

CETESB	DETERMINAÇÃO DE CIANETO EM ÁGUAS – MÉTODO DA PIRIDINA-PIRAZOLONA OU DO NITRATO DE PRATA, COM DESTILAÇÃO PRÉVIA Método de ensaio	L5.112 ABR/92
--------	---	------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Documento complementar.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	2
5 Execução do ensaio.....	2
6 Resultados.....	11
Anexo - Referências bibliográficas.....	13

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de cianeto total em amostras de águas naturais e de abastecimento, efluentes do domésticos e industriais, águas salinas e resíduos sólidos, podendo nestes últimos ser determinado cianeto solúvel e cianeto insolúvel.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de cianeto em concentrações a partir de 0,02 mg/L CN^- . Para concentrações superiores a 1 mg/L CN^- é empregada a determinação final por titulação e para concentrações inferiores a 1 mg/L CN^- a finalização é colorimétrica.

2 DOCUMENTO COMPLEMENTAR

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as definições de 3.1 a 3.4.

3.1 Cianetos

São todos os grupos CN de compostos, que podem ser determinados na forma de íon CN^- pelo método empregado. Os compostos de cianeto podem ser simples ou complexos.

3.2 Compostos simples de cianetos

São os compostos representados pela fórmula genérica $A (\text{CN})_x$, onde A é um metal alcalino ou um outro metal, e x é a valência de A, em que o grupo CN de compostos solúveis aparece na forma de íon CN^- .

3.3 Compostos complexos de cianetos

São os compostos representados pela fórmula genérica $A_y M (CN)_x$, onde A é um metal alcalino, y é o número de átomos do metal, M é um metal pesado e x é o número de grupos CN, e em que o grupo CN de compostos solúveis aparece na forma de íon $M (CN)_x$.

3.4 Cianeto total

Abrange os cianetos solúveis e insolúveis, dissociados ou não.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

4.1.1 Equipamento para destilação (ver Figura), composto de:

- Balão claissen modificado, 500 mL, de vidro borossilicato, com entrada de ar e com braço lateral conectado a um condensador Allihn (de bola) de no mínimo 30 cm de altura;
- Frasco lavador de gás, de vidro borossilicato, conectado ao condensador e a uma fonte de vácuo;
- Torneira e frasco Kitassato, intermediários entre o frasco lavador e a fonte de vácuo;
- Chapa de aquecimento.

4.1.2 Microbureta.

4.1.3 Balões volumétricos, classe A, volumes diversos, de vidro borossilicato.

4.1.4 Erlenmeyers, de vidro borossilicato, capacidades diversas.

4.1.5 Provetas, 50 mL, de vidro borossilicato, com tampa de polietileno.

4.1.6 Provetas de vidro borossilicato, capacidades diversas.

4.1.7 Pipetas volumétricas, classe A, volumes diversos.

4.1.8 Funis de extração, volumes diversos, de vidro borossilicato, tampa e torneira de "teflon".

4.1.9 Espectrofotômetro, para uso a 620 nm e 630 nm.

4.1.10 Capela.

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípio do método

A amostra é submetida a um tratamento preliminar adequado ao tipo de

interferentes; o processo principal do tratamento preliminar é a destilação prévia da amostra com a finalidade de converter os grupos CN em íons CN^- e ao mesmo tempo isolar os íons CN^- da maioria dos interferentes. O cianeto assim isolado é absorvido em hidróxido de sódio e determinado por titulação com nitrato de prata ou colorimetricamente por reação com piridina-pirazolona. Na titulação, o íon CN^- do destilado alcalino é titulado com solução de nitrato de prata, formando-se um complexo de cianeto solúvel, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Uma vez complexado todo o CN^- e adicionado um pequeno excesso de Ag^+ , este excesso é indicado pela alteração na cor do indicador paradimetilaminobenzalrodanina, que de amarelo passa a salmão. Na determinação colorimétrica, o CN^- do destilado alcalino é transformado em cloreto de cianogênio por reação, forma-se um corante azul pela adição do reagente piridina-pirazolona. A intensidade da coloração é lida a 620 nm. A sensibilidade da determinação colorimétrica pode ser melhorada extraíndo-se o composto colorido em álcool butílico antes de ler a % transmitância a 620 nm. A destilação prévia pode ser omitida em casos de amostras já ensaiadas e conhecidas, quando se souber que existem apenas cianetos simples e que não há interferentes na amostra.

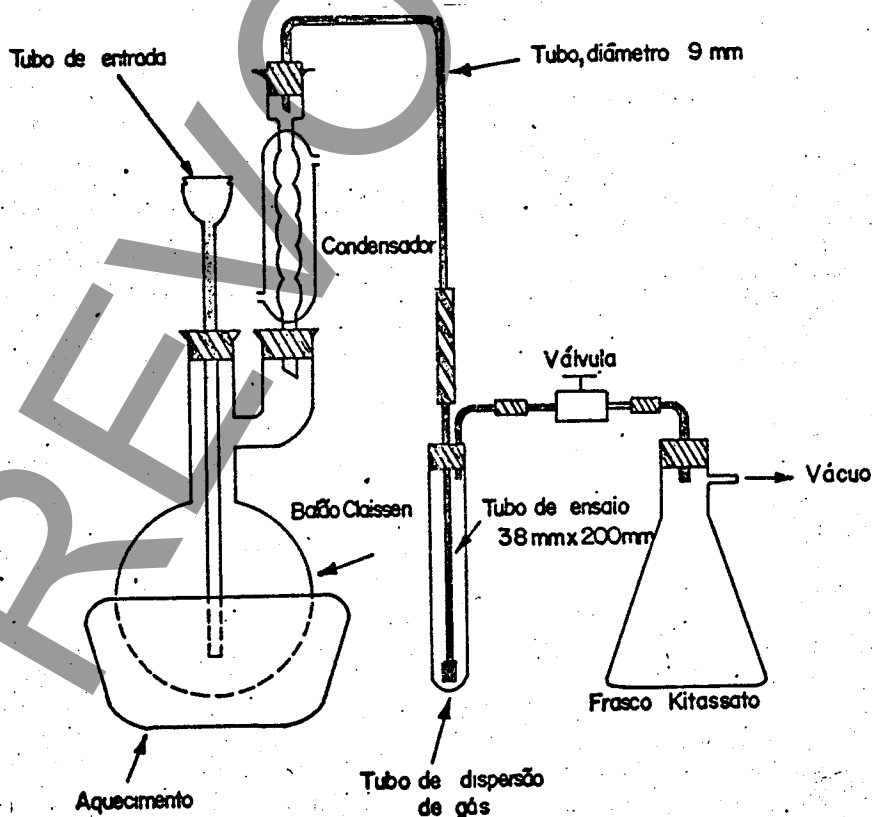


FIGURA 1 - Equipamento para destilação

5.2 Reagentes

Todos os reagentes devem ser p.a.-A.C.S.

5.2.1 Solvente orgânico (iso-octano, n-hexano ou clorofórmio).

5.2.2 Carbonato de chumbo, em pó.

5.2.3 Ácido sulfúrico conc., D = 1,84.

5.2.4 Piridina.

5.2.5 Papel de acetato de chumbo.

5.2.6 Papel de iodeto-amido.

5.2.7 Papel de filtro, nº 41.

5.2.8 Solução de ácido acético 1 + 9:

- Adicionar 45 mL de água destilada a 5 mL de ácido acético glacial.

5.2.9 Solução de ácido acético 1 + 4:

- Adicionar 20 mL de água destilada a 5 mL de ácido acético glacial.

5.2.10 Solução de sulfito de sódio:

- Dissolver 12,6 g de Na_2SO_3 anidro em água destilada e diluir a 1 000 mL.

5.2.11 Solução de cloreto de cobre:

- Lavar 20 g de Cu_2Cl_2 , duas vezes com porções de solução de ácido sulfúrico 1 + 49, e em seguida duas vezes com água. Adicionar 250 mL de água destilada e 125 mL de HCl conc. até dissolver o sal. O reagente deverá estar límpido. Diluir a 1 000 mL com água destilada e, se ocorrer precipitação, adicionar mais HCl conc. Guardar em frasco bem fechado, contendo fios de cobre que se estendem do fundo até a boca do frasco. Frascos menores devem ser mantidos sempre cheios até a boca, para evitar oxidação do sal cuproso.

5.2.12 Solução de cloreto de magnésio:

- Dissolver 51 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água destilada.

5.2.13 Solução de hidróxido de sódio 1N:

- Dissolver 40 g de NaOH, em 1 litro de água destilada.

5.2.14 Solução de hidróxido de sódio 0,2N:

- Dissolver 8 g de NaOH, em 1 litro de água destilada.

5.2.15 Solução de cloreto de sódio 0.00192N padrão:

Dissolver 112,21 mg de NaCl previamente seco a 140°C, em água destilada isenta de cloreto, e diluir a 1 000 mL.

5.2.16 Solução indicadora de cromato de potássio:

- Dissolver 50 g de K_2CrO_4 , em uma pequena porção de água destilada: adicionar solução de nitrato de prata até que se forme um precipitado vermelho. Deixar em repouso durante 12 horas, filtrar e diluir a 1 litro com água destilada.

5.2.17 Solução de nitrato de prata 0,00192N, padronizada:

- Dissolver 0,327 g de $AgNO_3$ em água destilada e completar a 1 000 mL em balão volumétrico. Guardar em frasco escuro.

Padronização:

- Num erlenmeyer colocar 20 mL de solução de cloreto de sódio 0,00192N, padrão (5.2.15).
- Adicionar 1 mL de solução indicadora de cromato de potássio (5.2.16).
- Titular com solução de nitrato de prata, até coloração amarelo rosada, indicativa do ponto final.

5.2.18 Solução-estoque de cianeto, padronizada:

- Dissolver 2,51 g de cianeto de potássio, KCN, e 2 g de KOH, em água destilada e elevar a 1 000 mL.

Padronização:

- Num erlenmeyer de 250 mL colocar 20 mL de solução-estoque (5.2.18) e 50 mL de água destilada.
- Ajustar o pH em 11 com solução de hidróxido de potássio.
- Adicionar 0,5 mL de solução indicadora (5.2.20).
- Titular com solução de nitrato de prata (5.2.17) até a primeira alteração na cor de amarelo-canário para sal mão.
- Ajustar a solução para que 1,00 mL corresponda a 1 mg CN.

5.2.19 Solução-padrão de cianeto (preparar diariamente):

- Diluir 50 mL da solução-estoque (5.2.18) a 1 000 mL com água destilada (1,00 mL = 5,0 µg CN).

5.2.20 Solução indicadora de paradimetilaminobenzalrodanina:

- Dissolver 0,02 g em 100 mL de acetona.

5.2.21 Solução de cloramina T (preparar diariamente):

- Dissolver 1 g em 100 mL de água destilada.

5.2.22 Solução de pirazolona:

- Preparar uma solução saturada de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (0,5 g/100 mL), adicionando a pirazolona à água destilada a 75°C. Agitar ocasionalmente enquanto a solução estiver fria até a temperatura ambiente.

5.2.23 Bis-pirazolona

- Dissolver 17,4 g de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona em 100 mL de álcool. Adicionar 25 g de fenilhidrazina, recém-destilada sob pressão reduzida. Refluxar em sistema todo de vidro durante 6-8 horas. Deixar em repouso à temperatura ambiente por 1 noite, e refluxar por mais 1-2 horas. Filtrar ainda quente, lavar os cristais retidos com álcool etílico 95% quente, e secar sob corrente de ar. Os cristais secos são estáveis indefinidamente.

Nota: Opcionalmente, pode-se utilizar: 3,3' - Dimetil- 1,1' - Difênil [4,4'-bi-2-pirazolona] - 5,5-Diona [C₂₀H₁₈N₄O₂ P.M. 346,39.]

5.2.24 Reagente misto de piridina pirazolona (preparar diariamente):

- Misturar 125 ml da solução aquosa saturada filtrada de pirazolona com uma solução filtrada contendo 0,025 g de bis-pirazolona dissolvidos em 25 mL de piridina. A coloração rósea da mistura que costuma se desenvolver não altera a produção da cor quando da reação com cianeto, se a mistura for utilizada dentro de 24 horas.

5.2.25 Álcool n-butílico

5.2.26 Solução de fosfato monoácido de sódio:

- Dissolver 5 g de Na₂HPO₄ anidro, em 100 mL de água destilada.

5.2.27 Ácido sulfâmico-NH₂SO₃H.

5.3 Interferentes

5.3.1 Ácidos graxos interferem porque formam sabões nas condições do teste, que dificultam a observação do ponto final da titulação; são eliminados por extração com iso-octano, n-hexano ou clorofórmio.

5.3.2 Sulfetos interferem na titulação e são removidos por tratamento da amostra em pH 11 com carbonato de chumbo.

5.3.3 Agentes oxidantes podem interferir destruindo CN⁻ durante a destilação; são eliminados por adição de sulfito de sódio ou arsenito de sódio.

5.3.4 Alguns orgânicos, destiláveis por arraste, podem vir a interferir na titulação com AgNO₃.

5.3.5 Alguns compostos orgânicos, tais como glicina, tiocianeto, cianato, uréia, podem hidrolisar-se durante o processo, resultando cianeto. A interferência do tiocianeto é eliminada empregando cloreto de magnésio em lugar de cloreto cuproso, na destilação.

5.3.6 Cianetos complexos de alguns metais são dificilmente decompostos para serem determinados.

5.3.7 Os cobaltiocianetos não se convertem completamente a CN^- mesmo com destilação da amostra durante 24 horas.

5.3.8 Turbidez ou cor podem interferir; entretanto, se a turbidez for o único interferente, pode ser omitida a destilação e extraído o composto colorido formado.

5.3.9 Aldeídos interferem negativamente, porque convertem cianetos em nitrilas nas condições da destilação.

5.4 Coleta de amostras

As amostras para a determinação de cianetos são coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

5.5 Procedimento

5.5.1 Processamento preliminar da amostra

5.5.1.1 Se a amostra contiver ácidos graxos, acidificar 250 mL de amostra (ou um volume menor que contenha não mais que 500 mg CN^-) com ácido acético 1 + 9 (5.2.8) até pH 6,0 - 7,0, EM CAPELA. Em seguida, AINDA EM CAPELA, efetuar uma extração com iso-octano, hexano ou clorofórmio (5.2.1), empregando um volume de solvente correspondente a 20% do volume de amostra, e evitando tempo de contato prolongado. AINDA EM CAPELA, separar a porção aquosa, e imediatamente elevar o pH da mesma para 12 com solução de hidróxido de sódio 1N (5.2.13).

5.5.1.2 Se a amostra contiver sulfetos, o que se verifica com papel de acetato de chumbo, tratar um volume de amostra (ou de amostra tratada conforme (5.5.1.1) superior ao volume necessário com pequena quantidade de carbonato de chumbo (5.2.2) em pó, o que precipita o sulfeto na forma de sulfeto de chumbo. Repetir a adição de pequena quantidade cada vez, até que uma gota de amostra tratada não mais escureça o papel de acetato de chumbo (5.2.5). Filtrar então a solução por papel de filtro seco para um béquer seco, e do filtrado retirar a porção de volume adequado para a determinação de cianeto.

5.5.1.3 Se a amostra contiver agentes oxidantes, o que se verifica

com papel iodeto-amido, adicionar ao volume adequado de amostra (ou de amostra tratada conforme ou os itens anteriores) gotas de solução de sulfito de sódio ou arsenito de sódio até se obter resultado negativo com papel iodeto-amido (5.2.6). A seguir, adicionar 2 g de ácido sulfâmico ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) (5.2.27).

5.4.1.4 No balão tipo Claissen, colocar 250 mL de amostra (ou de amostra previamente tratada), ou um volume menor que não contenha mais que 500 mg CN^- diluído a 250 mL com água destilada.

5.5.1.5 No frasco lavador de gás colocar exatamente 50 mL de solução de hidróxido de sódio (5.2.13), e diluir com água destilada para obter uma altura adequada de líquido no frasco.

5.5.1.6 Conectar o sistema ao vácuo, e ajustar a sucção em 1-2 polhas por segundo, velocidade esse suficiente para arrastar o HCN liberado e impedir um fluxo reverso do HCN e possibilitando a absorção de todo o HCN na solução de hidróxido de sódio.

5.5.1.7 Pela entrada de ar, adicionar 10 mL de solução de cloreto de magnésio (5.2.11), ou 20 mL de solução de cloreto de magnésio (5.2.12), se houver tiocianato.

5.5.1.8 Lavar o tubo de entrada com água destilada e ligar o vácuo por 3 minutos para misturar o conteúdo do balão.

5.5.1.9 Adicionar LENTAMENTE, pelo condensador, 20-25 mL de ácido sulfúrico conc.

5.5.1.10 Aquecer o sistema em refluxo, controlando o aquecimento para não permitir que os vapores subam a mais da metade da altura do condensador.

5.5.1.11 Cessar o aquecimento, e manter o fluxo de ar por mais 15 minutos.

5.5.1.12 Transferir quantitativamente o conteúdo do frasco lavador para um balão volumétrico de 250 mL; lavar o tubo de conexão entre o condensador e o frasco lavador com água destilada, e adicionar a água de lavagem ao balão volumétrico também.

Nota: Em caso de possibilidade de transformação incompleta dos compostos de CN, como no caso da presença de complexos estáveis, repetir o refluxo por mais uma hora, colocando nova porção de solução de hidróxido de sódio no frasco lavador; juntar essa nova porção ao balão volumétrico também. Se necessário, repetir ainda mais vezes.

5.5.1.13 Completar o volume do balão volumétrico com água destilada e determinar a concentração de CN^- no destilado, conforme método A ou B.

5.5.1.14 Em paralelo, proceder com 250 mL de água destilada conforme os itens 5.5.1.4 a 5.5.1.12, ou 5.5.1.1 a 5.5.1.12, se for o caso, completar o volume do balão volumétrico com água destilada, e utilizar esta mistura como prova em branco para os métodos A e B.

5.5.2 A) Método titulométrico

Para concentrações superiores a 1 mg/L CN ou quando a concentração de cianeto é desconhecida.

5.5.2.1 Diluir em balão volumétrico de 250 mL uma alíquota de destilado, de volume adequado para que o consumo de titulante seja de 2 a 10 mL.

Notas: a) Se a amostra não foi destilada, ajustar o pH de um volume adequado de amostra em 11 com solução de hidróxido de sódio 1N (5.2.13) e em seguida diluir a 250 mL.

b) Em caso de concentração desconhecida, a alíquota é de 200 mL.

5.5.2.2 Transferir a solução quantitativamente para um erlenmeyer de 500 mL.

5.5.2.3 Transferir 0,5 mL de solução indicadora de paradimetilamino benzalrodanina (5.2.20).

5.5.2.4 Titular com solução-padrão de nitrato de prata (5.2.17) até a primeira mudança da cor, de amarelo para salmão.

5.5.2.5 Em paralelo, efetuar uma prova em branco procedendo da mesma maneira com quantidades iguais de destilado conforme item 5.5.1.14 e de solução indicadora.

Nota: A prova em branco vale para um determinado lote de reagentes, e deve ser feita nova prova em branco cada vez que for preparado um ou alguns reagentes.

5.5.2.6 Se a concentração encontrada for inferior a 1 mg/L CN, proceder com outra porção de destilado conforme o método B.

5.5.3 B) Método colorimétrico

Para concentrações de cianeto inferiores a 1 mg/L CN.

5.5.3.1 Colocar, numa proveta de 50 mL com tampa de polietileno 15 mL de destilado, ou uma alíquota de destilado, e diluir a 15 mL com solução de hidróxido de sódio 0,2N (5.2.14).

5.5.3.2 Em paralelo, preparar um branco, colocando em outra proveta 15 mL de destilado obtido conforme (5.5.1.14).

5.5.3.3 Neutralizar a alíquota e o branco com solução de ácido acético 1 + 4 (5.2.9) até pH 6,0 - 7,0.

Nota: As quantidades de ácido acrescentadas à alíquota e o branco, bem como aos padrões deverão ser aproximadamente as mesmas.

5.5.3.4 Colocar as provetas em banho de gelo e adicionar 0,2 mL de solução de cloramina T (5.2.21), fechar e inverter 2-3 vezes para misturar.

5.5.3.5 Após 1-2 minutos, acrescentar à alíquota e ao branco 5,0 mL de reagente misto (5.2.24), fechar e inverter para misturar.

5.5.3.6 Colocar as provetas em banho-maria a 50°C durante 20 minutos para que se desenvolva a cor.

5.5.3.7 Elevar o volume das provetas para 25 mL com água destilada, inverter para misturar e ler a intensidade da cor a 620 nm, utilizando o branco para ajustar o aparelho em 100% T.

Nota: Se a coloração for muito intensa, repetir partindo de uma alíquota menor de amostra.

5.5.3.8 Para aumentar a sensibilidade da leitura espectrofotométrica, após terem decorrido os 20 minutos necessários para o desenvolvimento da cor, adicionar às provetas 1 mL de solução de fosfato monoácido de sódio (5.2.26) e exatamente 10 mL de álcool butílico (5.2.25). Tampar e inverter para misturar. Adicionar mais solução de fosfato, se a emulsão formada não se desfizer dentro de 3 minutos. Separar a porção de álcool e nela ler a intensidade da cor a 630 nm.

5.5.3.9 Correr 2 padrões com cada lote de amostras, para verificar a validade da curva-padrão.

5.5.4 Ajuste do aparelho

Em vista da grande variedade de marcas e modelos de espectrofômetro existentes, é recomendado seguir as instruções para funcionamento e as condições de operação constantes do manual que acompanha o aparelho.

5.5.5 Construção da curva-padrão

5.5.5.1 Preparar soluções-padrão de várias concentrações de cianeto, fazendo diluições da solução-padrão (5.2.19) em balão volumétrico conforme Tabela.

TABELA - Preparo de soluções-padrão

Concentração de CN ⁻ mg/L	Volume de solução 5.2.19 a elevar a 1 000 mL com água destilada mL
0 (branco)	0
0,010	2,0
0,020	4,0
0,040	8,0
0,100	20,0
0,200	40,0
0,300	60,0
0,400	80,0

5.5.5.2 Tratar cada uma das soluções-padrão conforme os itens 5.5.1.4 a 5.5.1.13, e em seguida conforme os itens 5.5.3.1, 5.5.3.3, 5.5.3.4, 5.5.3.5, 5.5.3.6, 5.5.3.7 e (5.5.3.8), utilizando o branco para ajustar o aparelho em 100% T.

5.5.5.3 Construir uma curva % transmitância x mg/L CN⁻, utilizando papel monolog. A partir da curva-padrão, elaborar uma tabela % transmitância x mg/L CN⁻.

Notas: a) Opcionalmente pode-se fazer a regressão linear dos pares absorvância x concentração e, com a equação, uma tabela.
b) A curva de calibração vale para um determinado aparelho, e deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes, ou for feita alguma alteração no aparelho.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

6.1.1 Quando a finalização é titulométrica, a concentração de CN⁻ é dada por:

$$\text{mg/L CN} = \frac{(A-B) \times N \times 1000 \times 26,02 \times 2 \times 250}{V_{AM} \times V_{AL}}$$

onde:

- A = volume de solução de AgNO_3 gasto , em mL
B = volume de solução de AgNO_3 gasto para titular a prova em branco, em mL
N = normalidade da solução de AgNO_3
 V_{AM} = volume de amostra original
 V_{AL} = volume da alíquota titulada.

6.1.2 Quando a finalização é colorimétrica, a concentração de CN^- é dada por:

$$\text{mg/L CN} = \frac{\text{mg CN} \times V_A \times 15}{V_{AM} \times V_C}$$

onde:

mg CN é obtido da curva

V_A = volume total de solução absorvedora, em mL

V_{AM} = volume de amostra original, em mL

V_C = volume para reação colorimétrica, em mL.

6.2 Precisão e exatidão

6.2.1 Método titulométrico

Conforme "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", 13ª edição, o método titulométrico, quando empregado para concentrações de CN^- acima de 1 mg/L; apresenta coeficiente de variação de 2% para amostras destiladas ou para amostras praticamente isentas de interferentes. A extração e a remoção de sulfetos e de agentes oxidantes tende a aumentar esta variação. O limite de sensibilidade é da ordem de 0,1 mg/L, porém nesta concentração a variação na coloração é indistinta. A 0,4 mg/L o coeficiente de variação é quatro vezes o coeficiente de variação para concentrações superiores a 1,0 mg/L.

/ANEXO

ANEXO - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1971.
- A-2 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1975.
- A-3 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Washington, EPA, Office of Technology Transfer, 1974, (EPA-625/6-74-003).
- A-4 ASTM - Annual book of ASTM Standards. Philadelphia, 1976 vol. 31.
- A-5 Rodier, J. - L'analyse de l'eau. 5 ed. Paris Bordas, c 1976. (Dunod Technique).
- A-6 ENVIRONMENTAL CANADA, Water Quality Branch - Analytical Methods Manual. Ottawa, 1974.
-