

## 7 Conclusões

O sistema de eluição desenvolvido neste trabalho para a separação cromatográfica de três espécies inorgânicas de selênio, de interesse geral e ambiental, atendeu as exigências esperadas, rapidez nas análises e eficiência nas separações, tendo sido viável a utilização de uma coluna confeccionada para aplicações comuns. A utilização de um eluente a base de ácido cianúrico, com baixa condutividade e salinidade, nunca antes testado para esta finalidade, permitiu a separação de selenito, selenato e selenocianato, em tempo relativamente curto (7.5 minutos) e com excelente repetitividade em relação aos tempos de retenção e áreas de pico das espécies em questão. Em outros trabalhos, tais condições só se conseguiram com o emprego de soluções relativamente concentradas de NaOH como eluente, requerendo a utilização de um supressor de membrana visando a redução de salinidade, não somente para detecção eletroquímica das espécies, mas também por massa (ICPMS).

Os dois tipos de detecção foram avaliados neste trabalho, e os resultados confirmaram as expectativas de um bom desempenho. A combinação de dois detectores eletroquímicos em série permitiu a identificação de selenito e selenato (detector condutimétrico), e de selenocianato com o detector amperométrico. O detector de massa se mostrou superior em quase todos os aspectos analíticos, incluindo sua melhor sensibilidade e a possibilidade de verificação adicional do sinal (não apenas através do tempo de retenção) pela medição de razões isotópicas. Esta última técnica permitiu a identificação de uma interferência poliatômica na posição do selenito, causada por altíssimas concentrações de bromo em algumas amostras de processo. Com espectrômetros (ICPMS) do tipo DRC (célula de reação dinâmica) ou CC (célula de colisão), em breve disponíveis no CENPES da Petrobrás, no Rio de Janeiro, tal interferência deixa de ser preocupante.

Ficou caracterizada a necessidade de um pré-tratamento oxidativo das amostras dessas efluentes industriais antes da determinação de selênio total por geração de hidretos, indicando possivelmente a presença de espécies muito resistentes ao processo de redução por  $\text{NaBH}_4$ . Confirmou-se, que o próprio selenocianato é uma dessas espécies, mesma quando se encontra em soluções puras. O desenvolvimento de metodologias mais eficientes de oxidação, pré-redução e de redução com  $\text{NaBH}_4$ , para análise de matrizes complexas, envolvendo a utilização de micro-ondas em sistema fechado ou aberto e/ou de efeitos fotoquímicos, é uma necessidade e será investigado em futuros trabalhos.

Os procedimentos de separação e quantificação propostos permitiram a obtenção de primeiras informações sobre a especiação química de compostos inorgânicos de selênio em correntes hídricas e efluentes de uma refinaria de petróleo. A espécie predominante foi o selenocianato, embora esta espécie não tenha sido encontrada em todas as amostras analisadas. Confirma-se com isso, resultados reportados para outras refinarias fora do Brasil, indicando que o selenocianato parece ser “a espécie característica” associada ao refino de petróleo. A segunda espécie, também identificada em apenas algumas amostras, foi o selenito. Não foi encontrada a espécie selenato, de mais alto estado de oxidação, certamente por causa do caráter fortemente redutivo da maioria das soluções analisadas.

Foram ainda não conclusivos os estudos sobre a possível presença de outras espécies de selênio nos efluentes, incluindo-se aqui seleneto, selênio coloidal e possíveis espécies orgânicas deste elemento, como parece indicada pelo incompleto balanço de massas entre o selênio total e as espécies aqui identificadas. Outro aspecto importante e ainda não investigado neste estudo é a partição/distribuição do selênio e de suas espécies entre solução e material particulado, o qual será investigado durante a continuação deste trabalho no âmbito de uma tese de doutorado

Embora sendo o objetivo principal deste trabalho o desenvolvimento de uma nova metodologia para análise de especiação inorgânica de selênio, acredita-se que as informações aqui apresentadas, apesar do seu caráter preliminar, possam

ajudar no desenvolvimento de tratamentos mais eficientes para a remoção do selênio dos efluentes, antes de serem liberados para o meio ambiente. A identificação/caracterização mais direcionada das correntes internas de efluentes hídricos, que mais podem estar contribuindo para a presença de compostos de selênio (incluindo os selenocianatos) e de outros elementos tóxicos já identificados (p.ex. As), poderia resultar em tratamentos diferenciados de descontaminação dessas correntes individuais, eventualmente mais eficientes e econômicos.