

**SISTEMA AUTOMÁTICO PARA DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE CIANETO LIVRE E TOTAL EMPREGANDO ELETRODO TUBULAR ÍON-SELETIVO DE MEMBRANA HOMOGÊNEA****Maria Angélica Bonadiman Marin\***

Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná - CEFET - 85884-000 - Medianeira - PR

**Reinaldo Carvalho da Silva**

Escola Técnica Federal de Santa Catarina - ETFSC - 88020-300 - Florianópolis - SC

**Arlison Lehmkuhl**

Departamento de Física e Química - Universidade Católica de Brasília - UCB - 72030-070 - Taguatinga do Sul - DF

**José Bento Borba da Silva, Edgard Moreira Ganzarolli, Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz**

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC - 88040-900 - Florianópolis - SC

Recebido em 23/9/98; aceito em 30/7/99

**AUTOMATIC SYSTEM FOR SEQUENTIAL DETERMINATION OF FREE AND TOTAL CYANIDE USING HOMOGENEOUS MEMBRANE TUBULAR ION-SELECTIVE ELECTRODE.** This study presents an automated system for potentiometric determination of free and total cyanide which employs a homogeneous membrane tubular ion-selective electrode. After the electrode is assembled, it is connected to a system composed of 3 three-way solenoid valves, sample line, carrier line, acid stream, and gas diffusion chamber. A Turbo Pascal® computer program, developed specifically for this task, automatically performs all the steps involved in data acquisition and processing. The proposed analytical procedure offers operational simplicity, since detection is performed by a tubular electrode, whose assembly is fast and easy. The system has shown reproducibility (r.s.d. < 0.5%, n=6) and high speed (30 readings/hour); it is efficient for determination of free and total cyanide in waste waters of starch processing plants. The detection limit was  $1.2 \times 10^{-5}$  and  $1.5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, for determination of free and total cyanide, respectively. The linear response range was between  $1.2 \times 10^{-5}$  and  $1.0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> for free cyanide and between  $1.5 \times 10^{-5}$  and  $1.0 \times 10^{-2}$  for total cyanide.

**Keywords:** cyanide; automation; ion-selective electrode.**INTRODUÇÃO**

A determinação de pequenas concentrações de cianeto é extremamente importante por causa de sua elevada toxicidade. Entre as diferentes fontes por onde este agente tóxico pode ser introduzido na natureza, podem-se destacar os efluentes de determinados grupos de indústrias, como é o caso daquelas que empregam cianetos em processos de galvanoplastia, além daquelas que elaboram produtos manufaturados a base de mandioca. Estas últimas, as agroindústrias que processam mandioca, consideradas altamente poluidoras, variam de tamanho, desde as chamadas "casas de farinha", as quais processam em média uma tonelada de raízes por dia, até as indústrias de médio e grande porte (fecularias), que chegam a processar até 300 toneladas de raízes por dia<sup>1</sup>.

Os principais métodos empregados para determinação de cianeto são os colorimétricos e titrimétricos<sup>2-7</sup>, sendo os primeiros usualmente empregados para baixas concentrações do contaminante (abaixo de 1 mg Kg<sup>-1</sup>), e os últimos para faixas mais elevadas. Por outro lado, estes métodos exigem etapas prévias de destilação para evitar interferências, empregam reagentes como piridina e ácido barbitúrico, entre outros, considerados de manuseio extremamente perigoso pela sua elevada toxicidade e restringem muito a possibilidade de automação<sup>2</sup>. Além disso, estes métodos não permitem qualquer especificação de cianeto. Por estas, entre outras razões, têm-se observado um crescente aumento do emprego de eletrodos seletivos em diferentes configurações e distintas técnicas potenciométricas para determinação de cianetos<sup>5-9</sup>.

Lynch<sup>8</sup> foi um dos precursores no desenvolvimento de

sistemas automáticos para determinação de cianeto com uso de eletrodos íon-seletivos. Em seu trabalho, empregou uma célula do tipo cascata, a qual permite a fixação do eletrodo. Esta configuração, contudo, além de apresentar problemas relacionados à instabilidade mecânica, não permite a determinação de duas ou mais espécies, o que pode ser obtido com emprego de eletrodos do tipo "flow-through"<sup>9</sup>.

Um dos principais problemas associados a determinação potenciométrica de cianetos é a presença de interferentes. A destilação é recomendada para a remoção de interferentes presentes na matriz, porém demanda bastante tempo. O emprego de difusão gasosa através de membrana foi proposto por Durst<sup>10</sup> para separação de ácido cianídrico (HCN), após tratamento ácido, sendo o cianeto determinado com eletrodo seletivo a prata. No entanto, por esse método, só é possível a determinação de cianeto total.

Figuerola e colaboradores<sup>11</sup> estudaram a determinação sequencial de cianeto livre e total. Neste estudo, foram empregados eletrodos de membrana heterogênea e injeção em fluxo. Este sistema, contudo, mostrou-se relativamente complexo por exigir o emprego de dois eletrodos íon-seletivos, dois registradores, dois potenciômetros, e de uma câmara de difusão gasosa.

No presente trabalho, é proposto um sistema automático para determinação potenciométrica sequencial de cianeto livre e total, empregando eletrodo íon-seletivo de membrana homogênea. Após a confecção do eletrodo, este foi acoplado a um sistema de fluxos composto basicamente por três válvulas solenóides de três vias, linhas de transmissão de amostra, do fluxo transportador, e de um fluxo de ácido, além de uma câmara de difusão. Todo o sistema é gerenciado tanto na execução das tarefas necessárias à determinação, como para aquisição e tratamento dos dados, por um microcomputador, através de um programa específico desenvolvido em Turbo Pascal 7.0.

\* e-mail: angelica@qmc.ufsc.br

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamentos e acessórios

O módulo de análise foi constituído de uma bomba peristáltica Ismatec modelo 7341-15 (velocidade fixa), equipada com tubos de Tygon® com diferentes diâmetros internos; tubos de polietileno (d.i. = 0,8 mm); três válvulas solenóides de três vias, marca Cole-Parmer; um potenciômetro Orion modelo 720 A; eletrodo de referência Ag/AgCl com dupla junção (Cole Parmer modelo 5990-64); eletrodo indicador para cianeto (Orion modelo 94-06BN); eletrodo tubular íon-seletivo para cianeto, construído no laboratório; célula para adaptação do eletrodo indicador (Orion) ao sistema de fluxos<sup>13</sup>, câmara de difusão gasosa<sup>10</sup>, placa conversora analógico-digital MQI12PCC, (Microquímica Ltda); microcomputador 486 DX2-66. Um programa desenvolvido em linguagem Turbo Pascal 7.0 especificamente para esta função possibilita o acionamento de válvulas solenóides, além de aquisição e tratamento de dados.

Para aquisição das curvas de TGA foi empregado um analisador termogravimétrico (Shimadzu - TGA 50).

A sinterização das membranas sensoras foi efetuada em um forno tubular (Jung) de paredes de cerâmica refratária, em tubo de aço inox, com atmosfera controlada com fluxo contínuo de gás argônio.

A membrana de PTFE empregada na câmara de difusão gasosa foi uma fita veda-rosca da marca Tigre.

### Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada ou deionizada. A solução estoque de cianeto  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{CN}^-$  foi preparada pesando-se 0,65 g de KCN, dissolvendo-se em 50 mL de água, adicionando-se 1 mL de NaOH  $5 \text{ mol L}^{-1}$  e completando-se o volume para 100 mL. A partir dessa solução, foram preparadas soluções analíticas de  $8,0 \times 10^{-6}$ ,  $3,0 \times 10^{-4}$ ,  $1,0 \times 10^{-3}$  e  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Diariamente, antes de iniciar os experimentos, ajustava-se o pH destas soluções (com NaOH), empregando-se eletrodo de vidro e um potenciômetro com resolução de  $1,0 \times 10^{-2}$  unidades de pH.

A solução transportadora utilizada foi obtida diluindo-se 100 vezes a solução analítica  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$  e ajustando-se o pH para 11,5 com solução de NaOH.

### Confecção dos eletrodos tubulares íon-seletivos para cianeto

#### Preparação dos precipitados

##### Sulfeto de Prata

O precipitado foi obtido a partir da mistura de duas soluções<sup>4</sup>: a primeira, com cerca de 2,21g de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (em excesso de 5%), dissolvidos em 100 mL de água deionizada; e a segunda, a partir de cerca de 4,25 g de  $\text{AgNO}_3$  igualmente dissolvidos em 100 mL de água. O processo para obtenção do precipitado se dá através de lento gotejamento da primeira solução sobre a segunda. Deve-se ter o cuidado de cobrir o béquer que encerra a solução de  $\text{AgNO}_3$  com folha de alumínio para evitar a decomposição fotoquímica dos sais de prata. A seguir, o precipitado foi lavado com água deionizada, filtrado a vácuo e finalmente seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas.

##### Iodeto de Prata

O precipitado de AgI foi obtido de forma semelhante ao anterior a partir de 4,15 g de KI e 4,25 g de  $\text{AgNO}_3$ <sup>4</sup>.

Todos os precipitados foram moídos separadamente em moinho de bola única de ágata por aproximadamente 72 horas, misturados para obter 50% em massa de AgI/Ag<sub>2</sub>S, e então homogeneizados no mesmo moinho por aproximadamente 24 horas.

### Preparação dos Eletrodos de Trabalho de Configuração Tubular

A preparação das membranas dos eletrodos tubulares foi efetuada prensando-se a vácuo aproximadamente 0,30 g de Ag<sub>2</sub>S/AgI, em pressões de 15, 25 e 30 MPa. Foi empregada prensa hidráulica uniaxial e uma matriz de metal duro cilíndrica com diâmetro de 10 mm. Para avaliar o comportamento das membranas frente ao aquecimento foi realizada uma análise termogravimétrica com aquecimento até  $500^\circ\text{C}$ . Com base nos resultados obtidos neste ensaio, foi selecionado o intervalo de temperatura utilizado durante o tratamento térmico das membranas no processo de sinterização.

Em uma outra etapa, foi soldado o condutor interno de um cabo coaxial a uma placa retangular de prata ( $1,5 \times 3 \times 1 \text{ mm}$ ). Esta placa, foi perpendicularmente afixada a um pequeno fragmento de membrana (aproximadamente  $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}$ ), usando cola condutora (grafite + Araldite® na proporção 2:1). Após esta etapa, todo o conjunto foi encapsulado numa abertura realizada em um cilindro de acrílico com 1,0 cm de diâmetro e 7,0 mm de comprimento, pelo preenchimento com resina não condutora (Araldite® sem grafite). Após cerca de 24 horas, tempo necessário para cura da resina, o cilindro foi perfurado pelo eixo, produzindo um furo de aproximadamente 0,8 mm de diâmetro interno. Este furo atravessa a membrana sensora pelo centro, conforme mostra a Figura 1 (b e c). Para inseri-lo no sistema FIA, o módulo sensor tubular foi instalado em um suporte composto por duas peças rosqueadas. A Figura 2 apresenta uma vista expandida deste conjunto completo, onde **a** e **c** são as peças rosqueadas e **b** o módulo sensor.

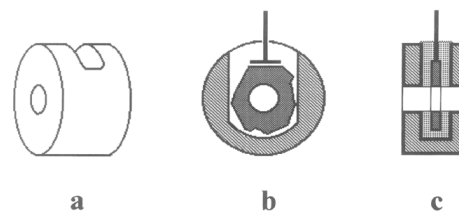


Figura 1. Vista em perspectiva do cilindro de acrílico do módulo sensor (a), corte transversal do módulo sensor (b) e corte longitudinal do módulo sensor (c).

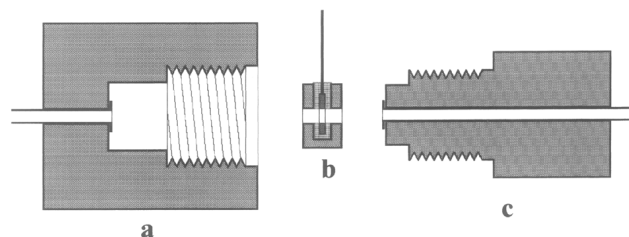


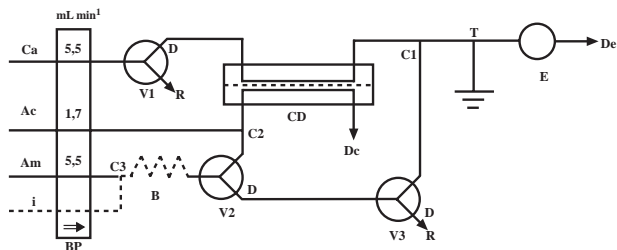
Figura 2. Corte longitudinal passando pelo centro das peças rosqueadas (a e c) e módulo sensor (b).

A membrana foi polida passando-se suavemente um fio de algodão impregnado com alumina (grânulos de  $0,05 \mu\text{m}$ ), de diâmetro inferior à abertura do cilindro de acrílico.

### Descrição do Processo

A Figura 3 apresenta o diagrama de fluxos para a determinação do cianeto livre e total. Para a determinação do cianeto livre (processo 1), as válvulas V1 e V3 são acionadas simultaneamente, obtendo-se a injeção direta da amostra no fluxo transportador. O acionamento da válvula V1 provoca a interrupção do fluxo transportador, enquanto o acionamento de V3 produz a injeção da amostra através da confluência C1. Assim quando as válvulas V1 e V3 são ligadas, ocorre a formação de

uma zona de amostra, cujo volume depende do tempo de acionamento destas.



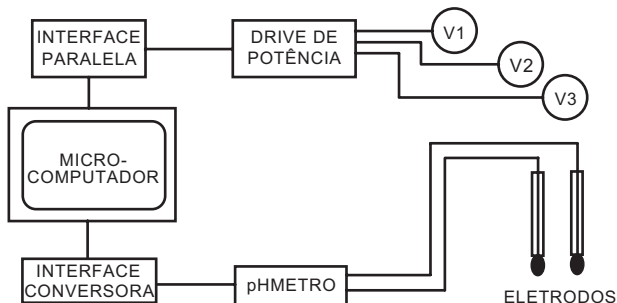
**Figura 3.** Diagrama esquemático do sistema de análise por injeção em fluxo. Am é linha da amostra; Ca é linha do transportador e Ac é linha do ácido; E é o detector potenciométrico (eletrodo para cianeto); De é o descarte; C1, C2 e C3 são as confluências; CD é a câmara de difusão gasosa com membrana de PTFE; V1, V2 e V3 são válvulas solenóides de três vias; T é o fio terra; i são os reagentes que foram adicionados ao sistema para estudos de interferências; BP é a bomba peristáltica e B é a bobina de homogeneização.

Para determinação do cianeto total (processo 2), apenas a válvula V2 é acionada, confluindo-se a amostra com uma solução de ácido sulfúrico através da confluência C2. Isto provoca a liberação de HCN, que é permeado através de uma membrana de PTFE na câmara de difusão gasosa (CD). Do outro lado desta câmara, o HCN é convertido em CN<sup>-</sup> por elevação de pH pela solução transportadora. O CN<sup>-</sup> formado é determinado pelo mesmo eletrodo em ambos os processos.

Para se quantificar as duas espécies de cianeto em uma amostra, deve-se fazer duas curvas analíticas distintas, sendo uma para a determinação de cianeto livre e a outra para a determinação de cianeto total, usando-se, em ambas, soluções analíticas na mesma faixa de concentrações.

### Descrição do Processo de Automação

O diagrama esquemático do circuito que possibilita a automação dos procedimentos descritos está representado na Figura 4.



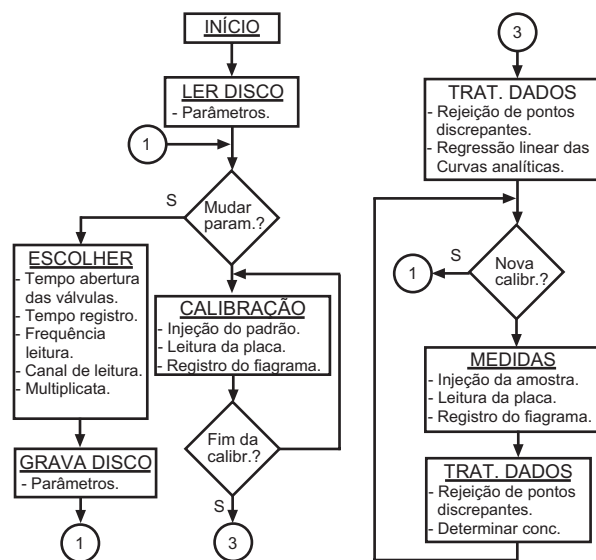
**Figura 4.** Sistema computadorizado de controle de válvulas solenóides (V1, V2 e V3) e leitura de placa conversora A/D.

Os componentes básicos necessários à automação dos processos são uma interface conversora analógico-digital (A/D), que permite uma conversão dos sinais obtidos com as medidas para tratamento no microcomputador, e uma interface paralela (saída de dados do microcomputador para impressora), a qual, com auxílio de um "drive" de potência, permite o acionamento das válvulas solenóides. O "drive" de potência é artesanal, composto basicamente por uma fonte de alimentação própria e o circuito integrado ULN 2004<sup>14,15</sup>.

Os sinais lidos pelo potenciômetro a partir dos eletrodos, são enviados à placa conversora A/D e adquiridos pelo programa.

Simultaneamente a este processo, um arquivo de dados é criado em disco, e o diagrama é apresentado na tela do computador em tempo real.

O programa para controle de acionamento de válvulas, aquisição de dados e tratamento matemático foi elaborado em linguagem Turbo Pascal®, versão 7.0<sup>16</sup>, de acordo com o fluxograma da Figura 5. A rotina básica de leitura e conversão da placa A/D foi feita em linguagem "assembler" (código de máquina), permitindo até 20 000 leituras por segundo. O tempo de acionamento das válvulas pode variar desde 1 milissegundo até cerca de 1 minuto. No decorrer do experimento, após cada leitura realizada, o dado convertido é apresentado no monitor, fornecendo como resultado o próprio diagrama. Dois arquivos de dados (formato ASCII), um contendo o diagrama e o outro contendo os valores líquidos de potencial máximo de cada injeção, são salvos em disco para posterior tratamento matemático.



**Figura 5.** Fluxograma do algoritmo do programa de controle, leitura e tratamento de dados.

### Avaliação do Sistema

O sistema de fluxos proposto foi avaliado inicialmente empregando um eletrodo ion-seletivo comercial. Para tal, foram efetuadas a determinação de cianeto livre e de HCN em soluções analíticas em diferentes valores de pH e mesma concentração de cianeto total, o qual foi fixado em  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Foram empregados diferentes valores de pH, com o objetivo de se produzir uma variação na razão entre as concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN. Para tanto, considerou-se o pK<sub>a</sub> do HCN em solução aquosa (pK<sub>a</sub> = 9,14), e calcularam-se, pela equação (1), os valores de pH necessários para se obter razões de [CN<sup>-</sup>]/[HCN] iguais a 1/100, 1/10 e 10/1.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \quad (1)$$

Pelos cálculos realizados obteve-se:  $\text{pH}_{(1/100)} = 7,14$ ;  $\text{pH}_{(1/10)} = 8,14$  e  $\text{pH}_{(10/1)} = 10,14$ .

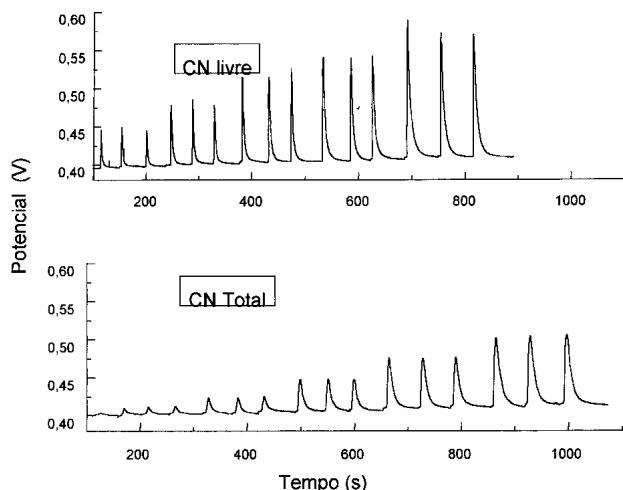
Estas mesmas soluções foram submetidas a determinações pelo método proposto e pelo método potenciométrico convencional, para fins de comparação de resultados. Em ambos os métodos, a concentração de HCN não foi determinada diretamente, já que seu valor foi obtido pela diferença entre a concentração de cianeto total e a concentração de CN<sup>-</sup>. Para comparar as precisões entre os dois métodos, foram feitas seis replicatas de todas as determinações.

Para obtenção das determinações destas duas espécies com

o método proposto, utilizaram-se três injeções consecutivas, considerando-se o valor de potencial médio. Injeções em três replicatas também foram utilizadas na obtenção das duas curvas analíticas. É importante observar que a membrana do eletrodo era polida a cada nova curva analítica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estabilidade da linha base e a repetibilidade das injeções podem ser avaliadas observando-se a Figura 6, que apresenta os registros de *potencial vs tempo* (diagramas) para os dois processos do método proposto, empregando o eletrodo comercial.



**Figura 6.** Diagramas dos dois processos obtidos com 5 soluções analíticas e injeções em triplicata.

Após avaliação estatística, obteve-se as seguintes funções referente às curvas analíticas para os processos 1 e 2, respectivamente:  $Y_1 = 687,9 + 59,1 X_1$ , e  $Y_2 = 615,5 + 51,6 X_2$ . Com seus respectivos coeficientes de correlação em  $r_1 = 0,998$  e  $r_2 = 0,996$ . O limite inferior de detecção foi de aproximadamente  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> para ambos os processos.

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam os resultados obtidos nos experimentos realizados para avaliação do desempenho do sistema proposto.

**Tabela 1.** Concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN na razão aproximada de 1/100 (pH 7,14), determinadas pelo método potenciométrico estacionário e pelo método proposto (6 replicatas para ambos os métodos).

| Espécies Químicas | Método Estacionário mol L <sup>-1</sup> | Método Proposto mol L <sup>-1</sup> |
|-------------------|---|-------------------------------------|
| CN <sup>-</sup>   | $(1,57 \pm 0,01) \times 10^{-6}$        | $(1,58 \pm 0,02) \times 10^{-6}$    |
| HCN               | $(98,41 \pm 0,05) \times 10^{-6}$       | $(98,43 \pm 0,05) \times 10^{-6}$   |

**Tabela 2.** Concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN, na razão aproximada de 1/10 (pH 8,14), determinadas pelo método potenciométrico estacionário e pelo método proposto (6 replicatas para ambos os métodos).

| Espécies Químicas | Método Estacionário mol L <sup>-1</sup> | Método Proposto mol L <sup>-1</sup> |
|-------------------|---|-------------------------------------|
| CN <sup>-</sup>   | $(1,13 \pm 0,01) \times 10^{-6}$        | $(1,15 \pm 0,05) \times 10^{-6}$    |
| HCN               | $(8,87 \pm 0,04) \times 10^{-5}$        | $(8,85 \pm 0,05) \times 10^{-5}$    |

**Tabela 3.** Concentrações de CN<sup>-</sup> e HCN, na razão aproximada de 10/1 (pH 10,14), determinadas pelo método potenciométrico estacionário e pelo método proposto (6 replicatas para ambos os métodos).

| Espécies Químicas | Método Estacionário mol L <sup>-1</sup> | Método Proposto mol L <sup>-1</sup> |
|-------------------|---|-------------------------------------|
| CN <sup>-</sup>   | $(9,10 \pm 0,04) \times 10^{-5}$        | $(9,12 \pm 0,08) \times 10^{-5}$    |
| HCN               | $(0,90 \pm 0,01) \times 10^{-5}$        | $(0,88 \pm 0,01) \times 10^{-5}$    |

Comparando-se as concentrações das espécies CN<sup>-</sup> e HCN determinadas pelos dois processos, observa-se uma boa concordância entre os resultados em três razões estudadas. Estes resultados indicam uma boa exatidão do método proposto em relação ao método estacionário. Aplicando-se o teste t obteve-se um nível de confiança de 95% em todos os casos.

### Aperfeiçoamento da Técnica de Construção dos Eletrodos

A técnica usada na construção dos eletrodos seletivos a íons cianeto foi semelhante àquela descrita anteriormente<sup>17</sup>, e consistiu na aplicação direta do sensor sobre o suporte de resina condutora, com tratamento prévio adicional da membrana.

Foi observado que, para diferentes pressões de compactação, foram obtidas diferentes sensibilidades das membranas sensoras, avaliadas através dos coeficientes angulares (S) obtidos para as curvas analíticas. Em estudo feito em intervalo de concentrações de CN<sup>-</sup> entre  $1,0 \times 10^{-2}$  a  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, obtiveram-se valores de S de 52,3; 53,8 e 50,6 mV/década de CN (processo 1); e 40,5; 49,5 e 46,3 mV/década de CN (processo 2), para pressões de 15, 25 e 30 Mpa, respectivamente. Com base neste estudo, 25 Mpa foi adotado como pressão de compactação. Além disto, foi observado que uma pressão de 30 Mpa torna a membrana quebradiça, dificultando a confecção do eletrodo.

No estudo termogravimétrico, observou-se que a membrana de AgI/Ag<sub>2</sub>S fundiu parcialmente a cerca de 500°C. Em função disso, o tratamento térmico das membranas por sinterização foi realizado em um intervalo de temperaturas de 200 a 250°C. Empregando-se este tratamento de sinterização, a resposta do eletrodo foi um pouco melhor, de 53,8 para 56,6 mV/década de CN (processo 1) e de 49,5 para 51,6 mV/década de CN (processo 2).

Um dos problemas verificados com o emprego dos eletrodos confeccionados, foi que estes apresentavam um tempo de resposta ligeiramente mais longo que da unidade comercial. Isto deve ser provavelmente atribuído a irregularidades na superfície da membrana sensora obtida, o que pode ocasionar a retenção de pequenos volumes de solução, os quais são removidos mais lentamente pelo fluxo do transportador. Por esta razão, os eletrodos confeccionados foram submetidos a uma etapa de polimento. Verificou-se que com o polimento, o comportamento da membrana foi mais satisfatório não apenas em relação ao tempo de resposta, como na própria resposta do eletrodo. Esta etapa de polimento mostrou-se também adequada no estudo de interferência. Neste processo, a membrana era envenenada por deposição de um precipitado, voltando a responder normalmente após o polimento.

Com relação ao volume de solução injetado, optou-se por tempo de abertura das válvulas solenóides V1 = 2s (cerca de 100 µL) e V2 = 3s (cerca de 140 µL), respectivamente para os processos 1 e 2, o que corresponde a coeficientes de dispersão de aproximadamente 1,3 e 1,6, respectivamente. Embora tempos de abertura de 4 e 5 s, tenham proporcionado valores de ΔE maiores, a limpeza do sistema era muito lenta, diminuindo assim a taxa de amostragem. Com o decréscimo do volume injetado (menor que 100 µL), os sinais da solução analítica de

$1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  diminuíram muito e em alguns casos chegaram a não ser mensuráveis. Deste modo, injetando-se aqueles volumes selecionados para os processos 1 e 2, obteve-se um bom compromisso entre o sinal e a taxa de amostragem, esta última da ordem de 30 amostras por hora.

Os efeitos das variações do tempo de residência das soluções analíticas no sistema foram investigados. Neste sentido, foi observado que aumentando-se a vazão do transportador de 1,7 para 5,5  $\text{mL min}^{-1}$ , não ocorre aumento significativo no sinal analítico. Somente quando a vazão é aumentada para 8,6  $\text{mL min}^{-1}$ , um pequeno incremento no sinal é observado. Como esse incremento é muito pequeno (para ambos os processos), e a taxa de amostragem é a mesma que a obtida para 5,5  $\text{mL min}^{-1}$  (30 amostras por hora), esta última vazão passou a ser utilizada nos experimentos posteriores.

Nos estudos iniciais, dois problemas típicos de potenciometria em fluxo, relativos a falta de estabilidade da linha de base, com ruído e variação lenta do potencial “drift”, foram logo detectados. O aterramento da linha, anterior ao sistema de detecção eliminou o ruído da linha de base, e o emprego de uma concentração de cianeto de “fundo” na solução transportadora eliminou o “drift” da linha de base.

A concentração de  $\text{CN}^-$  no transportador foi otimizada de forma a ser inferior ao limite de detecção ( $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e de forma a não restringir a faixa de resposta linear. Foi observado que, com uma concentração de  $\text{CN}^-$  igual a  $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  presente no fluxo transportador, uma rápida restauração da linha de base era obtida. Desta forma, esta concentração de “fundo” passou a ser empregada em todos os estudos posteriores. Avaliando-se o efeito da concentração de “fundo” empregada sobre o tempo de resposta do eletrodo (Tabela 4), observa-se que com o aumento da concentração de cianeto no transportador, mantendo-se fixa a concentração de cianeto injetada, o tempo de resposta do eletrodo se torna menor. Com o valor selecionado para concentração de fundo ( $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) o tempo de resposta do eletrodo é de cerca de 2min.

**Tabela 4.** Tempo de resposta em diferentes concentrações das soluções analíticas com diferentes concentrações de cianeto no transportador. As soluções analíticas foram injetadas com um volume de 125  $\mu\text{L}$ , em pH 11,5.

| Conc. de $\text{CN}^-$ no Transportador ( $\text{mol L}^{-1}$ ) | Conc. de $\text{CN}^-$ Injetado ( $\text{mol L}^{-1}$ ) | Tempo de Resposta (min) |
|---|---|-------------------------|
| —   | $10^{-3}$   | 8                       |
| $6,0 \times 10^{-7}$  | $10^{-3}$   | 5                       |
| $6,2 \times 10^{-6}$  | $10^{-3}$   | 3                       |
| $8,0 \times 10^{-6}$  | $10^{-3}$   | 2                       |
| $1,4 \times 10^{-5}$  | $10^{-3}$   | 1                       |

Quando se utiliza um eletrodo íon-seletivo é conveniente que eventuais variações do pH não afetem o valor do potencial, quando imerso em solução de concentração constante de íon livre, pois na maioria das vezes é inconveniente proceder o tamponamento das soluções, sendo desejável, então, que a resposta do eletrodo seja independente do pH num intervalo tão amplo quanto possível. Por este motivo foi efetuado estudo em um amplo intervalo de pH da amostra para verificar a influência deste nos dois processos. Através deste estudo, verificou-se para o processo 1, que em um intervalo de pH (cerca de 7,0 a 13,0), o potencial varia consideravelmente, havendo portanto a necessidade de se efetuarem as medidas a pH controlado. A maior sensibilidade (maior valor de potencial em V) obtida para este processo (1), foi em pH 11,5. Para o processo 2, por outro lado, não é verificada uma variação considerável do potencial, mesmo que ocorram alterações do pH da amostra, tendo em vista que, por

esse processo, o  $\text{CN}^-$  é primeiramente convertido para HCN em meio ácido, sendo posteriormente coletado em meio básico (pH aproximadamente 11,5), no qual pode ser detectado.

Em estudo conduzido em diferentes temperaturas, verificou-se que as mudanças nas diferenças de potencial em uma dada concentração foram pequenas. Os valores para os coeficientes angulares de curvas analíticas para  $\text{CN}^-$  (nas mesmas faixas de concentrações apresentadas anteriormente), foram de -56,57; -58,05; -58,80 e -59,55  $\text{mV/pCN}$ , respectivamente para 15; 20; 25 e 30°C. Com base nestes dados, observa-se que, a menos que variações bruscas de temperatura ocorram durante a realização das medidas, não há necessidade de um controle mais rigoroso da temperatura (como o uso de banho termostatizado).

O Limite Inferior de Resposta Linear (LIRL) e o Limite Prático de Detecção LPD foram determinados para os processos 1 e 2, de acordo com recomendação da IUPAC<sup>18</sup> e são demonstrados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Limites inferiores de resposta linear (LIRL) e limites práticos de detecção (LPD) do eletrodo preparado e do eletrodo comercial utilizado para os processos 1 e 2.

| Eletrodos  | Orion <sup>a</sup>        |                           | Resina Condutora <sup>b</sup> |                           |
|------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|
|            | LIRL                      | LPD                       | LIRL                          | LPD                       |
| Processo 1 | $\sim 8,0 \times 10^{-6}$ | $\sim 1,0 \times 10^{-5}$ | $\sim 1,5 \times 10^{-5}$     | $\sim 1,1 \times 10^{-5}$ |
| Processo 2 | $\sim 1,5 \times 10^{-5}$ | $\sim 1,1 \times 10^{-5}$ | $\sim 1,9 \times 10^{-5}$     | $\sim 1,5 \times 10^{-5}$ |

a - Valores obtidos neste trabalho com o eletrodo comercial.

b - Relativo ao eletrodo tubular de resina condutora confeccionado.

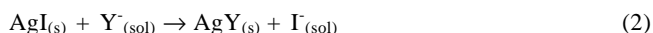
O LIRL e o LPD são influenciados por diversos fatores, como<sup>19</sup>: adsorção dos íons a serem determinados (no caso os íons cianeto), natureza das paredes do recipiente onde as medidas estão sendo realizadas e dos corpos dos eletrodos; interferências provenientes de impureza existentes nos sais usados nos ensaios; extensão de defeitos na rede cristalina do sensor e envenenamento da superfície do sensor por adsorção de íons.

Fixando-se as condições a que o sistema respondeu com maior eficiência: volume da solução analítica = 100  $\mu\text{L}$ ; pH = 11,5; vazão do transportador = 5,4  $\text{mL min}^{-1}$ ; força iônica regulada com NaOH 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  e concentração de cianeto de fundo =  $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , avaliou-se a resposta e o tempo de vida do eletrodo pelo processo 1.

A avaliação da resposta do eletrodo não foi realizado em períodos curtos (< 1h) porque nestes o sistema se apresentava sempre estável. A linha base praticamente é estável (flutuações de  $\pm 0,5 \text{ mV}$ ) e constante para intervalos de operação de até 4 h.

A avaliação do tempo útil e da repetibilidade da resposta do eletrodo foi realizada através de calibrações diárias por um período de 30 dias. Verificou-se que neste período as respostas obtidas apresentaram-se constantes, conforme observado na Tabela 6.

Interferências na resposta de um eletrodo ocorrem quando estão presentes além do íon primário na solução, certas espécies iônicas que interagem com o sensor empregado para determinar este íon. No caso aqui estudado (amostras de águas residuárias de feculárias), as interferências de cátions são pouco frequentes, pois os que reagem com os halogenetos de prata liberando cátions prata e ficando precipitados sob a forma de halogenetos, são raros. Por este motivo foi avaliado somente a extensão da interferência de alguns ânions, visto que há uma grande quantidade de ânions que formam compostos pouco solúveis com o cátion prata. Se o composto formado com um dado ânion possuir uma solubilidade ainda menor que o AgI existente no sensor, pode ser esperada uma interferência apreciável do referido ânion, devido à ocorrência da reação<sup>19</sup>.



Isto provoca a precipitação de AgY na superfície do eletrodo e, se a concentração do ânion Y for bastante elevada, este efeito será ainda mais pronunciado, pois o equilíbrio será deslocado para a direita.

O estudo dos interferentes Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup> mostrou um comportamento bem diferente para o eletrodo (AgI/Ag<sub>2</sub>S), após difusão gasosa (processo 2). Somente o sulfeto interfere nesta condição, por ser convertido para H<sub>2</sub>S em meio ácido e permeado através da membrana de PTFE. A interferência por sulfetos dá-se devido à composição do eletrodo e ao fato de o produto de solubilidade do Ag<sub>2</sub>S ser muito menor que o produto de solubilidade do AgCN.

Na Tabela 7, apresentam-se os valores calculados e experimentais para os coeficientes de seletividade potenciométricos obtidos para cianeto, na presença dos ânions brometo, cloreto, iodeto, tiocianato, carbonato, fosfato, sulfato e sulfeto.

Após se ter avaliado a extensão das interferências causadas pelos ânions estudados, verificou-se que haveria a necessidade de eliminá-los, caso estivessem presentes na amostra. Com o objetivo da eliminação destes interferentes em processo em fluxo, procederam-se estudos com o sistema proposto. Estes estudos mostraram que os íons Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> interferem antes da difusão, sendo contudo eliminados, através do processo de difusão gasosa (processo 2). O sulfeto interfere antes e após a difusão, além de atacar a membrana do eletrodo de forma irreversível, devendo portanto, ser removido quimicamente. Resultados satisfatórios para remoção do íon sulfeto, foram obtidos através da adição de Bi<sup>3+</sup>, que precipita o sulfeto, não afetando o sinal do analito<sup>20</sup>.

A concentração adicionada de Bi<sup>3+</sup> foi estudada a fim de evitar interferência no sinal obtido para o analito. Nesse estudo foi observado que, aumentando-se a concentração de Bi<sup>3+</sup> até um valor de 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, o sinal obtido para o CN<sup>-</sup> não é significativamente afetado. Isto foi válido para os processos 1 e 2. Deste

modo, uma concentração de 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em Bi<sup>3+</sup> foi adotada para realizar os estudos nos quais sulfeto estivesse presente.

Também foi observado que esta concentração de Bi<sup>3+</sup> otimizada é satisfatória para precipitar o sulfeto, pois os valores de -ΔE (mV) na presença do precipitante são semelhantes aos valores de -ΔE (mV) avaliados na ausência de sulfeto. Isto concorda com os estudos de Sekerka e Lechner<sup>20</sup>.

Na Tabela 8, encontram-se apresentados resultados obtidos para cianeto livre e total determinados em amostras de águas residuárias de fecalárias, coletadas em dois municípios do estado de Santa Catarina. Estes resultados encontram-se expressos em mg L<sup>-1</sup>, pelo método proposto e padrão (ASTM)<sup>2</sup>.

A variabilidade dos teores de cianeto nas amostras ocorre devido aos seus diferentes pontos de coletas: amostra bruta (água que escorre da prensa por meio de valas); entrada na lagoa de tratamento e saída desta (geralmente para rios).

Nos métodos-padrão para determinar cianeto total, procura-se decompor os complexos cianometálicos existentes na amostra por acidificação em elevadas temperaturas. Contudo, com este procedimento perdas de cianeto têm sido relatadas<sup>20</sup>.

Observa-se na Tabela 8 que, para determinadas amostras, não foi possível a obtenção de resultados com o método-padrão. Isto ocorreu para amostras com elevada concentração em cianeto, pois, neste caso, elevadas diluições seriam necessárias (o método só é aplicável até 1 mg L<sup>-1</sup> de CN<sup>-</sup>). Obviamente que, com diluições desta ordem, o erro associado é muito elevado. Para aquelas em que o teor de CN<sup>-</sup> determinado pelo método proposto foi muito baixo (amostras 7, 8 e 10), não se obteve resposta com o método oficial. Este fato pode ser atribuído a perdas do analito por volatilização, em função dos baixos teores. Deve-se observar que neste caso, o sistema envolve destilações em meio ácido e em elevadas temperaturas. Para garantir bons resultados, este sistema de destilação deve ser totalmente livre de vazamentos, evitando possíveis perdas de cianeto como HCN.

**Tabela 6.** Avaliação da resposta e tempo útil dos eletrodos utilizados no sistema, em ensaios realizados através de curvas analíticas com concentrações entre 1,0 x 10<sup>-6</sup> a 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> em cianeto e repetibilidade ao longo dos dias para determinação do ΔE para a solução analítica 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em cianeto.

| Dias | Calibração <sup>a</sup> |                |                |                 | Calibração <sup>b</sup> |        |       |       |
|------|-------------------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------------|--------|-------|-------|
|      | S <sup>c</sup>          | K <sup>d</sup> | r <sup>e</sup> | ΔE <sup>f</sup> | S                       | K      | r     | ΔE    |
| 0    | -58,7                   | -361,4         | 0,997          | 126,6           | -43,3                   | -323,4 | 0,995 | 150,4 |
| 8    | -58,2                   | -373,2         | 0,999          | 140,4           | -42,8                   | -320,2 | 0,993 | 149,1 |
| 15   | -57,9                   | -386,1         | 0,997          | 154,5           | -44,6                   | -322,5 | 0,996 | 143,6 |
| 25   | -58,8                   | -383,4         | 0,998          | 150,5           | -46,8                   | -342,2 | 0,998 | 155,2 |
| 30   | -59,0                   | -368,4         | 0,999          | 132,4           | -48,4                   | -348,5 | 0,998 | 154,9 |

a. Relativo ao eletrodo comercial, obtido pelo processo 1; b. Relativo ao eletrodo tubular de resina condutora confeccionado, obtido pelo processo 1; c. Inclinação (mV por década de concentração); d. Valor da constante K na equação ΔE = K - S log [CN<sup>-</sup>], já considerados todos os potenciais; e. Coeficiente de correlação das retas de calibração; f. Diferença de potencial do eletrodo (AgI/Ag<sub>2</sub>S) relativo ao eletrodo de referência usado, para a solução analítica 1,0 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e, cianeto obtido por interpolação na curva analítica.

**Tabela 7.** Comparação entre os coeficientes de seletividade potenciométricos (K<sub>x,y</sub>pot): os obtidos experimentalmente, e os calculados para eletrodos de configuração convencional e confeccionado.

| X,Y   | Valores teóricos     | Orion <sup>a</sup>                       |                      | Resina Condutora <sup>a,b</sup>          |                      |
|---|----------------------|--|----------------------|--|----------------------|
|   |                      | Processo 1                               | Processo 2           | Processo 1                               | Processo 2           |
| CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>                | 1,4                  | 0,8 (10 <sup>-4</sup> )                  | -                    | 1,0 (10 <sup>-4</sup> )                  | -                    |
| CN <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>               | 6,6x10 <sup>-7</sup> | 1,3x10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-2</sup> ) | -                    | 1,6x10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-2</sup> ) | -                    |
| CN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>               | 2,3x10 <sup>-4</sup> | 1,0x10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-2</sup> ) | -                    | 2,0x10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-2</sup> ) | -                    |
| CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup>              | 7,5x10 <sup>-5</sup> | 6,3x10 <sup>-3</sup> (10 <sup>-2</sup> ) | -                    | 1,7x10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-2</sup> ) | -                    |
| CN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>               | 2,0x10 <sup>33</sup> | 1,2x10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-4</sup> ) | 2,5x10 <sup>-2</sup> | 3,2x10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-4</sup> ) | 2,5x10 <sup>-2</sup> |
| CN <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 1,0x10 <sup>-5</sup> | 1,3x10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-4</sup> ) | -                    | 1,4x10 <sup>-2</sup> (10 <sup>-4</sup> ) | -                    |

a. determinado pelo método das soluções misturadas, com a concentração do íon interferente fixada ao valor entre parênteses. b. calculados pela equação a partir dos valores de constantes de solubilidade (K<sub>so</sub>)

**Tabela 8.** Resultados obtidos na determinação de cianeto em águas residuais de feculárias, pelo sistema proposto e metodologia oficial expressos em mg L<sup>-1</sup>, com seus respectivos desvios.

| Amostra | FIA (mg L <sup>-1</sup> ) | ASTM (mg L <sup>-1</sup> ) |
|---------|---------------------------|----------------------------|
| 01      | 22 ± 2                    | 17 ± 2                     |
| 02      | 5,50 ± 0,02               | 4,0 ± 0,2                  |
| 03      | 24,0 ± 0,3                | 19,0 ± 0,2                 |
| 04      | 8,3 ± 0,5                 | 7,2 ± 0,3                  |
| 05      | 120 ± 8                   | -                          |
| 06      | 1,20 ± 0,03               | 0,2 ± 0,0                  |
| 07      | 0,4 ± 0,2                 | <LD                        |
| 08      | 0,8 ± 0,1                 | <LD                        |
| 09      | 165 ± 4                   | -                          |
| 10      | 0,6 ± 0,1                 | <LD                        |

## CONCLUSÕES

O procedimento analítico proposto tem como característica principal a simplicidade operacional. O sensor usado na detecção consiste apenas de um eletrodo de terceira ordem (AgI/Ag<sub>2</sub>S), de configuração convencional ou tubular, de fácil e rápida preparação, usado como eletrodo indicador.

O sistema responde com eficiência e rapidez, apresenta boa repetibilidade (r.s.d. < 0,5%, n=6), permite realizar aproximadamente 30 medidas por hora, além de apresentar boa estabilidade da linha de base. Tem ainda como características positivas baixa influência da temperatura, não havendo a necessidade de controle, desde que não varie muito durante a realização das medidas; faixa linear de resposta bastante ampla (situando-se entre 1,2 x 10<sup>-5</sup> a 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>), com limite prático de detecção próximo de 1,2 x 10<sup>-5</sup> e 1,5 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> para os processos 1 e 2, respectivamente; tempo de resposta em torno de 2 s (processo 1) e 3 s (processo 2) para alcançar 95% da altura do sinal produzido.

As determinações de cianeto pelo método proposto alcançam resultados comparáveis ou superiores àqueles obtidos com o método-padrão. Este método pode ser uma boa opção para a

avaliação da qualidade de efluente de feculárias ou da eficiência dos processos de seu tratamento.

## REFERÊNCIAS

- Carvalho, V. C.; Carvalho, J. G.; *Inf. Agrop.* **1979**, 5, 82.
- ASTM Designation D2036-7, Part. 31.
- Cusbert, P. J.; *Anal. Chim. Acta* **1976**, 87, 429.
- Hangos-Mahr, M.; Pungor, E.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, 178, 289.
- Meeussen, J. C. L.; Keizer, M. G.; Lukassen, W. D.; *Analyst* **1992**, 117, 1009.
- Jovanovic, V. M.; Jovanovic, M. S.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, 233, 329.
- Tóth, K.; Pungor, E.; *Anal. Chim. Acta* **1970**, 51, 221.
- Lynch, T. P.; *Analyst* **1984**, 109, 421.
- Alegret, S.; Alonso, J.; Bartroli, J.; Paulis, J. M.; Lima, J. L. F. C.; Machado, A. A. S. C.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, 164, 147.
- Durst, R.; *Anal. Lett.* **1977**, 10, 961.
- Figueroa, E.; Florido, A.; Aguilar, M.; Pablo, J.; Alegret, S.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, 215, 283.
- Frenzel, W.; Liu, C. Y.; Oleksy-Frenzel, J.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, 233, 77.
- Marin, M. A. B.; Ganzarolli, E. M.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G.; *Quím. Nova* **1998**, 21, 802.
- Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Lemhkuhl, A.; Curtius, A. J.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G.; *Quím. Nova* **1999**, 22, 18.
- Ganzarolli, E. M.; Lemhkuhl, A.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G.; *Quím. Nova* **1999**, 22, 53.
- Brien, S. O.; *Turbo Pascal 6.0 - Completo e Total*, São Paulo, McGraw - Hill, 1979.
- Covington, A. K.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1974**, 3, 355.
- Buck, R. P.; Lindner, R.; *Pure and Appl. Chem.* **1994**, 66, 2527.
- Lima, J. L. F. C.; Machado, A. A. S. C.; *Rev. Port. Quím.* **1979**, 21, 153.
- Sekerka, I.; Lechner, J. F.; *Water Research.* **1976**, 10, 479.