

## 6

### Aplicação da metodologia para especificação de selênio inorgânico em amostras de efluentes

Os resultados apresentados neste capítulo são ainda preliminares. Amostras de efluentes foram recebidas na fase final do trabalho, estocadas em frascos plásticos e mantidas sob refrigeração. Como será indicado, há espaço para aperfeiçoamento na metodologia de análise e os resultados, principalmente no aspecto de quantificação, ainda não são conclusivos. As amostras de efluentes hídricos apresentavam de moderada a forte turvação e intenso odor sulfídrico. Foram recebidas da REVAP (Refinaria Henrique Lage - São José dos Campos, São Paulo) e originavam-se de diferentes etapas da operação de refino. A Tabela 8 mostra a identificação das amostras enviadas para este estudo.

Tabela 10 - Identificação das amostras de água de processo recebidas para estudo de especificação.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
68303	Água retificada torre DH-REVAP
68304	Água retificada torre DH-REVAP
p21036A	Salmoura
41003	Água de drenagem TQ petróleo
41006	Água de drenagem TQ petróleo
410010	Água de drenagem TQ petróleo
TQ44104	Água fenólica
V-220800	Água ácida
68324	Bacia ETDI (entrada)
68335	Bacia ETDI (intermediária)
68339	Bacia ETDI (saída)

Visando a obtenção de melhores limites de detecção, utilizou-se uma alça de amostragem de 500  $\mu\text{L}$ . A separação não foi comprometida pela injeção deste volume de amostra. Todas as amostras foram submetidas ao processo de filtração e diluição (1 + 19), conforme descrito no capítulo 4, para preservar ao máximo possível a única coluna de separação disponível para o estudo. Nas figuras seguintes, são mostrados os cromatogramas das amostras submetidas à análise de especiação por IC-ICPMS. Deve-se atentar para o fato de que a aquisição de dados iniciou-se sempre 100 segundos após a injeção da amostras na coluna ("delay" de 100 s). Deste modo, na prática, o tempo de retenção de cada espécie individual é 100 segundos maior do que o visualizado nos cromatogramas.

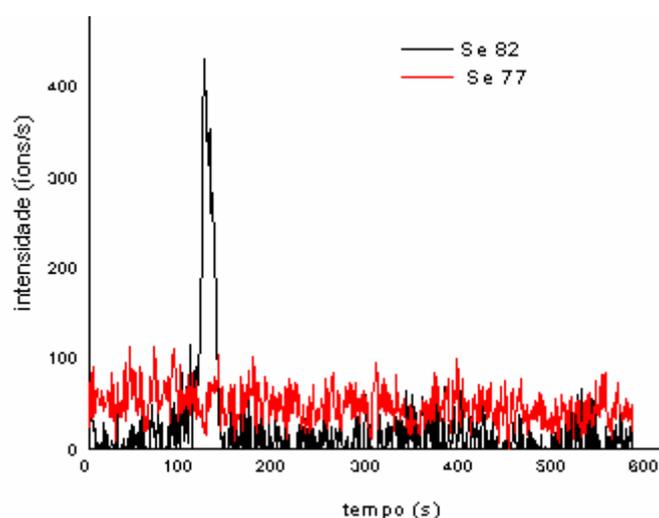


Figura 45 - Cromatograma da amostra Água de Drenagem de tanque de petróleo (41006), diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM, ACN 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7.

Não foram detectados nesta amostra as espécies selenato e selenocianato. Nota-se que apesar da ocorrência do pico no tempo de retenção da espécie selenito (ver Figura 43a), não foram detectados os outros isótopos, mostrando que se trata de uma interferência espectral na massa  $m/z = 82$  ( $^{81}\text{Br}^1\text{H}$ ), provavelmente

causada pelo elemento bromo presente em altas concentrações nesta amostra, como foi constatado em análises semiquantitativas por ICPMS. Por falta de tempo, não foi possível identificar melhor a interferência observado. Entretanto, a possível co-eluição de Br na forma iônica ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  etc.) não invalida a separação cromatográfica, uma vez que espectrômetros de massa (ICPMS) com dispositivo de célula de reação/colisão eliminariam este tipo de interferência.

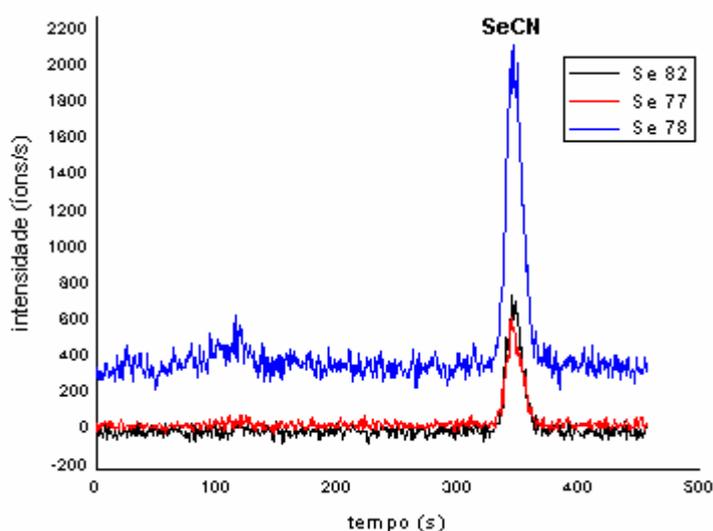


Figura 46 - Cromatograma da amostra Água Retificada (68303), diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM, ACN 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7.

Na amostra água retificada (68303) foi detectada a espécie ( $\text{SeCN}^-$ ), sendo possível o monitoramento de intensidade de sinal para os três isótopos. Dentro das incertezas da própria metodologia, observou-se boa correlação entre as razões das áreas do pico e as razões das respectivas abundâncias isotópicas, confirmando a presença do selênio, e através do tempo de retenção, a da espécie  $\text{SeCN}^-$  (vide Tabela 11).

Tabela 11 - Relação entre sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato (amostra de água retificada - 68303).

	A.I.	Área de pico	Razão entre abundância	Razão entre áreas
$^{77}\text{Se}$	7.58 %	8444	$^{78}\text{Se}/^{82}\text{Se} = 2.55$	$A^{78}/A^{82} = 2.46$
$^{82}\text{Se}$	9.19 %	11183	$^{78}\text{Se}/^{77}\text{Se} = 3.10$	$A^{78}/A^{77} = 3.27$
$^{78}\text{Se}$	23.52 %	27610	$^{82}\text{Se}/^{77}\text{Se} = 1.21$	$A^{82}/A^{77} = 1.32$

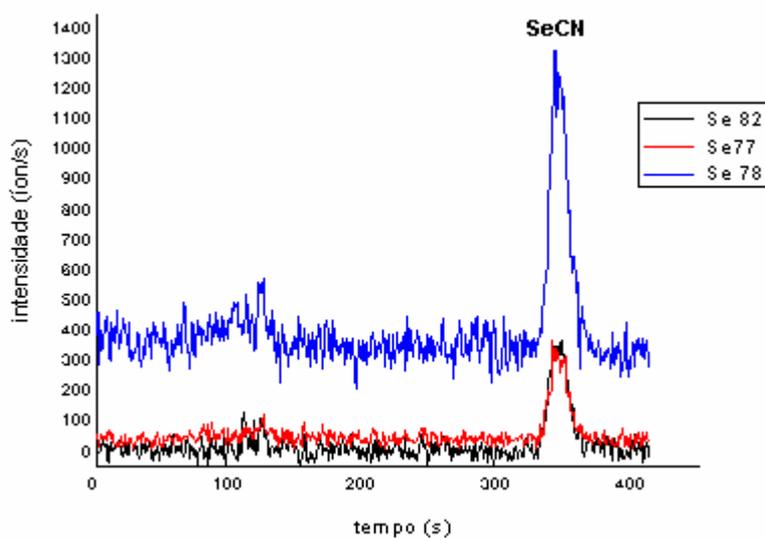


Figura 47 - Cromatograma da amostra Salmoura (p21036A), diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM, ACN 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7.

Do mesmo modo que na amostra 68303 (Figura 46), somente o pico de  $\text{SeCN}^-$  foi detectado na amostra de salmoura (p21036A). Foram boas também neste caso, as correlações entre razões de abundância isotópica com razões entre áreas de pico, sugerindo não ter ocorrido alguma interferência espectral.

Tabela 12 - Relação entre sinais medidos e abundâncias isotópicas para o pico de selenocianato (amostra salmoura - p21036A).

	A.I.	Área de pico	Razão entre abundância	Razão entre áreas
$^{77}\text{Se}$	7.58 %	4392	$^{78}\text{Se}/^{82}\text{Se} = 2.55$	$A^{78}/A^{82} = 2.51$
$^{82}\text{Se}$	9.19 %	6183	$^{78}\text{Se}/^{77}\text{Se} = 3.10$	$A^{78}/A^{77} = 3.52$
$^{78}\text{Se}$	23.52 %	15550	$^{82}\text{Se}/^{77}\text{Se} = 1.21$	$A^{82}/A^{77} = 1.40$

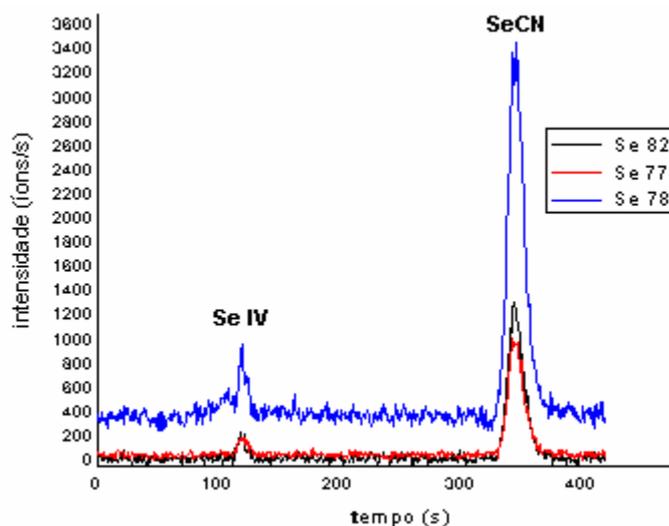


Figura 48 - Cromatograma da amostra Água Retificada (68304), diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM, ACN 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7.

Na amostra de água retificada (68304) foi possível a detecção de duas espécies de selênio, selenito e selenocianato (Figura 48). Do mesmo modo que as amostras das Figuras 46 e 47, as razões entre áreas foram semelhantes às razões entre abundância isotópica para os dois picos obtidos. A exceção ficou por conta do formato de pico de selenito para o isótopo de massa 78. Para o pico de selenito, a razão entre  $^{82}\text{Se}/^{77}\text{Se}$  foi de 1.14.

Tabela 13 - Relação entre sinais medidos e abundância isotópica para o pico de selenocianato (amostra de água retificada - 68304), para o pico referente a selenocianato .

	A.I.	Área de pico	Razão entre abundância	Razão entre áreas
$^{77}\text{Se}$	7.58 %	15454	$^{78}\text{Se}/^{82}\text{Se} = 2.55$	$A^{78}/A^{82} = 2.33$
$^{82}\text{Se}$	9.19 %	20789	$^{78}\text{Se}/^{77}\text{Se} = 3.10$	$A^{78}/A^{77} = 3.14$
$^{78}\text{Se}$	23.52 %	48614	$^{82}\text{Se}/^{77}\text{Se} = 1.21$	$A^{82}/A^{77} = 1.34$

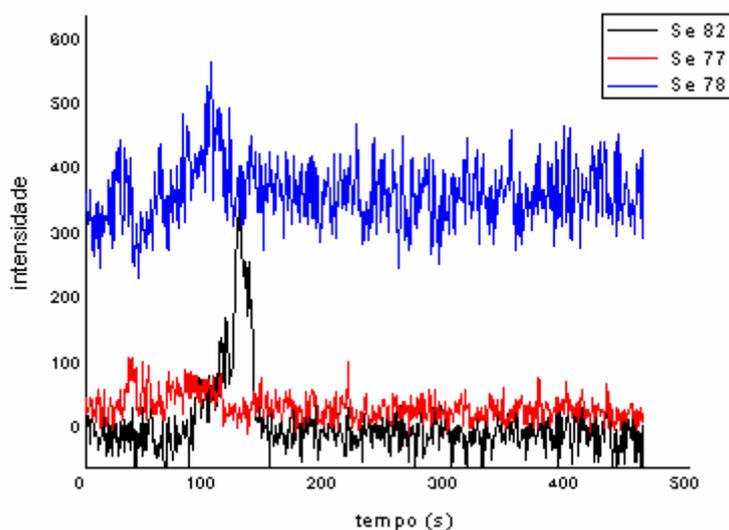


Figura 49 - Cromatograma da amostra Água de Drenagem 410010, diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM, ACN 2 %). Demais condições cromatográficas vide Tab. 7.

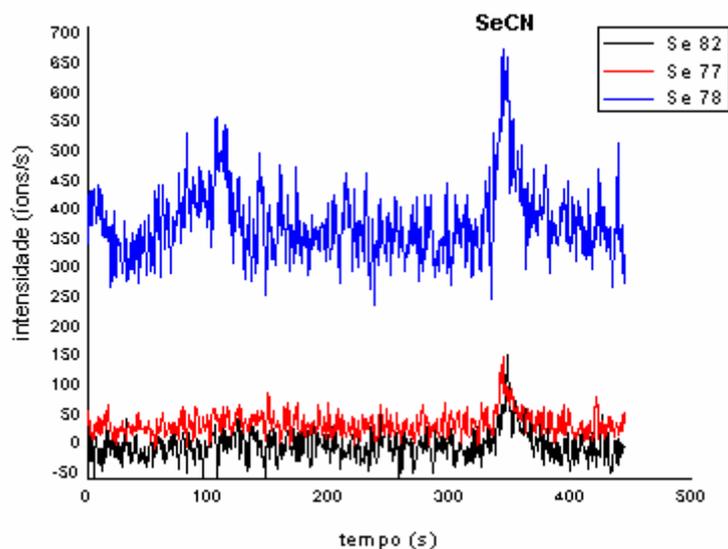


Figura 50 - Cromatograma da amostra Bacia (68324) diluída 20x no próprio eluente ( AC 3 mM, perclorato 2,5 mM, ACN 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7.

Na amostra da Figura 49, pouca confiança há na identificação do pico observado na região do selenito, contudo vale o registro da não detectabilidade da espécie selenocianato. Na Figura 50 é observado um pico de intensidade próxima ao limite de detecção do método. Uma menor diluição nesta amostra poderia resultar em uma identificação mais confiável para  $\text{SeCN}^-$ .

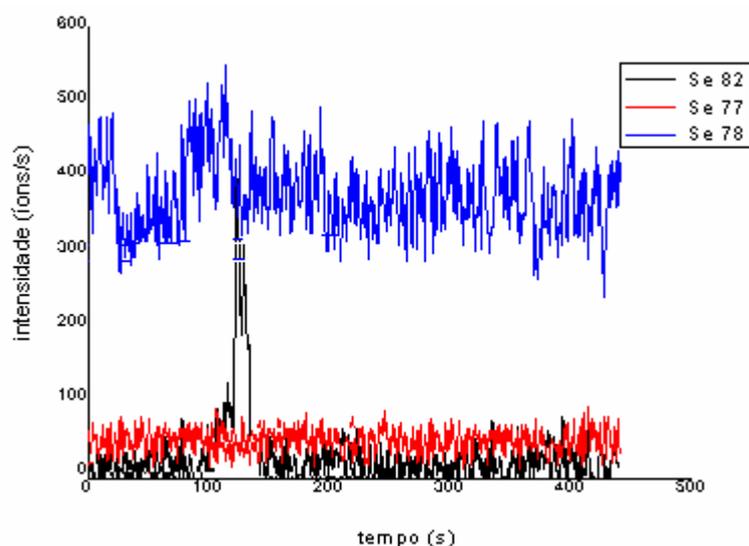


Figura 51- Cromatograma da amostra Água de Drenagem (41003) diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM, ACN 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7.

O resultado da Figura 51 sugere, mais uma vez, a ocorrência de fenômeno de interferência espectral para o pico que elui no tempo de retenção característico de selenito, nas condições cromatográficas estabelecidas. Também esta amostra apresenta alta concentração de bromo, sugerindo uma interferência idêntica a já mencionada anteriormente (Figura 45).

Os resultados quantitativos obtidos por IC-ICPMS são mostrados na Tabela 15. As soluções de calibração foram preparadas a partir de diluições, no próprio eluente, de soluções-estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Para efeito de quantificação, não foram processados os picos referente às figuras 44, 48, 49 e 50.

Nas Figuras 52, 53 e 54 são mostrados os cromatogramas de amostras que foram submetidas ao procedimento de fortificação com solução padrão de selenocianato. A fortificação somente com esta espécie foi devida aos resultados iniciais que indicavam o predomínio deste ânion. Na amostra água retificada (68303 - Figura 46) foram adicionados  $20 \mu\text{L}$  de um padrão de  $\text{SeCN}^{-1}$ , com concentração de  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ , a  $2,00 \text{ mL}$  da amostra já diluída e filtrada. Nas amostras salmoura (p21036A - Figura 47) e água retificada (68324 - Figura 49) foram adicionados  $10 \mu\text{L}$  do mesmo padrão de  $\text{SeCN}^{-1}$  a  $2,00 \text{ mL}$  das amostras, também já diluídas e filtradas.

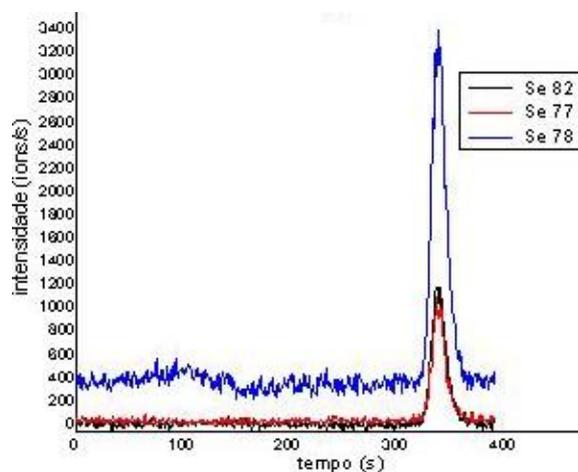


Figura 52 - Cromatograma da amostra Bacia (68324) fortificada com  $5 \text{ ng mL}^{-1}$  de selenocianato. Para as demais condições cromatográficas vide Figura 45 e Tabela 7.

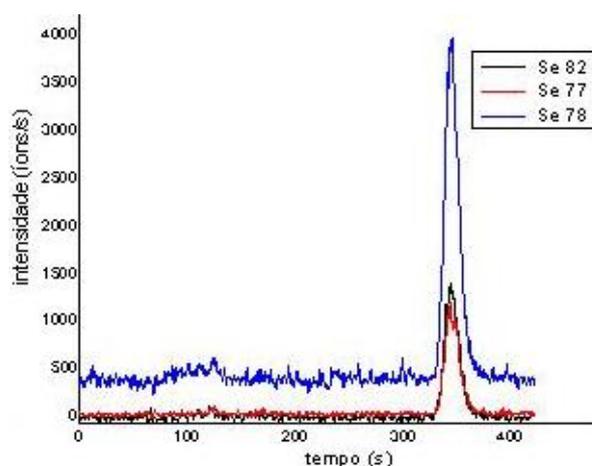


Figura 53 - Cromatograma da amostra Salmoura (p21036A) fortificada com  $5 \text{ ng mL}^{-1}$  de selenocianato. Para as demais condições cromatográficas vide Figura 45 e Tabela 7.

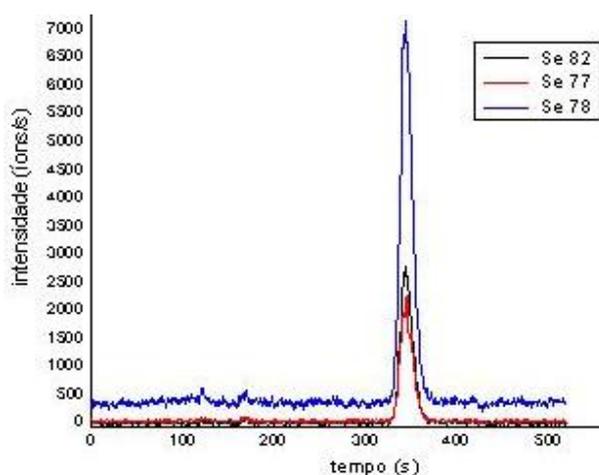


Figura 54- Cromatograma da amostra Água Retificada (68303) fortificada com  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  de selenocianato. Para as demais condições cromatográficas vide Figura 45 e Tabela 7.

Sob estas condições de fortificação, as recuperações percentuais de selenocianato para as amostras p21036A, 68303, 68304 e 68324 foram, respectivamente, 112 %, 94 %, 82% e 85 %. Embora que uma recuperação < 90% não possa ser considerada satisfatória, deve-se levar em consideração que as amostras analisadas têm matrizes muito complexas (mesmo diluídas 20x) e que os resultados correspondem a um único teste de recuperação. Nesta fase de trabalho, a coluna já começava a evidenciar sinais de perda de desempenho, razão pela qual

se tentou “proteger” a coluna o máximo possível, evitando novas injeções dessas soluções prejudiciais, antes da sua regeneração demorada.

Tabela 14 - Recuperações percentuais de selenocianato a partir de amostras fortificadas. A amostra 68303 foi fortificada com  $10 \text{ ng mL}^{-1}$ , as outras com  $5 \text{ ng mL}^{-1}$ . Concentrações em  $\text{ng mL}^{-1}$ . Fortificação sob a amostra filtrada e diluída 20x.

	Sem fortificação	Com fortificação	Recuperação
P21036A	1.3	6.9	112%
68303	2.4	11.7	94%
68304	4.5	8.6	82%
68324	-	4.28	85%

Recuperações precárias foram também observadas por Wallschläger e Bloom (2001). Estes autores sugeriram a possibilidade de ocorrência de espécies coloidais de selênio de comportamento cromatográfico não caracterizado e que não são detectadas.

Tabela 15 - Concentrações das espécies de selênio em  $\text{ng mL}^{-1}$  determinadas por IC-ICPMS. (nd = não detectável, vide também Tabela 16)

	Se (IV)	Se (VI)	SeCN <sup>-1</sup>
Água ret. (68303)	nd	nd	$47 \pm 3$
Água ret. (68304)	$5 \pm 1$	nd	$88 \pm 5$
Salmoura (p21036A)	nd	nd	$25 \pm 2$
Água de dren. (41003)	nd	nd	nd
Água de dren. (41006)	nd	nd	nd
Água de dren. (410010)	nd	nd	nd
Bacia (68324)	nd	nd	nd

A Tabela 16 mostra os resultados obtidos para a determinação de selênio total por HG-ICPMS e ICPOES.

Tabela 16 - Resultados comparativos para determinação de selênio total por ICPOES e HG-ICPMS, e especiação por IC-ICPMS (n.a. = amostra não analisada). As concentrações estão expressas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

AMOSTRA	DESCRIÇÃO	FI-HG-ICPMS		ICPOES ( $\lambda = 196.026 \text{ nm}$ )	CI-ICPMS	
		$^{77}\text{Se}$	$^{82}\text{Se}$		Se (IV)	SeCN $^{-1}$
TQ-68303 - 1 <sup>a</sup>	Água retif.	120 ± 1	118 ± 4	127 ± 12	< LD	47 ± 4
TQ-68303 - 2 <sup>a</sup>	Água retif.	157 ± 1	157 ± 4	152 ± 5	n.a.	n.a.
TQ-68304 - 1 <sup>a</sup>	Água retif.	233 ± 5	229 ± 8	242 ± 12	5 ± 1	89 ± 6
TQ-68304 - 2 <sup>a</sup>	Água retif.	211 ± 7	213 ± 7	194 ± 15	n.a.	n.a.
P21036A - 1 <sup>a</sup>	Salmoura	59.8 ± 2	57.4 ± 2	n.a.	< LD	25 ± 3
P21036A - 2 <sup>a</sup>	Salmoura	118 ± 4	112 ± 5	77	n.a.	n.a.
68324 - 1 <sup>a</sup>	Bacia	12.3 ± 2	11.5 ± 3	n.a.	< LD	< LD
68324 - 2 <sup>a</sup>	Bacia (entrada)	44.6 ± 2	43.3 ± 3	n.a.	n.a.	n.a.
68339 - 2 <sup>a</sup>	Bacia (saída)	20.0 ± 1	19.1 ± 2	n.a.	n.a.	n.a.
41003; 41006; 410010 - 1 <sup>a</sup>	Água de drenagem	< 0.1	< 0.1	< 7	< LD	< LD

Os resultados comparativos da Tabela 16 mostram, em geral, aceitável concordância entre as duas metodologias (ICPOES e ICPMS) para a determinação do selênio total, entretanto, discrepância com os resultados obtidos por IC-ICPMS. A única espécie detectável em maiores concentrações foi o selenocianato, representado, aproximadamente, 30% a 50% do selênio total. Isso parece indicar que outras espécies não identificadas, por exemplo, selênio coloidal, seleneto ( $\text{Se}^{2-}$ ) e espécies orgânicas, possam ser presentes nestas águas. Neste contexto vale lembrar, que a geração de hidretos com  $\text{NaBH}_4$  sem a completa oxidação prévia da amostra resultou em rendimentos de recuperação muito baixos para o selênio (<10% na maioria dos efluentes analisados). É conhecida a dificuldade de redução de selenocianato (Wallschläger e Bloom, 2001), entretanto, isso não explica isoladamente o baixo rendimento observado. A presença de outras espécies, mais “refratárias”, pode ser uma possível explicação.