

6 Resultados e discussões

6.1. HG-ICP-MS

6.1.1. Parâmetros de mérito

O material de referência certificado NIST 1634c (óleo combustível) foi mineralizado no sistema de digestão por microondas e alíquotas da solução resultante analisadas por HG-ICP-MS, seguindo-se as metodologias descritas no item 5.3.1. A Tabela 12 resume os elementos certificados neste CRM e as respectivas concentrações, incertezas associadas e métodos aplicados.

Tabela 12- Informações apresentadas no certificado do material de referência NIST 1634c.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)	Técnica de análise
Arsênio	0, 1426 ± 0, 0064	FIA-HAAS, INAA
Cobalto	0, 1510 ± 0, 0051	ICPMS, INAA
Níquel	17,54 ± 0,21	ID, LEI
Selênio	0, 1020 ± 0, 0038	FIA-HASS, INAA
Vanádio	28,19 ± 0,40	ICP-AES, INAA

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos neste trabalho, incluindo os percentuais de recuperação e os limites de detecção alcançados. Curvas típicas de calibração em HG- são mostradas na Figura 6 para os três isótopos de selênio utilizados na quantificação (⁷⁷Se, ⁷⁸Se e ⁸²Se).

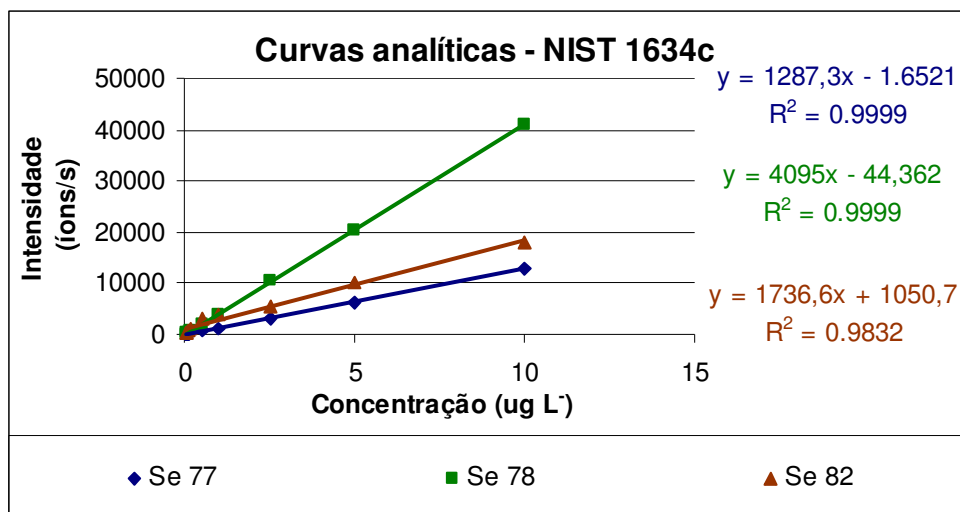


Figura 6- Curvas analíticas obtidas com padrões aquosos para os isótopos de ⁷⁷Se, ⁷⁸Se e ⁸²Se utilizando a HG-ICP-MS.

Tabela 13– Recuperação (em %) de selênio a partir da amostra certificada de óleo NIST 1634c, determinado por HG-ICP-MS. Os limites de detecção indicados referem-se a soluções aquosas e devem ser multiplicados com o respectivo fator de diluição do óleo (tipicamente 150 vezes).

	Se 77 (%)	Se 78 (%)	Se 82 (%)
B1	90,5	97	93
B3	93	101	104,5
B4	93	102	104,5
Média (n=3)	92	100	101
Desvio-padrão	1,6	3	6,5
Recuperação (%)	92	100	100
LD (µg L⁻¹)	0,08	0,06	0,011

As curvas de calibração apresentaram uma boa linearidade e sensibilidade para os isótopos estudados, com exceção do ⁸²Se, que é susceptível a interferências poliatômicas de ⁴⁰Ar⁴⁰ArH₂. Mesmo assim, os percentuais de recuperação mostraram que a metodologia atende aos objetivos para a determinação de selênio em óleo cru.

6.1.2.

Efeitos na pré-redução de compostos inorgânicos e orgânicos de selênio

Como já foi mencionado no item 5.3.1, é imprescindível na técnica de geração de hidretos a pré-redução de Se(VI) para o Se(IV). Para o íon selenato, isso pode ser conseguido, de forma muito simples, pelo aquecimento da amostra acidificada com HCl 4 mol L⁻¹ por 60 minutos a 80 °C. Entretanto, para muitas outras espécies, incluindo o selenocianato (SeCN⁻), esta pré-redução ocorre de forma incompleta, ou eventualmente não ocorre.

Foram feitos testes com soluções de Se (IV), Se (VI), SeCN⁻ e cloreto de fenilselanonila, em concentração de 5,0 µg L⁻¹, disponíveis em nosso laboratório. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos com estas soluções, com e sem a etapa de pré-redução.

Tabela 14– Comportamento de redução de diferentes espécies de selênio em HG-ICP-MS: soluções contendo 5,0 µg L⁻¹ dos padrões disponíveis no laboratório. (A = com pré-redução; B = sem).

Espécie	Condição	⁷⁷ Se	⁷⁸ Se	⁸² Se
Se (IV)	A	5,2 ± 0,1	5,0 ± 0,1	5,1 ± 0,3
	B	5,2 ± 0,3	5,0 ± 0,5	5,5 ± 0,8
Se (VI)	A	5,0 ± 0,6	5,0 ± 0,4	5,1 ± 0,5
	B	<0,07	<0,08	<0,05
SeCN ⁻	A	4,0 ± 1	4,4 ± 0,9	4,5 ± 1,2
	B	0,3 ± 0,2	0,1 ± 0,4	0,3 ± 1,2
Cloreto de fenilselanonila	A	1,5 ± 1,2	1,7 ± 0,8	1,0 ± 0,9
	B	1,1 ± 1,5	1 ± 2,2	0,9 ± 3,5

O estudo evidenciou que, nas condições deste trabalho (vide 5.3.1), o Se (VI) é quantitativamente reduzido a Se (IV), mostrando a perfeita adequação da técnica para soluções contendo apenas selenito e selenato. Entretanto, a pré-redução não foi quantitativa e se mostrou altamente irreprodutível para as espécies cloreto de fenilselanonila e SeCN⁻. Por isso, é possível prever que as amostras do tanque de óleo cru (A19), das unidades de destilação (P21 - P23; P2, P3, P18), do sistema de tratamento de água ácidas (P4, P6, P7, A10), não possam ser analisadas sem oxidação prévia da matriz orgânica, seguida pelo

processo de pré-redução, por apresentarem elevadas concentrações de SeCN⁻ e/ou outras espécies refratárias, possivelmente orgânicas. Quando se comparam os resultados obtidos para a determinação de Se total pelas diversas técnicas, a HG-ICP-MS é a que apresenta, em geral, os menores valores de concentração. Por isso, as outras técnicas aperfeiçoadas (ICP-OES, ICP-DRC-MS e ETV-ICP-MS) eram as preferidas para análise de amostras mais complexas.

O efeito da mineralização (oxidação) prévia das amostras na recuperação analítica do Se total foi estudado utilizando-se duas amostras de composição complexa (P2.1 e A10.2) contendo elevadas concentrações de SeCN⁻, além de outras espécies não identificadas, e empregando-se dois procedimentos diferentes de oxidação (vide 5.3.1). O resultado deste estudo comparativo está apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados (em µg L⁻¹ obtidos para selênio, determinado por HG-ICP-MS, em duas amostras de correntes internas, mineralizados com procedimentos diferentes (A = HNO₃ –H₂O₂; B = água régia; vide 5.3.1).

Amostra	Condição	⁷⁸ Se	⁸² Se
P2.1	A	778 ± 6	789 ± 6
	B	1321 ± 8	1342 ± 5
A10.2	A	80,6 ± 0,9	81,0 ± 0,8
	B	89,2 ± 0,2	87,2 ± 0,3

Quando comparados, o novo procedimento apresenta, para a amostra P2.1, resultados de Se total próximos aos obtidos por ETV-ICP-MS e ICP OES, este último realizado em fevereiro de 2008. Para a amostra A10.2, os resultados obtidos pelos dois procedimentos mostram-se razoavelmente concordantes com as demais técnicas.

6.2. ETV-ICP-MS

6.2.1. Otimização do programa de temperatura do vaporizador eletrotérmico

6.2.1.1. Curva de pirólise

Em uma situação ideal, durante a etapa de pirólise, os componentes da matriz são eliminados sem que ocorram perdas dos analitos. A otimização foi realizada com a amostra P2.1 e padrão de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se, com $2,5 \mu\text{g}$ de Pd e sem Pd como modificador químico, utilizando-se incrementos de temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 7 apresenta o resultado desta otimização.

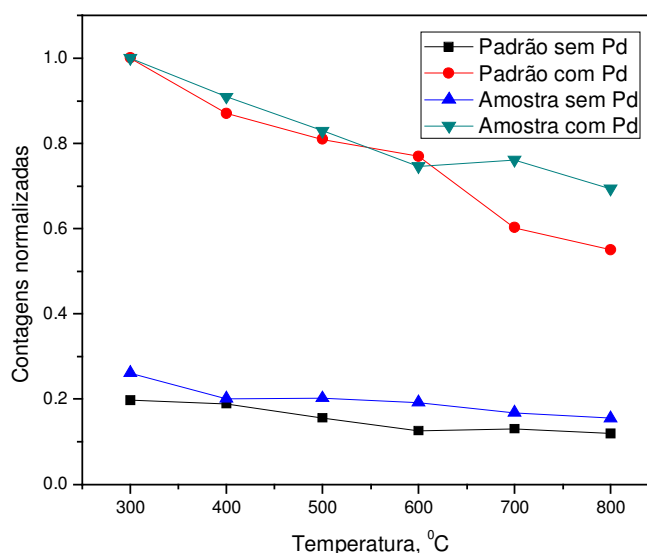


Figura 7- Curvas de pirólise para a amostra P2.1 e padrão com $2,5 \mu\text{g}$ de Pd e sem Pd como modificador. Temperatura de vaporização de $2400 \text{ }^\circ\text{C}$. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem.

A adição de Pd como modificador proporcionou um ganho significativo de sensibilidade, resultado do aumento da estabilidade térmica do selênio e do “efeito carreador” durante o transporte do elemento para o plasma. Observou-se uma queda gradativa do sinal analítico com o aumento da temperatura, sendo assim, fixou-se a temperatura de pirólise em $300 \text{ }^\circ\text{C}$, tendo-se uma queima eficiente da amostra sem a deposição de resíduos no cone amostrador. A rampa de aquecimento foi otimizada para que esta temperatura fosse alcançada em 15 s a

uma taxa de aquecimento de $17\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$, sendo que essa fixada para as diferentes temperaturas estudadas.

6.2.1.2. Curva de vaporização

A etapa de vaporização permite que os analitos sejam carreados para o plasma na forma de um aerossol seco. As curvas de vaporização para a amostra P2.1 e de uma solução padrão de $10\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, na presença de $2,5\text{ }\mu\text{g}$ de Pd e com a temperatura de pirólise otimizada em $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, estão apresentadas na Figura 8.

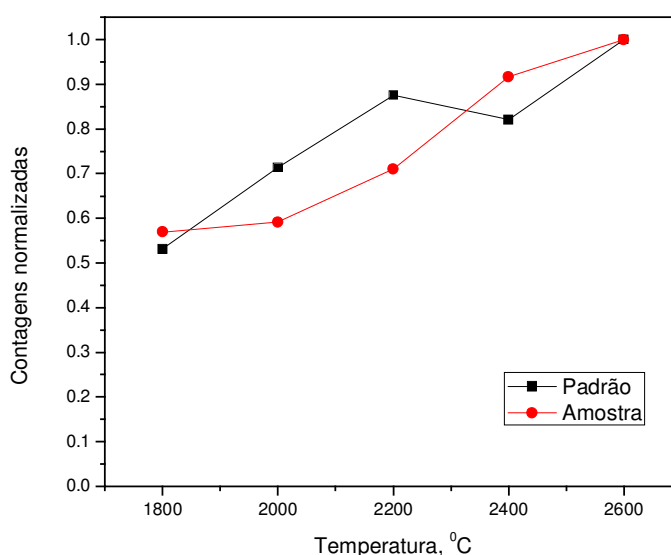


Figura 8- Curvas de vaporização para a amostra P2.1 e padrão na presença de $2,5\text{ }\mu\text{g}$ de Pd como modificador. Temperatura de pirólise de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem.

Quanto maior a temperatura de vaporização, maior é o transporte de Se para o plasma, porém sua elevação pode reduzir a vida útil do tubo de grafite. Assim, a temperatura de $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi à temperatura máxima estudada e escolhida como compromisso entre a durabilidade do tubo, sem que houvesse perda de sensibilidade do analito durante as análises.

6.2.1.3. Efeito da massa do modificador/carreador

Quando se utiliza a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica, existe uma tendência de condensação dos vapores dos analitos nas superfícies frias do vaporizador. Para minimizar este efeito e melhorar a eficiência de transporte dos analitos para o plasma, utilizam-se substâncias, tais como o Pd e NaCl, que atuam como carreadores físicos formando núcleos de condensação e facilitando o transporte do vapor dos analitos para o plasma.

O efeito da massa de Pd sobre as contagens para selênio na amostra P2.1 é apresentado na Figura 9. A massa de Pd introduzida no ETV variou de 1 a 7,5 μg , sendo que a adição de 2,5 μg de Pd, proporcionou um aumento na eficiência de transporte e, conseqüentemente, uma maior sensibilidade. Assim, a massa otimizada foi de 2,5 μg de Pd, introduzida a cada nova medida. Observou-se que a adição de massas de Pd em quantidades superiores a 2,5 μg ocasionou uma estabilização do sinal analítico. Quantidades superiores à estudada podem provocar efeito espaço-carga, levando a redução do sinal analítico.

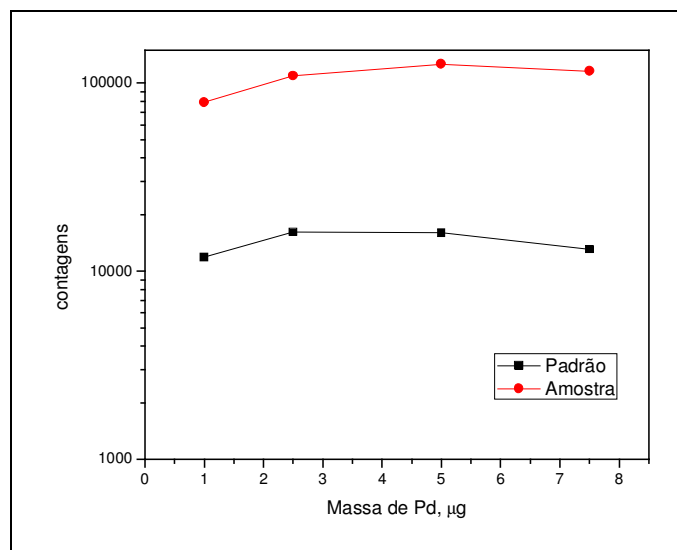


Figura 9- Efeito da massa de Pd, utilizado como modificador/carreador no ETV, sobre as contagens de selênio.

6.2.1.4. Otimização da potência da radiofrequência do plasma

A potência da radiofrequência tem influência sobre a dissociação dos óxidos formados. Potências baixas não são suficientes para a promoção da completa dissociação desses óxidos, ao passo que potências muito elevadas favorecem a dupla ionização. A potência da RF foi variada de 900 W a 1300 W, com incrementos de 100 W. A Figura 10 apresenta o resultado da otimização.

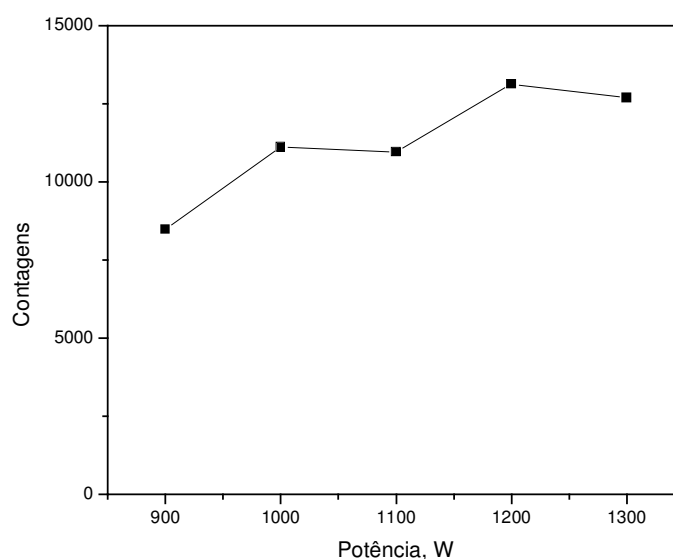


Figura 10- Influência da potência da radiofrequência sobre a contagem de selênio. Temperatura de pirólise de 300 °C e vaporização de 2500 °C.

Embora 1200 W tenha sido o valor ótimo encontrado, observa-se certa estabilização do sinal analítico. A formação de íons de dupla carga foi verificada através da *daily performance* do equipamento, e não foram verificados aumentos significativos que pudessem comprometer a determinação de selênio. A potência de 1300 W foi escolhida para as futuras análises.

6.2.1.5. Otimização da vazão do gás carreador

A influência da vazão do gás carreador sobre as contagens foi avaliada no intervalo de $0,80 \text{ L min}^{-1}$ a $1,50 \text{ L min}^{-1}$, com variações de 100 mL min^{-1} (Figura 11).

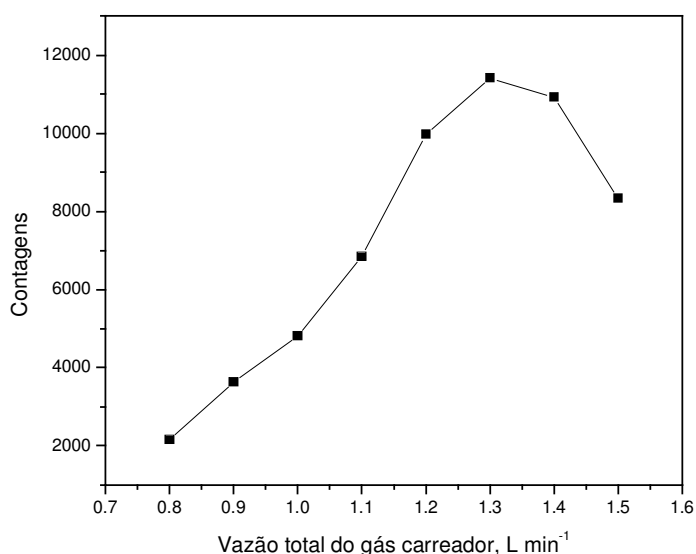


Figura 11- Influência do gás carreador sobre as contagens de selênio, utilizando uma solução padrão de Se a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,5 \mu\text{g}$ de Pd . Temperatura de pirólise de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e vaporização de $2500 \text{ }^\circ\text{C}$. Vazão do gás interno 300 mL min^{-1} .

As baixas contagens obtidas para as menores vazões estão associadas ao tempo de residência dos analitos no plasma. Nessas vazões, esse tempo é suficientemente alto para promover a dupla ionização dos analitos, assim como vazões altas podem reduzir o tempo de residência do analito no plasma, podendo ocasionar uma ionização incompleta, aumentando os níveis de óxidos. Além disso, a variação do gás carreador influencia na zona de amostragem dos íons no plasma. Como se observa pela figura, a vazão de $1,3 \text{ L min}^{-1}$ proporcionou a melhor sensibilidade e foi adotada para os estudos posteriores, uma vez que o Se não apresenta maiores problemas com a formação de óxidos ou íons de dupla carga.

6.3. ICP-DRC-MS

6.3.1. Efeito do metano como gás de reação

As otimizações foram iniciadas a partir das condições iniciais (*default*) do equipamento variando-se, manualmente, as vazões dos gases (nebulizador, auxiliar e gás de reação), a potência RF, e os valores R_{pa} e R_{pq} . As condições ótimas foram estabelecidas pelos máximos de intensidade para Se obtidos. A vazão ótima para o gás de reação foi também verificada através do modo automático do equipamento, resultando na mesma condição encontrada pelo primeiro. As condições estabelecidas foram de compromisso para que se pudessem ser monitorados o isótopo ^{80}Se e o óxido $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$ num único programa de medição.

A vazão do gás carreador foi variada de 0,8 a 1,0 L min⁻¹, sendo encontrado o valor de 0,93 L min⁻¹ como ideal para o isótopo ^{80}Se .

A vazão do gás auxiliar, que influência na zona de amostragem dos íons no plasma, foi variado numa faixa de 0,9 a 1,5 L min⁻¹. Observa-se, no gráfico, um aumento do sinal com o aumento da vazão do gás auxiliar até a vazão ótima de 1,4 L min⁻¹, notando-se, após, um decaimento do sinal.

Os parâmetros de estabilidade da equação de Mathieu, R_{pa} e R_{pq} , foram variados de 0,05 a 6 V e 0 a 0,01 V, respectivamente. Para R_{pq} , nota-se um aumento gradativo do sinal até o valor ótimo de 0,15 V, onde ocorre um decréscimo do sinal, e para R_{pa} uma ligeira queda após o valor ótimo 0.

A potência da RF foi variada de 900 a 1400 W. O valor de 1200 W foi fixado como ótimo para que se pudesse realizar a análise do isótopo ^{80}Se quanto à do óxido ($m/z = 96$),.

A influência da vazão do gás de reação foi avaliada no intervalo de 0,2 a 1,3 mL min⁻¹. Observou-se uma queda gradativa do sinal para o isótopo ^{80}Se com o aumento da vazão de CH_4 , fato inverso ao observado para $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$, onde o aumento da vazão acarretou o aumento do sinal. A vazão de 0,35 mL min⁻¹ foi fixada como ótima, uma vez que nos dois modos de operação do equipamento, modo manual ou automático foi encontrado a mesma resposta. A Figura 12 apresenta a influência do CH_4 como gás de reação na determinação de ^{80}Se .

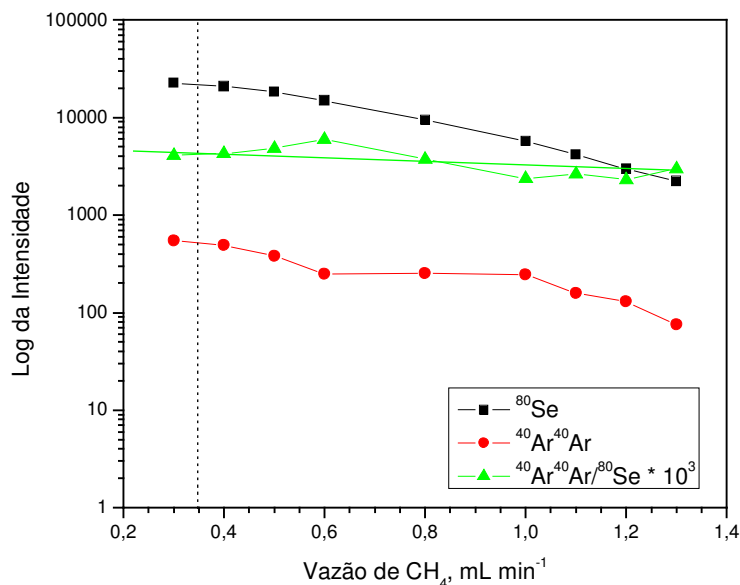


Figura 12 – Influência do CH₄ como gás de reação na determinação de Se por ICP-DRC-MS.

Embora a formação de ⁸⁰Se¹⁶O na presença de metano como gás de reação não deixa de ser um fato interessante, esta espécie não foi considerada para a quantificação do selênio, uma vez que o uso do isótopo ⁸⁰Se resultaria em melhores razões sinal : fundo e, conseqüentemente, limites de detecção.

6.3.2. Efeito do oxigênio como gás de reação

Foi também testado oxigênio como gás de reação para verificar o seu efeito na formação do ⁸⁰Se¹⁶O, pois se esperava um significativo aumento na intensidade do óxido, com ganho correspondente de sensibilidade, quando esta espécie for utilizada. Numa experiência inicial foram mantidas as mesmas condições utilizados para metano, variando-se apenas a vazão de oxigênio. Notou-se, entretanto, que intensidade do isótopo ⁸⁰Se também foi maior, mesmo na presença de oxigênio, fato que poderia ter sido causado por inadequadas condições operacionais do DRC e/ou do plasma. Para eliminar estas dúvidas, foi feito uma nova avaliação de todos os parâmetros relevantes, semelhantemente de como foi realizado para metano.

A vazão do gás de nebulização foi variada de 0,7 a 1 L min⁻¹, sendo encontrado também o valor de 0,93 L min⁻¹ como ótimo para ambas as espécies.

A vazão do gás auxiliar foi variado entre 1,1 a 1,3 L min⁻¹, observando-se um sinal estável até a vazão de 1,25 L min⁻¹, a partir da qual ocorre uma pequena diminuição do sinal do ⁸⁰Se. Optou-se pela utilização de uma vazão de 1,15 L min⁻¹.

O parâmetro R_{pq} foi variado entre 0,2 a 0,75 V. O valor ótimo encontrado foi de 0,2 V e 0,65 V para as massas (*m/z*) de 80 e 96, respectivamente. Para que fossem encontradas condições de compromisso para monitorar ambas as espécies, a otimização foi também feita no modo automático, resultando no valor de 0,25 V. R_{pa} foi variado de 0 a 0,1 V e, novamente, o valor de 0 V foi escolhido, pois, no isótopo ⁸⁰Se observa-se uma ligeira diminuição do sinal em 0,01 e 0,02 V, seguido de um aumento e estabilização do sinal numa faixa próxima a 0 V.

A potência da RF foi variada de 900 a 1400 W. O valor de 1200 W foi fixado como ótimo para que se pudesse realizar a determinação do isótopo ⁸⁰Se quanto à do óxido de selênio com maior sensibilidade.

A influência da vazão do gás de reação foi avaliada no intervalo de 0,2 a 2,0 mL min⁻¹. Observou-se, como era de se esperar, um aumento do ⁸⁰Se¹⁶O com o aumento a vazão de O₂, fato inverso ao observado para ⁸⁰Se. A vazão de 0,80 mL min⁻¹ foi fixada inicialmente como ótima. Como o modo automático apontou a vazão de 1,0 mL min⁻¹, e pelo gráfico, esta vazão parece tão adequada quanto à vazão anterior, optamos por fixá-la. A Figura 13 apresenta a influência do O₂ como gás de reação na determinação de ⁸⁰Se.

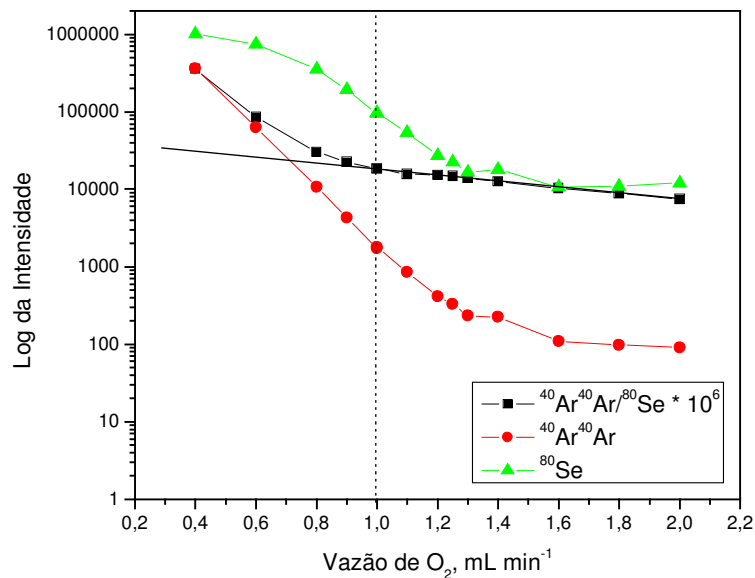


Figura 13– Influência do O₂ como gás de reação na determinação de Se por ICP-DRC-MS.

Estudos realizados no laboratório de ICP-MS da PUC - Rio em amostras aquosas, não tão complexas quanto às da refinaria de petróleo, mostraram a remoção eficiente de interferentes por ambos os gases de reação utilizados (O₂, monitorando ⁸⁰Se¹⁶O; CH₄, monitorando o isótopo ⁸⁰Se), resultando em dados concordantes entre si, e os obtidos com as demais técnicas estudadas. Nas amostras com alta salinidade isso, infelizmente, não ocorreu. Observaram-se, em geral, valores sistematicamente mais altos quando O₂ foi utilizado como gás de reação, independentemente da espécie utilizada para quantificação (⁸⁰Se ou ⁸⁰Se¹⁶O). Isso parece indicar a ineficiência de oxigênio na destruição das possíveis espécies poliatômicas provocadas pela matriz da amostra, ou até indicar a formação de outras espécies que sobrepõem à razão *m/z* 80 e 96, como por exemplo, óxidos gerados a partir dos concomitantes da matriz (p.ex. ⁶⁴Zn¹⁶O; ³²S ³²S¹⁶O). Portanto, os resultados obtidos com oxigênio como gás de reação em ICP-DRC-MS não foram considerados confiáveis, e não foram reportados.

6.4. Parâmetros de desempenho da técnica ICP-OES

Esta técnica já está bem estabelecida em nosso Laboratório e, por isso, apenas alguns resultados relacionadas à determinação de selênio serão apresentados. A Figura 14 apresenta uma curva analítica típica para este elemento, mostrando excelente linearidade na faixa de trabalho utilizado. A partir da sensibilidade ($S =$ coeficiente angular) desta curva e do desvio padrão do brancos ($s_B; n=10$), o limite de detecção (LD) para Se foi determinado, de forma usual ($LD = 3s_B / S$), como: $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

A Figura 15 mostra a linha espectral de selênio (Se(II): 196,026 nm) registrado no Optima 4300 DV para uma solução padrão do elemento (1 mg L^{-1}) e para uma amostra de processo (P2.1) fortificada com 2 mg L^{-1} de Se. A medição foi feita na observação axial do plasma. Os picos mostram-se livres de interferências espectrais, visto pela boa simetria dos mesmos. Observa-se um ligeiro aumento do fundo na amostra mais complexa, mas que é corrigido pelo *software* do programa, na avaliação da área do pico.

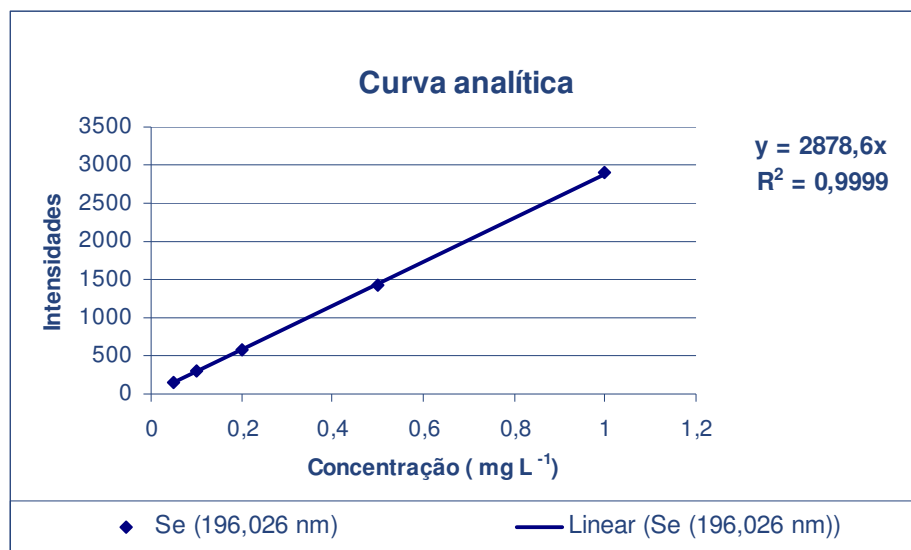


Figura 14- Curva analítica para selênio estabelecida por ICP-OES. (Equipamento: Optima 4300 DV, Perkin Elmer; Se (II): 196.026 nm; modo de observação: axial)

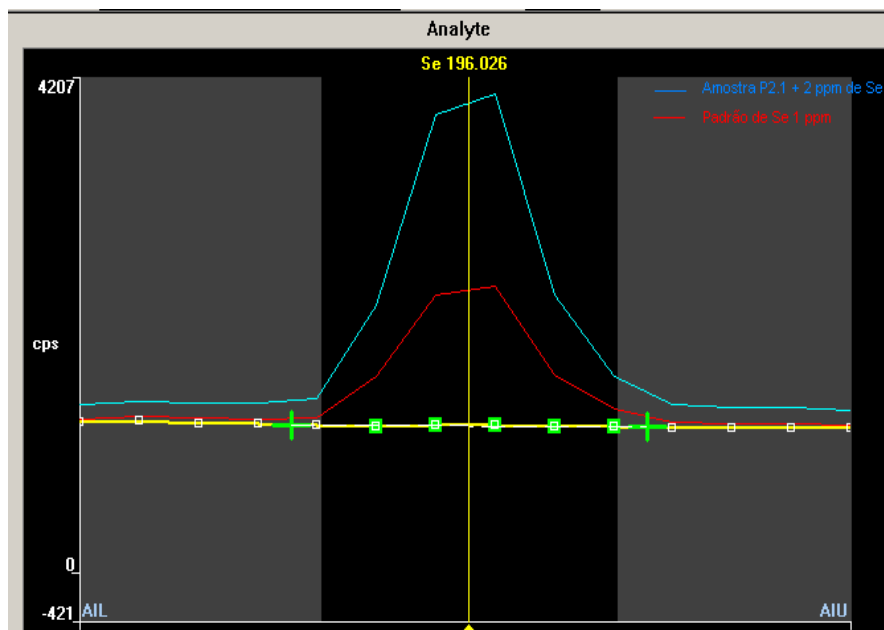


Figura 15- Linha espectral utilizada para selênio em ICP-OES, mostrando-se livre de interferência, mesmo em solução complexa (amostra P2.1)

6.5. Parâmetros de desempenho da técnica IC-ICP-MS

Os resultados obtidos a partir dos cromatogramas foram diferentes dos obtidos por Pereira (2004) no que diz respeito aos tempos de retenção das espécies analisadas (selenito, selenato e selenocianato) e do tempo total da corrida. Como mencionado pelo autor, ainda em sua dissertação, a coluna de separação aniônica Metrosep A Supp1, mostrou perdas de desempenho ao longo do tempo, podendo esta ter sido causada pela injeção de amostras com matrizes extremamente complexas. Foram realizadas etapas de regeneração da coluna cromatográfica com soluções recomendadas pelo fabricante, antes de serem iniciadas as injeções das soluções de calibração e das amostras diluídas. Optou-se também por utilizar uma coluna de proteção (*guarda column*), não empregado por Pereira (2004), uma vez que se pretendia analisar amostras com matrizes ainda mais complicadas. Resultados preliminares mostraram que uma vazão de eluente de $1,50 \text{ mL min}^{-1}$ (tal como utilizado pelo citado autor) resultava em

pressão interna da coluna que ultrapassava a pressão máxima recomendada (2180 psi) pelo fabricante. Por isso, a vazão utilizada neste trabalho foi reduzida para $1,00 \text{ mL min}^{-1}$, resultando em pressões que 1600 -1900 psi, tipicamente. Este conjunto de fatores (pré-coluna, menor vazão, entupimentos) explica o deslocamento dos picos para maiores tempos de retenção, sem que isso prejudicasse a boa resolução dos picos (vide Figura 16). Assim, os tempos típicos de retenção para selenito de 210 s, selenato 250 s e selenocianato 450 s anteriormente mencionados, foram alterados estando, agora, o selenito eluindo em 472 s, selenato em 710 s e selenocianato 1050 s. As figuras de mérito da IC-ICP-MS estão descritas na Tabela 16. Em estudos posteriores, os quais a pré-coluna não foi utilizada, os tempos de retenção foram os mesmos obtidos por Pereira.

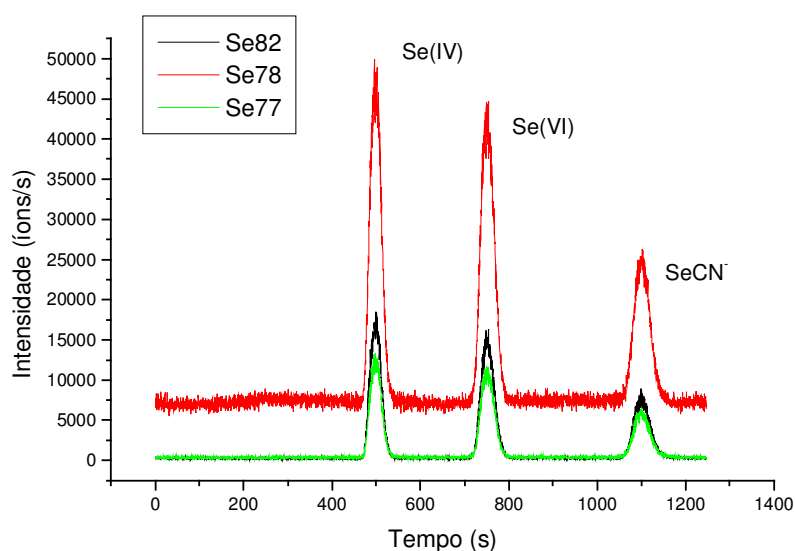


Figura 16-IC-ICP-MS cromatograma obtido neste trabalho para três espécies de selênio (15 ng de Se para cada espécie; alça de injeção: $500 \mu\text{L}$; vazão: $1,00 \text{ mL min}^{-1}$).

Tabela 16- Parâmetros de desempenho para os isótopo ^{77}Se , ^{87}Se , ^{82}Se , na técnica de IC-ICP-MS utilizada neste trabalho (Eluente AC 3mM, perclorato 2,5 mM, ACN 2%; alça de amostragem de 500 μL).

Figuras de mérito	Se (IV)	Se (VI)	SeCN ⁻
Faixa de trabalho investigada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0 – 50	0 – 50	0 – 50
Coefficiente de determinação (R^2)	0,9953 ^{a,b,c}	0,9953 ^{a,b,c}	0,9953 ^{a,b,c}
Tempos de retenção (t_r) em segundos*	472 (0,3 %) ^a	710 (0,3%) ^a	1050 (0,5 %) ^a
	470 (0,2 %) ^b	715 (0,3%) ^b	1040 (0,6 %) ^b
	470 (0,3 %) ^c	711(0,3%) ^c	1050 (0,6 %) ^c
Repetitividade em área de pico*(2 $\mu\text{g L}^{-1}$)	1,4% ^a	6,1% ^a	6,3% ^a
	9,0% ^b	1,6% ^b	1,1% ^b
	4,8% ^c	1,1% ^c	7,3% ^c
Tempo de retenção (t_r) em segundos**	475 (0,2 %) ^a	710 (0,2 %) ^a	1051 (0,54 %) ^a
	470 (0,2 %) ^b	710 (0,3 %) ^b	1050 (0,4 %) ^b
	470 (0,2 %) ^c	710 (0,2 %) ^c	1050 (0,4 %) ^c
Repetitividade em área de pico**(15 $\mu\text{g L}^{-1}$)	1,2% ^a	2,0% ^a	2,8% ^a
	2,5% ^b	7,2% ^b	2,5% ^b
	1,8% ^c	2,4% ^c	8,5% ^c
Limite de detecção*** ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,1 ^{a,b,c}	0,3 ^{a,b,c}	0,5 ^{a,b,c}

*Calculado pelo desvio padrão de 10 replicadas de um padrão de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$. ** Calculado pelo desvio padrão de 10 replicadas de um padrão de 15 $\mu\text{g L}^{-1}$. ***Limite de detecção determinado pela injeção na coluna cromatográfica de padrões de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. a = ^{77}Se ; b= ^{78}Se ; c= ^{82}Se .

Tabela 17 – Recuperação percentual das espécies de SeCN⁻ a partir de amostras fortificadas com 10 ng mL⁻¹. Fortificação sob amostra fisltrada e diluída 20 vezes.

Amostra	Sem fortificação*	Com fortificação*	Recuperação (%)
A9.1	-	8,0	80
P2	1714,5	1722,8	100,4
P3.1	564,2	566,3	100,3
T15.1	-	9,7	97

*Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$

6.6

Aplicação das metodologias desenvolvidas e/ou aperfeiçoadas na análise de amostras da refinaria

6.6.1

Análise dos óleos mais processados pela refinaria

Foram analisados os dezesseis óleos mais processados na refinaria em estudo para a quantificação de selênio (Tabela 18). Não foram fornecidos dados sobre a origem, campo de exploração ou mesmo quais dos óleos estavam sendo processados durante as duas campanhas de amostragem. Como já mencionado, as amostras foram mineralizadas com HNO_3 e H_2O_2 em forno de microondas, e o selênio no digerido determinado por HG-ICP-MS. Não foi possível a análise das amostras por ICP OES como metodologia alternativa, pois o alto fator de diluição (em torno de 150) afeta diretamente o limite de detecção (LD) do método, inviabilizando as análises por esta técnica.

Tabela 18– Concentrações médias ($n=3$; \pm DP) de Se nos óleos processados na refinaria em estudo, determinadas por HG-ICP-MS.

Óleo	Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
1	< 10
2	< 10
3	$27 \pm 0,3$
4	< 10
5	<10
6	37 ± 6
7	120 ± 14
8	< 10
9	41 ± 8
10	25 ± 3
11	960 ± 34
12	137 ± 15
13	56 ± 9
14	56 ± 7
15	< 10
16	< 10

Observou-se uma grande heterogeneidade nos valores de concentração de selênio nos óleos. Como o processamento no Brasil é feito através do *blending* do petróleo, o refino dos óleos de maior concentração (amostras 7, 11 e 12), certamente contribuiriam para a variação da presença de selênio nas correntes hídricas da refinaria, dificultando assim, a comparação de resultados obtidos em épocas e por autores diferentes (Pereira, 2004; Pereira *et al.*, 2005; Tonietto, 2005).

6.6.2 Caracterização inorgânica dos efluentes da refinaria

A seguir, serão apresentados os resultados sobre a concentração de selênio, suas espécies químicas identificadas, e de outros elementos presentes nas correntes internas e efluentes da refinaria, seguindo-se a seqüência lógica do processo de refino (vide 2.1). Os resultados semiquantitativos foram obtidos através do modo TOTALQUANT[®], utilizando-se o equipamento Elan DRC II com a cela de reação desativada. Como já mencionado, as amostras foram coletadas durante duas campanhas, a primeira em fevereiro de 2007, e a segunda em agosto do mesmo ano. Em geral, não foram observadas grandes diferenças entre os resultados químicos obtidos nas duas campanhas. Por isso, e para facilitar a leitura deste texto, nem todos os resultados serão apresentados no corpo deste texto, mas em parte transferidos para o Anexo 1 para consulta. Resultados de mostras de um mesmo ponto de coleta e transferidos para o Anexo serão denominados com a letra A, por exemplo, Figura/Tabela: 25 (no texto), 25A (no Anexo).

Água de fundo do tanque de petróleo (A19): Esta amostra corresponde à água associada ao petróleo (água de formação e/ou de produção) e que se separou dele, espontaneamente, durante a estocagem do óleo nos tanques de armazenamento. A Tabelas 19 e 19A resumem os resultados semiquantitativos para a amostra A19 evidenciando altíssimas concentrações de elementos típicos para água do mar (p.ex., B, Na, K, Mg, I, Br) e água de formação (Sr, Ba) (Teixeira, 2007). Os resultados da amostra A19.2, semelhantes da primeira, encontram-se no Anexo 1 (Tabela 19A).

Devido à concentração muito alta de bromo e cloro nestas amostras, não foi possível determinar Se e As por este método por causa das já mencionadas interferências poliatômicas. Por isso, as concentrações desses elementos não foram reportados. A presença de Cl e Ca em altas concentrações pode também contribuir para o incremento do sinal na ETV-ICP-MS causado pelas interferências espectrais $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ e $^{40}\text{Ar}^{42}\text{Ca}$, sobre os isótopos ^{77}Se e ^{82}Se , respectivamente. Em princípio, as técnicas de ICP-DRC-MS e HG-ICP-MS deveriam estar imunes contra este tipo de interferência, pois a primeira elimina íons poliatômicos, que se sobrepõem aos isótopos dos analitos que estão sendo medidos, através do DRC; a segunda técnica pelo fato de que a geração química de vapor não transporta para o plasma elementos que não formam espécies voláteis, como no caso do Cl e do Ca. Já no ETV-ICP-MS nas condições utilizadas, tais interferências podem não ter sido eficientemente eliminadas, pois as concentrações dos interferentes nessas amostras são muito superiores a outras amostras coletadas, em pontos diferentes da refinaria. Logo, os resultados de Se encontrados para as amostras do ponto A19 devem ser vistos com ressalvas. A análise de especiação dessas amostras por IC-ICP-MS não foi conclusiva, devido às baixas concentrações de Se nelas contida ($<10 \mu\text{g L}^{-1}$).

Amostras provenientes das dessalgadoras (A20 e A9): Como era de se esperar, estas amostras se caracterizam também pelas altas concentrações de elementos do primeiro e segundo grupo da tabela periódica, entretanto, apresentam concentrações de cerca de 10 vezes menores que as águas de formação/produção (A19), vide Tabelas 19 e 19A. Esta observação não se refere ao selênio, pois este elemento está presente em maiores concentrações, cerca de 60 a 80 $\mu\text{g L}^{-1}$, indicando que o processo de dessalinização com água à quente pode remobilizar uma parte do selênio da sua matriz de petróleo.

Devido às concentrações mais altas de selênio nestas amostras, foi possível realizar análises de especiação por IC-ICPMS (Figuras 17 e 18 e Tabela 21). Na primeira amostra (A20.1), a presença de selenocianato é visível, entretanto, as razões isotópicas dos picos não concordam muito bem com as razões naturais esperadas (vide Tabela 21), indicando uma interferência no pico de SeCN^- , uma vez que as razões isotópicas de $^{78}\text{Se}/^{82}\text{Se}$ e $^{78}\text{Se}/^{77}\text{Se}$ são superiores às esperadas. Por outro lado, devido às baixas intensidades dos isótopos de selênio neste cromatograma, as incertezas nas razões isotópicas calculadas são muito altas. No cromatograma da segunda amostra (A20.2), o pico do SeCN^- não aparece, mas outros com menor tempo de retenção são fracamente

indicados, evidenciando que num mesmo ponto de coleta, a especiação pode variar consideravelmente.

Tabela 19- Composição inorgânica semiquantitativa da amostra A9.1 (tanque de petróleo) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	1.046	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	7.807	Sn	<30
C	-	Sb	<6
N	-	Te	2
Na	S	I	1.996
Mg	S	Xe	-
Al	<4	Cs	8
Si	-	Ba	9.019
P	524	La	<0,8
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	72.366	Nd	<0,6
Ca	S	Sm	3
Sc	<5	Eu	2
Ti	<1,0	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	148	Dy	<0,5
Mn	547	Ho	<0,5
Fe	3.288	Er	0,1
Co	13	Tm	<0,5
Ni	7	Yb	<0,5
Cu	3	Lu	<0,7
Zn	62	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,4
Ge	1	W	<0,4
As	n.r.	Re	<0,1
Se	n.r.	Os	<0,1
Br	69.476	Ir	<4,0
Rb	133	Pt	<5,0
Sr	75.652	Au	<0,1
Y	2	Hg	<1,0
Zr	<0,1	Tl	<0,2
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	1	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	-	U	<2
Ag	0,2		

Tabela 20- Composição inorgânica semiquantitativa da amostra A20.1 (dessalgadora) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	106	Cd	<0,1
Be	0,2	In	<0,1
B	1.459	Sn	<30
C	-	Sb	<6
N	-	Te	0,2
Na	S	I	600
Mg	13.771	Xe	-
Al	25	Cs	<0,9
Si	-	Ba	1.390
P	<0,1	La	<0,8
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	7.225	Nd	<0,6
Ca	S	Sm	<0,8
Sc	<5	Eu	<0,8
Ti	<1	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	32	Dy	<0,5
Mn	165,5	Ho	<0,5
Fe	94,5	Er	<0,7
Co	0,1	Tm	<0,5
Ni	<0,2	Yb	<0,5
Cu	<0,8	Lu	<0,7
Zn	3	Hf	<0,1
Ga	0,7	Ta	<0,4
Ge	2	W	<0,4
As	n.r.	Re	<0,1
Se	n.r.	Os	<0,1
Br	7.012	Ir	<4,0
Rb	12	Pt	<5,0
Sr	6.842	Au	<0,1
Y	0,2	Hg	<1,0
Zr	0,03	Tl	<0,2
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	4,5	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	3	U	<2
Ag	<0,1		

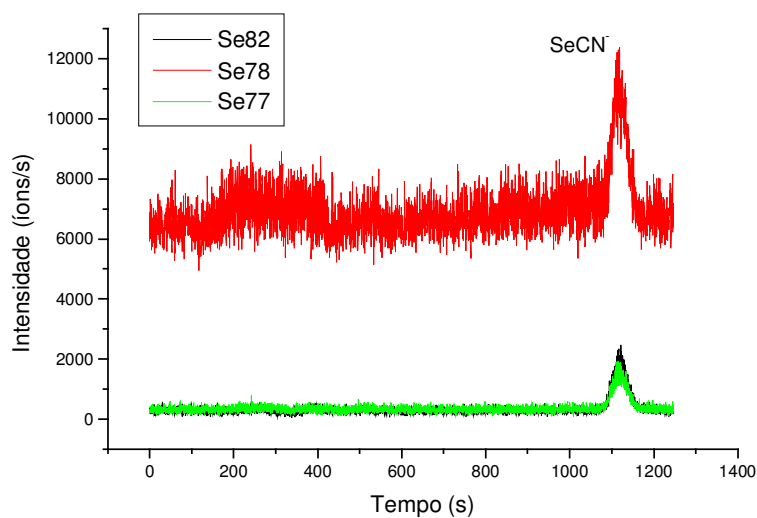


Figura 17- Cromatograma da amostra A20.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

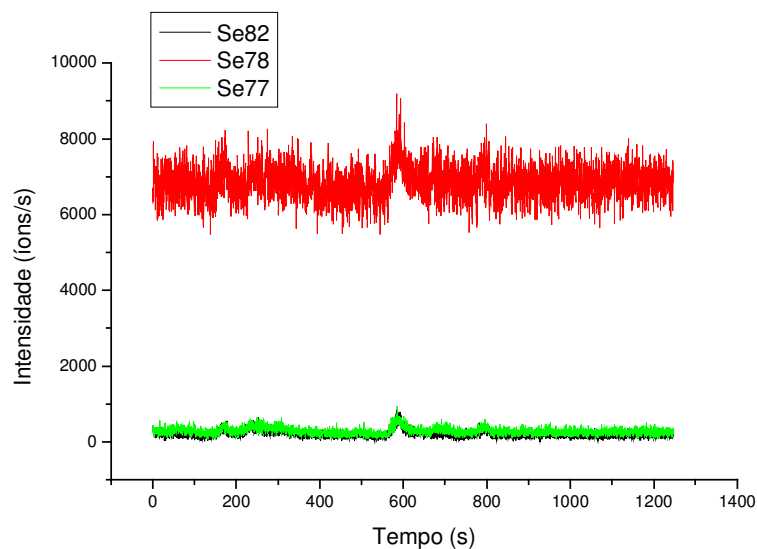


Figura 18- Cromatograma da amostra A20.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

Tabela 21- Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato. Amostra A20.1.

Estudo de interferências				
	Abundância isotópica natural	Área do pico	Razão entre abundância	Razão entre Áreas
⁷⁷ Se	7,58%	55338,56	⁷⁸ Se/ ⁸² Se =2,55	$A^{78}/A^{82} = 3,22$
⁷⁸ Se	23,52%	239175,2	⁷⁸ Se/ ⁷⁷ Se =3,10	$A^{78}/A^{77} = 4,32$
⁸² Se	9,19%	74301,48	⁸² Se/ ⁷⁷ Se =1,21	$A^{82}/A^{77} = 1,32$

A caracterização semiquantitativa das amostras do ponto A9 (salmoura – origem A) está apresentada nas Tabelas 22 e 22A, e os cromatogramas correspondentes encontram-se nas Figuras 19 e 20. É esperado o mesmo comportamento como o das amostras do ponto A20, uma vez que ambas são salmouras, apenas variando a sua origem. Os perfis cromatográficos são semelhantes nas duas amostras, porém as espécies químicas são diferentes da amostra A20 e desconhecidas, pois os seus tempos de retenção não coincidem com nenhuma das três espécies utilizadas na calibração (Se-IV, Se-VI e SeCN⁻). Existe a possibilidade que por um efeito de deslocamento de todos os picos nesses dois cromatogramas para tempos menores (cerca de 150 s), causado por alguma variação nas condições operacionais dos sistema (p.ex. vazão, pressão), o último pico ($t_R = 950$ s) poderia ser SeCN⁻ e o penúltimo pico, muito bem definido ($t_R = 650$ s), o Se(VI). Com este raciocínio, o primeiro pico no cromatograma poderia ser de selênio coloidal (Se⁰), vide também Figura 35.

Os estudos de fortificação com as espécies de Se (IV), Se(VI) e SeCN⁻ nesta amostra indicaram que as espécies de Se presentes na mesma são realmente outras espécies de Se, não havendo deslocamento como anteriormente questionado.

Tabela 22-Composição inorgânica semiquantitativa da amostra A9.1 (dessalgadora/salmoura) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	85,5	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	782	Sn	<30
C	-	Sb	<6,0
N	-	Te	<0,1
Na	S	I	624
Mg	8.346	Xe	-
Al	177	Cs	<0,9
Si	-	Ba	1.222
P	-	La	0,4
S	-	Ce	0,04
Cl	-	Pr	<0,7
K	5598	Nd	<0,6
Ca	S	Sm	<0,8
Sc	7,5	Eu	<0,8
Ti	7,5	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	22	Dy	0,5
Mn	150	Ho	<0,5
Fe	271	Er	<0,7
Co	0,4	Tm	<0,5
Ni	0,6	Yb	<0,5
Cu	6	Lu	<0,7
Zn	8	Hf	<0,1
Ga	0,8	Ta	<0,4
Ge	3	W	<0,4
As	<20	Re	<0,1
Se	n.r.	Os	<0,1
Br	7.635	Ir	<4,0
Rb	12,5	Pt	<5,0
Sr	6.954	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1,0
Zr	<0,1	Tl	<0,2
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	3	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	3	U	<2
Ag	<0,1		

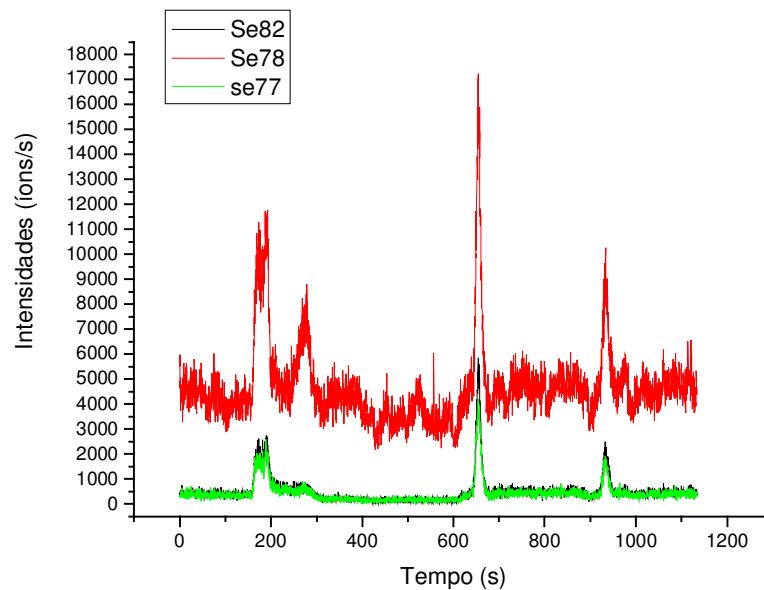


Figura 19- Cromatograma da amostra A9.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

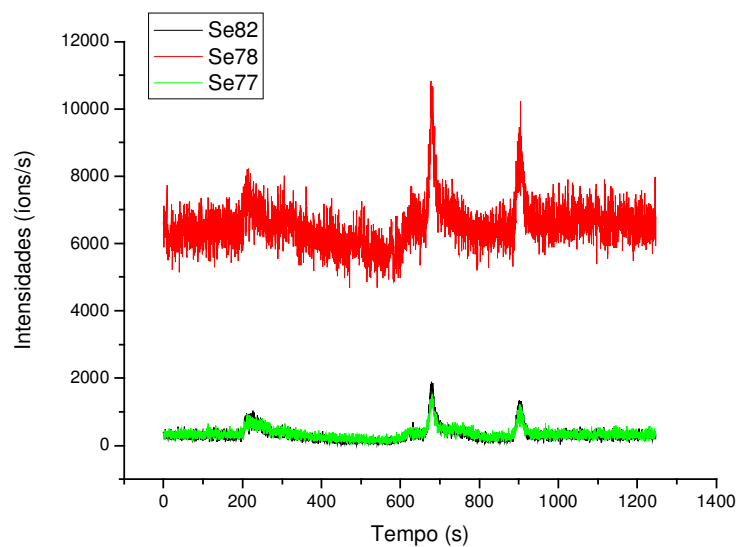


Figura 20- Cromatograma da amostra A9.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

Águas ácidas geradas na destilação (P21-P24): Estas amostras se caracterizam por uma salinidade muito baixa, quando comparadas às amostras anteriormente descritas, indicando que a etapa prévia de dessalinização se mostrou eficiente, removendo sais corrosivos, que podem afetar as unidades de destilação. Apenas o Fe apresenta-se em maiores concentrações, gerado provavelmente como produto de corrosão (Tabelas 23 e 24). A concentração de selênio varia consideravelmente neste grupo de águas, tendo a amostra P23.1 a mais alta concentração (ICP-OES: $178 \mu\text{g L}^{-1}$; ETV-ICP-MS: $138 \mu\text{g L}^{-1}$). Na amostra P21, o Se está abaixo do limite de detecção em ambas as campanhas de amostragem. No ponto P22, o Se varia entre 40 e $70 \mu\text{g L}^{-1}$, e em P23, entre 60 e $140 \mu\text{g L}^{-1}$ (ETV-ICP-MS).

As amostras do ponto P24 (água ácida gerada somente nas unidades de destilação,) não foram ainda caracterizadas pelo método TotalQuant™. Por outro lado, os cromatogramas obtidos por IC-ICP-MS eram surpreendentes, mostrando um único pico bem definido com tempo de retenção em torno de cerca de 210 s, não explicável pela espécie Se(IV) com tempo de retenção de 710 s (Figuras 21 e 22).

É conhecido da literatura que SeCN^- se reduz em meio ácido, formando um precipitado vermelho de selênio, frequentemente em estado coloidal. O cromatograma da Figura 23 foi obtido de uma solução de SeCN^- 1000 mg L^{-1} . Esta solução foi preparada adicionando-se 0,2% v/v de HNO_3 , observando, logo após a adição, a formação de um colóide com coloração característica para selênio elementar (marrom-avermelhado). Esta amostra foi filtrada e injetada na coluna sem diluição. Como se observa pelas figuras, os tempos de retenção são praticamente idênticos, sugerindo que a espécie “desconhecida” nos cromatogramas das amostras P24.1 e P24.2 seja selênio coloidal. Esta espécie também foi observada em amostras de outros pontos de coleta, seguindo a seqüência de refino.

Tabela 23- Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P21.2 (água ácida gerada na unidade de destilação) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	0,4	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	<3	Sn	<30
C	-	Sb	<150
N	-	Te	<0,1
Na	n.r.	I	<0,1
Mg	17	Xe	-
Al	<6	Cs	<6
Si	-	Ba	<0,3
P	<0,1	La	<0,4
S	-	Ce	<0,1
Cl	-	Pr	<0,2
K	28	Nd	<0,5
Ca	-	Sm	<0,2
Sc	<6	Eu	<0,1
Ti	<1,5	Gd	<0,1
V	<70	Tb	<0,1
Cr	<2	Dy	<0,1
Mn	<0,1	Ho	<0,1
Fe	1.915	Er	<0,2
Co	0,5	Tm	<0,2
Ni	1,5	Yb	<0,1
Cu	<1	Lu	<0,1
Zn	<1,3	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,2
Ge	<0,1	W	<0,6
As	<13	Re	<0,1
Se	<20	Os	<0,1
Br	<0,1	Ir	<6
Rb	<6	Pt	<0,1
Sr	<0,2	Au	<0,1
Y	0,2	Hg	<2
Zr	0,2	Tl	<0,1
Nb	0,4	Pb	<0,2
Mo	2	Bi	0,6
Ru	<0,1	Th	0,1
Pd	<0,2	U	<4
Ag	0,2		

Tabela 24– Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P22.1 (água ácida gerada na unidade de destilação) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	<0,1	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	139	Sn	<30
C	-	Sb	<6
N	-	Te	<0,1
Na	n.r.	I	3
Mg	9	Xe	-
Al	<4,0	Cs	<0,9
Si	-	Ba	<0,5
P	<0,1	La	<0,8
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	<6	Nd	<0,6
Ca	n.r.	Sm	<0,8
Sc	<5	Eu	<0,8
Ti	<1	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	6	Dy	<0,5
Mn	1	Ho	<0,5
Fe	213	Er	<0,7
Co	<0,1	Tm	<0,5
Ni	<0,2	Yb	<0,5
Cu	<0,8	Lu	0,7
Zn	<1,0	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,4
Ge	<1,0	W	<0,4
As	<20	Re	<0,1
Se	71 (60 ^a ; 42 ^b)	Os	<0,1
Br	<50	Ir	<4,0
Rb	<5	Pt	<5,0
Sr	6	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1,0
Zr	<0,1	Tl	<0,2
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	0,4	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	<0,1	U	<2
Ag	<0,1		

a = ICP-OES; b = ETV-ICP-MS

Tabela 25– Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P23.1 (água ácida gerada na unidade de destilação) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	<0,1	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	98	Sn	<30
C	-	Sb	<6
N	-	Te	<0,1
Na	n.r.	I	<0,1
Mg	<0,2	Xe	-
Al	<4,0	Cs	<0,9
Si	-	Ba	<0,5
P	<0,1	La	<0,8
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	<6	Nd	<0,6
Ca	n.r.	Sm	<0,8
Sc	<5	Eu	<0,8
Ti	<1	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	5	Dy	<0,5
Mn	4,5	Ho	<0,5
Fe	<4	Er	<0,7
Co	<0,1	Tm	<0,5
Ni	<0,2	Yb	<0,5
Cu	<0,8	Lu	<0,7
Zn	<1	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,4
Ge	0,2	W	<0,4
As	<20	Re	<0,1
Se	247 (178 ^a ; 138 ^b)	Os	<0,1
Br	<50	Ir	<4
Rb	<5	Pt	<5
Sr	2,5	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1,0
Zr	<0,1	Tl	<0,2
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	0,2	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	<0,1	U	<2
Ag	0,7		

a = ICP-OES; b = ETV-ICP-MS

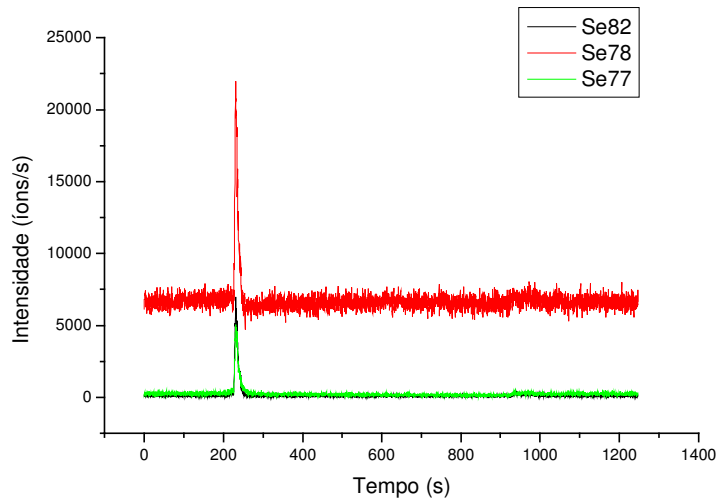


Figura 21– Cromatograma da amostra P24.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

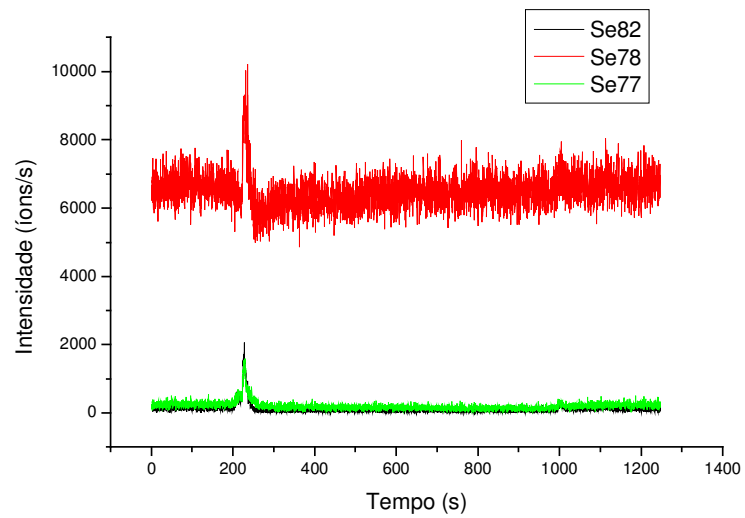


Figura 22- Cromatograma da amostra P24.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

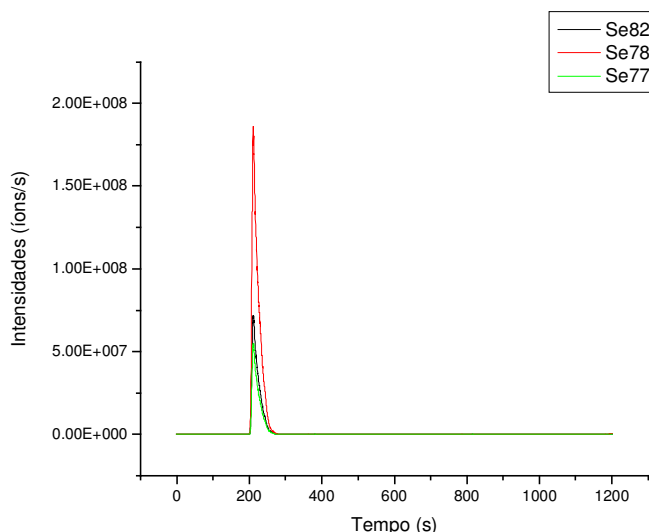


Figura 23- Cromatograma de uma solução padrão de 1000 mg kg^{-1} de SeCN^- acidificada com ácido nítrico diluído. Condições cromatográficas vide Tabela 7.

Águas da unidade HDT (P2) e do craqueamento catalítico (P3): A

composição química semiquantitativa de uma amostra do ponto P2 de coleta é resumida na Tabela 26 e o seu cromatograma está na Figura 24. Por problemas operacionais na refinaria durante a segunda campanha de amostragem, não foi possível uma segunda coleta neste ponto. Chamam atenção, não só a mais alta concentração de Se nesta amostra (ICP-OES: $1.903 \mu\text{g L}^{-1}$), mas também, as elevadas concentrações de outros elementos (Ti, Cu, Zn), provavelmente introduzidas como produtos de corrosão durante o processamento.

A fração do petróleo submetida ao processo de HDT, o qual origina a corrente P2, sofre apenas o processo de destilação atmosférica. O aquecimento parece favorecer a retirada do Se do petróleo. Este fato explicaria a alta concentração encontrada de Se em um ponto seguinte àqueles em que o Se já se apresentou em baixas concentrações. Os resultados do ICP-DRC-MS, com CH_4 , ICP OES, ETV-ICPMS e IC-ICP-MS mostraram-se concordantes, estando na mesma ordem de grandeza. Os resultados de ETV-ICP-MS estão menores por terem sido gerados pela análise tardia das amostras. Os testes de estabilidade realizados pela reanálise das amostras no ICP OES comprovam que algumas amostras não são estáveis e que sua preservação em HNO_3 pode comprometer os resultados, pela diminuição do pH e precipitação de compostos como selênio elementar (Se^0). Embora a preservação ácida das amostras seja importante

quando se objetiva a caracterização global das amostras, para a determinação de Se-total (e provavelmente também de As) não é recomendada.

Tabela 26-Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P2.1 (água ácida gerada na HDT) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	<0,1	Cd	0,6
Be	<0,1	In	<0,1
B	1,5	Sn	0,5
C	-	Sb	0,2
N	-	Te	0,6
Na	n.r.	I	17
Mg	<0,2	Xe	-
Al	<4	Cs	<0,1
Si	-	Ba	<0,1
P	<0,1	La	0,04
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	0,02
K	<3	Nd	0,04
Ca	n.r.	Sm	<0,8
Sc	58	Eu	<0,8
Ti	3.898	Gd	<0,6
V	<60	Tb	0,03
Cr	58	Dy	<0,5
Mn	15	Ho	<0,5
Fe	83	Er	<0,1
Co	4	Tm	<0,3
Ni	8,5	Yb	<0,3
Cu	1.427	Lu	<0,7
Zn	1.468	Hf	<0,1
Ga	4	Ta	0,07
Ge	234	W	0,3
As	13	Re	0,1
Se	1903 ^a ; 1761 ^b	Os	<0,1
Br	336	Ir	<4
Rb	<5	Pt	<5
Sr	0,5	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	1,2
Zr	<0,1	Tl	<0,1
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	5	Bi	0,4
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	0,6	U	<2
Ag	98		

a = ICP-OES; b = ICP-DRC-MS

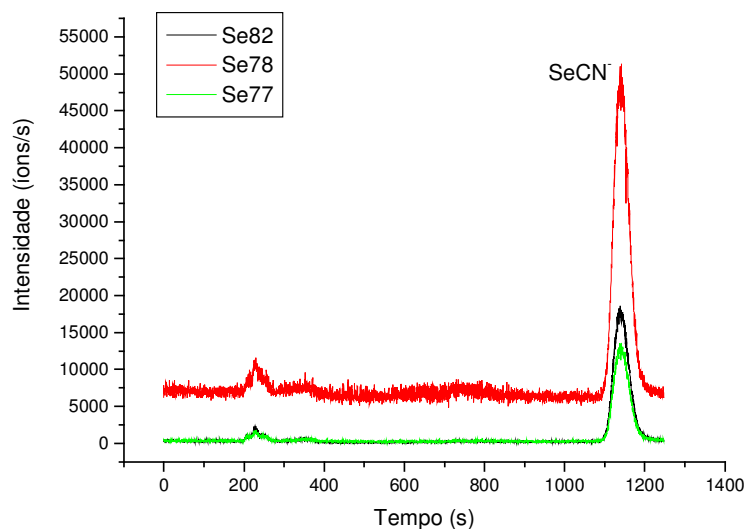


Figura 24- Cromatograma da amostra P2.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

O cromatograma da amostra P2.1 mostra duas espécies de selênio: uma claramente identificada como selenocianato, a outro provavelmente um produto de decomposição desta espécie (Se - coloidal, vide também Figuras 25-26). Devido às maiores intensidades dos sinais analíticos foi possível calcular as razões isotópicas com melhor precisão para os três isótopos. Observou-se uma boa correlação entre as razões das áreas dos picos e as razões das respectivas abundâncias isotópicas naturais (Tabela 27), confirmando a presença de selênio e, através do tempo de retenção, a da espécie predominante, SeCN^- .

Tabela 27- Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato no ponto P2.1.

Estudo de interferências				
	Abundância isotópica	Área do pico	Razão entre abundância	Razão entre Áreas
⁷⁷ Se	7,58%	586168,4	⁷⁸ Se/ ⁸² Se =2,55	$A^{78}/A^{82} = 2,45$
⁷⁸ Se	23,52%	2,02x10 ⁶	⁷⁸ Se/ ⁷⁷ Se =3,10	$A^{78}/A^{77} = 3,44$
⁸² Se	9,19%	824191,6	⁸² Se/ ⁷⁷ Se =1,21	$A^{82}/A^{77} = 1,4$

Poder-se-ia supor também, que o outro pico de menor intensidade observado no cromatograma é resultado da eluição de alguma espécie de selênio com tempo de retenção alto, ainda permanente na coluna e liberada durante uma nova corrida. Esta hipótese foi excluída da seguinte forma. O tempo médio das corridas cromatográficas realizadas neste trabalho foi de 20 minutos e 45 segundos. Quando em uma nova amostra este pico surgia no cromatograma, a coluna era previamente rinsada com o eluente e a amostra anterior era novamente injetada com a corrida durando até 25 minutos para a verificação de outras espécies após a eluição do selenocianato.

Resultados sobre a composição química das amostras do ponto P3 (água ácida gerada apenas na UFCC), estão apresentadas nas Tabelas 28 e 29, e os cromatogramas correspondentes encontram-se nas Figuras 25 e 26. A unidade de craqueamento catalítico (UFCC) recebe as cargas da destilação a vácuo, precedida pela destilação atmosférica. Verifica-se que as unidades de destilação, atmosférica ou a vácuo, contribuem para a retirada do selênio do óleo petrolífero. Pelo fato da destilação atmosférica se tratar da primeira etapa de refino do petróleo, pelo uso de aquecimento, e pelo selênio ser um elemento volátil, sua migração do petróleo para uma fração mais leve ou para uma corrente aquosa é possível e, se torna evidente pela comparação dos resultados entre P2 e P3, onde a primeira apresenta maiores concentrações de selênio. É interessante notar, que as amostras P3 também apresentam elevadas concentrações de alguns outros elementos (Ti, Fe, Cu, Zn), provavelmente introduzidas como produtos de corrosão.

Os resultados de ambas as campanhas mostraram concordância entre as técnicas, exceto para ETV-ICP-MS por razões de estabilidade da amostra ao

longo do tempo, conforme discutido anteriormente. Os perfis foram semelhantes da primeira e da segunda amostragem, predominando selenocianato. Foram, também, boas às correlações entre razões das abundâncias isotópicas com as razões entre as áreas de pico, sugerindo a não ocorrência de interferências espectrais.

Tabela 28– Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P3.1 (craqueamento catalítico) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	<0,1	Cd	<0,4
Be	<0,1	In	<0,1
B	8	Sn	<30
C	-	Sb	<6
N	-	Te	<0,1
Na	n.r.	I	1,0
Mg	37	Xe	-
Al	<0,1	Cs	<0,9
Si	-	Ba	<0,5
P	337	La	<0,1
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	50	Nd	<0,6
Ca	n.r.	Sm	<0,8
Sc	50	Eu	<0,8
Ti	1.125	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	40	Dy	<0,5
Mn	2,5	Ho	<0,5
Fe	3.784	Er	<0,7
Co	2	Tm	<0,5
Ni	4	Yb	<0,5
Cu	322	Lu	<0,7
Zn	249	Hf	<0,1
Ga	1	Ta	<0,1
Ge	106	W	0,1
As	20,0	Re	<0,1
Se	479 ^a ; 479 ^b	Os	<0,1
Br	37	Ir	<4
Rb	1,5	Pt	<5
Sr	1,5	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1
Zr	<0,1	Tl	<0,1
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	<0,1	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	<0,1	U	<2
Ag	4		

a = ICP-OES; b = ICP-DRC-MS

Tabela 29 – Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P3.2 (craqueamento catalítico) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	<0,3	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	10	Sn	<28
C	-	Sb	<150
N	-	Te	<0,1
Na	n.r.	I	<0,1
Mg	21	Xe	-
Al	<6	Cs	<6
Si	-	Ba	<0,3
P	231	La	<0,4
S	-	Ce	<0,1
Cl	-	Pr	<0,2
K	<10	Nd	<0,5
Ca	n.r.	Sm	<0,2
Sc	33	Eu	<0,1
Ti	22	Gd	<0,1
V	<70	Tb	<0,1
Cr	61	Dy	<0,1
Mn	4,5	Ho	<0,1
Fe	625	Er	<0,2
Co	1	Tm	<0,2
Ni	4	Yb	<0,1
Cu	276	Lu	<0,1
Zn	265	Hf	<0,1
Ga	1	Ta	<0,2
Ge	202	W	<0,6
As	92	Re	<0,1
Se	734 ^a ; 705 ^b	Os	<0,1
Br	<0,1	Ir	<6
Rb	<6	Pt	<0,1
Sr	<0,2	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1,8
Zr	<0,1	Tl	<0,1
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	<0,1	Bi	<1
Ru	<0,1	Th	<0,1
Pd	<0,2	U	<4
Ag	31		

a = ICP-OES; b = ICP-DRC-MS

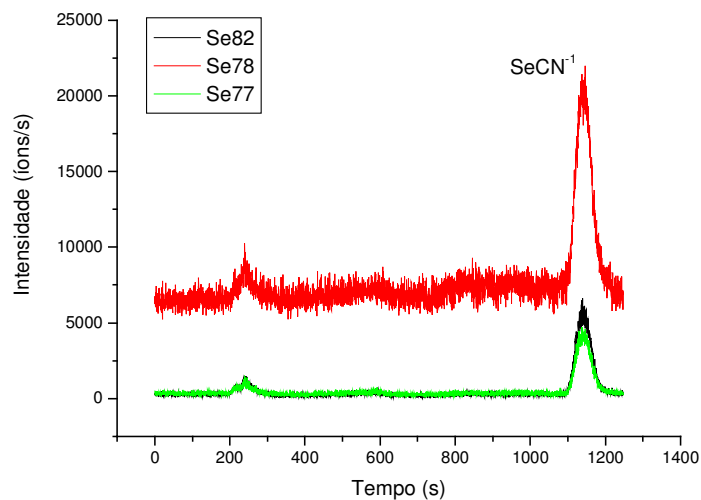


Figura 25– Cromatograma da amostra P3.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

Tabela 30 - Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICPMS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas naturais para pico de selenocianato (amostra P3.1).

Estudo de interferências				
	Abundância isotópica	Área do pico	Razão entre abundâncias	Razão entre áreas
⁷⁷ Se	7,58%	196372,1	⁷⁸ Se/ ⁸² Se =2,55	$A^{78}/A^{82} = 2,47$
⁷⁸ Se	23,52%	$6,59 \times 10^5$	⁷⁸ Se/ ⁷⁷ Se =3,10	$A^{78}/A^{77} = 3,35$
⁸² Se	9,19%	266389,5	⁸² Se/ ⁷⁷ Se =1,21	$A^{82}/A^{77} = 1,35$

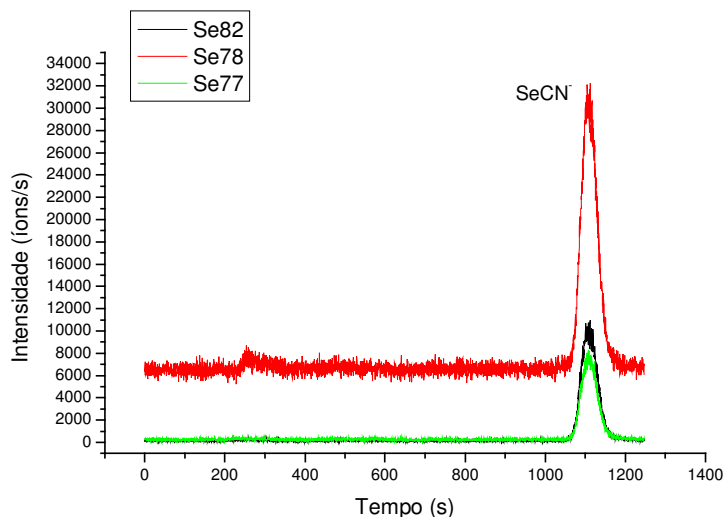


Figura 26 - Cromatograma da amostra P3.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide tabela 7.

Tabela 31- Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato (amostra P3.2).

Estudo de interferências				
	Abundância isotópica	Área do pico	Razão entre abundâncias	Razão entre áreas
⁷⁷ Se	7,58%	343232.1	⁷⁸ Se/ ⁸² Se =2,55	$A^{78}/A^{82} = 2,34$
⁷⁸ Se	23,52%	$1,14 \times 10^6$	⁷⁸ Se/ ⁷⁷ Se =3,10	$A^{78}/A^{77} = 3,32$
⁸² Se	9,19%	$4,86 \times 10^5$	⁸² Se/ ⁷⁷ Se =1,21	$A^{82}/A^{77} = 1,41$

Água fenólica (P18): As concentrações semiquantitativas de duas amostras do ponto P18 são resumidas nas Tabelas 32 e 33. Devido às baixas concentrações de selênio nestas amostras, não foi possível a análise de especiação por IC-ICP-MS.

A água fenólica corresponde à água drenada do tanque de armazenamento de gasolina destinada ao mercado. Esta água é retirada em ciclos e armazenada em um tanque pulmão, de onde é lançada, em pequenas quantidades, na E.T.D.I. Chama atenção, a presença de arsênio em elevadas concentrações neste ponto de amostragem, já observado por Pereira (2004) e Tonietto (2005), além das concentrações altas de ferro e bromo. Esta corrente é

considerada problemática na refinaria por conter altas concentrações de fenóis, além do arsênio. Foram realizados estudos preliminares sobre a especiação de arsênio nestas águas, indicando a presença de As (III), As (V) e, provavelmente, espécies metiladas como ácido monometilarsênico (MMA^{V}) e dimetilarsênico (DMA^{V}) (Assis, 2006).

Tabela 32- Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P18.1 (água fenólica) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	1,5	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	60	Sn	<30
C	-	Sb	<6
N	-	Te	<0,1
Na	-	I	392
Mg	677	Xe	-
Al	86	Cs	<0,9
Si	-	Ba	85
P	<0,1	La	<0,8
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	1.378	Nd	<0,6
Ca	-	Sm	<0,8
Sc	<5	Eu	<0,8
Ti	3	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	23	Dy	<0,5
Mn	459	Ho	<0,5
Fe	6.101	Er	<0,7
Co	24	Tm	<0,5
Ni	13	Yb	<0,5
Cu	5	Lu	<0,7
Zn	5	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,4
Ge	1	W	<0,4
As	2.400*	Re	<0,1
Se	26	Os	<0,1
Br	2.593	Ir	<4,0
Rb	5	Pt	<5,0
Sr	58	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1
Zr	0,4	Tl	<0,1
Nb	<0,1	Pb	18
Mo	6	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,1
Pd	0,2	U	<2
Ag	0,2		

* concentração de As não corrigida pela interferência de ArCl ($m/z = 75$)

Tabela 33- Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P18.2 (água fenólica) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	3	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	43	Sn	<30
C	-	Sb	<150
N	-	Te	<0,1
Na	n.r.	I	450
Mg	736	Xe	-
Al	42	Cs	<6
Si	-	Ba	103
P	<0,1	La	<0,4
S	-	Ce	<0,1
Cl	-	Pr	<0,2
K	1.775	Nd	<0,5
Ca	n.r.	Sm	<0,2
Sc	<6	Eu	<0,1
Ti	9	Gd	<0,1
V	<70	Tb	<0,1
Cr	28	Dy	<0,1
Mn	1.048	Ho	<0,1
Fe	25.666	Er	<0,2
Co	26	Tm	<0,2
Ni	19	Yb	<0,1
Cu	7	Lu	<0,1
Zn	24	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,2
Ge	3	W	<0,6
As	1.920*	Re	<0,1
Se	<30	Os	<0,1
Br	3.077	Ir	<6
Rb	<6	Pt	0,2
Sr	58	Au	<0,1
Y	0,5	Hg	<2
Zr	0,1	Tl	<0,1
Nb	0,1	Pb	<0,2
Mo	3	Bi	<1
Ru	<0,1	Th	<0,1
Pd	<0,2	U	<4
Ag	3		

* concentração de As não corrigida pela interferência de ArCl ($m/z = 75$)

Amostras do sistema de tratamento de águas ácidas (P4 – P8): As composições químicas das amostras do ponto P4 (carga da torre T05) estão apresentadas nas Tabelas 34 (e 34A em Anexo), e os cromatogramas nas Figuras 27 e 28. A torre 05 recebe as águas ácidas geradas durante o refino e, nela são retirados H_2S e NH_3 . Embora Br esteja presente, não foram encontradas discrepâncias entre os resultados que pudéssemos atribuir à ocorrência de interferências espectrais. Na primeira campanha de amostragem os resultados mostraram-se semelhantes, porém na segunda campanha as técnicas de ICP-DRC-MS e ICP OES mostraram-se discordantes. De um modo geral, observa-se uma tendência de perda possivelmente provocada pela instabilidade do Se na(s) amostra(s), levando a discrepâncias nos resultados. Isso parece confirmado pela presença de um pequeno pico na amostra P4.2, com tempo de retenção semelhante aos Se - coloidal, provavelmente resultado da decomposição de selenocianato. Esta tendência foi também observada em outras amostras desta série.

Os perfis cromatográficos foram semelhantes da primeira e da segunda amostragem, predominado selenocianato. Foram, também, boas as correlações entre razões das abundâncias isotópicas com as razões entre as áreas de pico, sugerindo a não ocorrência de interferências espectrais.

Tabela 34- Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P4.1 (água ácida) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	<0,1	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	10	Sn	0,1
C	-	Sb	0,2
N	-	Te	0,1
Na	n.r.	I	1,2
Mg	151	Xe	-
Al	11	Cs	<0,9
Si	-	Ba	<0,5
P	171	La	<0,1
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	529	Nd	<0,6
Ca	n.r.	Sm	<0,8
Sc	56	Eu	<0,8
Ti	85	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	26,5	Dy	<0,5
Mn	1,5	Ho	<0,5
Fe	3.677	Er	<0,7
Co	0,2	Tm	<0,5
Ni	3	Yb	<0,5
Cu	48	Lu	<0,7
Zn	36	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,1
Ge	9	W	0,13
As	11	Re	<0,1
Se	380 ^a ; 350 ^b	Os	<0,1
Br	115	Ir	<4
Rb	2	Pt	<5
Sr	4	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1
Zr	<0,1	Tl	<0,1
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	<0,1	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	<0,4	U	<2
Ag	0,7		

a = ICP-OES; b = ICP-DRC-MS

Tabela 35 – Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P4.2 (água ácida) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	<0,3	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	46	Sn	<28
C	-	Sb	<150
N	-	Te	<0,1
Na	n.r.	I	<0,1
Mg	45	Xe	-
Al	9	Cs	<6
Si	-	Ba	<0,3
P	203	La	<0,4
S	-	Ce	<0,1
Cl	-	Pr	<0,2
K	<10	Nd	<0,5
Ca	n.r.	Sm	<0,2
Sc	42	Eu	<0,1
Ti	533	Gd	<0,1
V	<70	Tb	<0,1
Cr	55	Dy	<0,1
Mn	5	Ho	<0,1
Fe	1.033	Er	<0,2
Co	0,5	Tm	<0,2
Ni	2,5	Yb	<0,1
Cu	161	Lu	<0,1
Zn	141	Hf	<0,1
Ga	0,2	Ta	<0,2
Ge	91	W	<0,6
As	85	Re	<0,1
Se	505 ^a ; 450 ^b	Os	<0,1
Br	<0,1	Ir	<6
Rb	<6	Pt	<0,1
Sr	<0,2	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1,8
Zr	<0,1	Tl	<0,1
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	0,6	Bi	<1
Ru	<0,1	Th	<0,01
Pd	<0,2	U	<4
Ag	15		

a = ICP-OES; b = ICP-DRC-MS

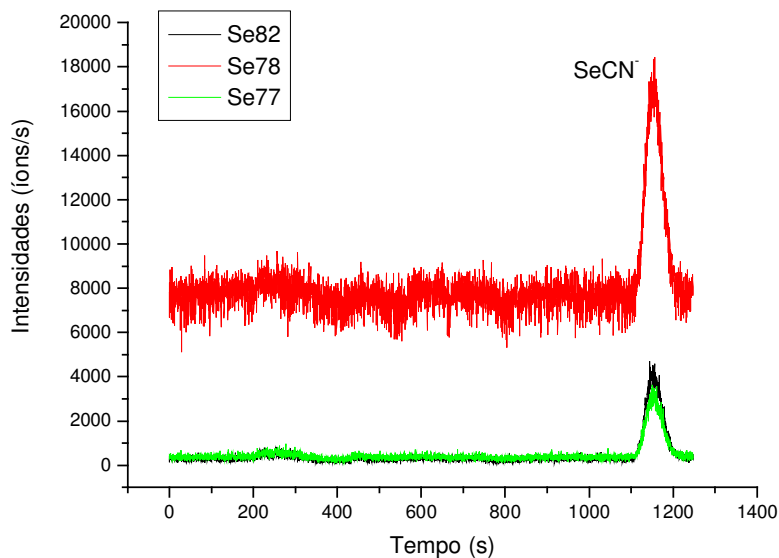


Figura 27– Cromatograma da amostra P4.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

Tabela 36- Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato (amostra P4.1.)

Estudo de interferências				
	Abundância isotópica	Área do pico	Razão entre abundâncias	Razão entre Áreas
⁷⁷ Se	7,58%	139891,1	⁷⁸ Se/ ⁸² Se =2,55	A ⁷⁸ /A ⁸² = 2,97
⁷⁸ Se	23,52%	545485,2	⁷⁸ Se/ ⁷⁷ Se =3,10	A ⁷⁸ /A ⁷⁷ = 3,9
⁸² Se	9,19%	183887,6	⁸² Se/ ⁷⁷ Se =1,21	A ⁸² /A ⁷⁷ = 1,31

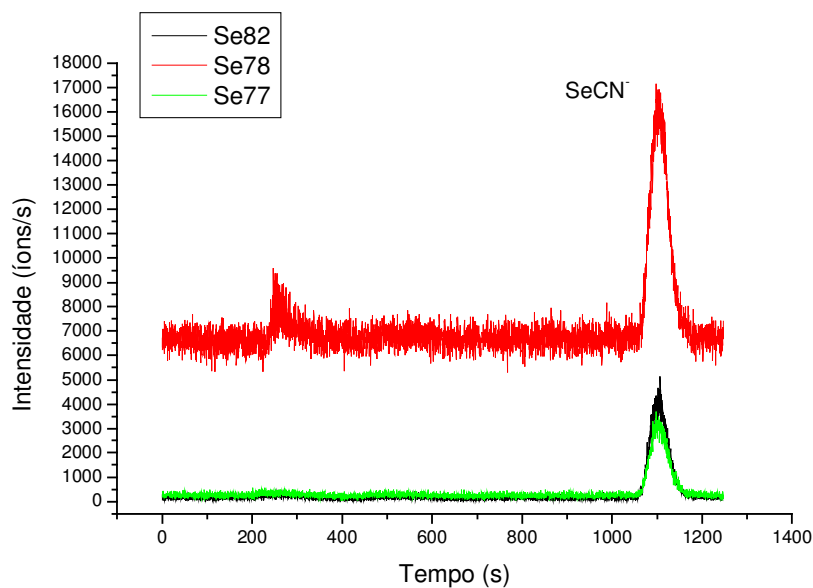


Figura 28- Cromatograma da amostra P4.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

Tabela 37- Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato (amostra P4.2).

Estudo de interferências				
	Abundância isotópica	Área do pico	Razão entre abundâncias	Razão entre áreas
⁷⁷ Se	7,58%	136212,1	⁷⁸ Se/ ⁸² Se = 2,55	$A^{78}/A^{82} = 2,34$
⁷⁸ Se	23,52%	$4,52 \times 10^5$	⁷⁸ Se/ ⁷⁷ Se = 3,10	$A^{78}/A^{77} = 3,31$
⁸² Se	9,19%	192505.4	⁸² Se/ ⁷⁷ Se = 1,21	$A^{82}/A^{77} = 1,41$

A torre T04, origina as amostras P6, NH₃ é removida dos efluentes. A características químicas das amostras do ponto P6 (carga do torre T04) estão apresentadas nas Tabelas 38 (38 A, Anexo 1) e os cromatogramas nas Figuras 29 e 30.

Tabela 38– Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P6.1 (água ácida) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração (µg L ⁻¹)	Elemento	Concentração (µg L ⁻¹)
Li	<0,1	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	11	Sn	<30
C	-	Sb	<6
N	-	Te	0,4
Na	-	I	1,4
Mg	107	Xe	-
Al	7	Cs	<0,9
Si	-	Ba	<0,5
P	<0,1	La	<0,8
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	657	Nd	<0,6
Ca	-	Sm	<0,8
Sc	31	Eu	<0,8
Ti	52	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	35	Dy	<0,5
Mn	<0,1	Ho	<0,5
Fe	1.305	Er	<0,7
Co	<0,1	Tm	<0,5
Ni	2	Yb	<0,5
Cu	33	Lu	<0,7
Zn	35	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,4
Ge	9	W	<0,4
As	<20	Re	<0,1
Se	361 ^a , 314 ^b	Os	<0,1
Br	208	Ir	<4,0
Rb	<5	Pt	<5,0
Sr	4	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1,0
Zr	<0,1	Tl	<0,2
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	<0,1	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	<0,4	U	<2
Ag	0,5		

a = ICP-OES; b = ICP-DRC-MS

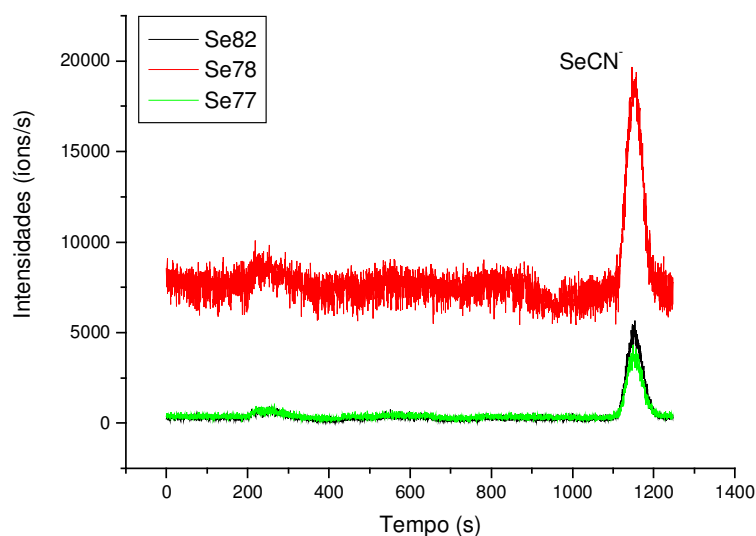


Figura 29– Cromatograma da amostra P6.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

Tabela 39– Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato (amostra P6.1).

Estudo de interferências				
	Abundância isotópica	Área do pico	Razão entre abundâncias	Razão entre áreas
⁷⁷ Se	7,58%	152952,1	⁷⁸ Se/ ⁸² Se =2,55	$A^{78}/A^{82} = 2,18$
⁷⁸ Se	23,52%	495217,2	⁷⁸ Se/ ⁷⁷ Se =3,10	$A^{78}/A^{77} = 3,24$
⁸² Se	9,19%	227210,2	⁸² Se/ ⁷⁷ Se =1,21	$A^{82}/A^{77} = 1,49$

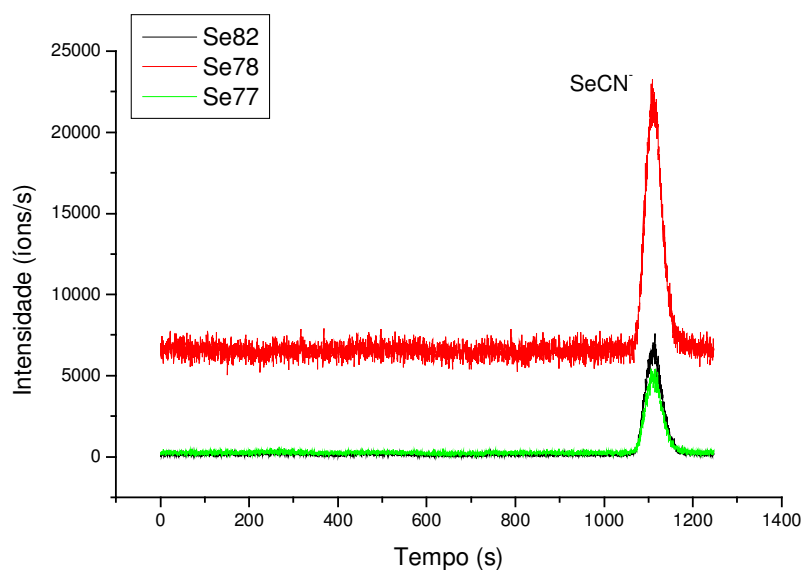


Figura 30– Cromatograma da amostra P6.2 obtido por IC-ICPMS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

Tabela 40- Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato no ponto P6.2

Estudo de interferências				
	Abundância isotópica	Área do pico	Razão entre abundâncias	Razão entre áreas
⁷⁷ Se	7,58%	206371.7	⁷⁸ Se/ ⁸² Se =2,55	$A^{78}/A^{82} = 2,27$
⁷⁸ Se	23,52%	$6,79 \times 10^5$	⁷⁸ Se/ ⁷⁷ Se =3,10	$A^{78}/A^{77} = 3,29$
⁸² Se	9,19%	298672	⁸² Se/ ⁷⁷ Se =1,21	$A^{82}/A^{77} = 1,44$

Como mostrado nas Figuras 29 e 30, predomina ainda nesta seqüência de processos de tratamento até agora discutida, o íon selenocianato. As boas correlações entre as razões das abundâncias isotópicas com as razões entre as áreas de pico, confirmam, junto com o tempo de retenção, a identidade da espécie em ambas as amostras.

As águas pré-retificadas (P7.1 e P7.2) têm uma composição química global semelhante às amostras P6, com baixo teor de sólidos totais dissolvidos (Tabelas 41 e 41A). Nas duas coletas realizados, as concentrações de selênio total variaram fortemente de uma amostra para a outra (P7.1 Se: $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$, P7.2 Se: $234 \mu\text{g L}^{-1}$) mostrando a variação considerável da carga de selênio durante o

processo de refino, possivelmente relacionada ao tipo de petróleo refinado na época em questão, e/ou consequência de processos de diluição das águas. Tais variações no processo impossibilitam interpretações generalizadas e, em especial, comparações com resultados obtidos por outros autores (Pereira, 2004; Tonietto, 2005).

Selenocianato foi à única espécie detectada na amostra P7.2 (Figura 31), enquanto que na amostra P7.1 (Figura 32) esta espécie parece ausente. Outros picos são visíveis (incluindo Se - coloidal) neste cromatograma, entretanto dificilmente identificáveis e quantificáveis por causa das suas baixas intensidades.

Tabela 41– Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P7.2 (água pré-retificada) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	<0,3	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	11	Sn	<30
C	-	Sb	<150
N	-	Te	<0,1
Na	n.r.	I	<0,1
Mg	44	Xe	-
Al	20	Cs	<6
Si	-	Ba	<0,3
P	2,5	La	<0,4
S	-	Ce	<0,1
Cl	-	Pr	<0,2
K	128	Nd	<0,5
Ca	n.r.	Sm	<0,2
Sc	13	Eu	<0,1
Ti	7	Gd	<0,1
V	<70	Tb	<0,1
Cr	<2	Dy	<0,1
Mn	<0,1	Ho	<0,1
Fe	130	Er	<0,2
Co	0,1	Tm	<0,2
Ni	0,6	Yb	<0,1
Cu	6	Lu	<0,1
Zn	<2	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,2
Ge	1	W	<0,6
As	<13	Re	<0,1
Se	234 ^a ; 204 ^b	Os	<0,1
Br	<0,1	Ir	<6
Rb	<6	Pt	<0,1
Sr	<0,2	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<2
Zr	<0,1	Tl	<0,1
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	<0,1	Bi	<1
Ru	<0,1	Th	<0,1
Pd	<0,2	U	<34
Ag	0,8		

a = ICP-OES; b = ICP-DRC-MS

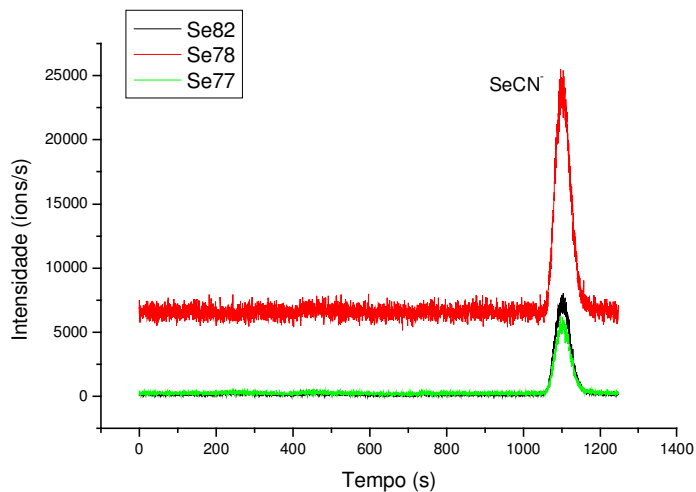


Figura 31- Cromatograma da amostra P7.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

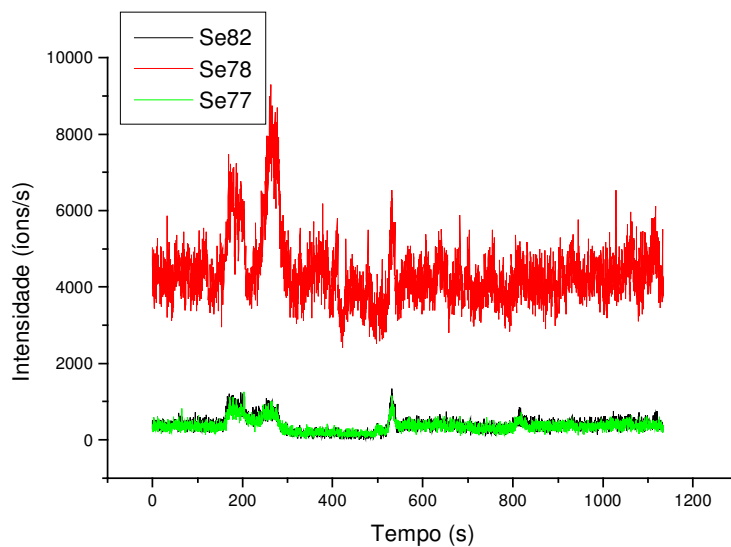


Figura 32– Cromatograma da amostra P7.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

Duas outras amostras de águas pré-retificadas, coletadas nos pontos 8 e 5, mostraram composições químicas semelhantes aos amostra P7, mas com concentrações de Se - total mais uniformes (Tabela 42 e 43).

Tabela 42- Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P8.1 (água pré-retificada) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	<0,1	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	20	Sn	<30
C	-	Sb	<6,0
N	-	Te	<0,1
Na	n.r.	I	<0,1
Mg	76	Xe	-
Al	<0,1	Cs	<0,9
Si	-	Ba	<0,5
P	<0,1	La	<0,8
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	486	Nd	<0,6
Ca	n.r.	Sm	<0,8
Sc	10,5	Eu	<0,8
Ti	8	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	7	Dy	<0,5
Mn	13	Ho	<0,5
Fe	213	Er	<0,7
Co	<0,1	Tm	<0,5
Ni	1,5	Yb	<0,5
Cu	32	Lu	<0,7
Zn	23	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,4
Ge	1	W	<0,4
As	4	Re	<0,1
Se	172 ^a ; 170 ^b ; 148 ^c	Os	<0,1
Br	99	Ir	<4,0
Rb	1,5	Pt	<5,0
Sr	4,5	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	1,0
Zr	0,3	Tl	<0,2
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	<0,1	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	<0,4	U	<2
Ag	<0,1		

a = ICP-OES; b = ICP-DRC-MS; c = ETV-ICP-MS

Tabela 43– Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P5.1 determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	<0,1	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	15	Sn	<30
C	-	Sb	<6
N	-	Te	0,1
Na	n.r.	I	4,2
Mg	276	Xe	-
Al	26	Cs	<0,1
Si	-	Ba	5,4
P	<0,1	La	<0,1
S	-	Ce	<0,1
Cl	-	Pr	<0,8
K	1060	Nd	<0,7
Ca	n.a.	Sm	<0,8
Sc	51	Eu	<0,8
Ti	32	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	13	Dy	<0,5
Mn	20	Ho	<0,5
Fe	728	Er	<0,7
Co	<0,1	Tm	<0,5
Ni	4,5	Yb	<0,5
Cu	23	Lu	<0,7
Zn	31	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,4
Ge	3	W	<0,4
As	11	Re	<0,1
Se	265 ^a	Os	<0,1
Br	171	Ir	<4,0
Rb	4	Pt	<5,0
Sr	1	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1,0
Zr	<0,1	Tl	<0,1
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	<0,1	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	<0,4	U	<2
Ag	<0,1		

a = ICP-OES

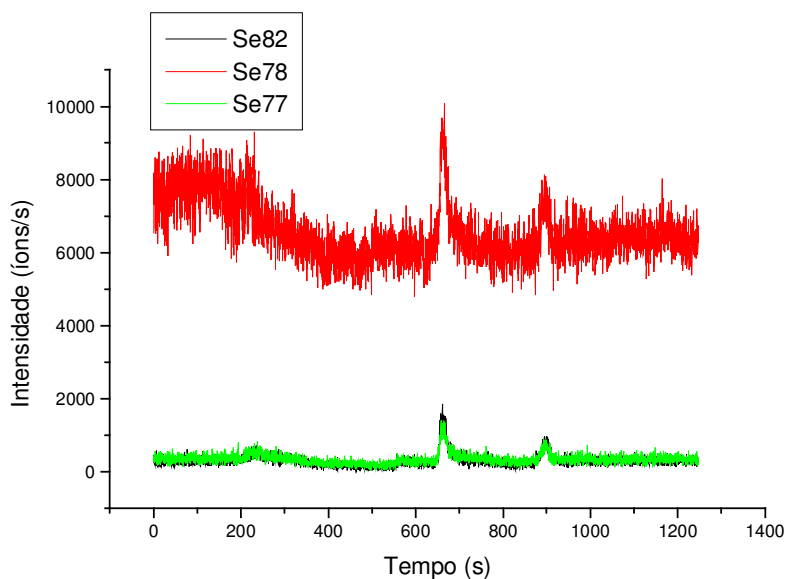


Figura 33- Cromatograma da amostra P8.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

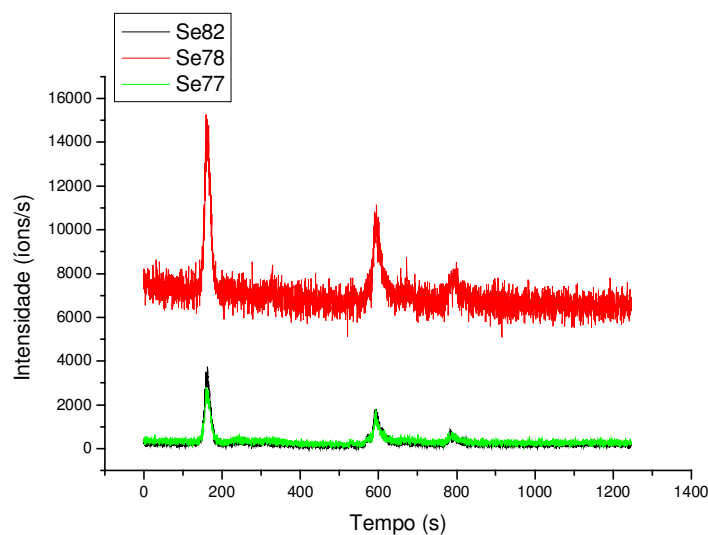


Figura 34- Cromatograma da amostra P5.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

Os cromatogramas se revelaram mais complexos, com outros picos aparecendo e o pico marcante de SeCN^- desaparecendo, indicando que no decorrer das diferentes etapas de tratamento houve transformação de SeCN^- para

outras espécies. A amostra P5.2 (Figura 34) confirmam esta tendência. Informações sobre a composição química de duas amostras P5.1 e P5.2 encontram-se no texto e no Anexo 1, respectivamente.

O tanque de drenagem A10 é o destino das águas retificadas da unidade de tratamento de águas ácidas. Além disso, recebe ainda as cargas de salmouras provenientes das dessalgadoras. A “água composta”, neste tanque armazenada temporariamente, abastecerá a estação de tratamento de despejos industriais (E.T.D.I.). Composições químicas desta águas, coletadas durante duas campanhas diferentes, são apresentadas nas Tabelas 44 e 44A (Anexo).

Pela presença de sais removidos na dessalgação, as amostras apresentavam alta concentração de B, Na, K, Mg, Ca, Sr, e Br, nas duas campanhas. Para selênio, determinado por métodos independentes (ICP-OES, ICP-DRC-MS e ETV-ICPMS), obteve-se resultados razoavelmente concordantes, considerando a matriz muito complexa destas amostras. O cromatograma (Figura 48) aponta a presença de SeCN^- , mas sua quantificação é prejudicada pelas altas concentrações de Br, que se evidenciam como pico característico de brometo ($t_R = 400$ s). É oportuno mencionar, que embora próximo do pico de Se(IV), este pico do brometo não afetará a identificação do pico de Se(IV), uma vez que a técnica de ICPMS utiliza como sinal analítico as massas (m/z) das espécies diferentes (p.ex. ^{77}Se e ^{79}Br). Isso demonstra a grande vantagem da técnica de ICP-MS como detector em análises cromatográficas, pois permite a “separação” dos picos na etapa de medição, mesmo quando a resolução cromatográfica seria insuficiente. Obviamente, interferências poliatômicas na medição por ICP-MS prejudicariam a quantificação das áreas, a não ser que isso seja corrigido através de detectores especiais (p.ex. ICP-DRC-MS, AFS) ou por meios químicos (geração de hidreto em linha após separação).

Tabela 44– Composição inorgânica semiquantitativa da amostra A10.1 (tanque de drenagem) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	76	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	741	Sn	<30
C	-	Sb	<6,0
N	-	Te	<0,1
Na	n.r.	I	401
Mg	8.255	Xe	-
Al	32	Cs	<0,9
Si	-	Ba	1.263
P	<0,1	La	0,3
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,8
K	6.054	Nd	<0,6
Ca	n.r.	Sm	<0,8
Sc	9	Eu	<0,8
Ti	4	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	26	Dy	<0,5
Mn	135	Ho	<0,5
Fe	356	Er	<0,7
Co	0,4	Tm	<0,5
Ni	3,5	Yb	<0,5
Cu	6	Lu	<0,7
Zn	6	Hf	<0,1
Ga	<0,1	Ta	<0,4
Ge	3	W	<0,4
As	<20	Re	<0,1
Se	76 ^a ; 68 ^b	Os	<0,1
Br	6.803	Ir	<4,0
Rb	13,	Pt	<5,0
Sr	6.768	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<1,0
Zr	<0,1	Tl	<0,2
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	2,3	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	3,1	U	<2
Ag	<0,1		

a = ICP-OES; b = ICP-DRC-MS

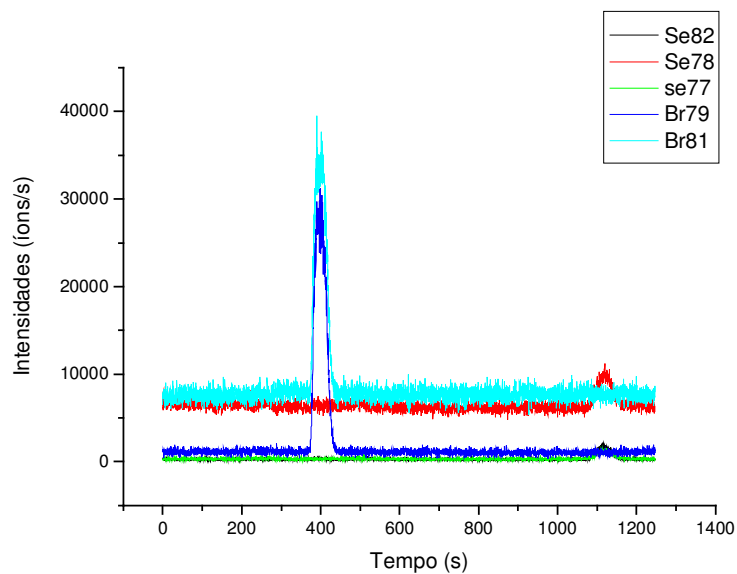


Figura 35– Cromatograma da amostra A10.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso), apontando a presença de um forte pico de brometo ($t_R = 400$ s). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

A composição semiquantitativa das amostras do ponto T11 está apresentada nas Tabelas 45 e 45A (Anexo). As altas salinidades dessas amostras, as suas contaminações com óleo, e as baixas concentrações de Se - total nelas, impossibilitaram uma análise de especiação. O mesmo se aplica às amostras T12 (Tabela 46 e 46A).

Tabela 45- Composição inorgânica semiquantitativa da amostra T11.2 determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	57	Cd	<0,1
Be	0,2	In	<0,1
B	608	Sn	<30
C	-	Sb	<150
N	-	Te	<0,1
Na	S	I	557
Mg	8.674	Xe	-
Al	233	Cs	0,9
Si	-	Ba	1.300
P	<0,1	La	2,5
S	-	Ce	0,7
Cl	-	Pr	0,6
K	11.463	Nd	0,2
Ca	S	Sm	0,4
Sc	<6	Eu	0,2
Ti	2	Gd	0,1
V	<70	Tb	0,6
Cr	16	Dy	<0,1
Mn	156	Ho	<0,1
Fe	452	Er	<0,2
Co	0,7	Tm	<0,2
Ni	7	Yb	<0,1
Cu	<1	Lu	<0,1
Zn	<2	Hf	<0,1
Ga	0,1	Ta	<0,2
Ge	1,5	W	<0,6
As	<20	Re	<0,1
Se	34 ^a	Os	<0,1
Br	3.990	Ir	<6
Rb	25,5	Pt	<0,1
Sr	3.650	Au	<0,1
Y	<0,1	Hg	<2
Zr	<0,1	Tl	<0,1
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	2	Bi	<1
Ru	<0,1	Th	<0,1
Pd	2	U	<4
Ag	<0,1		

a = ETV-ICP-MS

Tabela 46– Composição inorgânica semiquantitativa da amostra T12.1 determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	3	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	45,3	Sn	<30
C	-	Sb	<6,0
N	-	Te	0,2
Na	S	I	46
Mg	4.787	Xe	-
Al	776	Cs	<0,9
Si	-	Ba	50
P	<0,1	La	2
S	-	Ce	2,5
Cl	-	Pr	0,3
K	21.317	Nd	0,7
Ca	S	Sm	<0,8
Sc	<0,1	Eu	<0,8
Ti	3	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	4	Dy	<0,5
Mn	44,	Ho	<0,5
Fe	451	Er	<0,7
Co	3	Tm	<0,5
Ni	2	Yb	<0,5
Cu	10	Lu	<0,7
Zn	110	Hf	<0,1
Ga	1	Ta	<0,4
Ge	0,5	W	0,9
As	<20	Re	0,2
Se	14 ^a	Os	<0,1
Br	522,5	Ir	<4,0
Rb	79,5	Pt	<5,0
Sr	227	Au	<0,1
Y	0,4	Hg	<1,0
Zr	0,5	Tl	0,2
Nb	0,3	Pb	12,9
Mo	13,5	Bi	1,1
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	<0,1	U	<2
Ag	<0,1		

a = ETV-ICP-MS

6.6.3 Caracterização inorgânica das águas da E.T.D.I.

Optou-se por apresentar este grupo de resultados em sub-capítulo separado, uma vez que as amostras da Estação de Tratamento de Despejos Industriais (E.T.D.I.) e os seus tratamentos nesta unidade são de especial importância para a qualidade do efluente final liberado para o meio ambiente.

Os efluentes (T11 e T12) oriundos do parque de refino de origens distintas são dirigidos para um tanque para separação de água-óleo. A fase aquosa gerada neste processo (T13) é enviada para unidades de floculação e flotação, os quais geram a amostra T16. Por sua vez, esta corrente aquosa é dirigida para o reator biológico onde, em presença de oxigênio, ocorre uma decomposição mais eficiente da matéria orgânica, e a remoção do Se (e de alguns outros elementos) por processo de adsorção. A água vinda desta unidade (T14) entra num clarificador onde ocorre a separação líquido/sólido, sendo o sobrenadante enviado para uma bacia de recepção, da qual o efluente (T15) é finalmente liberado para o corpo receptor (meio ambiente).

A seguir serão apresentados, na ordem descrita de processamento (T11/T12 → T15), os resultados semiquantitativos sobre a composição química global dessas águas e as espécies de selênio encontradas. Não foram disponibilizadas as amostras T16 e T17 para este estudo. Resultados complementares encontram-se no Anexo 1.

Observa-se, como era de se esperar, que todas as amostras desta série apresentam concentrações de Se-total muito baixas e, nas duas coletas, em conformidade com a legislação ambiental. Também outros elementos potencialmente tóxicos (p.ex., Ti, Cu, Zn) e encontrados nas correntes internas em maiores concentrações (p.ex., amostra P2.1 água ácida gerada na HDT), apresentam-se fortemente diminuídas, mostrando a eficiência da E.T.D.I. na remoção de elementos tóxicos. Apenas alumínio e os elementos do grupo de alcalinos e alcalinos-terrosos se apresentam ainda em maiores concentrações.

Tabela 47- Composição inorgânica semiquantitativa da amostra T13.1 (separador água óleo) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	38	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	402	Sn	<30
C	-	Sb	<6,0
N	-	Te	0,2
Na	S	I	291
Mg	4.914	Xe	-
Al	605	Cs	<0,9
Si	-	Ba	475
P	<0,1	La	<0,8
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	9.600	Nd	<0,6
Ca	S	Sm	<0,8
Sc	4	Eu	<0,8
Ti	3	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	29	Dy	<0,5
Mn	11	Ho	<0,5
Fe	183	Er	<0,7
Co	1	Tm	<0,5
Ni	27	Yb	<0,5
Cu	4	Lu	<0,7
Zn	12	Hf	<0,1
Ga	0,5	Ta	<0,4
Ge	1	W	<0,4
As	<20	Re	<0,1
Se	<10 ^a ; 6 ^b	Os	<0,1
Br	2.060	Ir	<4,0
Rb	36	Pt	<5,0
Sr	2.400	Au	<0,1
Y	0,2	Hg	<1,0
Zr	0,2	Tl	<0,2
Nb	0,1	Pb	3,5
Mo	9	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	1,1	U	<2
Ag	<0,1		

a = ICP-OES; b = ETV-ICP-MS

Um cromatograma da amostra T13.1 (Figura 36), mostra três de picos de baixa intensidade, não compatíveis com os padrões de calibração disponíveis para este trabalho (Se-IV, Se-VI, SeCN⁻). Apenas o primeiro pico em torno de 250 s poderia indicar a presença de Se - coloidal. A segunda amostra coletada neste local (T13.2) não mostrou qualquer pico (espécie) nos seu cromatograma e, por isso, não está sendo apresentado aqui.

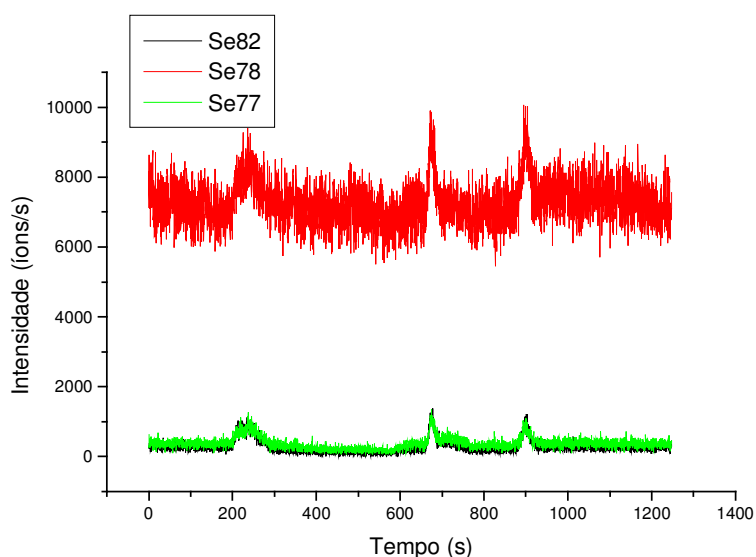


Figura 36– Cromatograma da amostra T13.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

As amostras T14.1 (Tabela 48) , T14.2 (Tabela 48A), T15.1 (Tabela 49) e T15.2 (Tabela 49A) mostram composição química global semelhante, pois já representam a etapa final deste processo de tratamento (vide Figura 4). Apresentam concentrações de Se abaixo das concentrações máximas permissíveis (CMP) para lançamento de efluentes em áreas costeiras e interiores para o meio ambiente, segundo a legislação em vigor: CONAMA ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$) e CETESB ($20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

No ponto T13, primeira bacia da E.T.D.I., os perfis referentes à primeira e segunda amostragem, não foram semelhantes e nenhuma das espécies monitoradas foram encontradas. Em trabalho anterior (Pereira, 2004), foi identificada a espécie SeCN⁻ numa amostra deste ponto de coleta, indicando, junto com os resultados obtidos em nosso trabalho, que a especiação de Se na E.T.D.I. pode ser bastante variada e complexa, dependendo da composição das correntes aquosas enviadas pela Unidade de Tratamento de Águas Ácidas. Isto é

também confirmado pelos cromatogramas das amostras T15.1 e T15.2 , que mostram um perfil de especiação completamente diferente. Enquanto que a primeira amostra evidencia cinco (5) picos diferentes no cromatograma, a segunda exibe apenas um único pico, com tempo de retenção semelhante ao Se(IV).

Tabela 48– Composição inorgânica semiquantitativa da amostra T14.1 (água de saída do reator biológico) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	36	Cd	<0,1
Be	<0,1	In	<0,1
B	36	Sn	<30
C	-	Sb	<6
N	-	Te	<0,1
Na	S	I	366,7
Mg	4.641	Xe	-
Al	529	Cs	<0,9
Si	-	Ba	283,6
P	<0,1	La	<0,8
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	8.154	Nd	<0,6
Ca	S	Sm	<0,8
Sc	<0,1	Eu	<0,8
Ti	<0,1	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	11	Dy	<0,5
Mn	9	Ho	<0,5
Fe	39	Er	<0,7
Co	1	Tm	<0,5
Ni	3,5	Yb	<0,5
Cu	0,6	Lu	<0,7
Zn	4,5	Hf	<0,1
Ga	0,3	Ta	<0,4
Ge	1	W	<0,4
As	7	Re	<0,1
Se	<10 ^a ; 8 ^b ; 7 ^c	Os	<0,1
Br	2.102	Ir	<4,0
Rb	28	Pt	<5,0
Sr	1.796	Au	<0,1
Y	0,2	Hg	<1,0
Zr	<0,1	Tl	<0,2
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	7	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	<0,1	U	<2
Ag			

a = ICP-OES; b = ETV-MS; c = HG-ICPMS

Tabela 49– Composição inorgânica semiquantitativa da amostra T15.1 (água da bacia 39) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	33	Cd	<0,
Be	0,4	In	<0,1
B	366	Sn	<30
C	-	Sb	<6
N	-	Te	0,2
Na	S	I	484
Mg	8.086	Xe	-
Al	116	Cs	<0,9
Si	-	Ba	413
P	<0,1	La	<0,8
S	-	Ce	<0,8
Cl	-	Pr	<0,7
K	8.592	Nd	<0,6
Ca	S	Sm	<0,8
Sc	<4,6	Eu	<0,8
Ti	<1,0	Gd	<0,6
V	<60	Tb	<0,6
Cr	16	Dy	<0,5
Mn	30	Ho	<0,5
Fe	217	Er	<0,7
Co	2	Tm	<0,5
Ni	2,5	Yb	<0,5
Cu	0,8	Lu	<0,7
Zn	23	Hf	<0,1
Ga	0,4	Ta	<0,4
Ge	0,8	W	0,3
As	<20	Re	<0,1
Se	<10 ^a ; 10,5 ^b	Os	<0,1
Br	2.261	Ir	<4,0
Rb	28	Pt	<5,0
Sr	2.479	Au	<0,1
Y	0,1	Hg	<1,0
Zr	<0,1	Tl	<0,2
Nb	<0,1	Pb	<0,2
Mo	6,5	Bi	<0,7
Ru	<0,1	Th	<0,5
Pd	1,5	U	<2
Ag	<0,1		

a = ICP-OES; b = HG-ICP-MS

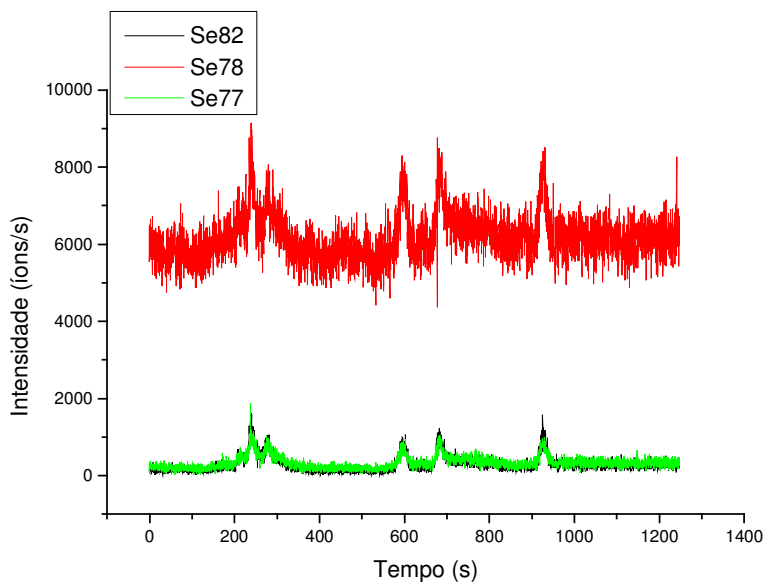


Figura 37– Cromatograma da amostra T15.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

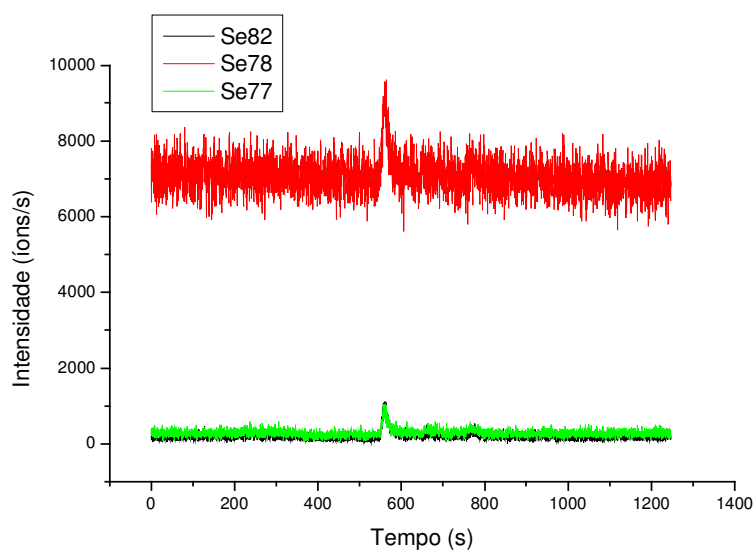


Figura 38- Cromatograma da amostra T15.2 obtida por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.

6.3.3.

Algumas considerações sobre a estabilidade química das amostras analisadas

Como foi mencionado no decorrer deste trabalho, muitas das amostras analisadas apresentavam composição química complexa, com alta salinidade, presença de resíduos oleosos e elevadas concentrações de enxofre, perceptível pelo cheiro característico de gás sulfídrico. Tentou-se analisar estas amostras em relação à composição química multielementar e ao perfil de especiação de selênio, sempre quando foi possível, logo depois da coleta. Para se ter uma idéia da estabilidade das amostras em função do tempo, as amostras da segunda campanha da coleta (outubro de 2007) foram re-analisadas quatro meses depois, em fevereiro de 2008. Nesta época, dois novos métodos instrumentais de análise foram introduzidos em nosso Laboratório, a ICP-DRC-MS e a ETV-ICP-MS, é também aplicados às amostras deste estudo. Em alguns casos, diferenças significativas na concentração total de selênio foram observadas em relação aos resultados antigos.

Assim sendo, os testes de estabilidade tinham dupla finalidade: (1) verificar a possibilidade de perda do selênio durante a estocagem prolongada das amostras, e (2) avaliar se as diferenças encontradas “entre métodos” poderiam ter sido causadas por este efeito, e não por problemas metodológicos nas técnicas.

A Tabela resume 50 os resultados obtidos com a técnica de ICP OES nas mesmas amostras (2ª. campanha) analisadas com uma diferença de tempo de cerca de quatro meses. Neste intervalo, as amostras foram mantidas em geladeira.

Observa-se para a maioria das amostras resultados concordantes para selênio nas duas séries de medição. Entretanto, para as amostras sublinhadas foram encontrados resultados discrepantes, com concentrações de selênio menores na segunda série, indicando perda deste elemento. É interessante mencionar, que as maiores perdas foram observadas em amostras, cujos cromatogramas de especiação revelaram a presença de selenocianato e, frequentemente, um pico atribuído ao selênio coloidal. Isso sugere que as perdas foram consequência da decomposição de selenocianato e da precipitação de selênio elementar. A cor avermelhada observada nas paredes de alguns frascos de estocagem de amostra confirmam esta suposição.

É importante mencionar, que sempre as amostras em estado natural, mas filtradas (<0,45 µm), foram utilizadas para a determinação de selênio total e de suas espécies, pois a acidificação (suposta preservação) iria acelerar apenas o

processo de decomposição. As alíquotas acidificadas só foram utilizadas para a determinação de outros elemento traços pelo método Totalquant®.

Tabela 50 - Resultados da determinação de selênio em amostras “não acidificadas” da refinaria (segunda campanha de coleta) por ICP-OES em datas diferentes (a = outubro de 2007; b = fevereiro de 2007); linha analítica utilizada Se(II): 196,026 nm.

Amostras	$\mu\text{g L}^{-1}$ (a)	$\mu\text{g L}^{-1}$ (b)
A 19.2	83 ± 5	91 ± 3
A 9.2	95 ± 3	103 ± 3,0
A 20.2	74 ± 4	64 ± 2
P 21.2	<10	<10
P 22.2	<u>61 ± 1</u>	<10
P 23.2	23 ± 0,2	25 ± 2
P 24.2		<10
P 3.2	<u>734 ± 5</u>	<u>390 ± 4</u>
P 18.2	<10	<10
P 4.2	<u>504 ± 58</u>	<u>333 ± 5</u>
P 6.2	345 ± 5	373 ± 10
P 7.2	234 ± 2	264 ± 7
P 8.2	252 ± 3	264 ± 6
P 5.2	289 ± 6	280 ± 6
A 10.2	89 ± 4	103 ± 4
T 11.2	14 ± 3	<10
T 12.2	<10	<10
T 13.2	23 ± 2	<10
T 14.2	25 ± 2	<10
T 15.2	<10	<10