



Cibele Maria Stivanin de Almeida

Estudos sobre a origem e transformação de selênio e de suas espécies químicas ao longo do processo de refino do petróleo

Dissertação de Mestrado

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química como parte dos requisitos parciais para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Norbert Miekeley

Rio de Janeiro

Abril de 2008



Cibele Maria Stivanin de Almeida

Estudos sobre a origem e transformação de selênio e de suas espécies químicas ao longo do refino do petróleo

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Dr. Norbert Miekeley

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Departamento de Química – PUC-Rio

Dra. Lídia Yokoyama

UFRJ – Rio de Janeiro

Dra. Teresa Cristina Oliveira Fonseca

CENPES – Petrobras

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC – Rio

Rio de Janeiro, 16 de abril de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Cibele Maria Stivanin de Almeida

Graduou-se em Química Industrial pela Universidade Severino Sombra (USS) em 2005 e tem experiência na indústria de alimentos com ênfase em laticínios.

Ficha catalográfica

Almeida, Cibele Maria Stivanin de

Estudos sobre a origem e transformação de selênio e de suas espécies químicas ao longo do refino do petróleo / Cibele Maria Stivanin de Almeida ; orientador: Norbert Miekeley. – 2008.

155 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui bibliografia

CDD: 540

Agradecimentos

A Deus, sempre. Por todas as oportunidades que foram colocadas, até aqui, em minha vida.

Aos meus pais, pela eterna confiança, pelo chão, pelas lições de vida e coragem.

Aos professores de pós-graduação do Departamento de Química da PUC-Rio.

Ao meu orientador Prof. Doutor Norbert Miekeley, pelo trabalho desenvolvido.

A Dra. Ana Cristina de Almeida pela ajuda na fase inicial desse trabalho com a HG-ICPMS e pelo auxílio nos trabalhos cromatográficos;

Ao Dr. Anderson Schwingel Ribeiro, na fase final desse estudo, envolvendo a técnica de ETV-ICPMS.

Aos profissionais do CENPES-Petrobras, em especial a senhora Vânia M. J. Santiago da Gerência de Biotecnologia e Tratamentos Ambientais, pelo convite da realização deste trabalho e a Dr^a Teresa Cristina Fonseca PDEDS/Gerência de Química pelo interesse constante mostrado em nossa pesquisa.

Aos funcionários da refinaria, em especial, Celso Scofield e Wagner pelo apoio dado durante a visita técnica e pela coleta das amostras.

Aos técnicos, estagiários, alunos, pesquisadores dos Laboratórios de ICP-MS e ICP-OES, em especial Álvaro e Maurício.

A Eliane, que me aturou como ninguém nesta cidade!

A toda equipe do Curso Líder, pelos incentivos sem fim.

Ao Marcelo Kiyoshi Ezura, pelo carinho, compreensão, e paciência.

Aos funcionários da secretária do Departamento de Química, em especial, a Fátima Almeida.

Ao CENPES-Petrobras pelo financiamento desse estudo (contrato de pesquisa nº 00500025647062)

Ao CNPq, órgão financiador da bolsa, essencial para a minha permanência e continuidade dos estudos.

Resumo

Almeida, Cibele Maria Stivanin de; Miekeley, Nobert. **Estudos sobre a origem e transformação de selênio e de suas espécies químicas ao longo do processo de refino do petróleo.** Rio de Janeiro, 2008. 155p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Diferentes métodos espectrométricos de análise, incluindo ICP OES, ICP-DRC-MS e Q-ICPMS com técnicas hífenadas (geração de hidreto, vaporização eletrotérmica ou cromatografia de íons), foram aplicados na caracterização química de 16 óleos e 41 amostras de efluentes aquosos de uma refinaria de petróleo. O objetivo específico deste estudo foi o de entender o comportamento do selênio (Se) e de suas espécies químicas ao longo do processo de geração e tratamento dos efluentes desta unidade industrial. A caracterização química multielementar das amostras por ICP-MS revelou uma composição muito complexa da maioria deles, com altas salinidades e potenciais interferentes espectrais e não espectrais presentes. Por isso, foi necessária uma reavaliação crítica das técnicas analíticas para a determinação de Se e de suas espécies. As técnicas de ICP-DRC-MS, utilizando CH_4 como gás de reação, e de ETV-ICPMS mostraram o seu potencial para a determinação de Se com melhores limites de detecção (cerca de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambas), mas também as suas limitações na análise de efluentes com altas salinidades. Nas 16 amostras de petróleo analisadas, verificou-se uma grande variabilidade nas concentrações de Se total, cobrindo uma faixa de $< 10 \mu\text{g kg}^{-1}$ até $960 \mu\text{g kg}^{-1}$, a qual poderia explicar também a carga muito variável deste elemento nos efluentes das diferentes unidades de tratamento. As maiores concentrações de Se total foram encontradas nas águas ácidas, com concentrações de até $1714 \mu\text{g L}^{-1}$. Confirmou-se a predominância de SeCN^- na maioria das amostras analisadas, mas observaram-se também outras espécies com tempos de retenção diferentes das espécies Se(IV) , Se(VI) e SeCN^- , especialmente nos efluentes da estação de tratamento de despejos industriais (E.T.D.I.). Em amostras ácidas, identificou-se Se coloidal (Se^0) formado pela decomposição de SeCN^- , ou de outras espécies pouco estáveis nestas condições. Experiências de bancada com soluções de SeCN^- apoiaram esta hipótese. Foi constatada, 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 dados obtidos neste trabalho com os de outros autores.

Palavras-chave

Selênio, especiação, petróleo, refino, efluentes, ICP-MS.

Abstract

Almeida, Cibele Maria Stivanin de; Miekeley, Nobert. **Studies on the origin and transformation of selenium and its chemical species along the process of petroleum refining**. Rio de Janeiro, 2008. 155p. Msc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Different spectrometric methods of analysis, including ICP OES, ICP-DRC-MS and Q-ICP-MS, the latter hyphenated to hydride generation, eletrothermal vaporization or ion chromatography have been applied to the chemical characterization of 16 crude oils and 41 effluents samples from a petroleum refinery. The specific objective of this study was to get information on the behavior of selenium (Se) and its species along the different processes of generation and treatment of the effluents. Multielemental characterization of effluents by ICP-MS revealed a complex composition of most of them, with high salinity and potential spectral and non spectral interferences present. For this reason, a critical reassessment of the analytical techniques for the determination of total Se and its species was necessary. DRC-ICP-MS and ETV-ICPMS, using CH₄ as cell reaction gas, showed their potential for the determination of Se with better detection limits (about 0,05 µg L⁻¹), but also their limitations for the analysis of effluents with high salinity. A large variability in the concentration of Se was observed in the 16 analysed crude oil samples (<10 µg kg⁻¹ Se until up to 960 µg kg⁻¹), which may explain also the varying concentrations measured in the effluents. Highest concentrations of selenium were measured in samples from the treatment unit for acid waters (up to 1.714 µg L⁻¹). The predominance of selenocyanate (SeCN⁻¹) was confirmed in most of the effluent samples analysed, but also several other species with retention times different from Se(IV), Se(VI) e SeCN⁻ were observed, especially in samples from the treatment plant. Colloidal Se (Se⁰) was identified in acid waters, probable formed by decomposition of SeCN⁻ or other unstable species under these conditions. Laboratory experiments with selenocyanate solutions confirmed this hypothesis. The speciation profile of samples collected at the same point, but at different time intervals, showed significant variations, not allowing easy comparison of the results obtained in this work with those of other authors.

Palavras-chave

Selenium, speciation, petroleum, refining, effluents, ICP-MS

Sumário

1	Introdução e objetivos	20
2	O petróleo e seu refino	22
2.1.	Processamento do petróleo, geração de efluentes, e pontos de amostragem	24
3	O Selênio	31
3.1.	Propriedades físicas e químicas	31
3.2.	Toxicidade dos compostos de selênio	34
3.3.	Fontes de selênio	35
4	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	38
4.1.	Aspectos gerais	38
4.2.	Interferências espectrais em ICP-MS e métodos para a sua correção ou atenuação	39
4.3.	Geração de hidretos acoplada ao ICP-MS (HG-ICP-MS)	40
4.4.	Vaporização eletrotérmica acoplada ao ICP-MS (ETV-ICP-MS)	41
4.4.1.	Modificadores/carreadores em ETV-ICP-MS	42
4.5.	Células de reação/colisão	42
5	Materiais e métodos	46
5.1.	Reagentes e soluções	46
5.2.	Amostragem e preservação das amostras	46
5.3.	Instrumentação e metodologias analíticas utilizadas	47
5.3.1.	HG-ICP-MS	47
5.3.2.	IC-ICP-MS	49
5.3.3.	ICP-DRC-MS	50
5.3.4.	Análise semiquantitativa por ICP-MS	52
5.3.5.	ETV-ICP-MS	53
5.3.6.	ICP OES	55
5.3.7.	Digestão de amostras assistida por microondas	56
6	Resultados e discussões	59

6.1. HG-ICP-MS	59
6.1.1. Parâmetros de mérito	59
6.1.2. Efeitos na pré-redução de compostos inorgânicos e orgânicos de selênio	61
6.2. ETV-ICP-MS	63
6.2.1. Otimização do programa de temperatura do vaporizador eletrotérmico	63
6.3. ICP-DRC-MS	68
6.3.1. Efeito do metano como gás de reação	68
6.3.2. Efeito do oxigênio como gás de reação	69
6.4. Parâmetros de desempenho da técnica ICP-OES	72
6.5. Parâmetros de desempenho da técnica IC-ICP-MS	73
6.6 Aplicação das metodologias desenvolvidas e/ou aperfeiçoadas na análise de amostras da refinaria	76
6.6.1 Análise dos óleos mais processados pela refinaria	76
6.6.2 Caracterização inorgânica dos efluentes da refinaria	77
6.6.3 Caracterização inorgânica das águas da E.T.D.I.	119
6.3.3. Algumas considerações sobre a estabilidade química das amostras analisadas	125
7 Conclusão	127
8 Referências	130
9 Anexos	135

Lista de figuras

Figura 1 - Reservatório típico de petróleo e gás.	23
Figura 2 - Desenho esquemático de um tipo quadropólo.	38
Figura 3 - Fotografia mostrando o sistema de HG-ICPMS utilizada neste trabalho.	47
Figura 4 - Fotografia mostrando o sistema cromatográfico acoplado ao ICP-MS do Depto. de Química da PUC-Rio.	49
Figura 5 - Fotografia do ELAN DRC-II, hospedado em câmara de fluxo laminar, do laboratório de ICPMS da PUC-RIO e adquirido em julho de 2007.	51
Figura 6 - Curvas analíticas obtidas com padrões aquosos para os isótopos de ⁷⁷ Se, ⁷⁸ Se e ⁸² Se utilizando a HG-ICP-MS.	60
Figura 7 - Curvas de pirólise para a amostra P2.1 e padrão com 2,5 µg de Pd e sem Pd como modificador. Temperatura de vaporização de 2400 °C. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem.	63
Figura 8 - Curvas de vaporização para a amostra P2.1 e padrão na presença de 2,5 µg de Pd como modificador. Temperatura de pirólise de 300 °C. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem.	64
Figura 9 - Efeito da massa de Pd, utilizado como modificador/carreador no ETV, sobre as contagens de selênio.	65
Figura 10 - Influência da potência da radiofreqüência sobre a contagem de selênio. Temperatura de pirólise de 300 °C e vaporização de 2500 °C.	66
Figura 11 - Influência do gás carreador sobre as contagens de selênio, utilizando uma solução padrão de Se a 10 µg L ⁻¹ e 2,5 µg de Pd . Temperatura de pirólise de 300 °C e vaporização de 2500 °C. Vazão do gás interno 300 mL min ⁻¹ .	67
Figura 12 - Influência do CH ₄ como gás de reação na determinação de Se por ICP-DRC-MS.	69
Figura 13- Influência do O ₂ como gás de reação na determinação de Se por ICP-DRC-MS.	71
Figura 14 - Curva analítica para selênio estabelecida	

por ICP-OES. (Equipamento: Optima 4300 DV, Perkin Elmer; Se (II): 196.026 nm; modo de observação: axial)	72
Figura 15 - Linha espectral utilizada para selênio em ICP-OES, mostrando-se livre de interferência, mesmo em solução complexa (amostra P2.1)	73
Figura 16 -IC-ICP-MS cromatograma obtido neste trabalho para três espécies de selênio (15 ng de Se para cada espécie; alça de injeção: 500 µL; vazão: 1,00 mL min ⁻¹).	74
Figura 17 - Cromatograma da amostra A20.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	81
Figura 18 - Cromatograma da amostra A20.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	81
Figura 19 - Cromatograma da amostra A9.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	84
Figura 20 - Cromatograma da amostra A9.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	84
Figura 21 - Cromatograma da amostra P24.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	89
Figura 22 - Cromatograma da amostra P24.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	89
Figura 23 - Cromatograma de uma solução padrão de 1000 mg kg ⁻¹ de SeCN ⁻ acidificada com ácido nítrico diluído. Condições cromatográficas vide Tabela 7.	90
Figura 24 - Cromatograma da amostra P2.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e	

ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	92
Figura 25 - Cromatograma da amostra P3.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	96
Figura 26 - Cromatograma da amostra P3.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide tabela 7.	97
Figura 27 - Cromatograma da amostra P4.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	103
Figura 28 - Cromatograma da amostra P4.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	104
Figura 29 - Cromatograma da amostra P6.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 6.	106
Figura 30 - Cromatograma da amostra P6.2 obtido por IC-ICPMS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 6.	107
Figura 31 - Cromatograma da amostra P7.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	110
Figura 32 - Cromatograma da amostra P7.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide tabela 7.	110
Figura 33 - Cromatograma da amostra P8.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	

Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	113
Figura 34 - Cromatograma da amostra P5.2 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	113
Figura 35 - Cromatograma da amostra A10.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso), apontando a presença de um forte pico de brometo ($t_R = 400$ s). Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	116
Figura 36 - Cromatograma da amostra T13.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	121
Figura 37 - Cromatograma da amostra T15.1 obtido por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	124
Figura 38 - Cromatograma da amostra T15.2 obtida por IC-ICP-MS, após diluição 20x no próprio eluente (AC 3mM, perclorato 2,5 mM e ACN 2% v/v em meio aquoso).	
Demais condições cromatográficas vide Tabela 7.	124

Lista de tabelas

Tabela 1 - Alguns compostos orgânicos e inorgânicos do selênio de interesse na análise de especiação.	32
Tabela 2 - Exemplos de efluentes considerados como fonte de emissão de selênio para o meio ambiente e respectivas faixas típicas de concentração.	36
Tabela 3 - Faixas típicas de concentração de selênio presente em óleo e seus subprodutos. Adaptado de Lemly, 2004.	36
Tabela 4 - Alguns compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos presentes no petróleo	37
Tabela 5 - Isótopos de selênio e suas interferências poliatômicas mais abundantes (Adaptado de Chen e Jiang, 2006).	44
Tabela 6 - Programa operacional do FIAS 200 utilizado para a determinação de selênio.	48
Tabela 7 - Parâmetros operacionais do sistema cromatográfico utilizados na separação de Se (IV), Se (VI) e SeCN ⁻ .	50
Tabela 8 - Condições otimizadas para os gases de reação O ₂ e CH ₄ para determinação de selênio e, parâmetros operacionais do ICP-MS ELAN DRC II.	52
Tabela 9 - Programas de temperaturas do vaporizador eletrotérmico otimizado, para a determinação de selênio.	54
Tabela 10 - Parâmetros operacionais do ICPMS ELAN 6000 para diferentes acoplamentos.	55
Tabela 11 - Programas 1 e 2 utilizados no forno digestor por microondas na mineralização das amostras provenientes de refinaria de petróleo e do material de referência certificado (NIST 1634c).	56
Tabela 12 - Informações apresentadas no certificado do material de referência NIST 1634c.	59
Tabela 13 - Recuperação (em %) de selênio a partir da amostra certificada de óleo NIST 1634c, determinado por HG-ICP-MS. Os limites de detecção indicados referem-se a soluções aquosas e devem ser multiplicados com o respectivo fator de diluição do óleo (tipicamente 150 vezes).	60
Tabela 14 - Comportamento de redução de diferentes espécies de selênio em HG-ICP-MS: soluções contendo 5,0 µg L ⁻¹ dos padrões disponíveis no	

laboratório. (A = com pré-redução; B = sem).	61
Tabela 15 - Resultados (em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para selênio, determinado por HG-ICP-MS, em duas amostras de correntes internas, mineralizados com procedimentos diferentes (A = $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$; B = água régia; vide 5.3.1).	62
Tabela 16 - Parâmetros de desempenho para os isótopo ^{77}Se , ^{87}Se , ^{82}Se , na técnica de IC-ICP-MS utilizada neste trabalho (Eluente AC 3mM, perclorato 2,5 mM, ACN 2%; alça de amostragem de 500 μL).	75
Tabela 17 - Recuperação percentual das espécies de SeCN^- a partir de amostras fortificadas com 10 ng mL^{-1} . Fortificação sob amostra filtrada e diluída 20 vezes.	75
Tabela 18 - Concentrações médias ($n=3$; \pm DP) de Se nos óleos processados na refinaria em estudo, determinadas por HG-ICP-MS.	76
Tabela 19 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra A19.1 (tanque de petróleo) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento).	79
Tabela 20 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra A20.1 (dessalgadora) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).	80
Tabela 21 - Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato. Amostra A20.1.	82
Tabela 22 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra A9.1 (dessalgadora/salmoura) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).	83
Tabela 23 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P21.2 (água ácida gerada na unidade de destilação) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	86
Tabela 24 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P22.1 (água ácida gerada na unidade de destilação) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	87
Tabela 25 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P23.1 (água ácida gerada na unidade de destilação) determinada	

por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	88
Tabela 26 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P2.1 (água ácida gerada na HDT) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	91
Tabela 27 - Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato no ponto P2.1.	93
Tabela 28 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P3.1 (craqueamento catalítico) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	94
Tabela 29 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P3.2 (craqueamento catalítico) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	95
Tabela 30 - Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICPMS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas naturais para pico de selenocianato (amostra P3.1).	96
Tabela 31 - Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato (amostra P3.2).	97
Tabela 32 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P18.1 (água fenólica) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	98
Tabela 33 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P18.2 (água fenólica) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	99
Tabela 34 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P4.1 (água ácida) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	101
Tabela 35 – Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P4.2 (água ácida) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	102
Tabela 36 - Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato (amostra P4.1.)	103
Tabela 37 - Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas	

para pico de selenocianato (amostra P4.2).	104
Tabela 38 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P6.1 (água ácida) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	105
Tabela 39 - Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato (amostra P6.1).	106
Tabela 40 - Estudo de possíveis interferências espectrais por IC-ICP-MS, baseadas na relação entre os sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato no ponto P6.2	107
Tabela 41 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P7.2 (água pré-retificada) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	109
Tabela 42 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P8.1 (água pré-retificada) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	111
Tabela 43 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P5.1 determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	112
Tabela 44 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra A10.1 (tanque de drenagem) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	115
Tabela 45 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra T11.2 determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).	117
Tabela 46 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra T12.1 determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).	118
Tabela 47 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra T13.1 (separador água óleo) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).	120
Tabela 48 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra T14.1 (água de saída do reator biológico) determinada por ICP-MS	

(n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).	122
Tabela 49 - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra T15.1 (água da bacia 39) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).	123
Tabela 50 - Resultados da determinação de selênio em amostras “não acidificadas” da refinaria (segunda campanha de coleta) por ICP-OES em datas diferentes (a = outubro de 2007; b = fevereiro de 2007); linha analítica utilizada Se(II): 196,026 nm.	126
Tabela 18A - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra A19.2 (tanque de petróleo) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento).	136
Tabela 19A - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra A20.2 (dessalgadora) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; S = saturação do detector devido às altíssimas concentrações do elemento; - não incluído na calibração).	137
Tabela 34A - Composição inorgânica semiquantitativa da amostra P4.1 (água ácida) determinada por ICP-MS (n.r. = não reportado; - não incluído na calibração).	143
Anexo II	154
Resultados de selênio obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas na primeira campanha de amostragem.	154
Resultados de selênio obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas na segunda campanha de amostragem.	155

Lista de abreviaturas

AFS – Análise por Fluorescência Atômica

CMP – Concentração Máxima Permissível

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental a Serviço do Meio Ambiente.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DCM - Diclorometano

DEA – Dietanolamina

E.T.D.I. – Estação de Tratamento de Resíduos Industriais

ETV – Vaporização eletrotérmica (*electrothermal vaporization*)

ETV-ICP-MS – Vaporização eletrotérmica acoplada ao espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado

FIAS – *Flow injection application system*

GLP – Gás liquefeito de petróleo

HDT – Processo de Hidrotatamento

HG – Geração de hidretos (*Hydride generation*)

HG-ICP-MS – Geração de hidretos acoplada ao espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado.

IC – Cromatografia de íons (*ion chromatography*)

IC-ICP-MS – Cromatografia de íons acoplada ao espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado.

ICP-MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

ICP-DRC-MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e com célula dinâmica de reação

UFCC – Unidade de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

URE – Unidade de Recuperação de Enxofre