

3

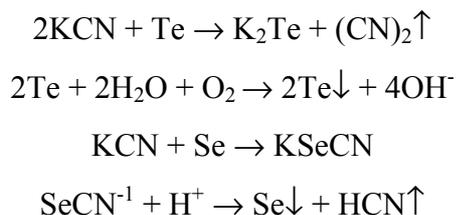
Uma breve revisão bibliográfica sobre o selênio

3.1.

Compostos inorgânicos de selênio

O comportamento químico do elemento selênio se aproxima ao do enxofre. Do mesmo modo que enxofre, selênio tem quatro diferentes estados de oxidação: selenetos Se(-II), selênio elementar Se(0), selenito Se(IV) e selenato Se(VI). São ainda conhecidas várias espécies orgânicas deste elemento (vide Tab. 4), entre eles, os compostos metilados e de aminoácidos. Em ambientes químicos de alto potencial redox, selenato é a espécie predominante e sofre poucos efeitos de adsorção e precipitação. Em faixas moderadas de potencial redox, selenito é a espécie governante e está associada a fenômenos de adsorção em superfícies sólidas como oxi-hidróxidos e matéria orgânica (Séby et al., 2001). Em ambientes redutores, selênio elementar insolúvel pode existir sob uma larga faixa de pH, e em ambientes fortemente redutores os selenetos são termodinamicamente estáveis e existem como selenetos metálicos pouco solúveis.

Um composto de selênio pouco mencionado é o ânion monovalente (SeCN^{-1}). Efstathios e Constantino (1994) mostraram a adequação de um eletrodo de pasta de carbono modificado para a determinação amperométrica de selenocianato e alguns ânions de enxofre. Neste estudo, os autores prepararam soluções-estoque de selenocianato por meio da fusão de selênio elementar (Se^0) com cianeto de potássio (KCN). Selenocianato de potássio (KSeCN) foi recristalizado em acetona para remover o excesso de cianeto. Vogel (1987) descreve um caminho para a separação de telúrio (Te) de uma mistura deste com selênio: funde-se selênio e telúrio com cianeto de potássio. O telúrio forma, K_2Te que se dissolve em água. O selênio forma a espécie, também solúvel, SeCN^{-1} . Borbulhando-se ar por esta solução, apenas telúrio é precipitado como um pó preto. Selênio pode então ser precipitado posteriormente com ácido clorídrico diluído. As reações seguintes ilustram o processo.



Nas indústrias de mineração e refino de metais nobres, é conhecida a formação de tiocianato (SCN^{-1}). Acredita-se que reações análogas devam levar à formação da espécie SeCN^{-1} . Souza et al. (2002), indicam a formação de selenocianato toda vez que cianeto lixivia minérios contendo seleneto (Se-II). Portanto, pelas referências, a reação de selênio elementar ou seleneto com cianeto leva à formação de selenocianato. Para efeito de caracterização desta espécie, são conhecidas informações relativas às energias vibracionais das ligações químicas existentes em compostos envolvendo selênio, carbono e nitrogênio. Manceau e Gallup (1997) fizeram uso destas para caracterização da lama formada em processo de remoção de efluentes hídricos da atividade de refino pela adição de sais cúpricos. A Tabela 1 fornece algumas destas informações.

Tabela 1 - Características espectrais das ligações químicas na espécie SeCN^{-1} . Número de onda em cm^{-1} . Adaptada de Manceau e Gallup, 1997 e Addison e Sowerby, 1976.

Composto	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-Se})$	$\delta(\text{N-C-Se})$
$\text{K}^+ \text{N-C-Se}^-$	2069	558	424
M-N-C-Se	2050-2090	-	-
M-Se-C-N	2070-2130	-	-
M-Se-C-N-M	>2100	-	-

As formas inorgânicas de selênio sob os estados de oxidação (-II), (+IV) e (+VI) podem ocorrer como espécies ácidas dipróticas. A Tabela 2 sumariza informações relativas aos equilíbrios ácido-base envolvendo as espécies inorgânicas deste elemento. Estas informações são aplicadas na construção dos diagramas de distribuição, mostrados na Figura 1.

Tabela 2 - Dados referentes aos equilíbrios ácido-base envolvendo algumas espécies de selênio.

Equilíbrio	pKa
$\text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSe}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	3.72
$\text{HSe}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Se}^{-2} + \text{H}_3\text{O}^+$	14
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	2.57
$\text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{-2} + \text{H}_3\text{O}^+$	8.32
$\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSeO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	-2.01
$\text{HSeO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{-2} + \text{H}_3\text{O}^+$	1.8

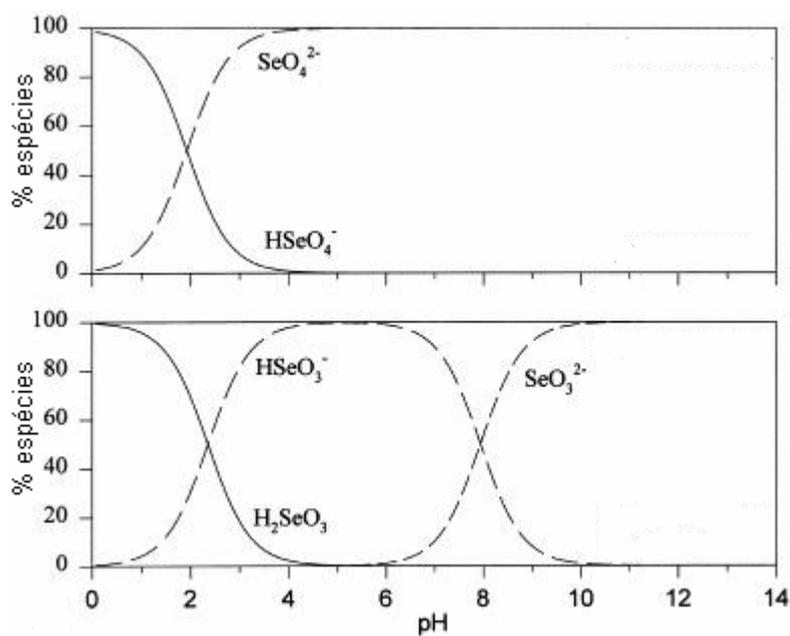


Figura 1 - Diagramas de distribuição relativos as espécies polipróticas e derivadas de ácido selênico (H_2SeO_4) e selenioso (H_2SeO_3).

Com relação aos equilíbrios REDOX, devido aos múltiplos estados de oxidação, são conhecidos vários acoplamentos. A Tabela 3 mostra os potenciais padrões de redução das reações do elemento em questão. Não se tem dados correspondentes à espécie selenocianato na literatura.

Tabela 3 - Potencial padrão de redução dos equilíbrios redox de espécies de selênio.

Equilíbrio	E° (V)
$\text{Se(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se(aq)}$	-0.40
$\text{Se(s)} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSe}^-(\text{aq})$	-0.512
$\text{Se(s)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}(\text{aq})$	-0.927
$\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.74
$\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.78
$\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.903
$\text{HSeO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1.090
$\text{HSeO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1.008
$\text{HSeO}_4^- + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0.76
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1.139
$\text{SeO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1.060
$\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0.811

Diagramas pe-pH são adequados para a descrição do comportamento químico de uma série de elementos em sistemas aquosos. As figuras seguintes mostram diagramas deste tipo para selênio. Para as condições da Figura 2a (atividade de selênio em $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), a estabilidade de selênio elementar se estende por larga faixa de pH e por faixas de potencial redox que vão de ambientes moderadamente redutores a redutores. Para as condições da Figura 2b (atividade de selênio em $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$), é favorecida a conversão de selênio elementar em SeO_3^{2-} e HSe^- , em valores altos de pH. A diminuição da atividade de selênio reduz a área da região de estabilidade de selênio elementar em favor das espécies SeO_3^{2-} e HSe^- , conforme mostram as Figuras 2a e 2b.

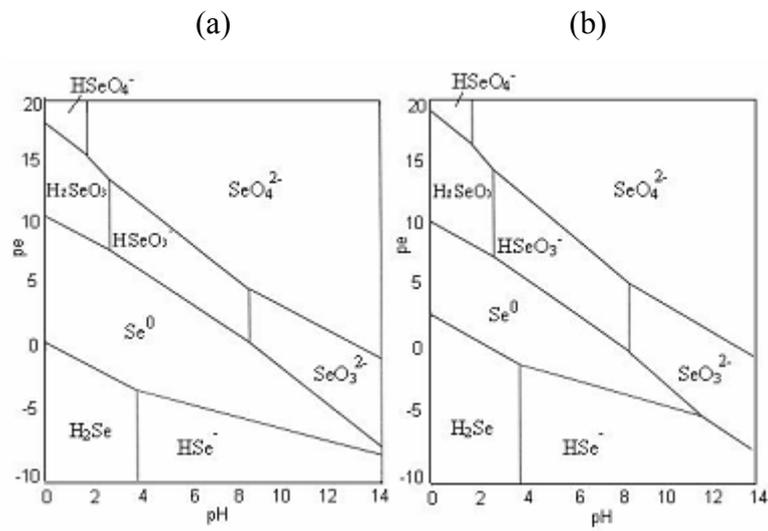


Figura 2 - Diagrama pe-pH para espécies inorgânicas de selênio. (a) – atividade de Se: 10^{-6} M; (b) – atividade de Se: 10^{-10} M.

3.2. Especificação de compostos inorgânicos de selênio

A ocorrência de trabalhos na literatura que tratam da especificação de selênio em efluentes industriais é ainda muito reduzida. De outro modo, são mais freqüentes publicações envolvendo especificação de selênio em águas naturais e em amostras biológicas. Esse elemento desperta interesse devido às propriedades tóxicas de seus compostos e ao mesmo tempo, é um elemento considerado essencial, sendo necessárias pequenas quantidades para a dieta. A particularidade é a estreita diferença entre a concentração considerada tóxica e a concentração recomendada na dieta alimentar. A Tabela 4 mostra alguns compostos de selênio, alvos de estudos de especificação química, nos mais variados tipos de matrizes.

Tabela 4 - Compostos de selênio alvo em estudos de especificação.

Compostos	Fórmula
Selenito	SeO_3^{-2}
Selenato	SeO_4^{-2}
Selenocianato	SeCN^{-1}
Ácido metilselenico	MeSeO^{-1}
Dimetilselênio	Me_2Se
Dimetildiselênio	Me_2SeSe
Metilselenol	MeSeH
Trimetilselenio	$\text{Me}_3\text{Se}^{+1}$
Selenocisteína	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{CH}_2-\text{SeH}$
Selenocistina	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{CH}_2-\text{Se}-\text{Se}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{NH}_3^+$
Selenometionina	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Se}-\text{Me}$
Metilselenocisteína	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{CH}_2-\text{Se}-\text{Me}$
Gamma-glutamil- Metilselenocisteína	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Se}-\text{Me}$
Selenocistationina	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Se}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{NH}_3^+$
Adenosilselenohomocisteína	$\text{NH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SeCH}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{C}_5\text{N}_4\text{NH}_2$

Lukasiewicz (1994) empregando cromatografia de íons (IC) acoplada com espectrometria de massa com plasma induzidamente acoplado (ICPMS), detectou a presença da espécie selenociano (SeCN^{-1}) em amostras de efluentes de refinarias de petróleo. Ruth et al. (1998), também através de um procedimento IC-ICPMS, detectaram selenito, selenato e selenocianato em amostras compostas por uma mistura de efluentes industriais. Vale mencionar que o tempo de retenção do ânion selenocianato na metodologia descrita foi de 29 minutos.

Wallschläger e Bloom, (2001) utilizando cromatografia de íons seguida (em linha) de geração de hidretos, porém com uso de um outro detector (Fluorescência Atômica), fizeram estudos de especiação de selênio em efluentes de refinaria de petróleo e efluentes de processo de refino de ouro. Como resultado, a única espécie de selênio encontrada nas amostras provenientes de refinaria de óleo foi SeCN^{-1} . Nas amostras do segundo grupo, foram identificadas as espécies selenito e selenato em menor concentração e selenocianato como espécie principal.

Wallschläger e Roehl (2001) determinaram espécies de selênio em amostras de águas naturais contaminadas antropogenicamente com selênio. As principais espécies identificadas foram selenato e selenocianato. Para tal, utilizaram cromatografia de íons como método de separação. O efluente da coluna de separação, antes de atingir o detector (ICPMS de alta resolução), foi neutralizado pelo uso de um supressor de condutividade (membranas com propriedade de troca iônica). Nestas duas últimas referências foi utilizado NaOH como eluente, num procedimento em gradiente (17,5-100 mM), e a coluna de separação empregada foi a AS-16 (Dionex).

Johnson et al. (2000) fizeram estudos sobre distribuição de compostos de selênio em amostras de águas estuarinas, em amostras de sedimentos e efluentes de refinarias; apontaram que a espécie predominante de selênio nas amostras de efluentes foi selenito (SeIV).

Cookeas e Efstathiou (1994) estudaram o desempenho de um eletrodo de pasta de carbono modificado como eletrodo de trabalho para determinações

amperométricas de tiocianato em amostras biológicas. Paralelamente, estudaram também a aplicabilidade desse eletrodo para determinar outros compostos de enxofre e selênio. Notaram neste estudo, que a espécie SeCN^{-1} é eletroquimicamente ativa, tal como o tiocianato. Essa informação despertou interesse para o uso, no presente trabalho, deste tipo de detector (amperométrico) na investigação inicial do comportamento cromatográfico da espécie SeCN^{-1} .

Tratando-se sobre especiação química de compostos inorgânicos de selênio de modo mais genérico, é abundante na literatura a descrição de metodologias que possibilitam o estudo de especiação do elemento em questão, quando os compostos alvo são apenas selenito e selenato (Quevauviller et al., 2000; Bayona et al., 1995). As abordagens para a investigação de problemas analíticos de selênio são múltiplas. Técnicas cromatográficas de separação acopladas com diferentes detectores têm sido extensivamente empregadas (Guerin et al., 1999; Seuber, 2001; Cervera et al., 2001). Em muitas delas, menos de quatro minutos são suficientes para a eficiente separação entre selenito e selenato, como indicado na Tabela 5. Estes compostos de selênio são separados principalmente por cromatografia de troca aniônica, apesar de serem reportados também na literatura métodos que utilizam outras técnicas cromatográficas de separação. (Shum e Houk, 1993;).

A técnica de geração de hidretos também é comumente utilizada para estes estudos (Olivas e Donard, 1998). Em uma amostra contendo as espécies selenito e selenato, a primeira é seletivamente reduzida ao seu hidreto volátil, SeH_2 , usualmente pela reação com borohidreto de sódio em meio ácido. Através do procedimento de redução quantitativa do selenato a selenito (uso de HCl ou HBr, em concentrações na faixa de 4 a 6 mol L^{-1}), determina-se o teor total de selênio na amostra. O conteúdo de selenato é determinado pela diferença entre as duas determinações. Redução de selenato é também possível por métodos que empregam radiação ultravioleta (Rubio et al., 1997) ou radiação de microondas (Brunori et al., 1998).

Maiores investigações são necessárias para o domínio e aplicação da técnica de geração de hidretos para especificação de selênio quando na amostra de interesse coexistem selenito e selenocianato. Conforme indicado em estudo recente (Wallschläger e Bloom, 2001), a espécie selenocianato (SeCN^{-1}) também reage com borohidreto de sódio (embora não quantitativamente), impossibilitando o emprego usual de cálculo da concentração de selenato pela diferença entre selênio total e selenito. Neste caso, o sinal obtido para amostras que não passaram por procedimento de pré-redução é relativo à soma de selenito e uma parte de selenocianato.

Técnicas eletroanalíticas também são aplicadas para estes estudos (Bryce et al., 1995). Polarografia de pulso diferencial (DPP) e voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (DPCSV) são aptas a detectar selenito. O método DPCSV é baseado na deposição de um filme de HgSe na extremidade de um eletrodo pendente de gota de mercúrio, seguida pela dissolução deste filme durante a redução de Hg^{II} . A determinação de selenato é feita utilizando-se o mesmo tratamento da técnica de geração de hidretos (pré-redução e cálculo da diferença).

Métodos espectrofluorimétricos possibilitam estudar o problema em discussão. Selenito oxida seletivamente o reagente 2- α -piridil thioquinaldinamide (PTQA), dando origem a um produto fluorescente. Usando um fotoreator, selenato é reduzido em linha a selenito e a mistura reacional é tratada com o mesmo PTQA. O sinal fluorescente fornece informação sobre a soma de selenito e selenato (Ahmed et al., 1997).

Outro tratamento tem sido o emprego de adsorventes sólidos para separar as espécies de selênio inorgânico. Um dos procedimentos estabelece que em uma primeira alíquota da amostra a espécie selenito é seletivamente complexada com pirrolidina ditio-carbamato; o complexo resultante é retido em adsorventes sólidos apolares (C_{18}) e eluído posteriormente com etanol. Em uma outra alíquota, o selenato é pré-reduzido a selenito no início do procedimento. Os autores determinaram selênio total nos eluatos por ETAAS (Yang et al., 1999).

Outro exemplo de abordagem semelhante emprega cartuchos contendo diferentes adsorventes, em combinação, para separar selênio inorgânico e orgânico. Um cartucho C_{18} foi acomodado no topo de um cartucho contendo um adsorvente com propriedade de trocador aniônico. Após aplicação das amostras e percolação, os cartuchos são separados e os analitos eluídos separadamente. Selenito foi eluído dos cartuchos contendo amônio quartenário com 25 mL de ácido fórmico com concentração de 1 mol L^{-1} . Em seguida, selenato foi eluído com 25 mL de ácido clorídrico 3 mol L^{-1} . No cartucho C_{18} , quatro compostos orgânicos de selênio foram eluídos separadamente e detectados (Gómez-Ariza et al., 1998).

Portanto, para especificação dos compostos inorgânicos de selênio em foco (Se-IV e Se-VI), as seguintes classes de tratamentos são praticadas:

- Cromatografia líquida seguida de detecção específica
- Cromatografia líquida seguida de derivatização pós-coluna e detecção específica.
- Processos de derivatização seguidos de detecção.
- Métodos eletroanalíticos
- Métodos com emprego de extração em fase sólida

Na prática laboratorial, métodos de separação baseados em cromatografia de troca iônica para selenito e selenato são utilizados com maior frequência. As exceções foram citadas anteriormente. A Tabela 5 resume algumas informações sobre parâmetros experimentais de separação de selenito e selenato, reportadas na literatura.

Tabela 5 - Parâmetros cromatográficos de separação entre selenito e selenato (adaptada de Guerin et al., 1999).

Coluna	Fase móvel	Vazão (mL min ⁻¹)	Tempo de ret. (min)
ESA ânion III	10 mM KHP	2.5	Se(IV)-1.3
			Se(VI)-2.1
Merck Polyspher IC AN-2	6 mM salicilato	1.0	Se(IV)-5.2
			Se(VI)-7.9
Polymer PL-SAX 8	10 mM (NH ₄) ₂ CO ₃ e NH ₄ OH	0.6	Se(IV)-4.7
			Se(VI)-7.0
Hamilton PRP-X100	100 mM fosfato	1.5	Se(IV)-2.5
			Se(VI)-4.3
Nucleosil 100-SB	10 mM citrato	0.6	Se(IV)-5.2
			Se(VI)-8.8
Benson BAX-10	100 mM K ₂ SO ₄	2.0	Se(IV)-2.8
			Se(VI)-9.2
Dionex PAX100	15 mM (NH ₄) ₂ CO ₃	0.08	Se(IV)-2.5
			Se(VI)-4.5
Dionex HPIC-AS4	25 mM Na ₂ CO ₃	2	Se(IV)-1.8
			Se(VI)-2.9
Waters IC-PAK	80 mM citrato	1.0	Se(IV)-3.0
			Se(VI)-7.6
Hamilton PRP-X100	Gradiente: 25 mM a 50 mM de fosfato	1.0	Se(IV)-4.7
			Se(VI)-15
CETAC MCANX	5 mM (NH ₄) ₂ CO ₃ e 5 mM NH ₄ HCO ₃	0.1	Se(IV)-3.4
			Se(VI)-9.0
Hamilton PRP-X100	80 mM (NH ₄) ₂ CO ₃ e 80mM NH ₄ HCO ₃	0.8	Se(IV)-3.3
			Se(VI)-5.9
Spherisorb ODS AMINO	Gradiente: 3,5 mM a 7 mM fosfato	1.0	Se(IV)-6.3
			Se(VI)-12
Merck Polyspher IC NA-2	6 mM salicilato	1.0	Se(IV)-4.2
			Se(VI)-7.3
Dionex AS12A	8,3 mM Na ₂ HPO ₄	1.5	Se(IV)-4.8
			Se(VI)-7.7

3.3

Remoção de compostos de selênio de efluentes hídricos

Com um número maior de ocorrências na literatura, encontram-se trabalhos envolvendo a questão de tecnologias para remoção de compostos de selênio a partir de efluentes industriais. Nota-se que há estudos direcionados para a remoção, estando o selênio no efluente sob a forma de selenito, selenato ou selenocianato. Uma revisão sobre processos de remoção de selênio e arsênio foi feita por Mirza e Ramachandran (1996). Há registros de patentes sobre o tema desde 1985 (Baldwin, 1985). Meng et al. (2002) investigaram a possibilidade de uso de ferro elementar para remoção de SeCN^{-1} de efluente hídrico de refinarias de petróleo. Primeiramente, SeCN^{-1} é convertido em Se(IV) com emprego de ozônio ou peróxido de hidrogênio. Subseqüentemente, Se(IV) é removido por coprecipitação com ferro elementar. Manceau e Gallup (1997) realizaram um estudo aplicando sais de cobre (II), de prata, de estanho (II e IV), manganês, níquel, zinco e ferro (II e III) para a eliminação de SeCN^{-1} de rejeito de refinaria. Para a escala do estudo, os sais de prata, de estanho (II) e de cobre removeram, por processo de coprecipitação, mais de 95% de selenocianato. Para os sais restantes, a remoção foi menor que 10%. Os autores destacaram o alto custo, a introdução de elementos também controlados e a geração de uma lama muito contaminada, ou seja, processo industrialmente e ambientalmente impraticável.

Estudos sobre tratamento por fitoremediação de efluentes para remoção de compostos de selênio também aparecem na literatura. Numa destas pesquisas testou-se quatorze espécies vegetais quanto a habilidade para remover a espécie SeCN^{-1} (Terry et al., 2003). Taxas de redução de até 79% foram conseguidas para as condições do estudo. A concentração de selênio na amostra de efluente estudada foi de até $1,4 \text{ mg L}^{-1}$. Outro aspecto foi a redução da toxicidade (ensaio com larvas de um peixe: *Pimephales promelas*) do rejeito que passou pelo tratamento, em comparação com o rejeito original. É esperado que a composição de despejos hídricos de refinarias seja diferente. Vários são os fatores que contribuem para isso: capacidade de processamento da refinaria, tipo de óleo processado, idade e condições de operação das unidades de processamento, etc. A

combinação destes fatores resulta em variações nos resultados obtidos, não permitindo generalizações a partir de um determinado estudo.

Souza et al. (1998) investigaram o comportamento de uma espécie vegetal (*Brassica juncea*) que teria a propriedade de acumular compostos de selênio. Observaram que a forma principal de selênio em efluentes de processo de refino de óleo cru era Se(IV). Quatro anos depois, uma outra publicação do mesmo grupo, também estudando a utilização de espécies vegetais acumuladoras (fitoremediação), apontou o ânion SeCN^{-1} como a espécie de selênio predominante em vários tipos de rejeitos hídricos industriais (Souza et al., 2002). Nesta publicação foram também identificadas as espécies resultantes do processo de volatilização através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS). A espécie volátil de selênio produzida a partir de selenocianato, selenito ou selenato foi o dimetilseleneto (DMS₂Se). Não foram detectados dimetildiseleneto (DMDS₂Se) e H₂Se. A espécie CH₃SeCN não foi identificada.

Genericamente, outros potenciais métodos de tratamento para eliminação de compostos de selênio são também mencionados: processos de adsorção empregando alumina (Batista e Yong, 1995; Hornung et al., 1983), oxihidróxido de ferro (Parida et al., 1997; Manning et al., 1995), processos de precipitação (Murphy, 1988), nanofiltração (Kharaka, 1996), osmose reversa (Kapoor e Viraraghavan, 1995), processos de troca iônica (Boegel, 1986) e processos com emprego de resina quelante (Ramana e Sengupta, 1992). Para os casos onde já se realizaram estudos em escala piloto, nota-se que, apesar das técnicas funcionarem no sentido da diminuição da concentração total de compostos de selênio, estas ainda seriam pouco efetivas para o atendimento das rígidas exigências impostas pelos órgãos de controle ambiental. Pouco se sabe sobre a origem de selenocianato nos efluentes e nada se conhece sobre a extensão da contribuição das correntes individuais de efluentes para a ocorrência de espécies de selênio no rejeito hídrico final. A escassez de dados sobre constantes físicas e químicas de compostos relacionados ao SeCN^{-1} na literatura contribui para dificuldade de domínio do tema; além do que, estudos sobre o comportamento ambiental e de toxicidade desta importante espécie são raros.

3.4. Eluição de selenocianato e outros ânions fortemente polarizáveis

Em cromatografia de íons, um grupo de ânions tem um comportamento de retenção peculiarmente pronunciado: são os denominados ânions fortemente retidos, ânions fortemente polarizáveis, ou ainda, ânions fortemente hidrofóbicos. Como exemplos de ânions classificados de acordo com as denominações acima estão: o iodeto (I^-), o tiocianato (SCN^-), o tetrafluorborato (BF_4^-), o perclorato (ClO_4^-), o tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) e os ânions de metais contendo oxigênio, como o tungstato (WO_4^{2-}), o molibdato (MoO_4^{2-}) e o cromato (CrO_4^{2-}). A seletividade neste método de separação está associada a uma série de fatores. Os principais são a composição da fase estacionária, e o tipo e a estrutura do sítio trocador (grupo funcional, contra íon). Fatores associados à composição do eluente como tipo e propriedade do íon eluente, concentração e pH do eluente, temperatura, e a presença de modificadores orgânicos também podem ser explorados para fins de controle de seletividade em separações por cromatografia de troca iônica.

O coeficiente de seletividade descreve a constante de equilíbrio para o processo de troca aniônica entre os íons do eluente e os íons do soluto. Este processo pode ser ilustrado pela equação seguinte, onde y moles de um soluto A^{x-} são trocados com x moles de ânions do eluente E^{y-} .



Onde: O índice \underline{m} refere-se à fase móvel e índice \underline{r} refere-se à fase estacionária (resina de troca aniônica).

A constante de equilíbrio para a equação mostrada acima é o coeficiente de seletividade. Esta fornece informações relativas ao grau de interação entre solutos carregados e a resina de troca aniônica. Para valores de coeficiente maiores que 1, íons A^{x-} interagem mais fortemente com a resina do que íons E^{y-} do eluente. A interação entre solutos carregados e a resina de troca iônica depende de propriedades do soluto como carga, tamanho do raio iônico hidratado, polarizabilidade do íon do soluto e da composição da fase móvel. Pohl et al. (1997) relacionaram a composição da fase estacionária com a seletividade em

cromatografia de íons. A composição da fase estacionária afeta o comportamento de retenção, em última instância, porque determina o grau de hidratação da resina.

Normalmente, as fases estacionárias utilizadas em cromatografia de íons são compostas por três diferentes tipos de monômeros. Os monômeros-base são usados como suporte para o sítio trocador, o monômero agente de ligações cruzadas controla o conteúdo de água (grau de inchamento) e o monômero não funcional ajusta a densidade de carga ou controla as interações secundárias. Os monômeros-base mais comumente utilizados são poliestireno (PS), vinilbenzilcloreto (VBC) e glicidilmetacrilato (GMA). Os monômeros PS e VBC darão origem às chamadas resinas aromáticas após passarem por processo de funcionalização; o GMA, depois de funcionalizado, dará origem às resinas ditas não aromáticas.

Para as resinas aromáticas, o monômero agente de ligações cruzadas é, quase sempre, divinilbenzeno (DVB), e o grau de ligações cruzadas está tipicamente entre 0,2-0,5%. Para as resinas não-aromáticas, é maior a flexibilidade na escolha do agente de ligações cruzadas, sendo comumente empregado etilenoglicol-dimetacrilato (EDM). Para demonstração prática do efeito da composição da fase estacionária no comportamento de retenção de espécies fortemente retidas, Pohl et al. (1997) submeteram uma mistura dos ânions iodeto, tetrafluorborato e tiocianato a um procedimento de separação utilizando diferentes fases estacionárias. Mostraram que na resina de menor conteúdo de água (87 % de água) os tempos de retenção para iodeto, tetrafluorborato e tiocianato foram respectivamente 6,2, 6,8 e 8,2 minutos, respectivamente. Na resina de maior conteúdo de água (91% de água), iodeto e tetrafluorborato co-eluíram em 3 minutos, seguidos pelo tiocianato após 4,8 minutos. Sistemáticamente, evidenciaram que quanto maior o grau de ligação cruzada, menor é o conteúdo de água e mais retidos serão os ânions hidrofóbicos.

Outro fator importante é o tipo de sítio trocador. No entanto, este parâmetro é determinante para cromatografia de troca catiônica, onde é menor a possibilidade de variação na estrutura. Variações na seletividade para resinas catiônicas são introduzidas por funcionalização com diferentes tipos de sítio. Para cromatografia de troca aniônica, a estrutura dos sítios trocadores é que determina o comportamento de seletividade. No caso de trocadores aniônicos baseados em nitrogênio quartenário, há literalmente centenas de diferentes estruturas possíveis de sítios de troca. O tamanho do sítio é importante para ânions polivalentes grandes devido a fatores estéricos. O formato e a distribuição dos sítios afetam também a seletividade. Na Figura 3 são mostrados alguns exemplos de estruturas de sítios trocadores baseados em amônio quartenário.

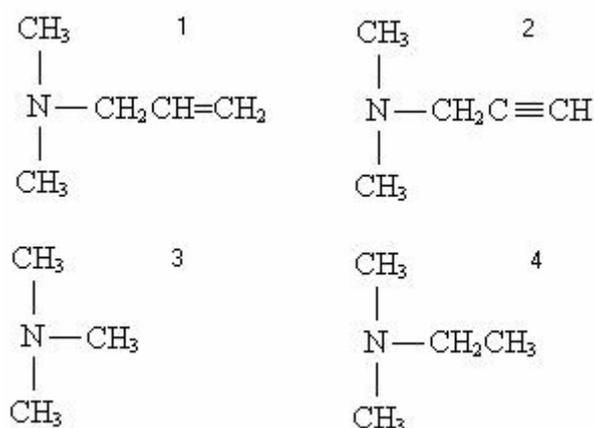


Figura 3 - Diferentes estruturas de sítios trocadores aniônicos: 1- dimetilallylamina; 2- dimetilaminopropino; 3- trimetilamina; 4- dimetiletilamina.

Em um ensaio simples, uma mistura de ânions comuns (cloreto, fluoreto, nitrito, brometo) e ânions polarizáveis foi submetida à separação cromatográfica utilizando-se fases estacionárias com amônio quartenário como contra íon, porém, apresentando sítios de diferentes estruturas (Fig. 3). Nos quatro tipos testados, foi idêntico o conteúdo de água, mantendo-se iguais os demais parâmetros de separação. No caso dos ânions mais polarizáveis, observou-se que os tempos de retenção aumentaram quando se tornaram mais hidrofóbicos os sítios de troca, evidenciando a importância do grau de hidratação dos sítios de troca aniônica no comportamento geral de retenção das espécies estudadas.

A coluna Ion Pac AS5 (Dionex) foi desenvolvida e introduzida especialmente para a análise de ânions fortemente retidos. A diferença na seletividade é baseada nas propriedades hidrofílicas do grupo funcional. Esta hidrofílicidade é um pré-requisito para eluição de ânions polarizáveis, os quais possuem grande raio iônico hidratado, sendo sujeitos a forças adsortivas. Normalmente, estes ânions produzem nos cromatogramas picos com perfil intensamente largo. Um ensaio feito por Weiss (1995) mostra claramente, e de modo interessante, que interações de segunda ordem, na verdade, podem governar os fenômenos de interação que acontecem com este grupo de ânions. Foi empregada uma coluna trocadora catiônica, originalmente desenvolvida para separação de cátions de metais de transição, para a separação e detecção dos íons carregados negativamente: iodeto e tiocianato. Nesta coluna catiônica (CS-5-Dionex), com uso de carbonato/bicarbonato como eluente e sem a presença de modificadores, os ânions iodeto e tiocianato eluíram após 6 minutos e 8 minutos, respectivamente, e o volume morto foi de 1 minuto. A Figura 4 mostra o resultado deste ensaio.

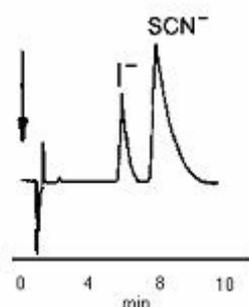


Figura 4 - Retenção de iodeto e tiocianato em coluna catiônica (adaptada de Weiss, 1995).

O controle de seletividade em cromatografia de íons pode ser praticado também pela manipulação de fatores associados à fase móvel. No entanto, este caminho comumente é limitado em função da técnica de detecção usada. Por exemplo, na técnica condutimétrica (a mais utilizada atualmente), o uso de sistemas de supressão de condutividade foi fundamental para a melhoria da sensibilidade na determinação destes íons. Contudo, são poucos os tipos de eluentes aptos a serem utilizados por esta técnica. Deste modo, a alternativa que

possibilitou o controle de seletividade ficou direcionada e, de certo modo restrita, ao desenvolvimento de novas fases estacionárias.

O tratamento que predomina, atualmente, para a eluição de ânions fortemente retidos em relação à fase móvel, é o emprego de p-cianofenol como aditivo no eluente. A adição deste composto tem pouco efeito no comportamento de retenção de ânions hidrofílicos, porém afeta significativamente o tempo de retenção de ânions hidrofóbicos. A porção aromática do p-cianofenol pode interagir em maior extensão com orbitais- π dos anéis aromáticos da estrutura da fase estacionária, minimizando desta forma a interação de íons hidrofóbicos da fase móvel com a fase estacionária (Small, 1990). Normalmente, é necessária uma alta concentração deste aditivo para se obter os efeitos mencionados. A Figura 5 mostra o efeito nos tempos de retenção e formatos de pico para os ânions em discussão, pela adição de p-cianofenol na fase móvel.

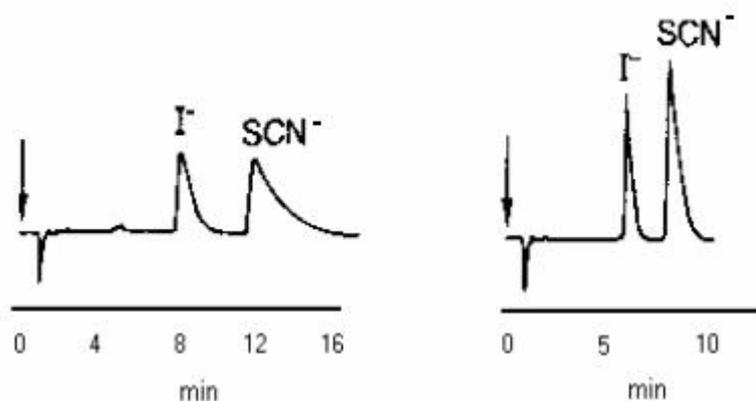


Figura 5 - Efeito de p-cianofenol no tempo de retenção de ânions fortemente retidos (adaptada de Weiss, 1995).

A utilização de modificadores orgânicos como metanol, butanol, glicerol e acetonitrila é outro recurso possível para solucionar o problema, desde que haja compatibilidade com a coluna e com o sistema de supressão e detecção. Rabin e Stillian (1994) mostraram o efeito da adição de acetonitrila no tempo de retenção de espécies fortemente retidas. Utilizaram para tal uma coluna Dionex AS4A e carbonato de sódio/bicarbonato de sódio (1,8 mM e 1,7 mM, respectivamente)

como eluente. Foram feitas três separações com o eluente contendo diferentes concentrações do modificador (0%, 20% e 50% de acetonitrila). Notadamente, a presença deste modificador diminui o tempo de retenção (e análise) desta classe de ânions.

Uma abordagem adicional relativa à manipulação de parâmetros da fase móvel é o emprego, quando possível para o sistema de detecção, de um íon eluente que tenha propriedades semelhantes às propriedades dos ânions polarizáveis. Smith e Chang (1983) mostraram a aplicação de uma metodologia desenvolvida para determinação de perclorato em amostras de águas naturais. Foi empregado como íon eluente o ânion iodeto (5 mM) para a eluição de perclorato (ClO_4^-). O tempo de retenção deste ânion foi apenas 6 minutos para a coluna AS-2 (Dionex). Outros autores sugerem o controle de parâmetros operacionais como a utilização de colunas de menor comprimento, o aumento da vazão do eluente, a eluição com gradientes de concentração e métodos de retro-lavagem (“backflushing”).

No presente trabalho, logo nas primeiras etapas do processo de otimização das condições de separação, notou-se que a espécie (SeCN^-) apresentava fortíssima retenção pelas fases estacionárias testadas. De modo diferente, as espécies selenito (SeO_3^{-2}) e selenato (SeO_4^{-2}), apresentavam fraca e moderada retenção. Visto que não se tinham colunas de diferentes fases estacionárias à disposição no laboratório, o caminho de otimização das condições de separação foi conduzido apenas pelo controle de fatores associados à composição da fase móvel.