



**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

RENATA SOUZA E SILVA

***DETERMINAÇÃO DE CIANOCOMPLEXOS METÁLICOS EM
CORRENTES DE REFINARIA POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS
COM SUPRESSÃO DE CONDUTIVIDADE***

**Niterói
Setembro/2005**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

RENATA SOUZA E SILVA

DETERMINAÇÃO DE CIANOCOMPLEXOS METÁLICOS EM CORRENTES
DE REFRIANRIA POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS COM SUPRESSÃO DE
CONDUTIVIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli
Co-Orientadora: Dr^a. Maria de Fátima Batista de Carvalho

Niterói

Setembro/2005

RENATA SOUZA E SILVA

***DETERMINAÇÃO DE CIANOCOMPLEXOS METÁLICOS EM
CORRENTES DE REFINARIA POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS COM
SUPRESSÃO DE CONDUTIVIDADE.***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli – **Orientador**
GEO/IQ/UFF

Dr^a. Maria de Fátima B. de Carvalho – **Co-orientadora**
PETROBRAS/CENPES/BTA

Prof^a. Dr^a. Silvana Vianna Rodrigues
GQA/IQ/UFF

Prof. Dr. Josino Costa Moreira
FIOCRUZ

Niterói
Setembro/2005

AGRADECIMENTOS

Ao Grande Arquiteto do Universo pelo fortalecimento da minha fé, que é o fundamento de tudo que se espera e a convicção das realidades que não se vêem.

Ao Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli pela orientação, confiança, paciência e pelo incentivo constante para que eu pudesse realizar este trabalho, não tenho palavras para lhe agradecer, mas muito obrigada.

À Dr^a. Maria de Fátima B. de Carvalho pela supervisão e apoio na realização deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Silvana Vianna Rodrigues, pelas discussões, esclarecimentos e iniciação em cromatografia.

Ao René Entriel pela amizade, companheirismo e compreensão por superar a cada dia minha ausência.

À minha família que apesar da distância, sempre presentes e torcendo por mim.

Às amigas, Patrícia Coentrão, Rosanna Valittuto e Alessandra Fortuna, por todos os momentos que dividimos e pela extensão da nossa amizade, valeu meninas, conseguimos e a Liliane Mello pela atenção constante.

Aos colegas de laboratório que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

À PETROBRAS pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Química da UFF pela oportunidade concedida.

À todas as pessoas, que de alguma maneira, contribuíram na elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	I
LISTA DE FIGURAS.....	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVO	04
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1 BREVE HISTÓRICO DA CROMATOGRAFIA.....	05
3.2 CROMATOGRAFIA DE ÍONS.....	06
3.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLVENTE ORGÂNICO UTILIZADO NA FASE MÓVEL DO SISTEMA CROMATOGRÁFICO.....	11
3.4 PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS.....	14
3.5 COMPOSTOS DE CIANETO.....	17
3.5.1 Propriedades.....	17
3.5.2 Toxicidade.....	19
3.5.3 Ocorrência.....	21
3.6 PROVÁVEL FORMAÇÃO DE FERRO-COMPLEXOS DE CIANETO.....	22
3.7 MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS DE CIANETO.....	23
4. EXPERIMENTAL.....	29
4.1 EQUIPAMENTOS.....	29
4.2 REAGENTES UTILIZADOS.....	29

4.3 PADRÕES E ELUENTES.....	30
4.3.1 Preparo das Soluções Estoques e Padrões.....	30
4.4 DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO.....	31
4.4.1 Otimização das Variáveis Químicas e Físicas do Sistema Cromatográfico.....	31
4.4.2 Amostras Reais.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CARBONATO DE SÓDIO NA FASE MÓVEL.....	35
5.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CIANETO DE SÓDIO NA FASE MÓVEL.....	36
5.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA ACETONITRILA NA FASE MÓVEL.....	42
5.4 APLICAÇÃO DO MÉTODO A AMOSTRAS REAIS.....	46
6. CONCLUSÕES.....	57
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 01:	Padrões de Potabilidade – Limite de Tolerância para cianeto.....	02
Tabela 02:	Solventes orgânicos mais usados nas fases móveis de cromatografia líquida de fase reversa e seus efeitos tóxicos.....	14
Tabela 03:	Constantes de estabilidade de alguns cianocomplexos metálicos.....	18
Tabela 04:	Número de pratos teóricos em função do cianeto na fase móvel.....	40
Tabela 05:	Resultados obtidos a partir da curva de adição padrão e comparados a curva analítica para o complexo de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na amostra DCCF e a recuperação em diferentes concentrações deste analito.....	50
Tabela 06:	Resultados obtidos a partir da curva de adição padrão e comparados a curva analítica para o complexo de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ na amostra DCCF e a recuperação em diferentes concentrações deste analito.....	51
Tabela 07:	Resultados obtidos a partir da curva de adição padrão e comparados a curva analítica para o complexo de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na amostra DH e a recuperação em diferentes concentrações deste analito.....	52
Tabela 08:	Resultados obtidos a partir da curva de adição padrão e comparados a curva analítica para o complexo de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ na amostra DH e a recuperação em diferentes concentrações deste analito.....	52

Tabela 09:	Comparação entre as médias da amostra DCCF, utilizando o test t.....	53
Tabela 10:	Comparação entre as médias da amostra DH, utilizando o test t.....	54
Tabela 11:	Repetibilidade da área do sinal analítico e do tempo de retenção para o cianocomplexo de ferro (II) em dois níveis de concentração.....	55
Tabela 12:	Repetibilidade da área do sinal analítico e do tempo de retenção para o cianocomplexo de níquel (II) em dois níveis de concentração.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 01:	Representação esquemática de um sistema de cromatografia de íons.....	07
Figura 02:	Representação esquemática da supressão química.....	10
Figura 03:	Mecanismo de supressão em cromatografia de par iônico para determinação de ânions.....	11
Figura 04:	Curvas de viscosidade para acetonitrila, metanol e tetrahidrofurano em água a 20°C.....	13
Figura 05:	Cromatograma ilustrando como os parâmetros cromatográficos podem ser determinados.....	15
Figura 06:	Fator de Assimetria de um pico cromatográfico.....	17
Figura 07:	Efeito da concentração do carbonato de sódio sobre o tempo de retenção dos cianocomplexos metálicos.....	36
Figura 08a:	Cromatograma obtido do $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/min, concentração do analito é de 5 mg.L^{-1}	37
Figura 08b:	Cromatograma obtido do $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/min, concentração do analito é de 5 mg.L^{-1}	38
Figura 08c:	Cromatograma obtido do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/min, concentração do analito é de 5 mg.L^{-1}	39

Figura 09a:	Cromatograma obtido do $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/min, concentração do analito é de 5 mg.L ⁻¹	40
Figura 09b:	Cromatograma obtido do $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/min, concentração do analito é de 5 mg.L ⁻¹	41
Figura 09c:	Cromatograma obtido do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/min, concentração do analito é de 5 mg.L ⁻¹	42
Figura 10:	Cromatograma obtido da mistura dos cianocomplexos metálicos usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN e 23% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/min, concentração dos analitos é de 5 mg.L ⁻¹ . Ordem de eluição: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	44
Figura 11:	Cromatograma obtido da mistura dos cianocomplexos metálicos usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN e 23% ACN (70:30 v/v), vazão 0,7mL/min, concentração dos analitos é de 0,10 ppm $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 0,15 ppm $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ e 0,10 ppm $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	46
Figura 12:	Superposição dos cromatogramas referentes à amostra DH, sem preservação. Eluente 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN e 23% ACN (70:30 v/v). Vazão 0,7mL/min.....	48
Figura 13:	Curva analítica referente ao cianocomplexo de ferro.....	49
Figura 14:	Curva analítica referente ao cianocomplexo de níquel.....	49

RESUMO

A detecção e determinação de pequenas quantidades de espécies contendo cianeto tornou-se importante por causa dos intensos efeitos tóxicos causados ao Homem, associado à sua ampla distribuição no ambiente. Cianetos, tanto sob a forma de compostos orgânicos como inorgânicos, são espécies encontradas com frequência em produtos ou rejeitos industriais, que após mudanças físico-químicas podem gerar cianetos livres, extremamente tóxicos, sendo necessário o constante monitoramento por métodos sensíveis e confiáveis. Segundo CONAMA, através da Resolução 357 de 2005, a concentração máxima permitida de cianeto em efluentes é de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$. A intenção deste trabalho é apresentar um método que permita quantificar os cianocomplexos metálicos encontrados nas correntes de refinaria para controle da corrosão nos reatores de craqueamento. O método cromatográfico desenvolvido foi simples e rápido, adequado para análise de rotina, que permitiu separar e quantificar os complexos de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ em correntes de refinaria, empregando a técnica de cromatografia de íons em fase reversa com pareamento iônico e supressão de condutividade. Após otimização das variáveis químicas e físicas, utilizando um cromatógrafo de íons DIONEX modelo ICS 2500, coluna Ion Pac NS1 $10 \mu\text{m}$, pré-coluna Ion Pac NG1 $10 \mu\text{m}$ e supressora ASRS 4 mm, a fase móvel ideal é composta de $1 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$, 2 mM TBAOH , $0,1 \text{ M NaCN}$ e acetonitrila (77:23 v/v) e vazão de $0,7 \text{ mL/min}$. A quantificação dos analitos de interesse foi obtida tanto através do método da curva analítica quanto pelo método da adição padrão. Os resultados obtidos na análise das amostras de correntes de refinaria não apresentaram diferença, estatisticamente significativa, quando se comparou os dois métodos de quantificação. O método da curva analítica apresentou melhor precisão (DPR 3,1% para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 2,5% para $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ e 2,8% para $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$). O método proposto mostrou-se sensível para análise de correntes de refinaria, com limite de detecção para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ de $0,002$, $0,001$ e $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente.

Palavras chaves: Cianocomplexos metálicos, cromatografia de íons, pareamento iônico, supressão de condutividade, correntes de refinaria.

ABSTRACT

The detection and determination of small amounts of species containing cyanide became important because of the intense poisonous effects caused the man, associate to its wide distribution in the environment. Cyanides, under the form of organic and inorganic compounds, are species found frequently in products or industrial waste, that after physicochemical changes can generate free cyanides, extremely poisonous, being necessary its constant monitoring by sensitive and reliable methods. According to CONAMA, through the Resolution 357 of 2005, the allowed maximum concentration of cyanide in effluents is 0.2 mg.L^{-1} . The objective of this work was to develop a method to quantify the metallic cyanocomplexes found in the refinery streams for control of corrosion in the cracking reactors. The developed chromatographic method was simple and fast, appropriate for routine analysis, that allowed to separate and quantify $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ and $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ in refinery streams, using ion chromatography in reverse phase mode with ion pair and conductivity suppression. After optimization of the chemical and physical variables, using an ion chromatograph of DIONEX model ICS 2500, column Ion Pac NS1 $10 \mu\text{m}$, precolumn Ion Pac NG1 $10 \mu\text{m}$ and supsressor ASRS 4 mm, the ideal mobile phase is composed of $1\text{mM Na}_2\text{CO}_3$, 2 mM TBAOH , $0,1 \text{ M NaCN}$ and acetonitrile (77:23 v/v) and flow rate of 0.7 mL.min^{-1} . The quantification of the analytes of interest was obtained both by the method of analytical curve and standard addition. The results found in the analysis of the samples of refinery streams didn't present differences, significant statistically, when it was compared the two quantification methods. The method of the analytical curve presented better precision (RSD 3.1% for $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 2.5% for $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ and 2,8% $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$). The proposed method showed sensitive for analysis of refinery streams, with detection limits for $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ and $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ of 0.002 , 0.001 and $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$ respectively.

Key words: Metallic cyanocomplexes, ion chromatography, ion pair, conductivity suppression, refinery streams.

1. INTRODUÇÃO

A detecção e determinação de pequenas quantidades de espécies contendo cianeto tornou-se importante por causa dos intensos efeitos tóxicos causados ao Homem, associado à sua ampla distribuição no ambiente. Cianetos, tanto sob a forma de compostos orgânicos como inorgânicos, são espécies encontradas com frequência em produtos ou rejeitos industriais, como exemplo, podem ser citadas as indústrias de derivados de petróleo, a têxtil, de plástico e borracha, além daquelas que elaboram produtos manufaturados a base de mandioca - as agroindústrias. Após mudanças físico-químicas essas espécies podem gerar cianeto (CN^-) ou ácido cianídrico (HCN), entre todas a mais tóxica para muitas formas de vida, e por isso é de grande importância o monitoramento dos efluentes despejados nos corpos de água por essas indústrias (Singh e Wasi, 1986).

O uso difundido dos compostos de cianeto em alguns processos industriais conduziu a sua entrada no ambiente aquático, como íon livre ou como complexos de metais. Os cianocomplexos de metais mais importantes envolvidos em questões ambientais são os de ferro, zinco, níquel, cobre, cobalto e cádmio, que diferem consideravelmente em toxicidade e persistência ambiental. Assim, complexos pouco estáveis como os de $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, podem se dissociar facilmente, liberando íon CN^- , sendo então mais tóxicos do que os de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ (Miralles et al., 2000).

Por ser considerado de alta toxicidade é necessário o constante monitoramento de cianetos, por métodos sensíveis e confiáveis, a fim de determinar suas concentrações em todos ecossistemas aquáticos e em ambientes de trabalho. Segundo Jacobs (1967), por exemplo, para ambientes de trabalho, a concentração máxima de cianeto permitido no ar, nos Estados Unidos, é de 5 mg.m^{-3} de ar, ou equivalente a 10 mg.L^{-1} ($3,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Para águas potáveis, os níveis de concentração permitidos para o íon cianeto variam de acordo com a legislação ambiental de cada país, conforme é mostrado na Tabela 01, que apresenta limites de tolerância para cianeto no Brasil e em outros países (Cassarini, 1987). Para efluentes de qualquer fonte poluidora, segundo o Art 34 da Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, a concentração máxima de cianeto que pode ser lançada direta ou indiretamente nos corpos de água é de $0,2 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CN}^-$.

Tabela 01 – Padrões de Potabilidade – Limites de Tolerância para Cianeto.

Entidade	Limite de Tolerância mg CN ⁻ . L ⁻¹
Decreto Federal n°79637 de 09/03/77 Portaria 56 BSB – 13/03/77	N.C.
Portaria 518/2004 – Ministério da Saúde	0,07
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

Em virtude dos baixos limites de tolerância exigidos, faz-se necessário utilizar métodos muito sensíveis para a detecção e determinação de cianeto. Para este feito, a cromatografia de íons tem sido uma técnica analítica utilizada por mais de 15 anos expandindo suas aplicações a determinação de ânions usando separação por troca iônica e detecção por condutividade.

O desenvolvimento contínuo da cromatografia de íons tem sido acompanhado por uma expansão da técnica, especialmente em termos dos tipos de solutos que podem ser separados e determinados. Em geral, ânions inorgânicos e cátions de metais alcalinos, sempre foram os principais solutos determinados por cromatografia de íons e ainda respondem pelo maior número de aplicações, principalmente no caso de ânions inorgânicos, pelo fato desta representar a técnica mais sensível e rápida para a determinação destas espécies. Atualmente, esta técnica é usada habitualmente para determinação de vários tipos de solutos, incluindo cátions de metais alcalinos terrosos, cátions de metais de transição, cátions de lantanídeos, ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos, bases orgânicas de baixo peso molecular, carboidratos e complexos de metais (Haddad e Calambaheti, 1991).

2. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um método analítico simples e rápido, adequado para análise de rotina, que permita separar e quantificar espécies de cianocomplexos metálicos como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ em correntes de refinaria, utilizando a técnica de cromatografia de íons em fase reversa com pareamento iônico e supressão de condutividade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BREVE HISTÓRICO DA CROMATOGRAFIA

O termo “cromatografia” é usado para indicar uma variedade de métodos de separação físico-químicos baseados na distribuição dos componentes entre uma fase móvel e uma fase estacionária.

A descoberta da cromatografia é atribuída a Tswett, que em 1903 foi o primeiro a separar pigmentos de folha em uma fase sólida polar e a interpretar este processo.

Considerou-se que a época moderna da cromatografia começou na década de 30, quando Kuhn e Lederer “redescobriram” e aperfeiçoaram a cromatografia em coluna, repetindo as experiências de Tswett, separando e identificando as xantofilas da gema de ovo, usando uma coluna recheada com carbonato de cálcio pulverizado e éter de petróleo como fase móvel.

Em 1941, Martin e Synge publicaram um trabalho no qual descreveram a cromatografia por partição (cromatografia líquido-líquido), aplicaram o conceito de altura equivalente a um prato teórico à cromatografia e anteciparam o surgimento de duas cromatografias: a em fase gasosa e a em fase líquida de alta eficiência. Por este trabalho receberam o Prêmio Nobel em 1952. Martin também participou em outros desenvolvimentos importantes na história da cromatografia, com Consden e Gordon, reintroduziu a cromatografia em papel; com Howard, desenvolveu a cromatografia líquida aplicando as chamadas “fases reversas”; e com James, atualizou a cromatografia gás-líquido.

A cromatografia por troca iônica também teve seu início, na época moderna, nos anos 30, com a síntese, por Adams e Holmes, das primeiras resinas de troca iônica, baseadas em fenol e formaldeído, que permitem a troca de cátions. Posteriormente, resinas de poliacrílico ou poliestireno entrecruzado com divinilbenzeno, com substituintes sulfônicos, carboxílicos ou alquilaminos, substituíram as originais.

Outros desenvolvimentos na década de 60, por Karr et al., Jetoft e Gouw, Huber e Hulsman, Snyder, Kirkland e outros, aperfeiçoaram os sistemas de bombeamento e detecção em cromatografia líquida de alta eficiência, comprovando que o uso destes equipamentos, operado com fase móvel líquida sob pressão e com métodos de detecção sensíveis, possibilita análises

com rapidez comparável às de cromatografia à gás, com resultados altamente satisfatórios. (Collins, 1990)

Com isso, a cromatografia impulsionou um avanço significativo na química analítica, surgindo o termo cromatografia de íons, que se refere aos métodos de cromatografia de pares iônicos, exclusão iônica e troca iônica, incluídos sob a cromatografia líquida de alta eficiência (Small et al., 1975).

3.2 CROMATOGRAFIA DE ÍONS

A origem da moderna cromatografia de íons (CI), vem da descoberta de um novo método cromatográfico de troca iônica utilizando detector de condutividade, desenvolvido por Small et al. (1975). Este método usava uma coluna separadora de troca iônica com uma segunda coluna supressora de troca iônica, acopladas em série a um detector de condutividade, possibilitando o monitoramento contínuo dos íons eluídos. A segunda coluna (supressora) servia para reduzir a condutividade de fundo do eluente e permitir a detecção da condutância elétrica dos analitos (Fritz, 1988). Em um curto período de tempo, a CI tornou-se um método analítico versátil para a separação de espécies iônicas em geral.

No ano de 1979, Fritz et al. descreveram um método alternativo de separação e detecção para íons inorgânicos, onde a coluna separadora é diretamente acoplada à célula de condutividade, não utilizando uma coluna supressora. Como pré-requisito para este arranjo cromatográfico, utilizou-se uma fase estacionária (resina de troca iônica) com baixa capacidade e eluente com baixa força iônica e baixa condutividade equivalente. Assim, os íons do eluente apresentariam baixa condutância, possibilitando uma detecção sensível dos componentes da amostra (Fritz, 1988; Weiss, 1995; Jackson, 2000).

A cromatografia de íons é um modo de cromatografia líquida, que se fundamenta no fenômeno de troca iônica associada à detecção condutométrica e eventualmente, supressão química, conforme pode ser representado na Figura 01. Este sistema consiste de um eluente líquido, uma bomba de alta pressão, um injetor de amostra, uma coluna analítica e um sistema de detecção que pode ser de: condutividade, UV, amperimetria, espectrofotometria, entre outros.

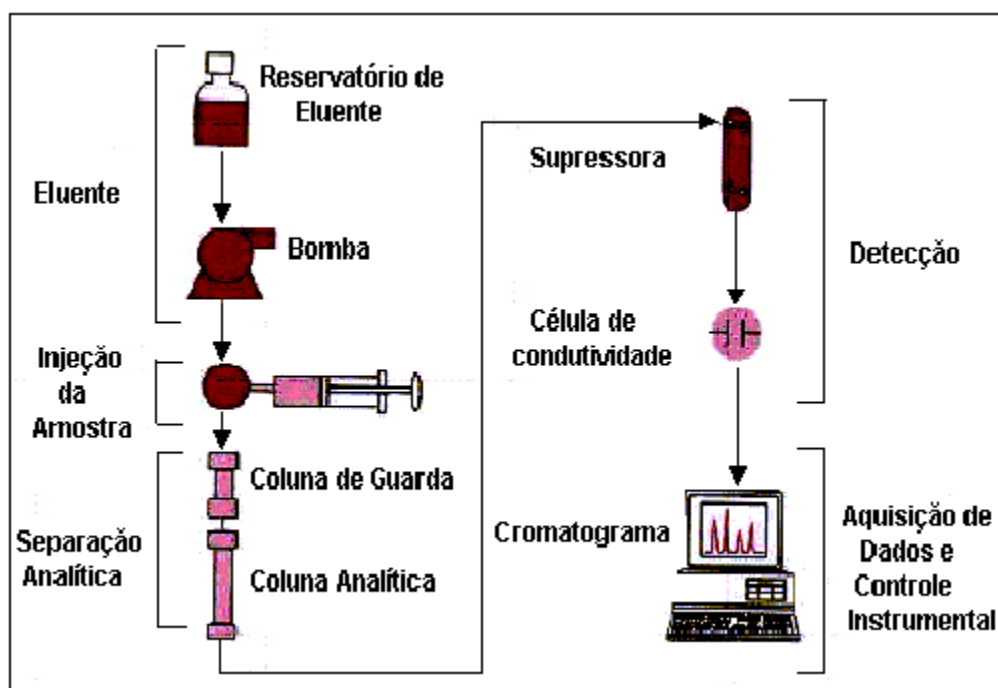


Figura 01 - Representação esquemática de um sistema de cromatografia de íons com supressão de condutividade.

O líquido que arrasta a amostra pelo sistema cromatográfico é chamado de eluente. A amostra líquida é injetada na corrente do eluente, onde seus íons são separados à medida que se movem pela coluna, dependendo de suas afinidades relativas com a resina. Depois de passarem pela coluna, chegam ao supressor, que seletivamente melhora a detecção dos íons da amostra, enquanto suprime a condutividade do eluente. Em seguida, o detector registra a condutância desses íons transmitindo um sinal para o computador.

Neste trabalho, o tipo de cromatografia de íons usado para a separação é aquele comumente conhecido como cromatografia de par iônico (ou de pareamento de íons).

O mecanismo de separação na cromatografia de par iônico (CPI) é baseado na adsorção e partição do analito com a fase estacionária, isto é, na hidrofobicidade da amostra. (Weiss, 1995). A fase móvel é composta por um solvente orgânico conhecido como modificador orgânico geralmente acetonitrila ou metanol e um íon hidrofóbico de carga oposta a do analito. No caso de analitos aniônicos usa-se em geral um composto contendo amônio quaternário chamado de reagente pareador iônico (RPI), que forma um par iônico neutro com os analitos presentes na amostra, e que será retido na fase estacionária apolar de resinas neutras de poliestireno-divinilbenzeno.

Para a separação de ânions, neste caso cianocomplexos de metais, resinas poliméricas são preferíveis já que sua tolerância a variações de pH é bastante alta, enquanto que resinas a base de sílica são estáveis em pHs de 2 a 8.

O avanço dos sistemas de separação em CI desde a implementação da técnica em 1975, possibilitou um desenvolvimento nos sistemas de supressão, a partir das colunas de troca iônica. Esses sistemas, apesar de eficientes possuíam o inconveniente da necessidade de regeneração, limitando o número de amostras em função da capacidade de troca da resina.

Hoje, utiliza-se a supressão por membranas de troca iônica que podem ser regeneradas continuamente (Stevens, 2002). Assim, com o desenvolvimento das membranas, estas foram aos poucos sendo introduzidas no sistema de supressão dos cromatógrafos de íons, permitindo seu uso também em sistemas de gradiente.

O sistema supressor por membranas apresenta benefícios para a detecção condutométrica, pois a supressão química é usada para simultaneamente reduzir a condutividade de fundo e com isso melhorar a condutividade dos íons dos analitos (cianocomplexos metálicos, por exemplo). A Figura 2 representa esquematicamente o mecanismo de supressão química para ânions enquanto que a Figura 3 detalha na supressora este mecanismo, utilizado em cromatografia de par iônico.

Em ambos os casos, os ânions são separados por pareamento iônico utilizando uma coluna NS1 10 μm (Dionex) com hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) como formador de par iônico. O empacotamento da coluna NS1 é feito à base de poliestireno, co-polimerizando-se estireno e divinilbenzeno (DVB). Estes dois grupos funcionais reagem simultaneamente, de forma cruzada com duas cadeias de poliestireno. A rigidez e a resistência mecânica do empacotamento é dada em função da quantidade de DVB presente. Cadeias com várias ligações cruzadas são mais rígidas, e portanto menos móveis.

Na Figura 2, os íons de amônio quaternário são trocados na supressora por íons hidrônio, que resulta na conversão de TBA^+OH^- em H_2O . Simultaneamente, os contra íons TBA^+ dos analitos são trocados pelo íon hidrônio. Assim, pelo fato deste íon apresentar condutância equivalente muito maior que o tetrabutilamônio, respectivamente $350 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $19,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, o par hidrônio-analito produzirá um sinal maior do que com o íon TBA^+ . Assim, num sistema com supressão química obtém-se melhor sinal do analito e baixa condutividade de fundo.

Como os ácidos fracos pouco se ionizam, produzem baixa resposta no detector de condutividade, o que justifica o fato de se usar a supressão química para se obter melhor sensibilidade.

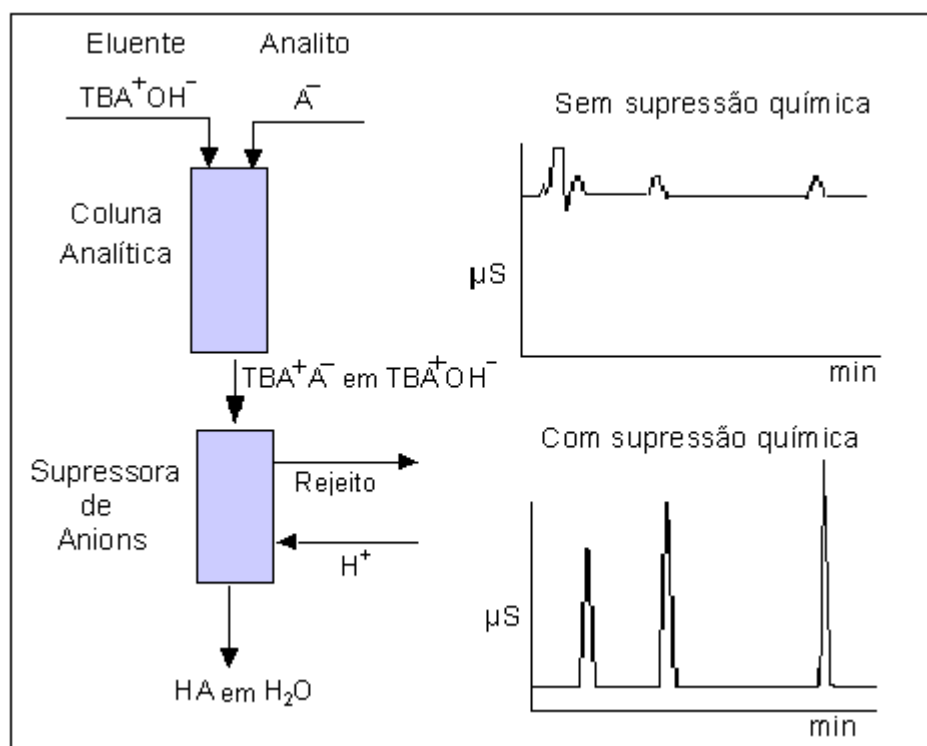


Figura 2 – Representação esquemática da supressão química.

Na supressora, de acordo com a Figura 3, o regenerante químico, ácido sulfúrico, libera íons hidrônio que se movem atravessando a membrana trocadora de cátions e combinam-se com os ânions do eluente básico, neste caso o hidróxido (OH^-), e formam água, que irá para o detector com o analito. Ao mesmo tempo, os cátions do eluente (TBA^+) atravessam a membrana substituindo os íons (H^+) do regenerante, sendo descartados.

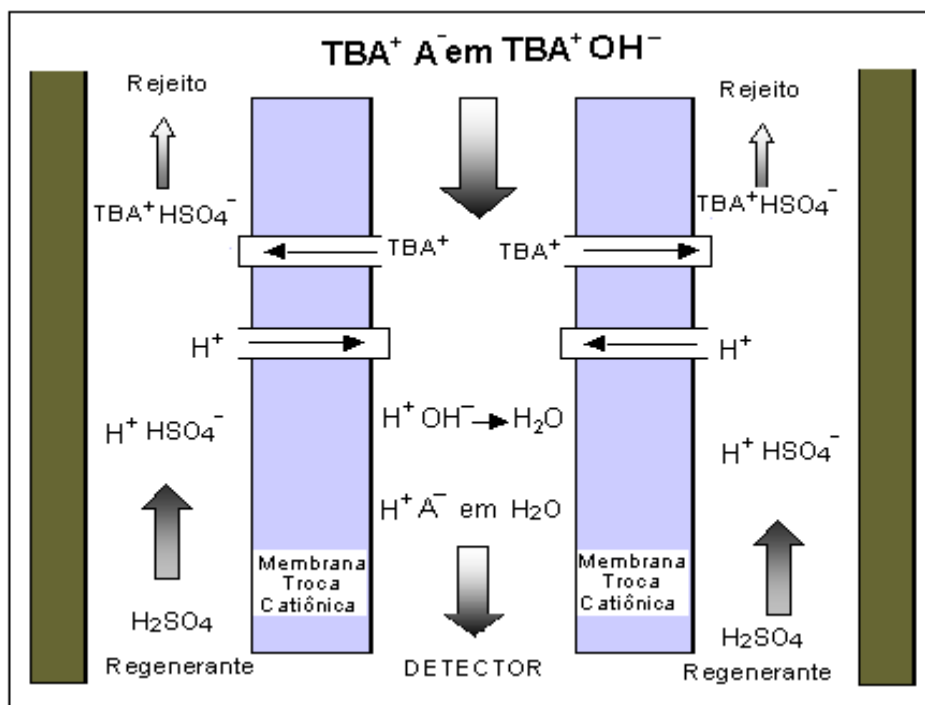


Figura 3 – Mecanismo de supressão em cromatografia de par iônico para determinação de ânions.

3.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLVENTE ORGÂNICO UTILIZADO NA FASE MÓVEL DO SISTEMA CROMATOGRÁFICO

A seleção da fase móvel é uma das etapas mais importantes em cromatografia líquida de fase reversa por utilizar misturas de solvente e água. Assim, para obter os melhores resultados na escolha desta fase, devem ser consideradas as propriedades químicas e físicas, além da pureza do solvente (Sadek, 1996).

Vários fatores devem ser observados para a escolha do solvente a ser usado no desenvolvimento do método cromatográfico. As propriedades mais importantes citadas, entre outras, segundo Collins et al. (1990); Sadek (1996); Seaver (1994); Snyder (1979), são:

- Viscosidade;
- Compatibilidade com a fase estacionária;
- Solubilidade da amostra e estabilidade química de seus componentes;
- Pureza e

➤ Toxicidade.

A escolha do solvente para o desenvolvimento cromatográfico, em termos práticos, é feita em função dos componentes a serem separados. A amostra deve, de preferência, ser dissolvida na própria fase móvel que será utilizada no processo de eluição, ou em um de seus componentes, para que não ocorra precipitação no injetor ou na coluna cromatográfica e posterior perda de resolução, sendo importante também que a fase móvel não decomponha nenhum dos componentes da amostra (Collins, 1990; Quattrocchi, 1992). Por outro lado, a presença de impurezas nos solventes pode interferir em aspectos importantes numa separação cromatográfica, como, afetar a reprodutibilidade nas separações (Seaver, 1995) e proporcionar modificações na seletividade da fase móvel (Quattrocchi, 1992). Por exemplo, a acetonitrila, solvente orgânico utilizado na fase móvel deste trabalho, pode conter impurezas como: álcoois, ácidos acrílico e acético, derivados do próprio processo de fabricação deste solvente, mas quando em baixas concentrações não chegam a afetar a reprodutibilidade (Snyder, 1979).

A viscosidade da fase móvel, talvez uma das propriedades físico-químicas mais importantes, pode influenciar consideravelmente a separação cromatográfica, porque o equilíbrio de troca de massa do soluto entre a fase móvel e a fase estacionária pode ser mais lento quando fases móveis mais viscosas são utilizadas. O resultado obtido pode ser picos mais largos e mais assimétricos. Além disso, uma maior viscosidade resulta, também, numa pressão maior na entrada da coluna cromatográfica (back pressure), com isso a vida útil da fase estacionária pode ser comprometida. Em casos onde há necessidade de eluição por gradiente, a alta viscosidade pode se tornar um problema, já que a pressão no sistema pode aumentar ao longo da mudança da composição da fase móvel. (Seaver, 1995).

A Figura 4 representa uma curva de viscosidade a 20 °C para diferentes concentrações de solventes orgânicos (acetonitrila, metanol e tetrahidrofurano) na fase móvel em um sistema cromatográfico de fase reversa. É possível observar que fases móveis contendo misturas de acetonitrila e água apresentam as menores viscosidades, enquanto que os demais solventes orgânicos formam misturas mais viscosas com a água. Essa talvez seja uma das razões da acetonitrila ser o solvente orgânico mais utilizado em cromatografia de fase reversa, pois segundo Snyder (1979) recomenda-se que a viscosidade adequada para a fase móvel seja menor ou igual a 0,5 cP.

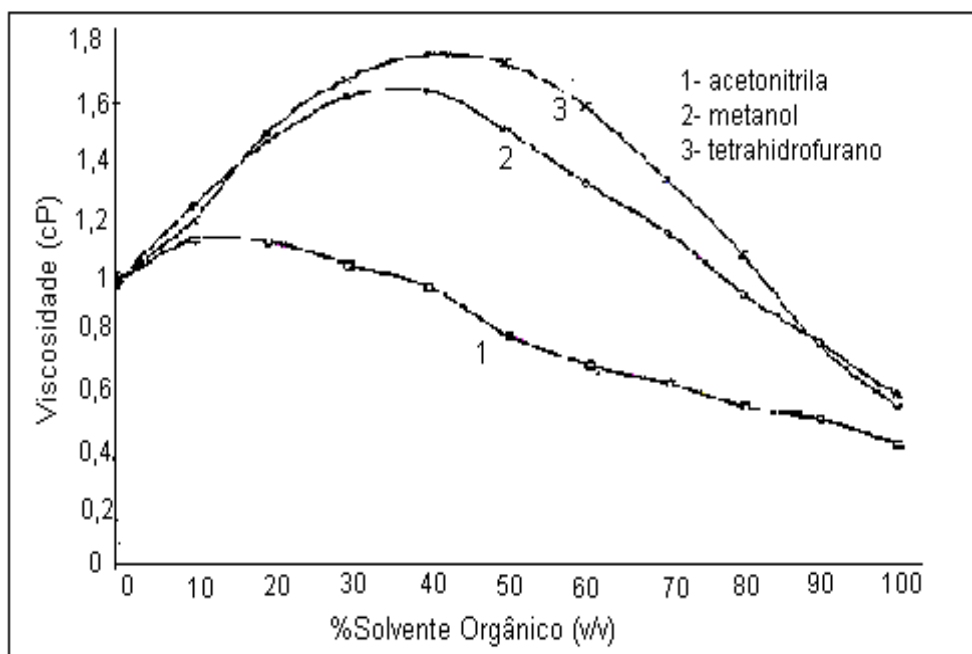


Figura 4 – Curvas de viscosidade para acetoneitrila, metanol, tetrahydrofurano em água a 20°C. (Sadek, 1996)

Um solvente com alta viscosidade, segundo Quatrocchi (1992), acarreta altas pressões, formando bolhas no sistema cromatográfico e baixa eficiência na separação.

Infelizmente, estes solventes orgânicos são geralmente tóxicos e inflamáveis, podendo representar riscos para o operador e por isso devem ser manuseados adequadamente (Snyder, 1979). A Tabela 02, relaciona alguns efeitos tóxicos dos solventes orgânicos mais utilizados.

Tabela 02 – Solventes orgânicos mais usados nas fases móveis de cromatografia líquida de fase reversa e seus efeitos tóxicos.

Solvente	Efeito Tóxico
Acetoneitrila	A inalação do vapor pode causar fadiga, náusea, diarreia e dor abdominal, irritação das membranas das mucosas; em casos severos podem ocorrer delírio, convulsões, paralisia e coma.
Metanol	A inalação do vapor em altas concentrações pode causar vertigens, distúrbios digestivos, paralisia de certos músculos. Pequenas concentrações podem causar náusea, vômito, dor de cabeça e irritação das membranas das mucosas.

Tetrahidrofurano	O vapor é irritante para os olhos e sistema respiratório; altas concentrações têm efeito alucinógeno.
------------------	---

Bretherick, 1986.

3.4 PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

Os parâmetros cromatográficos avaliam a qualidade e a eficiência da separação, podendo ser otimizados variando-se as propriedades das fases móvel e estacionária. Os valores desses parâmetros podem ser determinados a partir do cromatograma. A Figura 5 representa um cromatograma mostrando o modo como as medidas dos parâmetros cromatográficos podem ser realizadas.

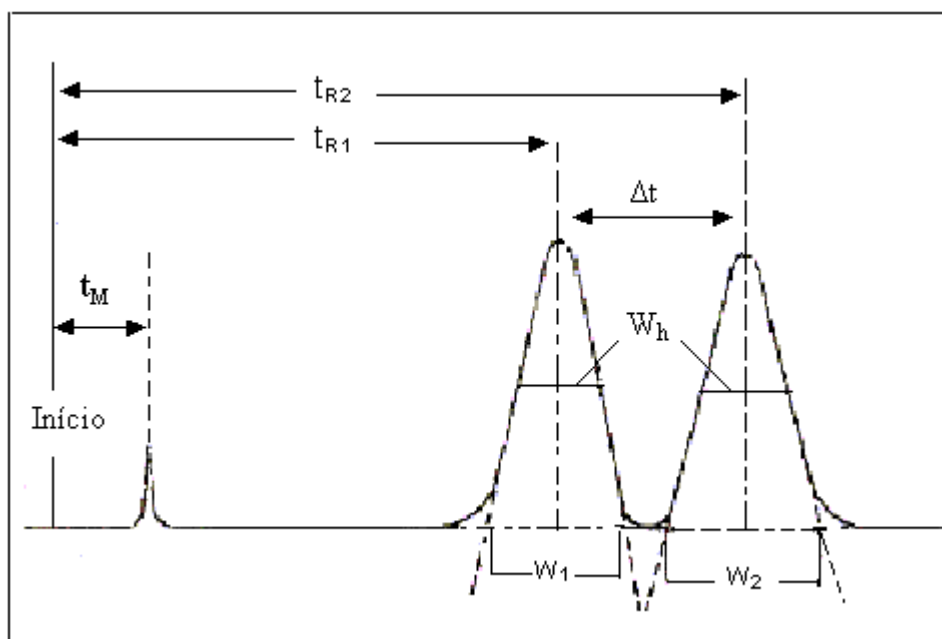


Figura 5 – Cromatograma ilustrando como os parâmetros cromatográficos podem ser determinados.

Assim, os parâmetros cromatográficos que devem ser analisados são:

Resolução (R)

O objetivo fundamental da cromatografia é a separação dos componentes de uma amostra, logo, torna-se necessário uma expressão quantitativa que qualifique esta separação. Assim, a resolução é determinada para dois picos adjacentes por intermédio da equação:

$$R = \frac{2 \Delta t}{w_{h1} + w_{h2}}$$

em que Δt é a diferença dos tempos de retenção entre picos adjacentes e w_{h1} e w_{h2} , a largura dos picos a meia altura.

Segundo Lanças (2004), a resolução serve também para determinar se o poder de separação do sistema para um par de analitos de interesse é mantido ao longo do tempo (verificar a estabilidade do sistema cromatográfico).

Em análises quantitativas, a resolução mínima requerida é 1,5 para todos os picos de interesse (Snyder, 1979).

Eficiência

A eficiência é função do número de pratos teóricos (N), ou seja, das etapas de equilíbrio da distribuição do soluto entre a fase móvel e a fase estacionária, sendo calculada a partir da largura do pico a meia altura, de acordo com os parâmetros ilustrados na Figura 5.

$$N = 5,545 (t_R / w_h)^2$$

Quanto menor o alargamento do pico, maior será a eficiência do sistema, N (Lanças, 2004). E, segundo Quatrocchi, 1992, N pode ser aumentado otimizando a vazão do sistema.

Assimetria

A assimetria (A_s) (tailing) é uma das formas mais comuns de se avaliar o alargamento dos picos (considerados Gaussianos) sendo uma medida da dispersão dos componentes da amostra no sistema cromatográfico, mas picos perfeitamente gaussianos são realmente infreqüentes

(Quattrocchi, 1992). Porém, algumas moléculas do soluto são mais fortemente retidas na fase estacionária do que outras, formando uma cauda no pico (tailing), enquanto caudas frontais, ocorrem quando a retenção do soluto na fase estacionária é menor do que se esperava, ou seja, há uma preferência das moléculas do soluto pela fase móvel.

A assimetria normalmente é calculada a 10% da altura do pico, como mostra a Figura 6. Segundo Lanças (2004), quanto mais o valor determinado aproximar-se da unidade, maior a simetria do pico e melhor seu comportamento cromatográfico.

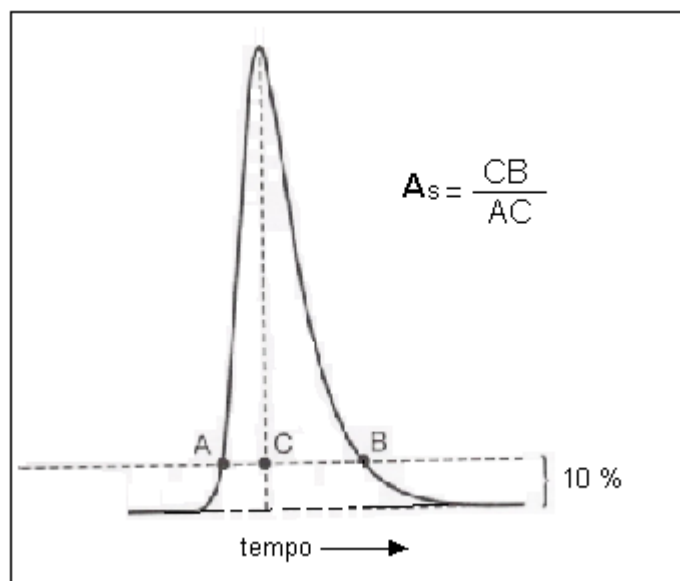


Figura 6 – Fator de assimetria de um pico cromatográfico. (Lanças,2004)

3.5 COMPOSTOS DE CIANETO

3.5.1 Propriedades

O íon cianeto é um bom agente complexante, e quase todos os metais de transição formam complexos com ele. Sua mobilidade, em forma iônica, nos ecossistemas pode aumentar ou diminuir em virtude da presença de metais de transição.

Os cianocomplexos metálicos são carregados negativamente e formam complexos iônicos de um ou mais íons cianeto ligados a cátions de metais de transição. Estes complexos têm fórmula geral $[M(CN)_b]^{x-}$, onde M representa os cátions de metais de transição, por exemplo,

Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , b é o número de íons cianeto ligados e x é a carga aniônica total do complexo.

A estabilidade dos cianocomplexos metálicos varia com a capacidade de dissociação total do complexo, por exemplo, $Cd(CN)_4^{2-}$ e $Zn(CN)_4^{2-}$ são considerados de baixa estabilidade enquanto que $Cu(CN)_4^{3-}$ e $Ni(CN)_4^{2-}$ são considerados de média estabilidade e $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ e $Co(CN)_6^{3-}$ são considerados de alta estabilidade, e de acordo com Kunz (1978) os complexos de ferro II e ferro III (ferrocianeto e ferricianeto) são os principais cianocomplexos estáveis encontrados nos efluentes de refinarias. Algumas das constantes de estabilidade dos cianocomplexos metálicos podem ser vistas na Tabela 03.

Tabela 03 Constantes de estabilidade de alguns cianocomplexos metálicos.

Íon Metálico	Complexo	Log K
Ag (I)	$Ag(CN)_2^-$	20,9
Zn(II)	$Zn(CN)_4^{2-}$	21,5
Cd(II)	$Cd(CN)_4^{2-}$	18,9
Co(III)	$Co(CN)_6^{3-}$	64,0
Au(I)	$Au(CN)_2^-$	37,0
Pt(II)	$Pt(CN)_4^{2-}$	40,0
Cu(I)	$Cu(CN)_4^{3-}$	27,9
Cu(II)	$Cu(CN)_4^{2-}$	25,0
Fe(II)	$Fe(CN)_6^{4-}$	36,9
Fe(III)	$Fe(CN)_6^{3-}$	43,9
Ni(II)	$Ni(CN)_4^{2-}$	31,0

Haddad e Kalambaheti, 1991.

Além dos cianocomplexos metálicos, existem também os compostos de cianetos simples.

Os cianetos simples são aqueles facilmente convertidos a cianeto de hidrogênio, podendo ser subdivididos em complexos solúveis e insolúveis. Os solúveis são principalmente os de metais alcalinos e alcalinos terrosos (Na, K, Ca) também podendo incluir o de Hg. Os cianetos simples insolúveis são os de Zn, Co, Ni e Ag.

Do ponto de vista analítico, outros termos são utilizados para cianetos: Cianeto total – quando a medida inclui todas as espécies contendo cianeto na amostra, sendo os cianetos simples ou os complexados. Cianeto dissociável em ácido fraco – são aqueles que podem ser determinados como cianeto livre após a decomposição em meio ácido e destilação. Cianeto sensível a cloração – somente as espécies dissociáveis de cianeto e tiocianato são oxidadas pelo cloro, em solução alcalina, resultando na formação do cloreto de cianogênio (CNCl) que após a hidrólise é convertido a cianato. Este método diferencia cianeto total e o sensível a cloração, sendo esse método altamente dependente da temperatura, do tempo de cloração, da quantidade de agente clorador (hipoclorito de sódio) e da composição da amostra (Barnes et al. 2000; Haddad e Kalambaheti, 1991).

3.5.2 Toxicidade

O cianeto de hidrogênio é uma substância habitualmente encontrada na forma gasosa, mas que também pode ser gerado por compostos no estado líquido ou sólido, sendo um dos venenos conhecidos de ação mais rápida - pode ser letal em questão de minutos. Ele possui um odor característico de amêndoas amargas, mas que não é percebido por cerca de 40% das pessoas, uma capacidade que é definida geneticamente. Pode ser classificado como um asfixiante sistêmico, uma vez que age bloqueando o processamento do oxigênio ao nível celular, após ser absorvido e distribuído sistemicamente.

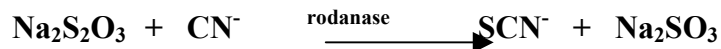
Devido ao fato de ser uma substância não-ionizada e de baixo peso molecular, atravessa as membranas com facilidade, sendo prontamente absorvido em todas as vias de exposição: inalação, ingestão, transdérmica, conjuntival e parenteral. A inalação de cianeto de hidrogênio em altas concentrações provoca sintomatologia quase imediata, com complicações como o óbito em poucos minutos; a ingestão de altas doses pode levar a efeitos semelhantes em 3 a 20 minutos.

A dose letal dos sais de cianeto é estimada entre 200-300 mg para um adulto; e de ácido cianídrico (HCN) 50-100 mg. Concentrações no ar de 0,2 a 0,3 mg/m³ (200-300 ppm) são rapidamente fatais.

O íon cianeto possui uma afinidade muito grande por metais e liga-se com facilidade a esta porção das metaloenzimas no organismo, provocando sua inibição. Seus principais efeitos tóxicos são atribuídos à sua interação com o íon férrico da enzima mitocondrial citocromo

oxidase, que possui um papel central na cadeia de transporte de elétrons e, portanto, no metabolismo aeróbico. Trata-se de uma ligação reversível, porém bastante estável. A inibição desta enzima resulta em anóxia tissular e desencadeamento de metabolismo anaeróbio, com diminuição da produção de ATP, produção de ácido láctico e acidose metabólica. A ação da substância sobre as células quimiorreceptoras no sistema nervoso central provoca hiperventilação inicial - pela incapacidade delas de captar oxigênio. Os órgãos que mais utilizam oxigênio são os primeiros a sofrer, assim, posteriormente, ocorre depressão do centro respiratório pela hipóxia, e isto determina hipoventilação, depressão miocárdica e diminuição do débito cardíaco. (Campos, 2003).

A principal via de metabolização do cianeto é hepática (responsável por 80% do processo), através de uma enzima chamada rodanase, que o complexa com um radical enxofre e produz tiocianato, um metabólito relativamente atóxico que é excretado pelos rins. (Goodman e Gilman, 1987)



Apesar de não ser acumulativo no organismo, a maioria dos problemas sérios decorrentes da utilização de cianeto consiste nos efeitos crônicos e letais aos seres vivos. Em particular, as espécies aquáticas são mais propensas a serem intoxicadas, de médio a longo prazo, pois a luz causa fotodecomposição dos cianocomplexos gerando cianeto livre, tornando-os muito perigosos para a vida aquática, conduzindo a resultados diversos como, diminuição do tamanho comum desses espécimes, da produção de ovos, da velocidade de nado, etc. O impacto ambiental do cianeto depende da espécie química em solução e do comportamento das diferentes espécies nas águas de receptação.

3.5.3 Ocorrência

Os compostos de cianeto entram no ambiente por diversos caminhos. Esses compostos podem liberar os cianetos livres extremamente tóxicos (ácido cianídrico, e íon cianeto), por isso existe a necessidade de determinação rápida e precisa de cianetos em ar, águas residuais, águas subterrâneas, efluentes e solos. Em solos, o cianeto pode estar presente como espécies solúveis e como complexos estáveis insolúveis. As espécies solúveis são as que oferecem maior risco,

porque elas podem se difundir prontamente através de operações de derramamento, vazamento ou limpeza. A infiltração de cianeto no solo também pode afetar o balanço de nutrientes prejudicando o crescimento de plantas (Adeloju et al., 1986).

O cianeto de hidrogênio é emitido para atmosfera pelo alcatrão e hulha e indústrias plásticas durante a fabricação de acrilonitrila e várias resinas. A galvanoplastia, a extração de metais preciosos e a purificação de alto-forno também são importantes fontes de HCN no ar. Como efeitos toxicológicos prejudiciais aos seres humanos são observados a concentrações muito baixas, são necessários métodos simples, rápidos e sensíveis para o controle de possíveis liberações acidentais (Sicília, 1999).

Outras fontes de cianeto são os efluentes de determinados grupos de indústrias, que elaboram produtos manufaturados à base de mandioca. 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 (Marin et al., 2000).

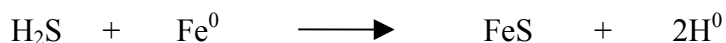
3.6 PROVÁVEL FORMAÇÃO DE FERRO-COMPLEXOS DE CIANETO

O cianeto livre forma complexos com uma grande variedade de metais como ferro, níquel, cobalto e outros. Estes metais são normalmente encontrados nas correntes e efluentes de refinarias de petróleo, o que nos indica a probabilidade da presença de seus respectivos complexos.

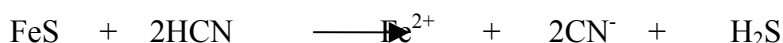
Os cianocomplexos de ferro II e ferro III, juntamente com o de cobalto, possuem grande estabilidade, mesmo em condições de alta temperatura e baixo pH, em comparação com os cianocomplexos de outros metais. Isso pode ser verificado pelas constantes de estabilidade já mostradas na Tabela 4.

Ferricianeto $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e ferrocianeto $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ são formados, principalmente como produtos de corrosão. Após a geração de ácido cianídrico no reator de craqueamento de petróleo, o efluente gasoso é injetado em água para controle de corrosão juntamente com outros gases também formados nesta etapa (por exemplo: ácido sulfídrico e amônia). Acredita-se que as reações mostradas a seguir contribuam para a formação de cianocomplexos de ferro, provavelmente as espécies mais abundantes.

Ácido sulfídrico reage com o aço da parede do reator de craqueamento, formando uma película de sulfeto ferroso.



O ácido cianídrico formado na etapa de craqueamento do petróleo, devido a reação de C com N em meio ácido, tende a reagir com a película de sulfeto ferroso gerando o ácido sulfídrico e íons cianeto e ferroso.



Os íons ferro e cianeto se combinam formando ferrocianeto (Kunz & Casey, 1978).



Na bibliografia consultada não houve referência à proporção dos complexos de ferro II e ferro III nos efluentes estudados. Segundo MacDiarmid e Hall (1953) o ferrocianeto pode, em contato com a água, sofrer oxidação transformando-se em ferricianeto.

A água ácida produzida de plantas de craqueamento catalítico em leito fluidizado de refinarias frequentemente contém de 5 a 50 mg.L⁻¹ de HCN. Para evitar a corrosão e resultante entupimento na tubulação e equipamento, é necessário um inibidor de corrosão. A dosagem de um inibidor de corrosão, tal como polissulfeto, é baseada na quantidade de HCN, sendo que se torna crucial a determinação exata de sua concentração na água ácida. Estima-se que cerca de 2,0 g.L⁻¹ de H₂S está comumente presente nestas águas, isso causa uma séria interferência na medida de HCN, tornando necessário um pré-tratamento da amostra para remover o H₂S por reação com PbCO₃ ou Pb(CH₃COO)₂ (Sheu e Weng, 2000), ou outros sais precipitantes de sulfetos pouco solúveis.

3.7 MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS DE CIANETO

Como o cianeto é facilmente oxidado e complexado, cuidados devem ser tomados para preservá-lo no estado químico em que ele ocorre no sistema do qual esta sendo amostrado. Entre os vários métodos de preservação da amostra são sugeridos conservá-la à baixa temperatura para evitar degradação bacteriológica, e evitar a exposição à radiação ultravioleta para não decompor os cianocomplexos. A natureza do tratamento preliminar varia de acordo com os interferentes presentes na amostra, como: sulfetos, ácidos graxos e agentes oxidantes que serão removidos através de procedimentos especiais. A maioria das outras substâncias interferentes é removida por processo de destilação, onde o HCN liberado é destilado e separado dos interferentes.

O sulfeto sempre destila junto com o cianeto e interfere com a maioria dos métodos analíticos. A adição de carbonato de chumbo (PbCO_3) ou nitrato de cádmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ à amostra antes da destilação, formará um precipitado com o sulfeto (CdS ou PbS). Após a adição, torna-se necessário a imediata filtração para minimizar a perda do cianeto devido a reações com o material precipitado. Tiocianato pode também causar interferência com alguns métodos e mesmo se decompor para cianeto e sulfeto durante a destilação.

Drikas e Routley (1988) examinaram a adição de sais de chumbo (PbCO_3) para remover sulfeto, com objetivo de determinar o cianeto total. Ao observarem a baixa recuperação de cianeto sugeriram que algum cianeto é perdido por complexação ou por oclusão no PbS precipitado. Propuseram uma adição estequiométrica de acetato de chumbo como meio de eliminar a interferência de sulfeto.

Wilmot et al. (1996), investigaram a ação do PbS formado quando adicionaram PbCO_3 para minimizar a interferência de sulfeto e verificaram a importância da rápida filtração do PbS formado. Concluíram que o cianeto não era perdido por oclusão ou complexação e sim por formação de tiocianato. Concluíram que, o PbS atua como um catalisador e como uma fonte de enxofre reativo. Esta observação é confirmada pelo fato de que cianeto e sulfeto em solução aquosa homogênea reagem muito lentamente para formar o tiocianato. Aconselharam então, a destilação sem adição de PbCO_3 na solução absorvedora durante a destilação. Após a destilação, pode ser adicionado o carbonato de chumbo e realizada a filtração imediatamente, de modo a evitar a perda de cianeto. Esse procedimento é aconselhado para o caso das amostras precisarem ser preservadas no campo por longo período. Durante a destilação, a possível oxidação de cianeto

pode levar a baixos resultados. Acido fosfórico pode ser adicionado para impedir a oxidação dos cianocomplexos (Geetha e Balasubramanian, 2001).

A maioria das determinações de cianeto, particularmente em amostras de águas residuais, envolvem medidas do cianeto total, que é determinado após a destilação e imediata filtração. O método ASTM D 2036-97 é validado para determinação de cianeto total em água potável, de superfície e rejeitos domésticos e industriais usando a cromatografia de íons associada a outras técnicas de medidas analíticas. Neste método o cianeto é separado por uma coluna AS7 Dionex equilibrada com uma fase móvel contendo NaOH 100 mM com acetato de sódio 500 mM em 0,5% (v/v) de etilenodiamina. O cianeto depois de separado é detectado usando um detector eletroquímico com eletrodo de Ag operando a 0,05 V. Esta detecção é a mais sensível, com limite de detecção médio de $2\mu\text{g.L}^{-1}$ quando se usa um volume de injeção de 1 mL e pode ser tolerado uma concentração de compostos de enxofre, como interferentes, até 100 vezes o nível de cianeto, sem comprometer a eficiência do método. A faixa de aplicação deste método é de $10\mu\text{g.L}^{-1}$ a 10mg.L^{-1} de cianeto. (Jackson, 2000)

Segundo a Dionex (2004), a ASTM juntamente com a EPA aprovaram um método para determinação de cianocomplexos metálicos em águas ambientais usando cromatografia de troca aniônica com detecção UV, onde os cianocomplexos de metais determinados foram: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Foi utilizado um sistema cromatográfico com eluição por gradiente empregando a pré-concentração on-line da amostra, sendo composto de uma coluna separadora de troca iônica 2mm AS11, uma pré-coluna AG11 e na saída do eluente A foi instalada uma coluna (trap column) para remover as impurezas presentes na solução de cianeto de sódio que podem aumentar o ruído do sinal de fundo. Após a separação, os analitos foram quantificados pela medida de suas absorvâncias a 215 nm. Os eluentes utilizados foram: eluente A –hidróxido de sódio 20 mM, cianeto de sódio 150 mM; eluente B –hidróxido de sódio 20 mM, perclorato de sódio 300 mM; eluente C hidróxido de sódio 20 mM, com volume de injeção de 5 mL sendo o tempo de análise de 32 minutos. O método utilizado para pré-tratamento das amostras foi descrito no método 4500 do Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1989. O pH das amostras foi ajustado para 12,5 utilizando hidróxido de sódio, e em seguida armazenadas em vidro âmbar a baixa temperatura (4 - 6 °C), podem ser preservadas por 14 dias (neste caso é baixa a concentração de sulfeto).

Como resultado, observou-se que os cianocomplexos de Cu, Au e Ni em altas concentrações coeluem, sendo que para otimizar a separação podem ser feitas diluições ou ser modificado o gradiente de eluição. Foram utilizadas curvas de adição padrão e regressão linear para ajustamento dos pontos para todas as amostras, e obtiveram limite de detecção para o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, respectivamente de $1\mu\text{g.L}^{-1}$ e $50\mu\text{g.L}^{-1}$. Na amostra de água de superfície, os picos apresentaram cauda (tailing), podendo esta matriz conter expressiva concentração de bicarbonato ou substâncias orgânicas que absorvam no mesmo comprimento de onda dos cianocomplexos metálicos. O método também admite que em condições alcalinas, o ferricianeto se reduz a ferrocianeto, resultando apenas um pico, sendo a calibração baseada neste último. Caso o ferricianeto esteja presente na amostra, por não ter sido reduzido, ele formará uma cauda no pico do ferrocianeto.

Nonomura, 1987, desenvolveu um método para determinação indireta de cianeto livre e cianocomplexos metálicos utilizando a cromatografia de íons com detecção por condutividade em amostra de rejeitos industriais, através da oxidação do íon cianeto com hipoclorito de sódio produzindo o íon cianato. Entretanto, os autores descobriram que tanto os complexos de ferro quanto os de cobalto, eram oxidados e conseqüentemente, este método foi incapaz de determiná-los (Carpenter et al., 2000). Um sinal muito alto do íon cloreto no início de cada cromatograma e um desgaste na resina (coluna) durante as análises foram observados.

Em seguida, Nonomura e Hobo, 1989, buscaram a substituição do hipoclorito de sódio por outro agente oxidante a cloramina-T, que é geralmente usada em colorimetria. Observou-se que a resina da coluna é menos desgastada e que ocorre uma diminuição do sinal do íon cloreto, sendo este um método mais simples, rápido e que não necessita de controle de pH.

Segundo Grigorava e colaboradores, 1987, os avanços da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em fase reversa têm possibilitado a identificação e determinação de cianocomplexos estáveis. Para tal, utilizou como fase móvel 2,5 mM de sulfato de tetrabutylamônio e metanol (70:30 v/v), com detecção UV a 210 nm, uma coluna C18, vazão de 1 mL/min e tempo de análise de 30 minutos. Embora a acetonitrila seja o solvente orgânico mais utilizado, devido a estabilidade da linha de base, transparência na região UV e da alta eficiência na separação, o metanol foi escolhido por causa do baixo custo e por não alterar a eficiência da separação. O pH das soluções padrão foi ajustado para um valor maior que 10, prevenindo a degradação dos cianocomplexos metálicos.

O limite de detecção para um volume de injeção de 20 μL foi 0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e um volume de 100 μL permite detectar 0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A eficiência do método foi verificada pela análise de amostras de indústria metalúrgica e de proteção ambiental contendo diferentes cianocomplexos metálicos.

Os cianocomplexos metálicos foram identificados pelos seus tempos de retenção seguindo a ordem decrescente de polaridade do par iônico, de modo que o par mais polar elui primeiro, nesta ordem: Cu^+ , Ag^+ , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} e Au^+ . A seletividade foi avaliada por diferentes concentrações do reagente pareador iônico, sulfato de tetrabutilamônio, observando-se uma resolução ruim a 1,5 mM, sendo que o aumento de sua concentração melhorou a separação mas ocorreu coeluição com os cianocomplexos de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a 2,0 mM. Em 2,7mM observou-se uma cauda (tailing) no sinal do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e pouca resolução para os sinais dos complexos de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. A melhor separação ocorreu em 2,5 mM apesar da resolução dos complexos de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ não ter sido satisfatória. A possibilidade de melhorar a resolução dos cianocomplexos metálicos foi avaliada por diferentes proporções do metanol, modificador orgânico, na fase móvel, que a 35% obtém um tempo de análise menor que 22 minutos, sendo que a 32% este tempo passa para 26 minutos, não melhorando a resolução. Com 30% o tempo de análise é de 28 minutos promovendo uma melhora na resolução de todos os picos, observando-se cauda apenas no complexo de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. Concluíram que a cromatografia líquida em fase reversa com pareamento iônico possibilita a separação e determinação dos cianocomplexos metálicos, eliminando os problemas associados à troca iônica, tais como, precisão de pH, controle de temperatura, reprodutibilidade e tempo de vida curto da coluna.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos

Os cianocomplexos metálicos de ferro II, níquel (II) e cobalto (III) foram determinados por cromatografia de íons, utilizando o cromatógrafo de íons DIONEX, modelo ICS 2500, com uma bomba gradiente GP 50, uma célula de condutividade com estabilizador de detecção DS3 controlada por um módulo ED 50, uma supressora ASRS ultra 4mm, uma coluna PS/DVB NS1 10 μm (4 x 250 mm), uma pré-coluna PS/DVB NG1 10 μm (4 x 250 mm). Foram utilizados também um purificador de água Milli-Q

Simplicity, um banho Ultra-som Thornton, filtros 0,22 µm Millex da Millipore e seringa hipodérmica descartável de 1 mL.

4.2 Reagentes Utilizados

Cianeto de sódio – Grupo Química

Ferrocianeto de potássio trihidratado – SPECTRUM

Tetracianoniquelato (II) de potássio, hexacianocobaltato (III) de potássio, hidróxido de tetrabutilamônio e carbonato de sódio – ACROS ORGANICS

Acetonitrila grau HPLC – TEDIA

4.3 Padrões e Eluentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e todas as soluções padrão e eluente foram preparadas com água deionizada. Os padrões dos cianocomplexos de cobalto (III), níquel (II) e ferro (II) foram preparados por dissolução de seus respectivos sais de potássio e armazenados em vidro âmbar à baixa temperatura. Os padrões de calibração e eluentes eram preparados no dia das análises, sendo que a mistura dos componentes da fase móvel, era degaseificada em banho ultra-sônico antes do uso.

4.3.1 Preparo das soluções estoque e padrão

- Solução estoque de ferrocianeto de potássio trihidratado, 5 mg CN⁻.L⁻¹: Dissolver 0,0472 g de ferrocianeto de potássio trihidratado em água deionizada, transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- Solução estoque de tetracianoniquelato (II) de potássio, 5 mg CN⁻.L⁻¹: Dissolver 0,0463 g de tetracianoniquelato (II) de potássio em água deionizada, transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.

- Solução estoque de hexacianocobaltato (III) de potássio (95%), 5 mg CN⁻.L⁻¹: Dissolver 0,0405 g de hexacianocobaltato (III) de potássio (95%) em água deionizada, transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- Soluções padrão dos cianocomplexos metálicos: A partir das soluções estoque preparam-se soluções padrão contendo diferentes concentrações dos cianocomplexos metálicos e mistura destes.

4.4 DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO

O primeiro teste para o desenvolvimento do método, foi realizado de acordo com as condições estabelecidas por Weiss (1995), que utilizou uma coluna NS1 10 µm, vazão 1mL/min e volume de injeção de 50µL com fase móvel contendo TBAOH2 mM, Na₂CO₃ 0,3 mM e acetonitrila (60:40 v/v), para separar os complexos de Fe(CN)₆⁴⁻ e Fe(CN)₆³⁻ nas concentrações de 5 ppm cada. Nessas mesmas condições, modificando apenas a composição da fase móvel para TBAOH2 mM, Na₂CO₃ 0,1 mM, NaCN 0,2 mM e acetonitrila (70:30 v/v) separou também os complexos de Ni(CN)₄²⁻ e Co(CN)₆³⁻. Essas duas fases móveis foram testadas no cromatógrafo de íons DIONEX modelo ICS 2500, mas não se obteve nenhum sinal, apenas um grande ruído na linha de base, não sendo detectado nenhum analito injetado. Assim esse teste inicial teve o propósito de se obter as primeiras informações sobre as condições cromatográficas, a fim de subsidiar os experimentos de otimização das variáveis químicas e físicas do sistema.

4.4.1 Otimização das Variáveis Químicas e Físicas do Sistema Cromatográfico

Esta etapa do trabalho visa a otimização da fase móvel, com o intuito de encontrar a melhor composição para separar e quantificar os cianocomplexos de ferro (II), níquel (II) e cobalto (III).

Tomando-se por base as condições utilizadas inicialmente, o estudo da otimização das variáveis químicas, permeou o efeito da concentração de cada componente da fase móvel, variando-se um por vez (procedimento univariado).

A concentração do primeiro reagente, o carbonato de sódio (Na₂CO₃), foi testada sendo fixada àquela que proporcionou as melhores condições cromatográficas para a separação dos

cianocomplexos metálicos de interesse. Em seguida, o mesmo procedimento foi utilizado para os demais componentes da fase móvel, sempre mantendo a concentração do reagente já otimizado fixa no valor de melhor desempenho.

O volume fixo de injeção foi de 50µL e vazão sempre mantida em 1 mL/min. Os padrões foram filtrados em filtros Millipore 0,45 µm e introduzidos, separadamente, com uma seringa hipodérmica descartável de 1 mL, no sistema de injeção do cromatógrafo de íons.

Foram preparados vários eluentes com concentrações de carbonato de sódio: 3,0 mM; 2,5 mM; 1,7 mM, 1mM em uma fase móvel contendo 2mM de TBAOH e 30% de acetonitrila (70:30 v/v) para cada concentração. Após todos os testes, a concentração que proporcionou os melhores resultados em relação ao tempo de retenção, foi a concentração de 1 mM de carbonato de sódio.

Essa concentração conduziu a melhores resultados em relação ao tempo de análise, mas por outro lado, principalmente o cianocomplexo de níquel (II) apresentou um alargamento na base do pico e conseqüentemente uma diminuição na eficiência do sistema. Segundo Weiss, 1995, esse complexo pode ser parcialmente dissociado na etapa da separação cromatográfica podendo não ser completamente detectado, devido a sua baixa constante de estabilidade, conforme pode ser visualizado na Tabela 03. Assim, para garantir a sua integridade durante o processo cromatográfico, Weiss (1995), sugere adicionar à fase móvel uma concentração considerável, em relação aos demais componentes, de cianeto de sódio. Portanto, para trabalhos futuros, os eluentes passaram a conter também 0,1M deste sal.

O passo seguinte foi otimizar a concentração da acetonitrila, o modificador orgânico, sendo testadas as proporções de 30%, 27% e 23%. Considerando seu efeito sobre o tempo de retenção e sobre a seletividade dos cianocomplexos metálicos, a proporção de acetonitrila na fase móvel que possibilitou uma melhora na separação foi a de 23%, embora não se obtendo a separação de todos os analitos de interesse. Assim, para otimizar a separação de todos os cianocomplexos metálicos, foi necessário diminuir a vazão da fase móvel do sistema cromatográfico, sendo esta a única variável física alterada durante o desenvolvimento deste método.

Por fim, a vazão da fase móvel que proporcionou as melhores condições cromatográficas e promoveu a separação dos complexos de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ foi de 0,7 mL/min, mantendo fixas as variáveis químicas anteriormente otimizadas.

Após a otimização das variáveis químicas e físicas do sistema cromatográfico, a composição da fase móvel que proporcionou a separação dos cianocomplexos metálicos foi: 1

mM de carbonato de sódio, 2 mM de hidróxido de tetrabutilamônio, 0,1 M de cianeto de sódio e acetonitrila (77:23 v/v), e vazão de 0,7 mL/min.

4.4.2 Amostras Reais

Como etapa final do trabalho, aplicou-se o método desenvolvido a amostras de correntes de refinaria para determinação dos cianocomplexos de ferro (II), cobalto (III) e níquel (II). A validação do método foi feita através do método de adição padrão, que consiste em determinar a concentração do analito de interesse a partir de um gráfico de calibração, por meio da adição sucessiva de quantidades conhecidas do padrão a um volume constante de amostra.

Foram analisadas dez amostras de correntes de refinaria em dois reatores de craqueamento, sendo cinco do DCCF e cinco do DH.

Para que a análise tenha um resultado confiável, determinados cuidados devem ser observados quanto à preservação da integridade da amostra. Os cuidados devem abordar desde o tipo de frasco a ser utilizado para a amostragem, passando pelo procedimento de conservação e de transporte, até o momento da análise em si. As amostras foram coletadas em vidro âmbar e acondicionadas em baixa temperatura, para impedir a fotodecomposição dos cianocomplexos. A preservação química foi utilizada para alcançar a estabilidade da amostra após a coleta.

As amostras das duas torres foram pré-tratadas da mesma forma, como segue:

- A primeira e a segunda sem preservação,
- A terceira com adição de 0,2 g/L de acetato de zinco,
- A quarta com adição de 0,2 g/L de carbonato de chumbo e
- A quinta com adição de hidróxido de sódio até pH 9.

Neste tipo de correntes de refinaria, devido ao alto teor de sulfeto normalmente presente, torna-se imprescindível um tratamento da amostra, para evitar a reação do sulfeto com o cianeto, gerando tiocianato.

Foram utilizados estes modos de preservação por serem os mais recomendados pela literatura (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2000) e também os mais usados pelas empresas que refinam petróleo. Também, duas amostras não preservadas foram obtidas com a finalidade de se verificar a influência do excesso de sulfeto na estabilidade dos cianocomplexos metálicos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CARBONATO DE SÓDIO NA FASE MÓVEL

Segundo Weiss (1995), o carbonato de sódio é considerado um aditivo inorgânico; quando adicionado à fase móvel, influencia na diminuição do tempo de retenção de ânions com duas ou mais cargas e melhora o aspecto de seus picos. De acordo com o modelo dinâmico da troca iônica, provavelmente os íons carbonato promovem um equilíbrio na competição entre os íons do analito com os grupos de troca, que são adsorvidos na superfície da fase estacionária. Esta talvez seja uma explicação plausível para o efeito da força do carbonato sobre o tempo de retenção dessas espécies.

Os testes iniciais foram avaliados em relação ao tempo de retenção em uma fase móvel contendo TBAOH 2mM, 30% de acetonitrila e várias concentrações de carbonato de sódio, como mencionado anteriormente.

De acordo com a Figura 07, que mostra o efeito da concentração de carbonato de sódio em relação ao tempo de retenção dos cianocomplexos de níquel (II), ferro (II) e cobalto (III), pode-se observar que o aditivo inorgânico exerce uma forte influência sobre o tempo de retenção, pois quando não adicionado à fase móvel o tempo de análise é muito longo, se torna inadequado para análises de rotina. Ao adicionar Na_2CO_3 1 mM no eluente, observa-se que ocorre uma queda brusca no tempo de retenção enquanto que ao aumentar sua concentração para 1,7 mM e 2,5 mM praticamente esse parâmetro não se altera. Em 3mM o carbonato exerce uma influência ainda maior, podendo-se dizer que os cianocomplexos chegam a eluir próximos ao tempo morto, perdendo-se assim em resolução.

Em vista disso, a concentração de carbonato de sódio escolhida para testes futuros foi fixada em 1 mM, pois deve-se considerar que ainda será adicionado cianeto na fase móvel. Por não se conhecer o efeito do CN^- sobre o tempo de retenção, optou-se por trabalhar com uma concentração menor CO_3^{-2} , visto sua forte influência neste parâmetro.

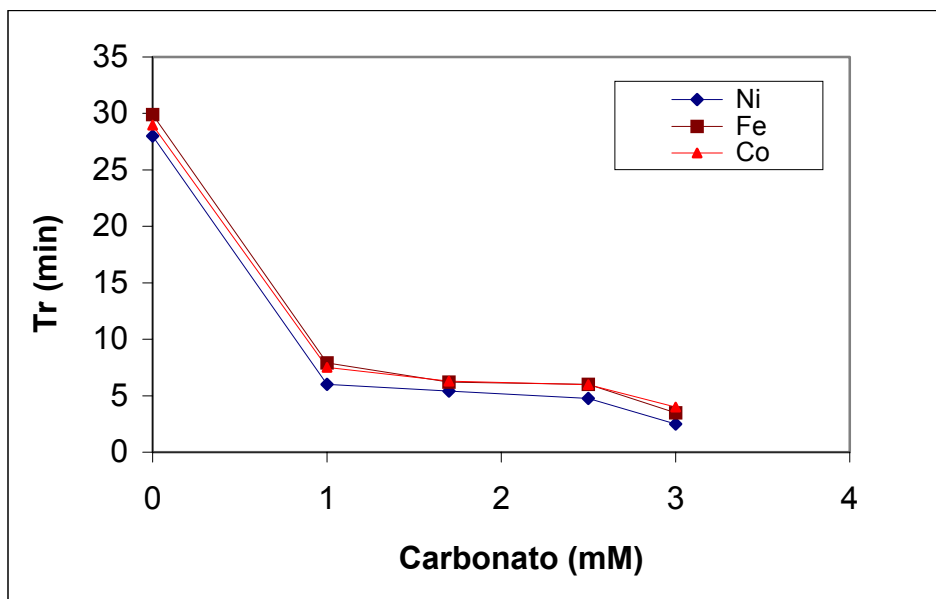


Figura 07– Efeito da concentração do carbonato de sódio sobre o tempo de retenção dos cianocomplexos metálicos.

5.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CIANETO DE SÓDIO NA FASE MÓVEL

Em relação à fase móvel utilizada anteriormente, 1mM Na₂CO₃, 2 mM TBAOH e 30% ACN (70:30 v/v), pode-se observar de acordo com a Figura 08a, que o cianocomplexo de níquel apresentou uma eficiência muito pequena, conseqüentemente um alargamento da banda. Também, observa-se a presença de um pico na cauda frontal do cromatograma deste complexo. Weiss (1995) sugere que esse complexo pode dissociar parcialmente na etapa da separação cromatográfica e recomenda a adição de cianeto 0,1 M na fase móvel. Isso acarreta o deslocamento do equilíbrio para a esquerda, como segue: $Ni(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- + CN^-$, garantindo então sua integridade na fase móvel. Haddad, 1991, adicionou várias concentrações de cianeto na fase móvel pelo fato do complexo de $Cu(CN)_4^{3-}$ apresentar pouca recuperação e baixa constante de estabilidade, com o objetivo de deslocar o equilíbrio para a formação deste complexo. Observou ainda que a adição de cianeto na fase móvel interfere no tempo de retenção dos cianocomplexos estudados.

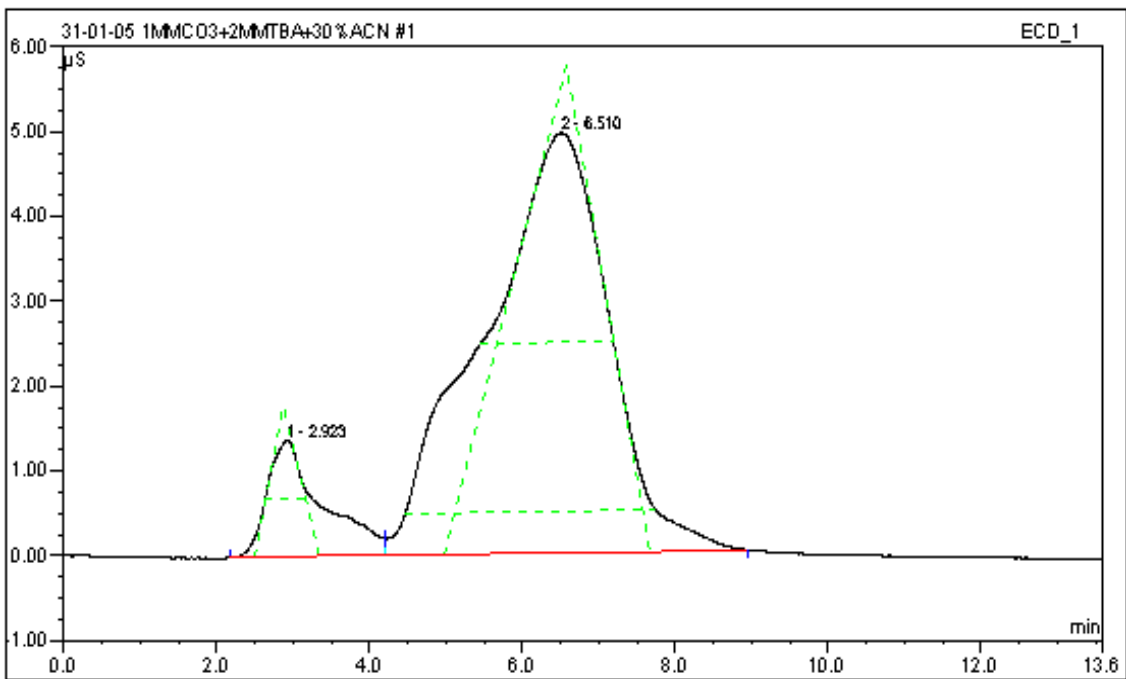


Figura 08a – Cromatograma obtido do complexo de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH em 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/mim, concentração do analito é de 5 mg $\text{CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

As Figuras 08b e 08c, apresentam o cromatograma referente aos cianocomplexos de cobalto (III) e ferro (II), respectivamente. Esses complexos também apresentaram pouca eficiência e alargamento da banda, o que pode resultar em uma análise quantitativa imprecisa, pequena resolução e problemas com a reprodutibilidade na retenção.

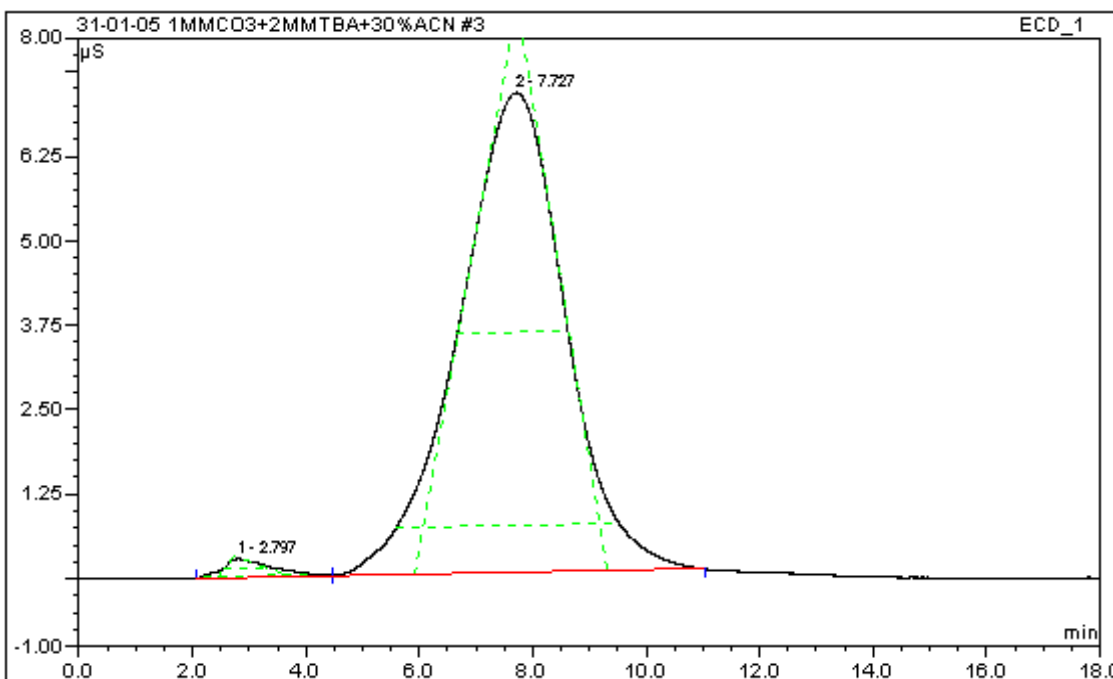


Figura 08b – Cromatograma obtido do complexo de $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/mim, concentração do analito é de 5 $\text{mg CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

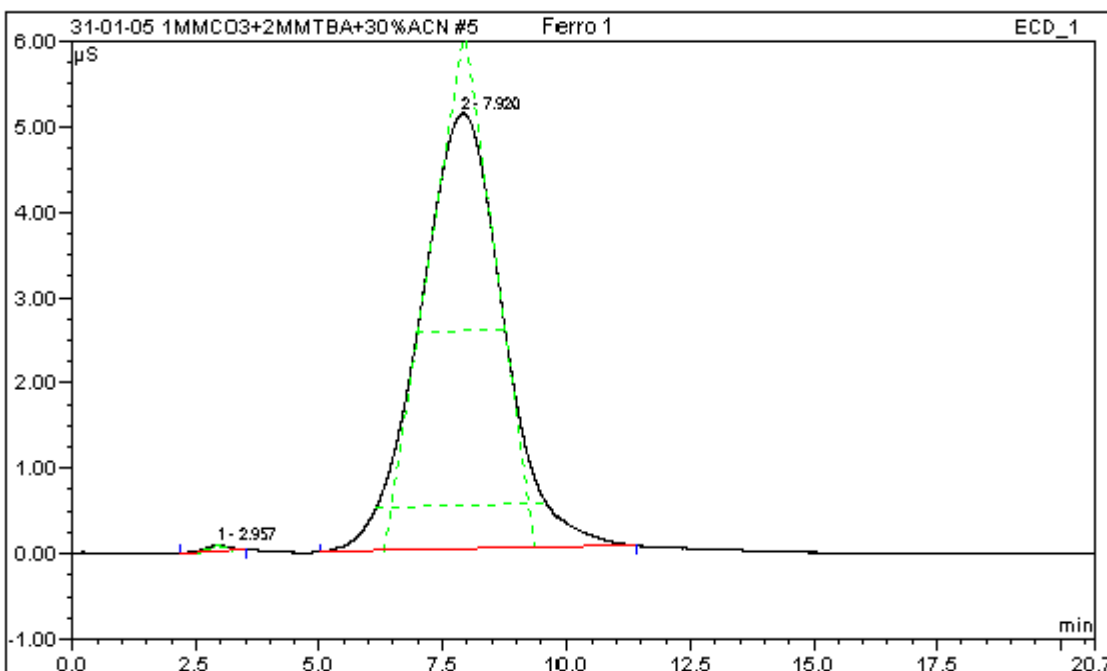


Figura 08c – Cromatograma obtido do complexo de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/mim, concentração do analito é de 5 $\text{mg CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

Adicionando-se à fase móvel cianeto de sódio 0,1 M e mantendo-se as demais concentrações fixas, obtiveram-se os cromatogramas das Figuras 09a, 09b e 09c, que mostram um menor alargamento dos picos e maior sinal analítico e interferem também no tempo de retenção comparados aos cromatogramas das Figuras 08a, 08b e 08c, nos quais a fase móvel não contém cianeto. Como consequência, observa-se que a presença de cianeto na fase móvel contribui com o aumento do número de pratos teóricos (N) em todos os analitos de interesse em relação à fase móvel sem cianeto, como mostrado na Tabela 04, proporcionando uma melhor eficiência.

Mas, em uma análise cromatográfica a eficiência não é o único parâmetro a ser considerado, logo observa-se nos cromatogramas referentes às Figuras 9a, 9b e 9c uma perda na resolução, pois todos os cianocomplexos mostraram praticamente o mesmo tempo de retenção. No entanto, esse parâmetro será avaliado pelo estudo da concentração de acetonitrila na fase móvel.

Tabela 04 – Número de pratos teóricos calculados em função do cianeto na fase móvel e vazão de 1 mL/min.

Analito	Fase Móvel	
	Sem Cianeto (N)	Com Cianeto (N)
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	77	266
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	109	473
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	87	359

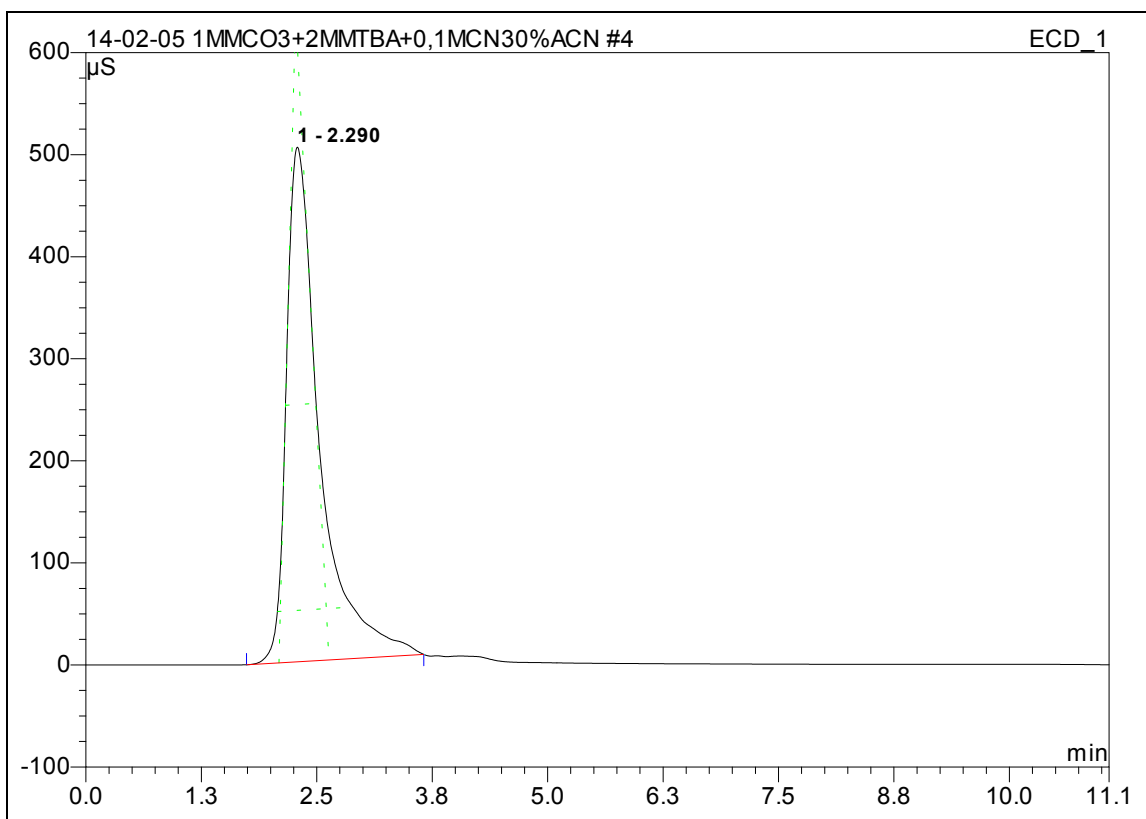


Figura 09a – Cromatograma obtido do complexo de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN, 0,1 M NaCN e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/mim, concentração do analito é de 5 mg $\text{CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

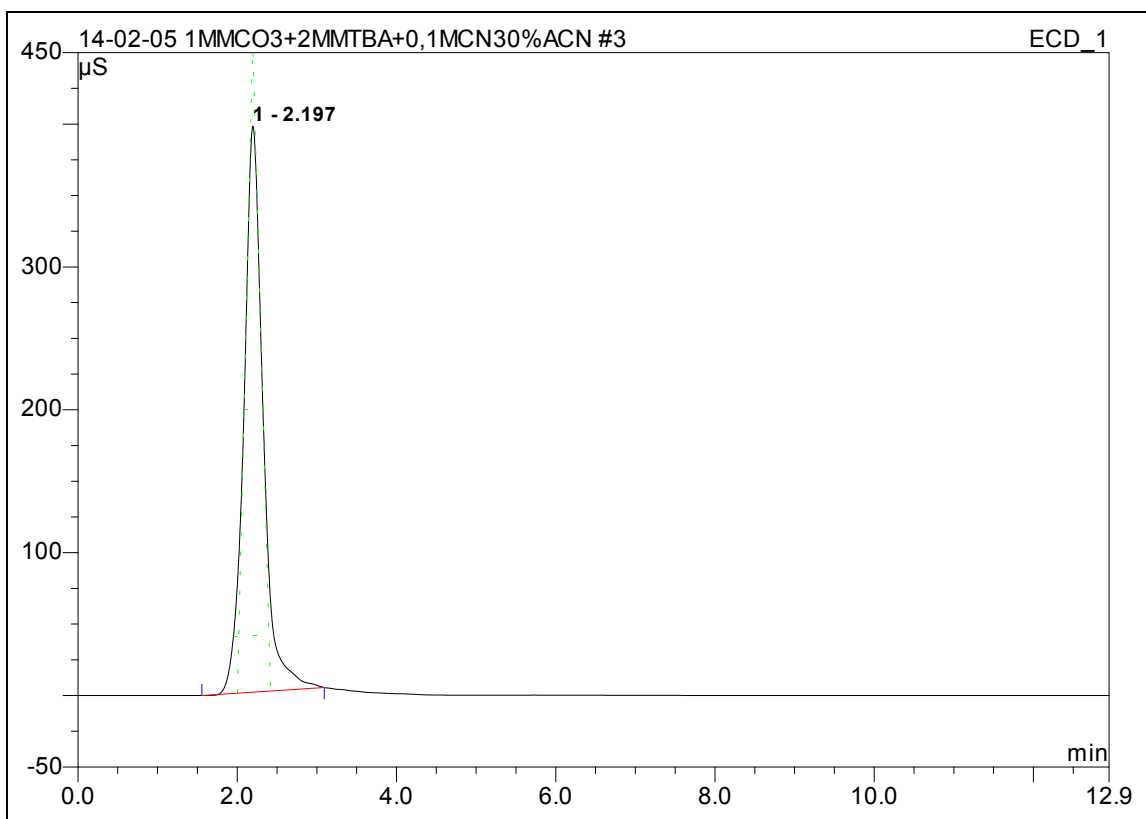


Figura 09b – Cromatograma obtido do complexo de $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN, 0,1 M NaCN e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/mim, concentração do analito é de 5 mg $\text{CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

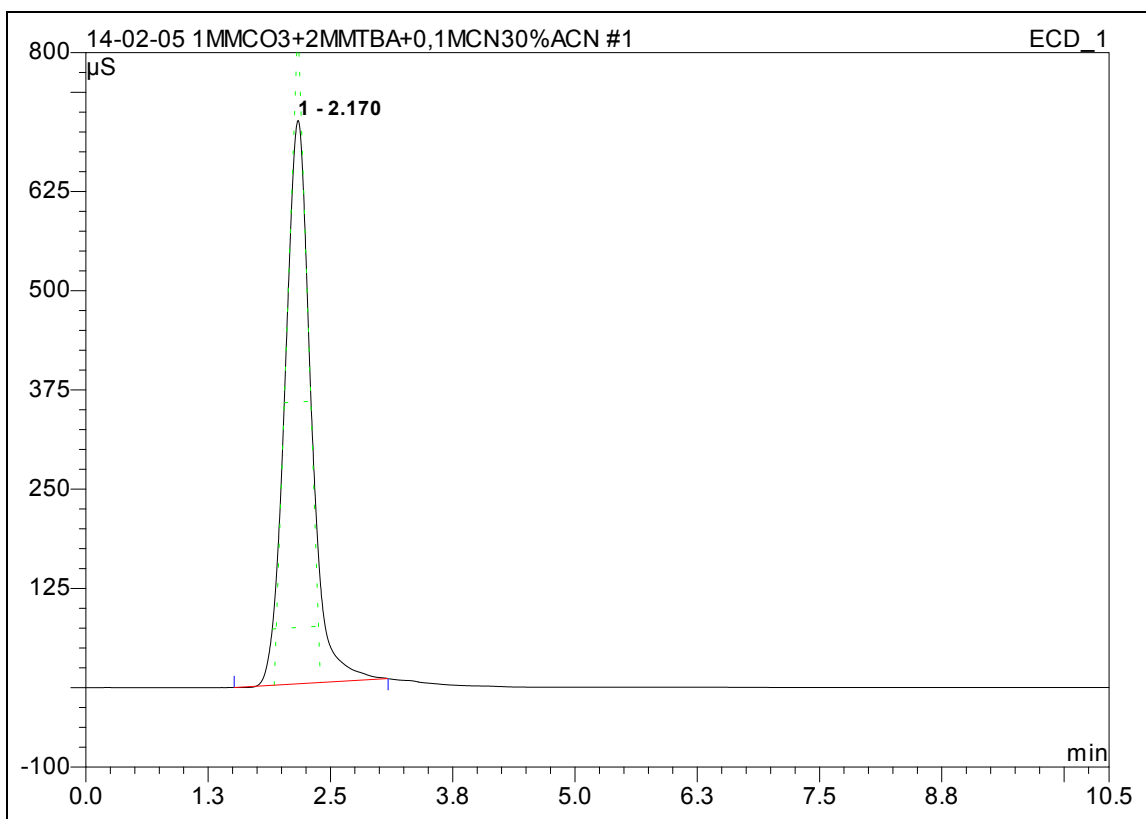


Figura 09c – Cromatograma obtido do complexo de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN, 0,1 M NaCN e 30% ACN (70:30 v/v), vazão 1mL/mim, concentração do analito é de 5 mg $\text{CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

5.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA ACETONITRILA NA FASE MÓVEL

A possibilidade de melhorar a resolução dos cianocomplexos metálicos, a partir das variáveis anteriormente estabelecidas, foi avaliada por diferentes proporções de acetonitrila, o modificador orgânico, na fase móvel. De acordo com os cromatogramas exibidos na Figuras 9a, 9b e 9c, observa-se que, ao adicionar 30% de acetonitrila à fase móvel, todos os cianocomplexos coeluem, com tempo de retenção em torno de 2 min. Quando a concentração deste reagente foi alterada para 27%, não houve modificação dos tempos de retenção em todos os analitos.

Por outro lado, ao alterar a concentração de ACN na fase móvel para 23%, ocorreu uma melhora na resolução. Todavia, não foi possível a separação dos cianocomplexos de ferro (II) e cobalto (III) como mostrado no cromatograma da Figura 10. Neste cromatograma é possível observar que o cianocomplexo de cobalto (III) aparece na cauda do pico do cianocomplexo de

ferro (II), enquanto que para o complexo de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ a resolução é melhor comparada à fase móvel contendo 30% de ACN, mas este apresenta uma cauda.

Ao diminuir a concentração do modificador orgânico para 23%, a polaridade da fase móvel aumenta, logo como o cianocomplexo de ferro (II) é mais polar que o de cobalto (III), observa que ele manteve o mesmo tempo de retenção quando comparado ao obtido na fase móvel com 30% de ACN, indicando uma afinidade por esta fase. Assim, para manter este complexo por mais tempo na fase estacionária, ou seja, visando melhorar sua resolução para separá-lo do cianocomplexo de cobalto (II), não é necessário diminuir mais a concentração do modificador orgânico, já que isso aumentaria a polaridade da fase móvel. Assim, optou-se por variar a vazão do sistema cromatográfico com o intuito de melhorar a separação destas espécies.

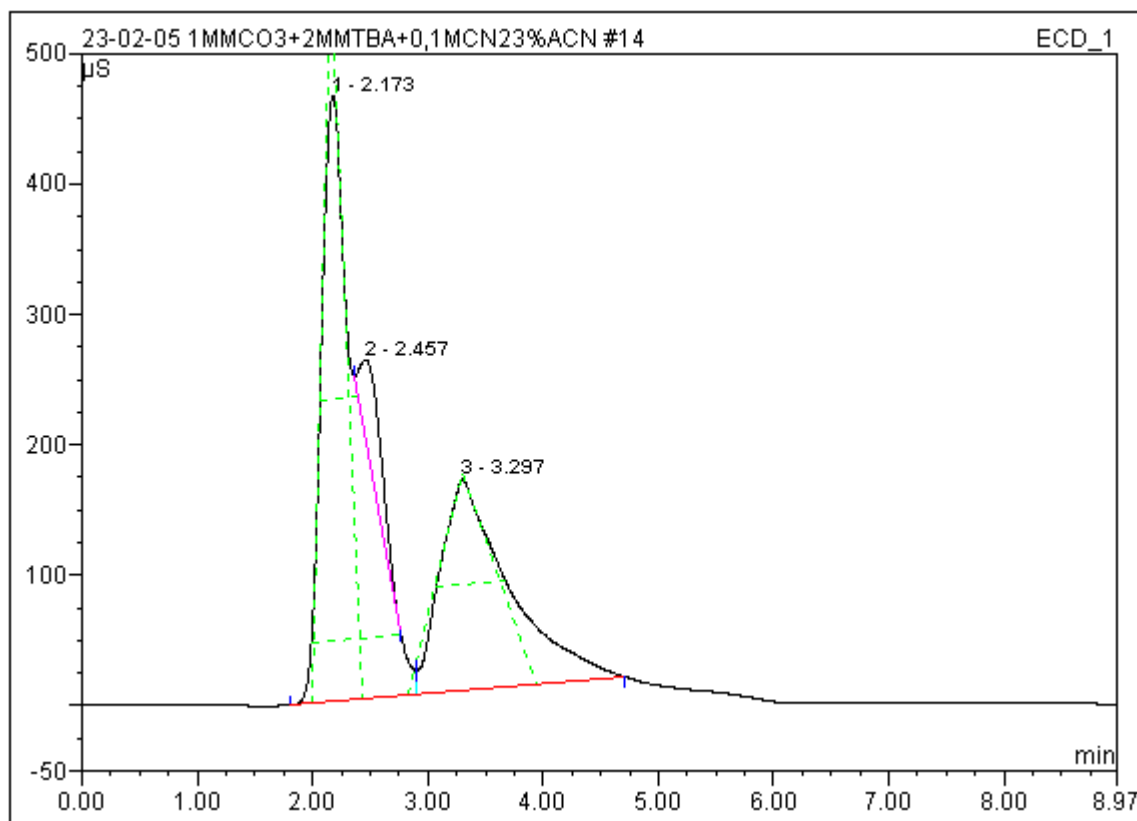


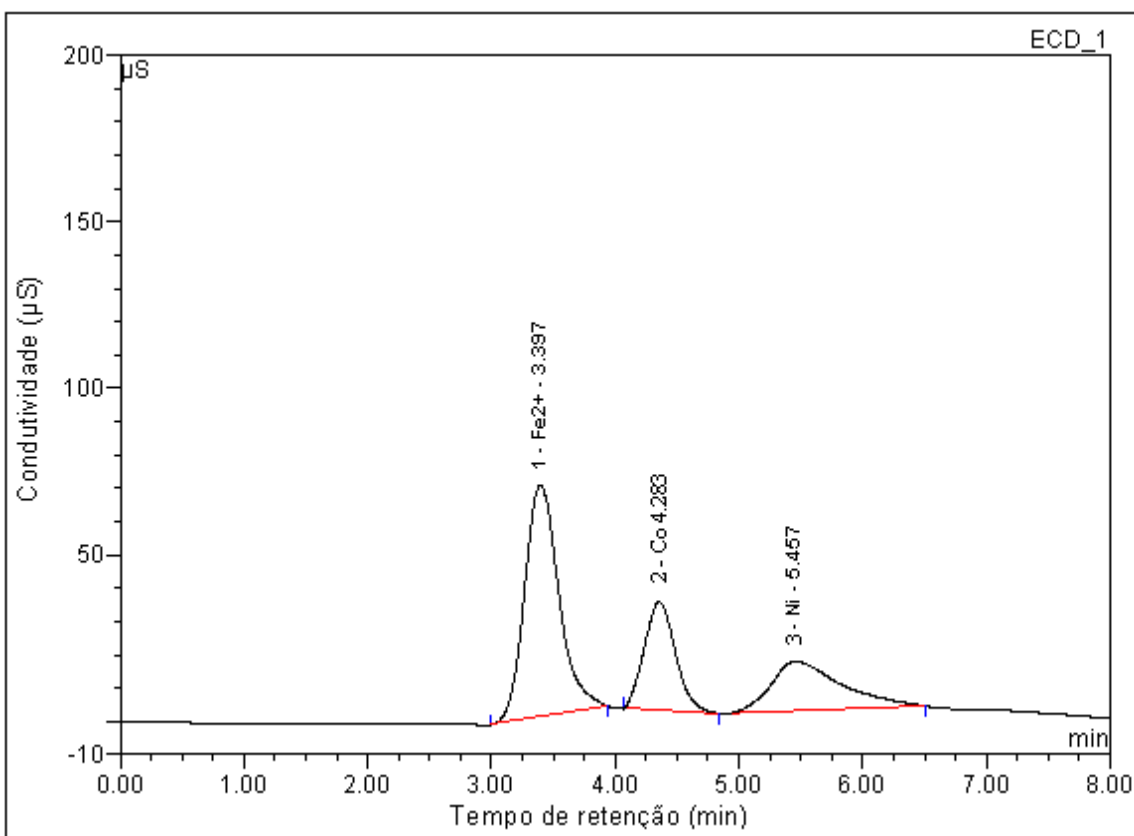
Figura 10 – Cromatograma obtido da mistura dos cianocomplexos metálicos usando como fase móvel 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN e 23% ACN (77:23 v/v), vazão 1mL/mim, concentração dos analitos é de 5 mg $\text{CN} \cdot \text{L}^{-1}$. Ordem de eluição: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$; $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$.

O comportamento dos analitos no processo de eluição observado na Figura 10 foi similar mesmo em concentrações diferentes, logo isso também sugere que mudanças na vazão do sistema pode melhorar a resolução.

Ao diminuir a vazão da fase móvel para 0,7 mL/min e a concentração dos cianocomplexos de ferro (II), cobalto (III) e níquel (II) para 0,10 ppm, 0,15 ppm e 0,10 ppm, respectivamente, pode-se observar que foi possível obter a separação entre os complexos de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, como mostrado no cromatograma da Figura 11. Nesta vazão, considerada como ideal, as interações dos cianocomplexos com a fase estacionária tornam-se mais efetivas, assim quanto menor a velocidade da fase móvel, maior o tempo disponível para que o equilíbrio de partição (entre a fase móvel e a fase estacionária) seja atingido.

Mantendo-se estas condições, várias concentrações dos analitos foram testadas, sempre em triplicata, com o intuito de avaliar se o poder de separação do sistema é mantido ao longo do tempo. Desse modo, pode-se dizer que os resultados são reprodutivos demonstrando que a resolução e os demais parâmetros cromatográficos podem ser mantidos, em todas as análises realizadas. Assim, de acordo com a Figura 11, a média da assimetria e da resolução entre os picos foi respectivamente 1,38 e 2,79. E em relação aos números de pratos teóricos mostrados na Tabela 04 para uma fase móvel contendo cianeto a vazão os valores da fase móvel com vazão de 0,7 mL/min são maiores, sendo eles: 780 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 650 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ e 500 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, portanto o valor de N aumentou ao diminuir a vazão do sistema.

Os sinais obtidos foram proporcionais às concentrações testadas, por essa razão, as curvas analíticas foram construídas em concentrações próximas às deste teste.



Figura

11 – Cromatograma obtido da mistura dos cianocomplexos metálicos usando como fase móvel 1mM Na₂CO₃, 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN em 23% ACN, vazão 0,7 mL/min, concentração dos analitos de 0,10 mgCN⁻.L⁻¹ Fe(CN)₆⁴⁻, 0,15 mg CN⁻.L⁻¹ Co(CN)₆³⁻ e 0,10 mg CN⁻.L⁻¹ Ni(CN)₄²⁻.

5.4 APLICAÇÃO DO MÉTODO A AMOSTRAS REAIS

Para se conhecer a faixa em que a resposta do detector de condutividade é linear em função das concentrações dos analitos de interesse e, se as condições aplicadas são as mais adequadas para a quantificação é necessário se construir as curva de calibração. Todas as curvas analíticas foram obtidas sob as condições cromatográficas estabelecidas anteriormente, 1 mM Na₂CO₃, 2 mM TBAOH, 0,1 M NaCN e 23% ACN (77:23 v/v), vazão 0,7 mL/min.

Antes da construção das curvas analíticas, testes foram realizados com as amostras reais, com o propósito de saber quais os analitos de interesse estavam presentes e se havia algum interferente eluindo no tempo de retenção dos analitos estudados, com a finalidade de avaliar a seletividade do método. Assim, todas as amostras foram introduzidas no sistema de injeção, após filtração com filtros Millipore de 0,45 µm, utilizando uma seringa hipodérmica descartável de 1 mL. Desse modo, pode-se verificar que as amostras apresentaram concentrações detectáveis apenas para os complexos de Fe(CN)₆⁴⁻ e Ni(CN)₄²⁻ enquanto que o complexo de Co(CN)₆³⁻ não

foi detectado. Isso pode ser observado na Figura 12, que mostra a superposição dos cromatogramas referentes à:

- 1) Amostra DH, sem preservação, exibindo os picos dos cianocomplexos de ferro (II) e níquel (II), respectivamente.
- 2) Amostra DH com adição de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 0,2 mg $\text{CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$.
- 3) Amostra DH com adição de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 0,1 mg $\text{CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

As adições foram realizadas com o intuito de mostrar que o sinal obtido é realmente dos analitos de interesse. Os sinais foram proporcionais às adições destes analitos. A partir daí, foram construídas as curvas analíticas.

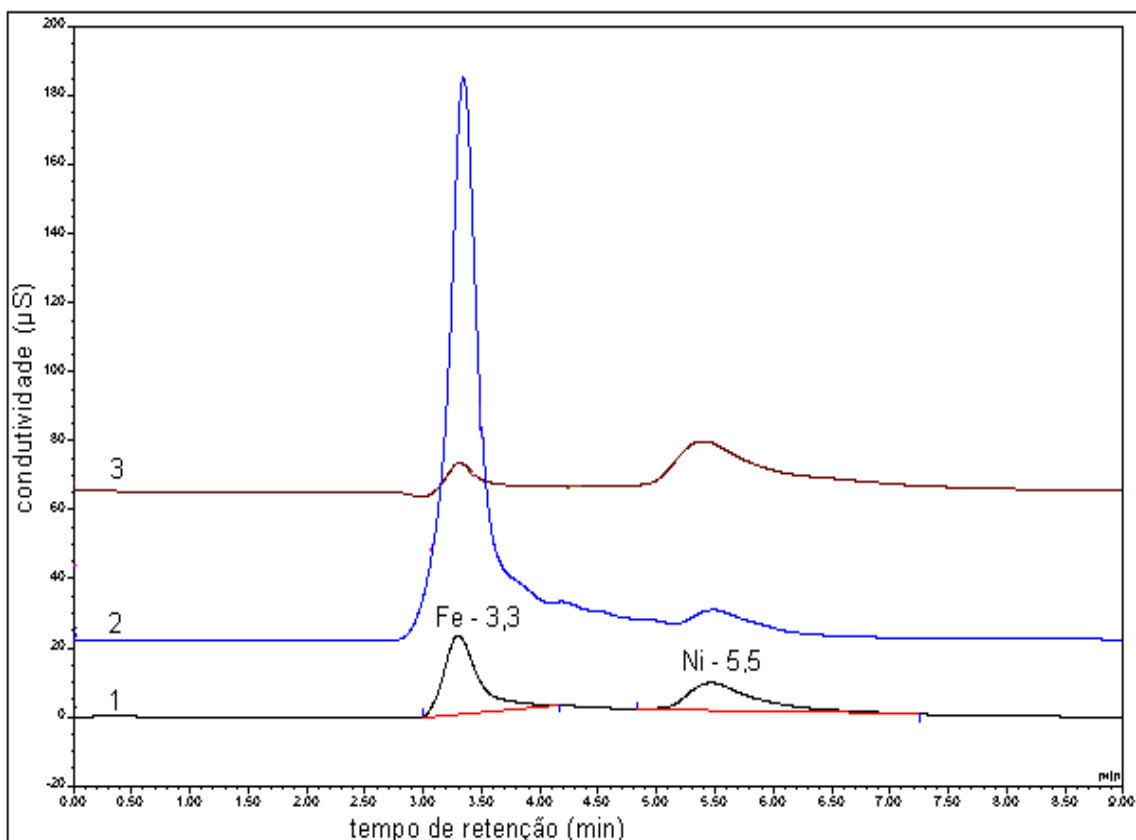


Figura 12 – Superposição dos cromatogramas referentes à amostra DH, sem preservação. Eluente: 1mM Na_2CO_3 , 2mM TBAOH, 0,1 M NaCN em 23% ACN (77:23 v/v). Vazão: 0,7 mL/min.

O sistema cromatográfico operando sob condições otimizadas, mostrou uma faixa linear entre 0,04 e 0,6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CN^- , para os cianocomplexos de ferro (II) e de níquel (II), de acordo com as curvas analíticas representadas nas Figuras 13 e 14 respectivamente.

A quantificação dos analitos de interesse na validação do método desenvolvido neste trabalho foi obtida através do método de adição padrão. Para isso, foi construída uma curva analítica com adição das substâncias de interesse na amostra e comparada com a curva analítica sem a presença da matriz.

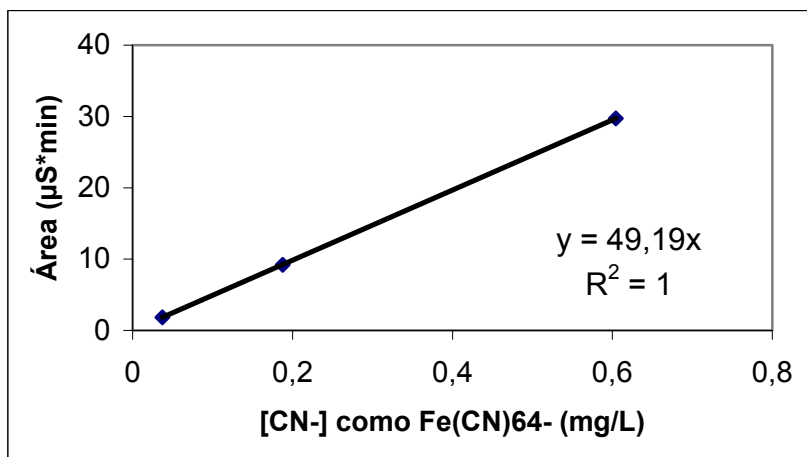


Figura 13– Curva analítica referente ao cianocomplexo de ferro.

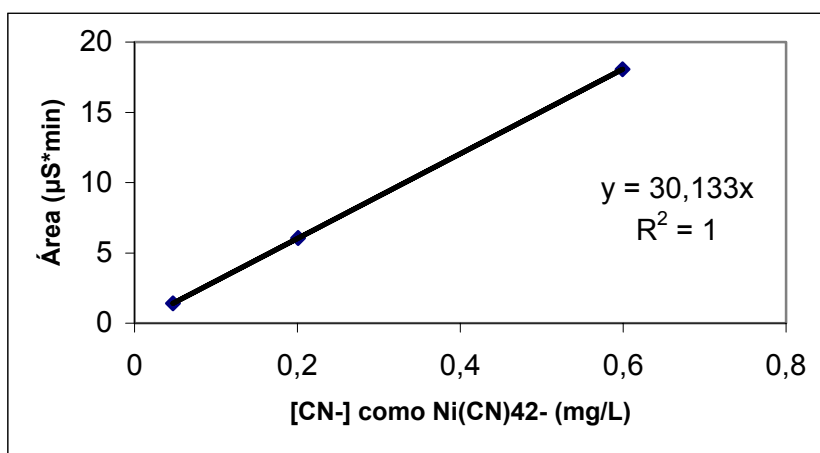


Figura 14– Curva analítica referente ao cianocomplexo de níquel.

Características analíticas

O sistema operando nas condições otimizadas trabalha em uma faixa linear de 0,04 e 0,6 mg CN⁻.L⁻¹, com equação típica de: $A(\mu\text{mS}\cdot\text{min}) = 0 + 30,1 (\text{mg CN}^{\cdot}\text{L}^{-1})$ para Ni (II); $A(\mu\text{mS}\cdot\text{min}) = 0 + 49,2 (\text{mg CN}^{\cdot}\text{L}^{-1})$ para Fe (II) e $A(\mu\text{mS}\cdot\text{min}) = 0 + 28,2 (\text{mg CN}^{\cdot}\text{L}^{-1})$ para Co (III) com coeficientes de regressão linear (R^2) superior a 0,999.

O limite de detecção e o desvio padrão relativo foram calculados a partir de cinco injeções consecutivas de 0,04 mg CN⁻.L⁻¹ de cada cianocomplexo sendo respectivamente: 0,002 mg CN⁻.L⁻¹ e 3,1% para Fe (II); 0,001 mg CN⁻.L⁻¹ e 2,5% para Ni (II); 0,003 mg CN⁻.L⁻¹ e 2,8% para Co (III).

Com a finalidade de se verificar a precisão do método, curvas de adição padrão foram construídas cujos coeficientes de correlação variaram entre 0,998 e 1,00.

Como consequência, a média e o desvio padrão das concentrações e a recuperação dos analitos presentes nas amostras DCCF e DH obtidas nas curvas de adição padrão, foram comparadas com a curva analítica, como mostrado nas Tabelas 05, 06, 07 e 08.

Tabela 05 – Resultados obtidos a partir da curva de adição padrão e comparados com a curva analítica para o complexo de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na amostra DCCF e a recuperação em diferentes concentrações deste analito.

Amostra DCCF	Concentração de CN^- como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (mg/L)		Recuperação (%)		
	Encontrada* nas Curvas		Adicionado (mg $\text{CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$)		
Tratamento	Adição $\pm s$	Analítica $\pm s$	0,04	0,2	0,6
Sem preservação 1	0,5 \pm 0,1	0,39 \pm 0,009	76	76	69
Sem preservação 2	0,39 \pm 0,08	0,30 \pm 0,001	77	77	60
Adição de 0,2g/L de ZnOAc	0,26 \pm 0,06	0,25 \pm 0,001	97	97	76
Adição de 0,2g/L de PbCO_3	0,30 \pm 0,09	0,23 \pm 0,001	97	77	73
Adição de NaOH até pH 9	0,35 \pm 0,091	0,25 \pm 0,002	82	80	73

*n=3

Ocorre variação na recuperação ao aumentar a concentração do cianocomplexo de ferro (II) de 0,04 para 0,6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nas amostras sem preservação e com adição de 0,2g de acetato de zinco, provavelmente o íon sulfeto presente na amostra pode interagir com o cianeto formando tiocianato no momento da adição dos cianocomplexos, diminuindo as suas recuperações.

Tabela 06 – Resultados obtidos a partir da curva de adição padrão e comparados com a curva analítica para o complexo de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ na amostra DCCF e a recuperação em diferentes concentrações deste analito.

Amostra DCCF	Concentração de CN^- como $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ mg/L		Recuperação (%)		
	Encontrada* nas Curvas		Adicionado (mg $\text{CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$)		
Tratamento	Adição $\pm s$	Analítica $\pm s$	0,04	0,2	0,6
Sem preservação 1	0,18 \pm 0,04	0,15 \pm 0,008	80	80	73
Sem preservação 2	0,32 \pm 0,10	0,20 \pm 0,009	65	63	61
Adição de 0,2g/L de ZnOAc	0,17 \pm 0,07	0,15 \pm 0,001	88	88	68
Adição de 0,2g/L de PbCO_3	0,18 \pm 0,03	0,17 \pm 0,001	95	95	81
Adição de NaOH até pH 9	0,15 \pm 0,03	0,12 \pm 0,001	93	98	98

*n=3

De acordo com os resultados obtidos na recuperação do complexo de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, pode-se observar que na segunda amostra sem preservação houve uma baixa recuperação em todas as concentrações do analito adicionado, provavelmente a falta de tratamento nesta amostra, pode ter afetado a estabilidade deste complexo após a coleta.

Tabela 07 – Resultados obtidos a partir da curva de adição padrão e comparados com a curva analítica para o complexo de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na amostra DH e a recuperação em diferentes concentrações deste analito.

Amostra DH	Concentração de CN^- como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (mg.L^{-1})		Recuperação (%)		
	Encontrada* nas Curvas		Adicionado ($\text{mg CN}^-\cdot\text{L}^{-1}$)		
Tratamento	Adição \pm s	Analítica \pm s	0,04	0,2	0,6
Sem preservação 1	0,18 \pm 0,033	0,16 \pm 0,0002	89	89	71
Sem preservação 2	0,15 \pm 0,007	0,14 \pm 0,002	95	95	72
Adição de 0,2g de ZnOAc	0,16 \pm 0,025	0,14 \pm 0,002	89	89	87
Adição de 0,2g de PbCO_3	0,20 \pm 0,08	0,16 \pm 0,001	95	82	80
Adição de NaOH até pH 9	0,15 \pm 0,08	0,15 \pm 0,001	96	96	82

*n=3

Tabela 08 – Resultados obtidos a partir da curva de adição padrão e comparados com a curva analítica para o complexo de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ na amostra DH e a recuperação em diferentes concentrações deste analito.

Amostra DH	Concentração de CN^- como $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ mg.L^{-1}		Recuperação (%)		
	Encontrada* nas Curvas		Adicionado ($\text{mg CN}^-\cdot\text{L}^{-1}$)		
Tratamento	Adição \pm s	Analítica \pm s	0,04	0,2	0,6
Sem preservação 1	0,17 \pm 0,035	0,14 \pm 0,001	75	80	72
Sem preservação 2	0,13 \pm 0,017	0,12 \pm 0,001	79	84	70

Adição de 0,2g de ZnOAc	0,17 ± 0,062	0,15 ± 0,001	95	88	88
Adição de 0,2g de PbCO ₃	0,13 ± 0,035	0,12 ± 0,001	80	83	88
Adição de NaOH até pH 9	0,17 ± 0,063	0,15 ± 0,001	98	91	86

*n=3

As recuperações feitas na amostra DH tanto para o cianocomplexo de ferro (II) quanto para o cianocomplexo de níquel (II) não tiveram diferenças significativas em relação ao tratamento submetido não ocorrendo perdas expressivas destas espécies.

Pelo fato de não haver diferença significativa entre os desvios padrão das curvas de adição padrão e analítica, foi realizado um teste de comparação entre as médias, mencionadas nas Tabelas acima para a curva de adição padrão e curva analítica. O teste t foi realizado para assegurar que dentro de um nível de confiança de 95% o valor de t calculado encontra-se abaixo do valor de t tabelado, sendo 2,132, com o objetivo de confirmar que não há diferença significativa entre as médias encontradas, conferindo confiabilidade ao método. O valor de t é dado pela expressão:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_a \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}} \quad \text{onde, } S_a \text{ é o desvio padrão das duas amostras.}$$

$$S_a = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Tabela 09 – Comparação entre as médias da amostra DCCF, utilizando o teste t.

Amostra DCCF	Concentração Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (mg CN ⁻ .L ⁻¹)	Concentração Ni(CN) ₄ ²⁻ (mg CN ⁻ .L ⁻¹)
Tratamento	t calculado	t calculado
Sem preservação	2,07	1,41
Sem preservação	1,88	1,98
Adição de 0,2g/L de ZnOAc	0,20	0,52
Adição de 0,2g/L de PbCO ₃	1,27	0,45
Adição de NaOH até pH 9	1,85	1,73

t tabelado(95%)= 2,132 (Leite, 1998)

Tabela 10– Comparação entre as médias da amostra DH, utilizando o teste t.

Amostra DH	Concentração Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Concentração Ni(CN) ₄ ²⁻
------------	--	--

	(mg CN ⁻ .L ⁻¹)	(mg CN ⁻ .L ⁻¹)
Tratamento	t calculado	t calculado
Sem preservação	1,48	1,23
Sem preservação	1,19	0,20
Adição de 0,2g/L de ZnOAc	1,11	0,64
Adição de 0,2g/L de PbCO ₃	0,86	0,30
Adição de NaOH até pH 9	0,15	0,47

t tabelado(95%)= 2,132

Quando comparados os valores de t calculados com o valor tabelado, de acordo com as Tabelas 09 e 10 para as amostras DCCF e DH, nota-se que não há diferença significativa entre as médias das concentrações obtidas pelo método da curva analítica e da adição padrão. O valor de t encontrado é inferior ao estipulado para um nível de confiança de 95%, ou seja, há 95% de probabilidade desses valores estarem equivalentes. Apenas na primeira amostra DCCF sem preservação, referente à concentração do cianocomplexo de ferro (II), e na segunda amostra DCCF para a concentração do cianocomplexo de níquel (II), o valor de t calculado aproxima-se do valor tabelado, mas encontra-se dentro do limite de confiança. Também, o método de quantificação por curva analítica apresenta precisão melhor que o método da adição padrão.

Em análises cromatográficas é importante conhecer a repetibilidade de pelo menos dois parâmetros: o tempo de retenção (t_R) e a área do sinal analítico ou altura do pico. Segundo Lanças (2004), a repetibilidade do tempo de retenção é importante porque, na maioria das análises cromatográficas, é usada para confirmar a identidade do composto (análise qualitativa) e a repetibilidade da área (ou altura) do sinal analítico é importante por ser o parâmetro utilizado na quantificação do composto de interesse (análise quantitativa).

De acordo com o INMETRO (2003), para que a repetibilidade seja verificada, recomenda-se sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão, enquanto que a ANVISA sugere um mínimo de seis determinações. (Jardim, 2004)

Assim, a repetibilidade do método desenvolvido foi verificada injetando a mesma solução padrão dos complexos de Fe(CN)₆⁴⁻ e Ni(CN)₄²⁻ seis vezes, de forma sucessiva. Esse procedimento foi realizado para as concentrações de 0,04 mg CN⁻.L⁻¹ e 0,6 mg CN⁻.L⁻¹, como mostrado nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11– Repetibilidade da área do sinal analítico e do tempo de retenção para o cianocomplexo de ferro (II) em dois níveis de concentração

0,04 mg CN ⁻ .L Fe(CN) ₆ ⁴⁻								
Injeções	1	2	3	4	5	6	Média	DPR (%)
Área	1,872	1,842	1,843	1,843	1,836	1,852	1,85 ± 0,013	0,7
T _R	3,29	3,3	3,33	3,31	3,3	3,28	3,30 ± 0,017	0,5

0,6 mg CN ⁻ .L Fe(CN) ₆ ⁴⁻								
Injeções	1	2	3	4	5	6	Média	DPR (%)
Área	29,728	29,852	29,659	29,732	29,73	29,926	29,8 ± 0,098	0,33
T _R	3,31	3,34	3,31	3,32	3,3	3,31	3,32 ± 0,014	0,42

Tabela 12 – Repetibilidade da área do sinal analítico e do tempo de retenção para o cianocomplexo de níquel (II) em dois níveis de concentração

0,04 mg CN ⁻ .L Ni(CN) ₄ ²⁻								
Injeções	1	2	3	4	5	6	Média	DPR (%)
Área	1,417	1,438	1,429	1,432	1,439	1,447	1,43 ± 0,01	0,72
T _R	5,4	5,41	5,39	5,45	5,38	5,43	5,41 ± 0,026	0,48

0,6 mg CN ⁻ .L Ni(CN) ₄ ²⁻								
Injeções	1	2	3	4	5	6	Média	DPR (%)
ÁREA	18,298	18,271	18,091	18,203	18,36	18,231	18,24 ± 0,092	0,50
T _R	5,39	5,38	5,39	5,35	5,4	5,42	5,39 ± 0,023	0,43

De acordo com Lanças (2004), não há regra geral para valores máximos de desvios, no entanto, desvio padrão relativo (DPR) de até 1% é considerado aceitável na repetibilidade do tempo de retenção e da área, logo observa-se nas Tabelas 11 e 12 que o DPR da repetibilidade desses parâmetros encontra-se abaixo de 1%.

6 - CONCLUSÃO

De acordo com o desenvolvimento do método e os resultados apresentados e discutidos, foram feitas as seguintes considerações:

- O método desenvolvido alcançou o principal objetivo deste trabalho, pois permitiu separar e quantificar de forma inequívoca os cianocomplexos metálicos testados nas amostras de correntes de refinaria.
- A seletividade do método foi avaliada pelo método de adição padrão, que ao comparar as curvas analítica e padrão, verificou serem paralelas, podendo dizer que não houve interferência da matriz na determinação dos analitos de interesse. Assim, o método é seletivo para amostras de correntes de refinaria provenientes de torres de retificação.
- O método cromatográfico também se mostrou sensível para análise dessas amostras com LD de 0,002 mg CN⁻.L⁻¹ para o complexo de Fe(CN)₆⁴⁻ e LD de 0,001 mg CN⁻.L⁻¹ para o complexo de Ni(CN)₄²⁻.
- As curvas analítica e padrão para a determinação dos cianocomplexos metálicos apresentaram coeficientes de correlação linear maiores que 0,998 assegurando a linearidade do método.
- O método de quantificação por curva analítica apresenta precisão melhor que o método da adição padrão, com DPR de 3,1% para o cianocomplexo de ferro (II) e DPR de 2,5% para o cianocomplexo de níquel (II).
- A recuperação dos cianocomplexos metálicos no método desenvolvido apresentou valores compreendidos entre 70 e 98%, para uma faixa de concentração entre 0,04 e 0,6 mg CN⁻.L⁻¹, que pode ser considerada aceitável. Entretanto, pode-se observar que menores recuperações foram obtidas nas amostras não preservadas, levando-se a concluir que o íon sulfeto pode interagir, no momento da adição dos cianocomplexos, diminuindo as suas recuperações.
- O método desenvolvido pode ser utilizado para quantificar os cianocomplexos metálicos encontrados nas correntes de refinaria para controle da corrosão nos reatores de craqueamento, bem como em amostras menos complexas, como efluentes tratados, para fins de controle ambiental.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELOJU, S. B.; GAWNE, K. M. Determination of soluble cyanide in soil samples by differential pulse polarography. **Analytica Chimica Acta**, v.188, p.275-280, 1986.

BARNES, D. E.; WRIGHT P. J., GRAHAM S. M., JONES-WATSON, E. A. Techniques for the determination of cyanide in process environment: review, Newsletter. **The Journal of Geostandards and Geoanalysis**, v.24, n.2, p.183-195, 2000.

BRAITHWAITE, A.; SMITH, F.J. **Chromatographic methods**. 5th London: Blackie Academic, 1996. 213p.

BREITHERICK, I. **Hazard in the chemical laboratory**. 4th London: Royal Society of Chemistry., 1986. 165p.

CAMPOS, S. Intoxicação por Cianeto. Disponível em: <<http://www.drashirleydecampos.com.br>> Acesso em: 02 nov. 2003.

CARPENTER, D. P.; MCCORMICK J. M.; CALIAMANIS A. Enhanced conductometric detection of cyanide in suppressed ion chromatography, **Journal of Chromatography A**, v.884, p.75-80, 2000.

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.

CLEMENT, R.E.; YANG, P.W. Environmental Analysis. Review: **Analytical Chemistry**, v.69, p. 251R-287R, 1995.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. Campinas: Editora Unicamp, 1990. 279p.

CONAMA. Resolução número 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.conama.gov.br>> Acesso em: 15 jul. 2005.

DIONEX CORPORATION, Determination of metal cyanide complexes by ion chromatography with on-line sample preconcentration and UV absorbance detection, **Application Note 161**, 2004.

DRIKAS, M.; ROUTLEY, B. I. Spectrophotometric method for the determination of total cyanide in wastewater samples. **Analyt**, v. 113, n.8, p. 1273-1276, 1988.

FRITZ, J. S. A look at contemporary ion chromatography. **Journal Chromatography**, v. 439, p. 3-11, 1988.

GEETHA K.; BALASUBRAMANIAN, N. Determination of cyanide by an indirect spectrophotometric method using formaldehyde and 3-methyl-2-benzothiazolinonehydrazine, **Analytical Letters**, v. 34, n. 14, p. 2507-2519, 2001.

GOODMAN, L. S.; GILMAN, G. A. **The Pharmacological Basis of Therapeutics**. 7th Ed. Editora Guanabara, p. 1078, 1987.

GRIGOROVA, B.; WRIGHT, S. A.; JOSEPHSON, M. Separation and determination of metal-cyanide complexes in metallurgical plant solutions and effluents by reversed-phase ion pair chromatography, **Journal of Chromatography**, v. 410, p. 419-426, 1987.

HADDAD, R. P.; KALAMBAHETI, C. Advances in ion chromatography: speciation of $\mu\text{g L}^{-1}$ levels of metallo-cyanides using ion-interaction chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 250, p. 21-36, 1991.

Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial (INMETRO). **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, Rio de Janeiro, 2003.

JACKSON, P. E. Ion Chromatography in Environmental Analysis. Review: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Sunnyvale – USA: R. A. Meyers, p. 2779-2801, 2000.

JACOBS, M. B. **The analytical Toxicology of Industrial Poisons**. New York: Interscience Publishers, p. 721-741, 1967.

JARDIM, F. S. C. I.; COLLINS, H.C.; BOTTOLI, G. B. C.; RIBANI, M.; MELO, C. F. L. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, **Química Nova**, v. 27, n. 5, p771-780, 2004.

KARKARKAR, S. V., Anion-exchange chromatography of metal cyanide complexes with gradient separation and direct UV detection, **Journal of Chromatography A**, v. 956, p. 229-235, 2002.

KUNZ, R. G.; CASEY, J. P. Refinery cyanides: a regulatory dilemma. **Environmental Management**, v.30, p.98-106, 1973.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: RiMa, 2004. p.47

LEITE, F. **Validação em análise quantitativa**. Campinas: Ed. Átomo, 1998. 243p.

MACDIARMID, A. G.; HALL, N.F. Illumination – pH. **Journal of American Chemistry Society**, v.75, p.5204-5207, 1953.

MARIN, M.A.B.; SILVA, R.C.; LEHMHUHL, A.; SILVA, J.B.B.; GANZAROLLI, E. M.; QUEIROZ, R.R.U. Sistema automático para determinação sequencial de cianeto livre e total empregando eletrodo tubular íon-seletivo de membrana homogênea, **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 23-29, 2000.

MIRALLES, E.; COMPAÑÓ, R.; GRANADOS, M.; PRAT, M. D. Determination of metal-cyanide complexes by ion-interaction chromatography with fluorimetric detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 403, p. 197-204, 2000.

NONOMURA M.; HOBBO T. Ion Chromatographic determination of cyanide compounds by chloramine-T and conductivity measurement, **Journal of Chromatography**, v.465, p.395-401, 1989.

NONOMURA M., Indirect determination of cyanide compounds by ion chromatography with conductivity measurement. **Journal of Chromatography**, v.59, p.2073-2076, 1987.

PIRES, M.A.F. (1989). Aplicação da Cromatografia de Íons no Controle de Materiais de Interesse Nuclear. São Paulo, 1989. Tese Doutorado Química – IPEN, Unicamp, São Paulo, 1989.

QUATTROCCHI, O. A., ANDRIZZI, S. A., LABA, F. R. **Introducción la HPLC. Aplicación y Práctica**. Argentina: Editora Farro, 1992. 408p.

SADEK, P. C. **The HPLC Solvent Guide**. New York: John Wiley and Sons, 1996. 435p.

SEAVER, C. & PRZYYTEK, J. Solvent Selection, Part II – Physical properties. **LC-GC North America**, v.13, n.10, p. 220-227, 1995.

SEAYER, C.; SADEK, P. Solvent Seletion, Part I – UV Absortion Characteristics. **LC-GC North America**, v.12, n.10, p. 742-746, 1994.

SHEU, S.H.; WENG, H.S. Determination of free cyanide in sour water at fluid catalytic cracking (FCC) plants. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.78, n.2, p.107-115,2000.

SINGH, H. B.; WASI, N., Detection and determination of cyanide – review: **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v. 26, p. 115-136, 1986.

SMALL, H.; STEVENS, T. S.; BAUMAN, W. C. Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductometric Detection. **Analytical Chemistry**,v.47, p.1801-1809, 1975.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J. **Introduction to morden liquid chromatography**. New York: John Wilwy and Sons., 1979. 534p.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Washington, **American Public Health Association**, (APHA), 2000.

STEVENS, T. S. The Membrane Suppressor: a historical perspective. **Journal of Chromatography A**, v.956, p.43-46, 2002.

WEISS, J. **Ion Chromatography**. 2th. Ed. VCH, Weinheim, 1995. 466p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)