1 mg.L ⁻¹	0,2 mg.L ⁻¹	0,5 mg.L ⁻¹
Matiz	172	173	173	174	173	172
Saturação	78	80	80	81	80	82
Luminosidade	201	168	130	81	65	44
Vermelho	208	170	124	77	61	41
Verde	200	153	99	57	46	31
Azul	227	204	177	115	92	63

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARK, L. S., HIGSON, H. G.; A Review of the Methods Available for the Detection and Determination of Small Amounts of Cyanide. *Analyst*, **88**, 751-760(1963)
2. JACOBS, M. B.; "The Analytical Toxicology of Industrial Poisons". Interscience Publishers, New York, 1967, **22**, p. 721-741
3. 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, São Paulo, 1997
4. Decreto Federal número 8.468 de 08/09/76
5. Norma Ambiental Holandesa - "Revised Dutch Reference Framework" (STI-Values), Appendix 10, september 1994
6. KRUSE, J.M., MELLON, M.G.; Colorimetric Determination of Cyanide and Thiocyanate. *Anal. Chem.*, **25**, 446-450(1953)
7. CHARLOT, G.; "Chimie Analytique Quantitative". Masson et Cie, Paris, 1974, **II**, p. 375-379
8. VOGEL, A. I.; "Vogel's Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis". Longman, London, 5th edition, 1979, p.313-315
9. BEERSTECHER, E.; A Simple Procedure for the Determination of Microgram Amounts of Cyanide. *Analyst*, **75**, 280(1950)
10. TANAKA, Y., YAMAMOTO, S.; Volumetric Determination of Cyanide by the Use of Cupric Diethyldithiocarbamate as Indicator. *Anal. Abstr.*, **8**, Abstr. 4547(1961)
11. de SOUZA, A. ; Complexometric Determination of Chlorides and Cyanides in Mixtures. *Anal. Abstr.*, **9**, Abstr. 127(1962)
12. Mc CLOSKEY, J.A. ; Direct Amperometry of Cyanide at Extreme Dilution. *Anal. Chem.*, **33**, 1842-1843(1961)

13. SHINOZUKA, F., STOCK, J. T.; Voltammetry and Amperometric Titrimetry of Cyanide at the Rotating Platinum Microelectrode. *Anal.Chem.*, **34**, 926-930(1962)
14. KOLTHOFF, I.M., LINGANE, J.J.; "Polarography". Interscience Publishers, New York, 2nd Edition, 1965, p.541
15. "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater". American Public Health Association, Washington DC, Sixteenth Edition, 1985, p. 338-340
16. TANAKA, Y., YAMAMOTO, S.; Detection and Determination of Cyanide Ions with Mercuric Diphenylcarbazide Paper. *Anal.Abstr.*, **8**, Abstr. 4546(1961)
17. OHWEILER, O .A ., MEDITSCH, J.O., Indirect Absorptiometric Determination of Cyanide. *Anal.Chem.*, **30**, 450-451(1958)
18. MORI, I., FUJITA, Y., FUJITA, 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**, 2359-2379(1988)
19. HUMPHREY, R. E., INGRAN, G. S., WAAK, D. A.; Indirect Ultraviolet Determination of Cyanide with Mercury Complexes. *Microchem. J.*, **24**, 92-96(1979)
20. 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**, 99-105(1989)
21. BARBENEY, O . L .; Detection of Cyanides in the Presence of Ferro- and Ferricyanides and Thiocyanates. *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1092-1093(1914)
22. FU-SHENG, W., BAI, H., NAI-KU, S.; Application of the Copper - Cadion 2B - Triton X-100 System to the Spectrophotometric Determination of Micro-Amounts of Cyanide in Waste Water. *Analyst*, **109**, 167-169(1984)
23. GARCIA-MONTELONGO, F., SÁNCHEZ, M.J., RODRIGUEZ, M.A.; Indirect Determination of Cyanide. *Mikrochim. Acta*, **II**, 259-265(1989)
24. HAJ-HUSSEIN, A. T.; Spectrophotometric Determination of Cyanide by Flow Injection Analysis. *Anal. Lett.*, **21**, 1285-1296(1988)

25. FULTON, R.A., VAN DYKE, M.J.; Determination of Small Quantities of Hydrogen Cyanide in Insects and Plant Tissue. *Anal. Chem.*, **19**, 922-923(1947)
26. WILLEKENS, G.J., VAN DEN BULCKE, A.; Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Free Cyanide in Prussian Blue. *Analyst*, **104**, 525-530(1979)
27. WRONSK, M.; Indirect Colorimetric Determination of Sulphide and Cyanide with Thiofluorescein. *Anal. Abstr.*, **8**, Abstr.1496(1961)
28. 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**, 300-309(1952)
29. ALDRIDGE, W. N.; A New Method for the Estimation of Microquantities of Cyanide and Thiocyanate. *Analyst*, **69**, 262-265(1944)
30. ALDRIDGE, W. N.; The Estimation of Microquantities of Cyanide and Thiocyanate. *Analyst*, **70**, 474-475(1945)
31. EPSTEIN, J.; Estimation of Microquantities of Cyanide. *Anal. Chem.*, **19**, 272-274 (1947)
32. UPADHYAY, S., GUPTA, V. K.; Spectrophotometric Method for the Determination of Cyanide and Its Application to Biological Fluids. *Analyst*, **109**, 1619-1620(1984)
33. RAMACHANDRAN, K.N., GUPTA, V.K.; A New Spectrophotometric Method for Determination of Cyanide with J Acid. *Chemia Analityczna*, **37**, 485-488(1992)
34. FISHER, F. B., BROWN, J.S.; Colorimetric Determination of Cyanide in Stack gas and Waste Water. *Anal. Chem.*, **24**, 1440-1443(1952)
35. GUILBAULT, G.G., KRAMER, D.N.; Ultrasensitive, Specific Method for Cyanide using p-Nitrobenzaldehyde and o-Dinitrobenzene. *Anal. Chem.*, **38**, 834-836(1966)
36. GUILBAULT, G.G., McQUEEN R.J.; An Ultrasensitive Method for Metal Ions and Cyanide-Containing Organic Compounds. *Anal. Chim. Acta*, **40**, 251-257(1968)
37. "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater". American Public Health Association, Washington DC, Sixteenth Edition, 1985, p. 331-333

38. "Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology"; VCH, Weinheim, 5th Edition, 1987, vol. A 01, p. 629-639
39. LEITE, F.; "Validação em Análise Química"; Editora Átomo, Campinas-SP, 1996, p. 21
40. SHREVE, R.N., BRINK, J.A. ; "Indústrias de Processos Químicos". Editora Guanabara Koogan S.A. , Rio de Janeiro-RJ, quarta edição, 1977, p. 314-315
41. CHARLOT, G.; "Chimie Analytique Quantitative". Masson et Cie, Paris, 1974, Tome II, p. 383
42. VOGEL. A .I. ; "Análise Química Quantitativa". Editora Guanabara Koogan S.A. , Rio de Janeiro, RJ, quarta edição, 1993, p. 323
43. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". Wiley Interscience, New York, 3rd Edition, 1978, vol. 7, p. 322-323
44. "Traité de Chimie Organique". Masson et Cie Éditeurs, Paris, Tome XIII, p. 813-814
45. "Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology"; VCH, Weinheim, 5th Edition, 1987, vol. A 08, p. 178
46. VOGEL. A .I. ; "Química Analítica Cualitativa". Editorial Kapelusz S.A. , Buenos Aires, quinta edição, 1974, p. 258
47. CHARLOT, G.; "Chimie Analytique Quantitative". Masson et Cie, Paris, 1974, Tome II, p. 345
48. "Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology"; VCH, Weinheim, 5th Edition, 1987, vol. A 02, p.71-72
49. "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater". American Public Health Association, Washington DC, Sixteenth Edition, 1985, p. 334-336