

1

Introdução e objetivos deste trabalho

A questão da preservação ambiental torna-se cada vez mais presente nos diferentes ramos da atuação humana. Dado o elevado potencial de agressão ao meio ambiente, o setor industrial tem recebido especial atenção, seja no aspecto de controle de seus processos, seja no aspecto da regulamentação de emissões de poluentes.

Assim como muitas outras indústrias, as refinarias de petróleo dão origem a emissões atmosféricas, efluentes hídricos e resíduos sólidos. A composição e a quantidade de efluente hídrico gerado pelo processo de refino são função do tipo de óleo processado, das unidades de processamento e da forma de operação dessas unidades. Essa atividade gera entre 0,40 e 1,60 metros cúbicos de efluente para cada metro cúbico de óleo refinado. Devido ao contato direto de água com o óleo em algumas etapas do refino e a adição de insumos, os efluentes hídricos internos resultantes podem ser muito contaminados. Desde impactos ecológicos até sócio-econômicos podem se manifestar como resultado de uma eventual poluição hídrica.

Um grande e particular desafio das refinarias de petróleo espalhadas pelo mundo é a diminuição da concentração de selênio em seus rejeitos hídricos. O selênio ocorre naturalmente no óleo cru como constituinte-traço, e comumente aparece no rejeito hídrico final. Acredita-se, devido à similaridade química entre os elementos enxofre e selênio, que este ocorra no óleo cru sob forma análoga aos compostos de enxofre (mercaptanos e tiofenos). A toxicidade dos compostos de selênio é com frequência mencionada em diversos trabalhos na literatura (p. ex. Narasaki e Mayumi, 2000; Brunori et al. 1997; Wang e Belzile, 2001; Janos e Aczel, 1996; Jen et al, 1997; Pyrzynska, 1998). Uma parte da legislação ambiental relacionada à atividade de refino de petróleo é direcionada às especificações da composição dos efluentes que a refinaria libera. No Brasil, o Conselho Nacional

do Meio Ambiente, CONAMA, órgão consultivo e deliberativo vinculado ao Ministério do Meio Ambiente, é quem estabelece os níveis máximos de poluentes permissíveis nos despejos hídricos industriais, embora cada estado da federação possa estabelecer outros limites desde que mais restritivos que o da legislação federal.

Há casos reportados na literatura onde a concentração de selênio no efluente chega a ser 350 vezes maior que a concentração máxima tolerada (Manceau e Gallup, 1997). Muito importante é se observar que, mesmo dentro da atual legislação, existe uma contradição no que diz respeito a concentração máxima permissível (CMP) para os elementos arsênio e selênio em águas de fontes poluidoras. Os limites máximos para arsênio e selênio são, respectivamente, de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ em águas provenientes de fontes poluidoras (CONAMA: Res. 20/86, Art. 21). Como o arsênio é reconhecidamente mais tóxico que o selênio, questionam-se as razões que levaram admitir uma diferença por um fator de 10 vezes, entre os limites permissíveis para estes elementos. Assim, sugere-se uma reavaliação dos CMPs, não só para o arsênio e selênio, mas também para outros elementos, incluindo as suas espécies mais tóxicas, visto que, atualmente, as técnicas analíticas à disposição dos laboratórios de monitoramento são mais sensíveis.

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes não removem quantitativamente os compostos de selênio. A escassez de informações sobre a especiação de selênio nesses rejeitos é sem dúvida um fator que contribui para a dificuldade de se desenvolverem tecnologias eficientes para remoção de compostos deste elemento dos efluentes. Análise de especiação é definida como a atividade analítica de identificação e/ou medição das quantidades de uma ou mais espécies químicas individuais em uma amostra. A aplicação deste tratamento na problemática dos efluentes hídricos de petroquímicas, é fundamental visto que ocorrem diferenças marcantes na composição dos efluentes de diferentes refinarias (Mariano, 2001).

O objetivo central deste estudo, elaborado em colaboração com o Centro de Pesquisas (CENPES) da Petrobrás e financiado por ele, foi o de se desenvolver

metodologias analíticas que possibilitem a obtenção de primeiras informações sobre o perfil de especiação de selênio em efluentes do processo de refino de óleo cru de uma determinada refinaria. O conhecimento gerado através deste estudo resultará na obtenção de dados que contribuirão para a busca de soluções tecnológicas para a descontaminação mais eficiente de efluentes.

Baseadas em informações de literatura e da esperada semelhança entre selênio e enxôfre o que se refere a provável presença de espécies iônicas nos efluentes, a cromatografia de íons foi considerada como técnica de separação adequada aos propósitos deste estudo. O desenvolvimento de um procedimento de eluição que proporcione rapidez nas análises e eficiência na separação das espécies de interesse foi considerado como uma etapa fundamental, uma vez que se pretendia empregar um espectrômetro de massas tipo ICPMS como detector para o selênio, visando alcançar os menores limites de detecção possíveis. Entretanto, a utilização de detectores convencionais em cromatografia iônica (condutimétrica e amperométrica) será também avaliada, visto a sua maior simplicidade e menor custo quando comparados ao detector de massa (ICPMS). A determinação das características de desempenho dos métodos analíticos desenvolvidos e a sua validação serão, obviamente, parte integrante deste estudo.

Finalmente, pretende-se aplicar a(s) metodologia(s) para se obter primeiros dados sobre a especiação de selênio em alguns efluentes típicos da indústria de refino de petróleo. Como se teve acesso a essas amostras apenas durante a parte final desta dissertação, com tempo de duração praticamente esgotado, não se pretendia mostrar um quadro já conclusivo sobre o comportamento químico do selênio nos efluentes, mas apenas indicar as suas espécies predominantes e delimitar as pesquisas a serem desenvolvidas, em continuação a este trabalho.