

ÁGUA, DETERMINAÇÃO DE CIANETO TOTAL

Método de Ensaio

CONTEC

Comissão de Normas
Técnicas

SC - 20

Técnicas Analíticas
de Laboratório

Cabe à CONTEC - Subcomissão Autora, a orientação quanto à interpretação do texto desta Norma. O Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma é o responsável pela adoção e aplicação dos itens da mesma.

Requisito Mandatório: Prescrição estabelecida como a mais adequada e que deve ser utilizada estritamente em conformidade com esta Norma. Uma eventual resolução de não segui-la ("não-conformidade" com esta Norma) deve ter fundamentos técnico-gerenciais e deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "dever", "ser", "exigir", "determinar" e outros verbos de caráter impositivo.

Prática Recomendada (não-mandatária): Prescrição que pode ser utilizada nas condições previstas por esta Norma, mas que admite (e adverte sobre) a possibilidade de alternativa (não escrita nesta Norma) mais adequada à aplicação específica. A alternativa adotada deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "recomendar", "poder", "sugerir" e "aconselhar" (verbos de caráter não-impositivo). É indicada pela expressão: **[Prática Recomendada]**.

Cópias dos registros das "não-conformidades" com esta Norma, que possam contribuir para o aprimoramento da mesma, devem ser enviadas para a CONTEC - Subcomissão Autora.

As propostas para revisão desta Norma devem ser enviadas à CONTEC - Subcomissão Autora, indicando a sua identificação alfanumérica e revisão, o item a ser revisado, a proposta de redação e a justificativa técnico-econômica. As propostas são apreciadas durante os trabalhos para alteração desta Norma.

"A presente Norma é titularidade exclusiva da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, de uso interno na Companhia, e qualquer reprodução para utilização ou divulgação externa, sem a prévia e expressa autorização da titular, importa em ato ilícito nos termos da legislação pertinente, através da qual serão imputadas as responsabilidades cabíveis. A circulação externa será regulada mediante cláusula própria de Sigilo e Confidencialidade, nos termos do direito intelectual e propriedade industrial."

Apresentação

As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas por Grupos de Trabalho – GTs (formados por especialistas da Companhia e das suas Subsidiárias), são comentadas pelos Representantes Locais (representantes das Unidades Industriais, Empreendimentos de Engenharia, Divisões Técnicas e Subsidiárias), são aprovadas pelas Subcomissões Autoras – SCs (formadas por técnicos de uma mesma especialidade, representando os Órgãos da Companhia e as Subsidiárias) e aprovadas pelo Plenário da CONTEC (formado pelos representantes das Superintendências dos Órgãos da Companhia e das suas Subsidiárias, usuários das normas). Uma norma técnica PETROBRAS está sujeita a revisão em qualquer tempo pela sua Subcomissão Autora e deve ser reanalisada a cada 5 (cinco) anos para ser revalidada, revisada ou cancelada. As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas em conformidade com a norma PETROBRAS N -1. Para informações completas sobre as normas técnicas PETROBRAS, ver Catálogo de Normas Técnicas PETROBRAS.

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de cianetos totais em águas, englobando águas residuais, utilizando procedimentos volumétrico, colorimétrico ou eletrodo de íon seletivo.

1.2 O cianeto em complexos ciano-metálicos de cobalto, ouro, platina e outros metais de transição não é determinado por este método.

1.3 Este método não distingue entre íon cianeto, cianetos metálicos e complexos ciano-metálicos. O método também não detecta os cianatos (Nota 1) ou os haletos de cianogênio que podem ser determinados separadamente (Nota 2).

1.4 Alguns complexos ciano-orgânicos podem ser determinados por este método.

Notas: 1) Os complexos de cianeto são decompostos quando a amostra é acidificada no procedimento da destilação.
2) O cloreto de cianogênio, por ser um produto da reação de cloração de águas residuais contendo cianetos susceptíveis a cloração, geralmente presentes nestas águas. Para testar a presença de CNCI_2 , o método qualitativo da reação de toque ("SPOT TEST") dado no Anexo A pode ser usado.

2 NORMAS E/OU DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

Origem: CONTEC - Subcomissão nº 20 - Técnicas Analíticas de Laboratório.
Substitui e cancela a N-1518.
Foi baseada na ASTM D-2036/87 - Cyanides in Water.

Linha vertical na margem da página assinala trecho desta Norma alterado da anterior para a presente revisão. A alteração pode ser: modificação, inserção ou supressão do trecho.

Toda Norma é dinâmica, estando sujeita a revisões. Comentários e sugestões, para seu aprimoramento, devem ser encaminhados à Comissão de Normas Técnicas da PETROBRAS - CONTEC.

Palavras-chave: cianeto - água

N-1372 - Amostragem de Despejo Hídrico de Refinaria;
ASTM D-1192 - Specification for Equipment for Sampling Water and Steam;
ASTM D-1193 - Specification for Reagent Water;
ASTM D-3370 - Practices for Sampling Water;
ACS - American Chemical Society Specifications - Committee on Analytical Reagents.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A presença de cianetos em águas industriais, domésticas e águas de superfície é preocupante devido à sua toxidez, necessitando de regulamentos e normas para o monitoramento dos cianetos na água. Este método fornece procedimentos analíticos para medir CN⁻ em água.

4 RESUMO

Baseia-se na decomposição de quase todos os cianetos, a partir da destilação da amostra fortemente acidificada. Para assegurar a decomposição de compostos fortemente complexados de ferrocianetos, adiciona-se um catalisador de decomposição, o cloreto de magnésio (MgCl₂), antes da destilação. A quantidade de cianetos na solução absorvedora é determinada tanto volumetricamente, colorimetricamente ou por eletrodo de íon seletivo.

5 APARELHAGEM

5.1 Aparelho de destilação (Nota 3).

5.1.1 Balão de destilação de 1 litro de capacidade, pescoço duplo, com junta-padrão 19/38.

5.1.2 Tubo de entrada com junta-padrão 19/38, com redução de diâmetro interno para 8 mm, logo abaixo da junta, e comprimento tal que a extremidade fique a 6 mm do fundo do balão.

5.1.3 Frasco absorvedor de 200 mm de comprimento e 29 mm de diâmetro, contendo internamente um tubo dispersor com junta-padrão 19/38 no topo, e placa de porosidade média na parte inferior.

5.1.4 Condensador de refluxo tipo dedo-frio ("cold finger") ou Allihn.

5.1.5 Bomba ou trompa de vácuo com controle fino de vazão.

5.1.6 Aquecedor elétrico ou manta de aquecimento.

5.1.7 Tubo de conexão.

5.2 Espectrofotômetro ou fotômetro de filtro

Aparelho que permita medição na região de 578 nm e use células de caminho ótico de 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 cm.

5.3 Medidor de íon seletivo ou medidor de pH com escala de milivoltagem expandida, equipado com um eletrodo específico para cianeto e um eletrodo de referência.

5.4 Agitador magnético e bastão magnético com revestimento de teflon.

5.5 Microbureta, Tipo Koch, de 2 a 5 mL de capacidade, com subdivisões de 0,01 mL.

Nota 3 - É aceitável utilizar outros aparelhos equivalentes para a destilação, desde que permitam recuperar acima de 96% dos cianetos totais presentes na amostra.

6 EXECUÇÃO

6.1 Precauções de segurança.

6.1.1 Antes de iniciar qualquer manuseio com reagentes, materiais e equipamentos, consultar e aplicar os procedimentos apropriados de segurança e de operação dos equipamentos.

6.1.2 O ANEXO B contém algumas informações de segurança referentes aos reagentes a serem utilizados pelo método.

6.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes devem ser de grau p.a., equivalente à especificação ACS. Qualquer referência à água deve ser entendida como água reagente tipo II, conforme norma ASTM D-1193.

6.2.1 Para preservação e pré-tratamento da amostra

6.2.1.1 Papel-teste de amido-iodeto de potássio.

6.2.1.2 Solução de ácido acético (1:9)

Misturar 1 volume de ácido acético glacial com 9 volumes de água.

6.2.1.3 Arsenito de sódio (NaAsO_2).

6.2.1.4 Papel-teste de acetato de chumbo.

6.2.1.5 Carbonato de chumbo em pó, solução de acetato de chumbo ou nitrato de chumbo

Acetato de chumbo e nitrato de chumbo podem ser colocados em solução com água na concentração de 50 g/ℓ.

6.2.1.6 Hidróxido de sódio em lentilhas.

6.2.1.7 Cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

6.2.1.8 Isoctano e hexano (a preferência dos solventes é nessa ordem).

6.2.1.9 Solução de ácido sulfâmico ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) (133 g/ℓ)

Dissolver 133g de ácido sulfâmico em água e diluir para 1 litro.

6.2.2 Para o procedimento

6.2.2.1 Solução de hidróxido de sódio (NaOH) (40 g/ℓ)

Dissolver 40g de hidróxido de sódio em água e diluir para 1 litro.

6.2.2.2 Solução de cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Dissolver 510g de cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água e diluir para 1 litro.

6.2.2.3 Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1:1)

Misturar lenta e cuidadosamente 1 volume de H_2SO_4 ($d = 1,84$) a 1 volume de água.

6.2.2.4 Solução indicadora de rodanina (p-dimetilaminobenzilideno) (0,2 g/ℓ)

Dissolver 0,02g de p-dimetilaminobenzilideno em 100 mℓ de acetona.

6.2.2.5 Solução-padrão de nitrato de prata (AgNO_3) (0,01N)

Dissolver 1,6987g de nitrato de prata em água, transferir para balão volumétrico de 1 litro e avolumar. Guardar em frasco escuro.

6.2.2.6 Solução de hidróxido de sódio (NaOH) (1,6 g/ℓ ou 0,04M)

Diluir 40 mℓ da solução a 40 g/ℓ de hidróxido de sódio para 1 litro com água.

6.2.2.7 Solução de cloramina-T (10 g/ℓ)

Dissolver 1g de cloramina-T, de grau solúvel em água, em 100 ml de água. Preparar solução nova a cada semana.

6.2.2.8 Tampão acetato

Dissolver 410g de acetato de sódio trihidratado ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em 500 ml de água. Adicionar ácido acético glacial até obter uma solução de pH 4,5, aproximadamente 500 ml.

6.2.2.9 Reagente ácido barbitúrico-piridina

Colocar 15g de ácido barbitúrico em balão volumétrico de 250 ml, adicionar o mínimo de água, suficiente somente para lavar as paredes internas do balão e molhar o ácido. Adicionar 75 ml de piridina e misturar. Adicionar 15 ml de ácido clorídrico ($d = 1,19$), misturar e resfriar à temperatura ambiente. Avolumar com água e agitar até o ácido barbitúrico dissolver. Esta solução pode ser usada por 6 meses e deve ser guardada em lugar frio e escuro.

6.2.2.10 Solução estoque de cianeto de potássio (KCN) (1 ml = 250 microgramas de CN^-)

Dissolver 0,6258g de cianeto de potássio (KCN) em 40 ml de uma solução de hidróxido de sódio a 40 g/ℓ. Transferir para balão volumétrico de 1 litro, avolumar com água e homogeneizar. Padronizar com a solução-padrão de nitrato de prata conforme os procedimentos de titulação (item 6.6.2).

6.2.2.11 Solução-padrão I de cianeto (1 ml = 25 microgramas de CN^-)

Diluir um volume previamente calculado (cerca de 100 ml) da solução estoque de KCN, transferir para balão volumétrico de 1 litro e avolumar com solução a 1,6 g/ℓ de hidróxido de sódio.

6.2.2.12 Solução-padrão II de cianeto (1 ml = 2,5 microgramas de CN^-)

Diluir, em balão volumétrico de 1 litro, exatamente 100 ml da solução-padrão de I de CN^- com solução a 1,6 g/ℓ de hidróxido de sódio.

6.2.2.13 Solução-padrão III de cianeto (1ml = 0,25 micrograma de CN^-)

Diluir, em balão volumétrico de 1 litro, exatamente 100 ml da solução-padrão de II de CN^- com solução a 1,6 g/ℓ de hidróxido de sódio. Preparar diariamente e manter ao abrigo da luz.

6.2.2.14 Solução-padrão IV de cianeto (1ml = 0,025 micrograma de CN^-)

Diluir, em balão volumétrico de 1 litro, exatamente 100 ml da solução-padrão de III de CN^- com solução a 1,6 g/ℓ de hidróxido de sódio. Preparar diariamente e manter ao abrigo da luz.

6.2.2.15 Carbonato de chumbo (PbCO_3), acetato de chumbo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)

Acetato de chumbo e nitrato de chumbo podem ser colocados em solução com água, se desejado, na concentração de 50 g/ℓ.

6.3 Interferentes

6.3.1 Agentes oxidantes, cloro ou outros oxidantes fortes, destroem o cianeto durante o armazenamento e manipulações inerentes à análise.

6.3.2 Sulfetos convertem lentamente o cianeto na amostra em tiocianato. A velocidade de reação é bastante acelerada em pH alto. Os sulfetos devem ser removidos tão logo a amostra seja coletada e antes de ser estabilizada. Quando na amostra houver sulfetos, pode-se assumir a ausência de agentes oxidantes.

6.3.3 Aldeídos combinam com o cianeto para formar cianidrinas. Durante a destilação, devido às condições empregadas, a cianidrina pode ser convertida para o correspondente ácido carboxílico com pouca ou nenhuma liberação de HCN (Anexo C).

6.3.4 Glicose e outros açúcares na amostra, especialmente no pH de preservação, pode levar à formação de cianidrina pela reação de cianeto com a aldose (Anexo C).

6.3.5 Carbonato em alta concentração pode afetar o procedimento de destilação, formando excesso de gás na adição de ácido. Estas amostras podem ser efluentes como água de rejeito de gaseificação de carvão, água de lavador de gases, etc.

6.3.6 Ácidos graxos destiláveis no procedimento de destilação formam sabões na solução de absorção e podem afetar as determinações colorimétrica e volumétrica.

6.3.7 Tiocianato em altos níveis e outros compostos contendo enxofre podem ser decompostos durante o procedimento de destilação, formando enxofre, gás sulfídrico, dióxido de enxofre, etc..., e estes compostos formados são destilados na solução de absorção. Dióxido de enxofre absorvido forma sulfito de sódio que reage com a cloramina-T na determinação colorimétrica. Os sulfetos absorvidos, além de converter cianetos em tiocianatos, podem reduzir a quantidade de cloramina-T disponível e também interferir no procedimento colorimétrico e volumétrico.

6.3.8 Pode haver interferência de substâncias que geram cor ou turbidez. Na maioria dos casos a destilação deve eliminar tais interferências.

6.3.9 Aminoácidos podem gerar aminas de alto peso molecular que destilam e interferem com a determinação colorimétrica.

6.3.10 Nitrito na amostra, durante o procedimento de destilação ácida, pode reagir com compostos orgânicos e formar HCN, criando uma interferência positiva. O agente causador foi identificado como sendo o ácido nitroso agindo nos grupos metilênicos e metila ativos. Verificou-se que em algumas amostras pode ocorrer a conversão de nitrato a nitrito, nas condições da destilação. Portanto a presença de nitrato na amostra também pode potencialmente causar interferência.

6.4 Amostragem e Preservação da Amostra

6.4.1 Coletar a amostra de acordo com as normas PETROBRAS [N-1372](#) e ASTM D-1192 ou D-3370, conforme indicado para o caso.

6.4.2 Minimizar a exposição da amostra à radiação ultravioleta. A fotodecomposição do cianeto de ferro pode aumentar a quantidade de cianetos livres na amostra. É recomendado que a manipulação da amostra seja feita em capela bem ventilada sob iluminação incandescente.

6.4.3 A presença de agentes oxidantes ou sulfetos deve ser determinada na amostra e eliminada antes de se adicionar o preservante hidróxido de sódio ou outros reagentes.

6.4.3.1 Testar a presença de cloro colocando uma gota da amostra em papel-teste de amido-KI, previamente umedecido em solução de ácido acético. O escurecimento (azulado) do papel de teste normalmente indica a presença de cloro (dióxido de manganês, cloreto de nitrosila, etc..., se presentes, também dão coloração no papel-teste). Para cada 1 litro de amostra adicionar 0,1g de arsenito de sódio e repetir o teste. Esta adição é suficiente para remover 50 mg/ℓ de cloro. No caso de ocorrer coloração perceptível do papel, repetir a adição de arsenito de sódio.

6.4.3.2 Testar a presença de sulfetos colocando uma gota da amostra em papel-teste de acetato de chumbo previamente umedecido em solução de ácido acético. O escurecimento do papel indica a presença de sulfetos. Os sulfetos são removidos da amostra, tratando-a com pequenos incrementos de carbonato de chumbo em pó (ver item 6.3.5) ou adicionando, gota a gota, solução de acetato de chumbo ou nitrato de chumbo. Quando quantidades significativas de sulfetos devem ser removidas, a adição de PbCO_3 é preferida. O $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pode provocar o abaixamento do pH e a adição de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ resulta na destilação do ácido acético que vai reduzir a alcalinidade da solução de absorção. Um precipitado negro de sulfeto de chumbo ocorre em amostras contendo sulfeto. Repetir a operação até que a água sobrenadante, quando gotejada sobre o papel indicador de sulfeto, não escureça. Filtrar imediatamente em papel de filtro seco e recuperar a amostra em béquer previamente limpo e seco, estabilizando conforme descrito a seguir.

6.4.4 Se a amostra não for analisada imediatamente, estabilizar adicionando lentilhas de hidróxido de sódio até pH de 12 a 12,5, guardando-a em frasco âmbar, em ambiente escuro e frio.