

7 Conclusão

O presente trabalho foi uma continuação de estudos anteriores objetivando a obtenção de informações mais detalhadas sobre a origem e transformação de selênio ao longo do processo de refino do petróleo numa determinada refinaria. Para tal, foram analisadas 16 amostras de petróleo de origens diferentes (nacionais e internacionais) mais processadas nesta unidade industrial, e 41 amostras aquosas, representando correntes internas e efluentes, obtidas durante duas campanhas de amostragem.

A caracterização química semiquantitativa multielementar das amostras por ICP-MS revelou uma composição muito complexa da maioria delas, com altas salinidades e potenciais interferentes espectrais presentes. Por isso, foi necessária uma reavaliação crítica das técnicas analíticas para determinação de selênio e de suas espécies.

Foi avaliada a técnica de ICP-MS de baixa resolução com dois diferentes sistemas de introdução de amostra: geração de hidreto (HG) e vaporização eletrotérmica (ETV). Para ambas as técnicas, os limites de detecção (LD) foram $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$, aproximadamente, tendo a ETV-ICPMS a vantagem de dispensar um elaborado pré-tratamento da amostra. Entretanto, a presença de altas concentrações de Br e Ca em algumas amostras, resultou em interferências espectrais sobre os isótopos estudados. Por outro lado, a técnica de geração de hidreto mostrou as suas limitações na análise de amostras contendo espécies refratárias de selênio, necessitando a oxidação previa da amostra, preferencialmente com água régia.

Na fase final deste trabalho, a técnica de ICPMS com célula dinâmica de reação (DRC) foi testada com a finalidade de eliminar interferências espectrais sobre o isótopo mais abundante de selênio (^{80}Se). Como gases de reação foram testados metano ou oxigênio, os quais, em condições operacionais ainda não completamente otimizadas, resultaram em limites de detecção para selênio de $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ ($m/z = 80$) e $0,85$ ($m/z = 96$). Verificou-se que, em geral, o metano foi o gás mais adequado para análise de selênio nestas amostras de alta salinidade.

Para amostras com maiores concentrações de selênio ($> 50 \mu\text{g L}^{-1}$), a técnica de ICP OES foi empregada com sucesso, enquanto que para os estudos

de especiação de Se foi utilizada a cromatografia de íons (IC) acoplada à ICP-MS, utilizando-se uma metodologia já anteriormente introduzida, entretanto adaptada para este trabalho. Confirmou-se a excelente separação de Se (IV), Se (VI) e selenocianato (SeCN^-) e os adequados limites de detecção para as três espécies estudadas (aproximadamente $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

Em geral, os resultados obtidos com as diferentes metodologias foram concordantes. Entretanto, para algumas amostras com matriz mais complexa observaram-se discrepâncias atribuídas às interferências (espectrais e não espectrais), inadequadamente corrigidas pelos métodos utilizados, e a própria instabilidade das amostras, causadas pela decomposição de selenocianato.

Nas 16 amostras de petróleo analisadas, verificou-se uma grande variabilidade nas concentrações de selênio total, cobrindo uma faixa de $<10 \mu\text{g kg}^{-1}$ de até $960 \mu\text{g kg}^{-1}$, a qual poderia explicar a carga também muito variável deste elemento nas correntes internas e nos efluentes da estação de tratamento (E.T.D.I.).

As maiores concentrações de selênio total foram encontradas nas águas ácidas, com concentrações de até $1.714 \mu\text{g L}^{-1}$. Confirmou-se a predominância de SeCN^- na maioria das amostras de correntes internas, mas observaram-se também outras espécies com tempos de retenção diferentes das espécies disponíveis para calibração: Se (IV), Se (VI) e SeCN^- . Uma delas parece ser selênio coloidal (Se^0), formado pela decomposição de SeCN^- em meio ácido, ou de outras espécies pouco estáveis nestas condições. Experiências de bancada com soluções analíticas de SeCN^- apoiaram esta hipótese, pois as soluções de decomposição ácida mostraram cor característica do Se-coloidal (marrom-avermelhada) e tempos de retenção idênticas às observadas em amostras de processo. Foi constada que o perfil de especiação de amostras coletadas num mesmo local de processamento, mas em épocas diferentes, pode variar significativamente, o que torna difícil a comparação de nossos dados com os de outros autores.

Como continuação dos trabalhos, seria importante a análise das amostras sólidas ao longo da refinaria, visto que ficou evidenciado a instabilidade de algumas amostras aquosas em alguns pontos de coleta, onde as espécies de selênio foram convertidas para forma coloidal, conforme mostrado pelos cromatogramas. Certamente, partículas sólidas, enxofre produzido como subproduto, cinzas de processo, lama e lodo adensado, entre outros, tem grande potencial para seqüestrar o selênio no processo, podendo ultrapassar as concentrações maiores encontradas neste trabalho.

Além disso, os estudos mostraram que o procedimento utilizado na mineralização das amostras funciona adequadamente para a grande maioria das amostras que apresentam baixa salinidade. No entanto, amostras mais complexas necessitam de uma investigação mais aprofundada do procedimento de preparo, buscando minimizar o efeito de matriz e converter o analito na forma adequada para a técnica a ser utilizada, como foi observado na geração de hidreto.