

1

Introdução e objetivos

O presente trabalho é uma continuação de dois anteriores (Pereira, 2004; Tonietto, 2005) visando estudos complementares sobre a distribuição e natureza de selênio ao longo do processo de refino de petróleo de uma refinaria do sistema Petrobras. Faz parte de um projeto de colaboração entre o Departamento de Química da PUC-Rio e a Petrobras-CENPES (nº do contrato 00500025647062).

As refinarias de petróleo dão origem a emissões atmosféricas, efluentes hídricos, e resíduos sólidos, sendo sua composição variável, por exemplo, em função do óleo processado e do arranjo das unidades de refino (Mariano, 2005; Pereira, 2004).

O selênio ocorre naturalmente no óleo cru como constituinte traço, e comumente aparece no rejeito hídrico final. Devido ao contato direto da água com o óleo em algumas etapas de refino, as correntes hídricas oriundas do processo podem ser muito contaminadas. É um grande e particular desafio das refinarias mundiais a diminuição de contaminantes, incluindo o selênio, de seus rejeitos.

A toxicidade de selênio e de seus compostos é freqüentemente reportada na literatura (p.ex., Tan, 2003; Uden, 2004; Lemly, 2004; Zhang e Moore, 1997). Vale ressaltar, a escassez de informações sobre o selênio e suas espécies (selenito, selenato, selenocianato, seleneto e etc.) em óleo cru, e nas correntes internas do parque de refino, e a problemática de sua remoção quantitativa nos efluentes hídricos finais.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, órgão vinculado ao Ministério do Meio Ambiente, é quem estabelece os níveis máximos de poluentes em rejeitos industriais. A refinaria em estudo, ainda conta com a fiscalização imposta pelo governo de São Paulo e realizada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental a Serviço do Meio Ambiente (CETESB).

É objetivo principal deste estudo obter informações sobre a origem do selênio e seus compostos, desde a chegada do(s) óleo(s) até o lançamento dos efluentes gerados pelo processo de refino, bem como aplicar metodologias

analíticas que possibilitem a obtenção de informações sobre o perfil de especiação desse elemento e da partição e alteração das espécies durante o processo de refino.

A metodologia desenvolvida por Pereira (2004), baseada na cromatografia de íons acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICPMS), será reavaliada para a investigação da presença das espécies selenito (IV), selenato (VI), selenocianato (SeCN⁻) e de outras, possivelmente metiladas e/ou reduzidas (p.ex. Se⁰). As técnicas de geração de hidretos (HG) e a vaporização eletrotérmica (ETV), também em combinação com ICPMS, serão utilizadas para a determinação de selênio total. Esta segunda, ainda pouco utilizada em nosso departamento, passará por otimizações quanto ao uso de modificadores/carreadores e do programa de temperaturas do vaporizador eletrotérmico.

O equipamento de ICP-MS modelo ELAN DRC II (Perkin Elmer, Sciex), adquirido em julho de 2008 pelo laboratório de ICPMS da PUC-Rio, será avaliado a respeito do seu desempenho na determinação de selênio em amostras complexas de efluentes, utilizando-se o isótopo mais abundante do elemento (⁸⁰Se; a = 49,61 %). Para tanto, as vazões dos gases (metano, argônio), os parâmetros eletrônicos da célula dinâmica de reação (RPa e RPq), e a potência da radiofrequência do plasma serão otimizados para uma eficiente correção/atenuação da principal interferência espectral (⁴⁰Ar⁴⁰Ar).

Finalmente, a partir das melhorias metodológicas introduzidas e dos resultados levantados, espera-se obter um quadro mais detalhado sobre origem e transformação de selênio e das suas espécies ao longo do processo de refino, que possa auxiliar no desenvolvimento de processos de tratamento mais eficientes, e talvez mais seletivos, para os efluentes gerados.