



Flávia Galvão Wandekoken

**Desenvolvimento de método para determinação
de As, Sb e Se em biodiesel e petróleo por
ICP OES com introdução de amostra por
geração de hidretos**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da PUC-Rio como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Tatiana D. Saint’Pierre
Co-orientadora: Roseli Martins de Souza

Rio de Janeiro
Março de 2011



Flávia Galvão Wandekoken

**Desenvolvimento de método para determinação
de As, Sb e Se em biodiesel e petróleo por
ICP OES com introdução de amostra por
geração de hidretos**

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

Prof^a. Tatiana D. Saint’Pierre

Orientadora
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof^a. Roseli Martins de Souza

Co-orientadora
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof^a. Carmem Lucia Porto da Silveira

Sem vínculo

Prof^a. Adriana Gioda

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Ricardo Q. Aucélio

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 23 de março de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e da orientadora.

Flávia Galvão Wandekoken

Graduou-se em Licenciatura em Química no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) em 2009.

Ficha Catalográfica

Wandekoken, Flávia Galvão

Desenvolvimento de método para determinação de As, Sb e Se em biodiesel e petróleo por ICP OES com introdução de amostra por geração de hidretos / Flávia Galvão Wandekoken ; orientadora: Tatiana D. Saint'Pierre ; co-orientadora: Roseli Martins de Souza. – 2011.

147 p. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2011.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Biodiesel. 3. Petróleo. 4. HG-ICP OES. 5. Calibração multivariada. 6. Decomposição ácida. I. Saint'Pierre, Tatiana Dillenbug. II. Souza, Roseli Martins de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedico aos meus amados pais.

Agradecimentos

À Deus por minha existência e por permitir que tudo isso acontecesse em minha vida.

À professora Tatiana D. Saint'Pierre pela contribuição em minha formação, orientação e apoio na execução deste trabalho.

À minha co-orientadora Roseli Martins de Souza pelo incentivo e contribuição na execução deste trabalho.

Aos professores que participaram da Comissão Examinadora.

À professora Christiane B. Duyck pelo incentivo e auxílio nos tratamentos estatísticos.

Ao CNPq e PETROBRÁS pelo auxílio financeiro concedido.

Aos amigos do LABSPECTRO, em especial aos técnicos Maurício Dupim e André, por me ajudarem nas análises e no treinamento, muitas vezes sem hora para terminarem.

Aos amigos da PUC, em especial, Fernanda, Eider e “Jeff”, pelo auxílio na execução deste trabalho.

Ao aluno de IC, menino Álvaro, que me ajudou em algumas análises.

Aos funcionários do Departamento de Química da PUC – Rio, em especial à Fátima.

Aos meus pais e irmã por sempre me apoiarem.

Aos meus padrinhos e prima por me acolherem em sua casa durante esses dois anos.

Ao meu namorado Antonio que na maioria das vezes entendeu à minha ausência e por me amparar nos momentos mais difíceis durante esses dois anos.

Resumo

Wandekoken, Flávia Galvão; Saint’Pierre, Tatiana D. **Desenvolvimento de método para determinação de As, Sb e Se em biodiesel e petróleo por ICP OES com introdução de amostra por geração de hidretos.** Rio de Janeiro, 2011. 147p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Com o aumento da população mundial e o consequente aumento das atividades industriais e consumo de combustíveis, a poluição química vem sendo um grande problema do século XXI. Alternativas que possam minimizar tal problemática são alvos de pesquisas, como o uso de biodiesel, um combustível renovável e menos poluente. Elementos normalmente encontrados em baixas concentrações, como As, Sb e Se, tornam-se tóxicos à saúde humana quando em concentrações acima de certos limites e, por isso, devem ser monitorados em diversas amostras, como combustíveis. Para o Sb, a dose diária aceitável (DDA) é de $6 \mu\text{g dia}^{-1}$ para cada kg de peso corporal e para o Se, valores de concentração acima de 50-200 $\mu\text{g por dia}$ já são considerados tóxicos. O limite aceitável de As em água potável é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e valores acima de $7,5 \times 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$ são associados a risco de câncer de pulmão. Esses elementos podem ser constituintes originais do petróleo e seus derivados ou ser adicionados como contaminantes em alguma etapa do refino. No caso do biodiesel, podem estar presentes, decorrente do uso de fertilizantes e pesticidas nas lavouras das plantas que deram origem ao óleo usado na produção desse combustível. Estes elementos podem, durante o processo de combustão dos combustíveis nos motores, ser liberados para a atmosfera. As baixas concentrações em que esses elementos se encontram, normalmente, estão abaixo do limite de detecção de algumas técnicas, como ICP OES com introdução de amostra por nebulização pneumática convencional. Nesse caso, uma alternativa viável é a introdução da amostra por geração de vapor, que proporciona uma melhora significativa na sensibilidade das técnicas analíticas. Este trabalho teve como objetivo determinar simultaneamente As, Sb e Se em amostras de óleo cru e biodiesel, utilizando HG-ICP OES. Para tanto, as amostras

tiveram que ser submetidas à decomposição ácida em bloco digestor. Foram estudadas diferentes condições de pré-redução (HCl, tiouréia e ácido ascórbico com KI), avaliadas suas concentrações e tempo de aquecimento. As condições empregando HCl e tiouréia foram as que apresentaram melhores resultados e tiveram seus parâmetros otimizados multivariadamente, assim como os parâmetros da geração de vapor: vazão de amostra, vazão de NaBH_4 borohidreto de sódio e vazão do gás de arraste. Estabelecidas as melhores condições para análise e respeitando-se as limitações da técnica, o método foi avaliado através da análise de material certificado de óleo combustível residual (NIST 1634c), biodiesel de óleo de soja (NIST 2772) e biodiesel de gordura animal (NIST 2773), empregando-se as duas condições de pré-redução citadas. Nesse caso, o uso de HCl como pré-redutor foi mais eficiente, com recuperações entre 90% e 99% para os 3 analitos. Já a pré-redução com tiouréia foi eficiente só para Sb, com recuperação em torno de 104%, enquanto as recuperações para As e Se foram entre 57% e 29%. Sendo assim, para o método proposto empregou-se HCl como pré-redutor. As condições otimizadas para a geração e empregadas para as análises das amostras foram: vazão da amostra, $3,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão do NaBH_4 , $1,5 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de gás de arraste $0,8 \text{ L min}^{-1}$ e concentração do HCl 8 mol L^{-1} . Um estudo para verificar uma possível interferência de Ni nas condições otimizadas para a geração de vapor revelou que este interferente não prejudica as determinações de As, Sb e Se quando se emprega HCl 8 mol L^{-1} . Sendo assim, analisaram-se as amostras de óleo cru e biodiesel nas condições previamente otimizadas. Foi detectada a presença de apenas As e Se nas amostras de óleo cru enquanto as amostras de biodiesel não apresentaram concentrações de As, Sb e Se acima dos LODs obtidos. Embora as recuperações para as adições de Sb nas amostras de biodiesel e óleo cru tenham ficado dentro de um intervalo relativamente grande, entre 72% e 111%, evidenciando que o emprego de HCl como pré-redutor para Sb não é o mais eficiente, pode-se dizer que, em análises multielementares cujo objetivo seja avaliar a presença deste elemento ou uma possível contaminação pelo mesmo, este pré-redutor pode ser empregado.

Palavras-chave

Biodiesel; petróleo; HG-ICP OES; calibração multivariada; decomposição ácida.

Abstract

Wandekoken, Flávia Galvão; Saint’Pierre, Tatiana D. (Advisor). **Development of method for determination of As, Sb and Se in biodiesel and petroleum by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with sample introduction by Hydride Generation (HG-ICP OES).** Rio de Janeiro, 2011. 147p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

With the increasing world population and the consequent increasing in industrial activities and fuel consumption, chemical pollution has been a major problem of the XXI century. Alternatives that can minimize such problems are targets of researches, such as the use of biodiesel, a renewable and less polluting fuel. Elements usually found in low concentrations, such as As, Sb and Se, become toxic to human health when in concentrations above certain limits and, therefore, should be monitored in several samples, such as fuels. For Sb the acceptable daily intake (ADI) is 6 mg day^{-1} for each kg of body weight and, for Se, concentrations above 50-200 mg per day are considered toxic. The As acceptable limit in drinking water is 0.01 mg L^{-1} and values above $7.5 \times 10^{-3} \text{ g m}^{-3}$ are associated to risk of lung cancer. These elements may be original constituents of petroleum and its derivatives or be added as contaminants at some step of the refining process. In the case of biodiesel, these elements can be present due to the use of fertilizers and pesticides in the crops that produce the oil used in the biodiesel production. These elements can be released to the atmosphere during the fuel burning in the motor. The usually low concentrations of these elements can be below the detection limit of some techniques, such as ICP OES with sample introduction by standard pneumatic nebulization. In these case, the vapor generation is an interesting alternative for sample introduction, since it provides a significant improvement in the sensitivity of the analytical technique. This study aimed to simultaneously determine As, Sb and Se in crude oil and biodiesel samples, using HG-ICP OES. For that, samples had to be subjected to acid decomposition in a block digester, thus allowing calibration with inorganic

standard solutions. Different pre-reduction conditions were studied (HCl, thiourea and ascorbic acid with KI), being evaluated the reagents concentrations and heating time. The conditions using HCl and thiourea showed the best results and had their parameters multivariate optimized, as well as the parameters of the vapor generation: sample, sodium borohydride and carrier gas flow rates. Established the best conditions for analysis and respecting the limitations of the technique, the method was validated by analysis of a residual fuel oil certified material (NIST 1634c), biodiesel from soybean oil (NIST 2772) and biodiesel from animal fat (NIST 2773), using the two cited pre-reduction conditions. In this case, the use of HCl as pre-reducer was more efficient, with recoveries between 90% and 99% for the three analytes. Pre-reduction with thiourea was effective only for Sb, with recovery around 104%, while the recoveries for As and Se were between 57% and 29%. Thus, HCl was employed as the pre-reducer in the proposed method. The optimized conditions for the generation and used for the analysis of the samples were: sample flow rate, 3.0 mL min^{-1} ; NaBH_4 flow rate, 1.5 mL min^{-1} ; carrier gas flow rate, 0.8 L min^{-1} and concentration of HCl, 8 mol L^{-1} . A study to verify a possible interference of Ni under the optimized conditions for vapor generation revealed that this interference does not affect the determination of As, Sb and Se when employing HCl 8 mol L^{-1} . Therefore, crude oil and biodiesel samples were analyzed at the previously optimized conditions. Only As and Se were detected in crude oil samples, while the concentrations of these analytes in the biodiesel samples were always lower than the obtained LODs. Although, the recovery for the Sb additions in biodiesel and crude oil samples were in a large range, between 72% and 111%, indicating that HCl is not the most efficient pre-reducer for this element, it can be said that, for multielemental analysis whose objective is to evaluate the presence of this element or a possible contamination by it, this pre-reducer can be employed.

Keywords

Biodiesel; oil; HG-ICP OES; multivariate calibration acid decomposition.

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. Introdução | 23 |
| 2. Revisão bibliográfica | 25 |
| 2.1. Elementos de interesse | 25 |
| 2.1.1. Antimônio - Sb | 25 |
| 2.1.2. Arsênio - As | 28 |
| 2.1.3. Selênio - Se | 31 |
| 2.2. Amostras de interesse: combustíveis | 35 |
| 2.2.1. Óleo cru | 36 |
| 2.2.1.1. Elementos traço em petróleo e sua importância | 37 |
| 2.2.1.2. Análises de elementos traços em óleo cru e combustíveis derivados do petróleo | 38 |
| 2.2.2. Biodiesel | 41 |
| 2.2.2.1. Análises de elementos traços em biodiesel | 45 |
| 2.3. Técnicas de análise | 46 |
| 2.3.1. Espectrometria de Emissão óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) | 46 |
| 2.3.1.1. Interferências em ICP OES | 50 |
| 2.3.1.1.1. Interferências espectrias | 50 |
| 2.3.1.1.2. Interferências não espectrias | 51 |
| 2.3.1.2. Introdução de amostra no plasma | 52 |
| 2.3.2. Geração química de vapor | 53 |
| 2.3.2.1. Sistemas de introdução para análise por geração de vapor | 56 |
| 2.3.2.2. Parâmetros físico-químicos para a geração de hidreto | 57 |
| 2.3.3. Geração química de vapor hifendo ao ICP OES | 57 |
| 2.3.3.1. Interferências em geração química de vapor | 59 |

| | |
|--|----|
| 2.3.3.1.1. Interferências na fase condensada | 59 |
| 2.3.3.1.2. Interferências na fase gasosa | 61 |
| 2.3.3.1.3. Interferências espectrais | 61 |
| 2.3.3.1.4. Eliminação de interferências em VG | 62 |
| | |
| 3. OBJETIVOS | 64 |
| 3.1. Objetivo geral | 64 |
| 3.2. Objetivos específicos | 64 |
| | |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 65 |
| 4.1. Equipamentos | 65 |
| 4.1.1. Introdução direta | 65 |
| 4.1.2. Geração de vapor | 66 |
| 4.2. Reagentes, soluções e amostras | 68 |
| 4.3. Otimizações das condições operacionais | 69 |
| 4.3.1. Otimização das condições para a determinação por introdução direta das amostras diluídas em xileno | 69 |
| 4.3.2. Otimização da determinação por introdução direta das soluções das amostras após decomposição ácida | 70 |
| 4.3.3. Otimização da determinação por geração de vapor | 71 |
| 4.3.3.1. Testes de pré redução dos analitos | 71 |
| 4.3.3.2. Estudo univariado | 71 |
| 4.3.3.3. Otimização multivariada | 72 |
| 4.3.3.3.1. Otimização multivariada para o emprego do HCl na pré-redução | 72 |
| 4.3.3.3.2. Otimização multivariada para o emprego da tiouréia na pré-redução | 72 |
| 4. Estudos de possíveis interferentes | 73 |
| 4.5. Preparação das amostras | 74 |
| 4.5.1. Diluição das amostras em solvente orgânico | 74 |
| 4.5.2. Decomposição das amostras em bloco digestor | 74 |
| 4.5.3. Preparo das amostras decompostas para análise direta | 76 |
| 4.5.4. Preparo das amostras decompostas para análise por | |

| | |
|---|--------|
| geração de vapor | 76 |
| 4.6. Curvas de calibração | 76 |
| 4.6.1. Curva de calibração para análise por introdução direta das amostras diluídas em xileno | 76 |
| 4.6.2. Curva de calibração para análise por introdução direta das amostras após decomposição ácida | 76 |
| 4.6.3. Curva de calibração para análise por geração de vapor | 77 |
| 4.6.3.1. Curva de calibração para análise por geração de vapor utilizando HCl como pré-redutor | 77 |
| 4.6.3.2. Curva de calibração para análise por geração de vapor utilizando tiouréia como pré-redutor | 77 |
| 4.7 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) | 78 |
| 5. RESULTADOS | 79 |
| 5.1. Introdução direta das soluções diluídas em xileno, por nebulização pneumática | 79 |
| 5.1.1. Otimização das condições experimentais | 79 |
| 5.1.2. Limites de detecção e análise das amostras | 82 |
| 5.2. Introdução direta das amostras digeridas, por nebulização pneumática | 83 |
| 5.2.1. Otimização das condições experimentais | 83 |
| 5.2.2. Limites de detecção para introdução direta de soluções aquosas | 86 |
| 5.3. Introdução das amostras decompostas em meio ácido por Geração de Vapor | 87 |
| 5.3.1. HCl como pré-redutor | 87 |
| 5.3.1.1. Estudos preliminares - condições da pré-redução | 87 |
| 5.3.1.2. Estudos preliminares - condições da geração de vapor e introdução dos hidretos | 88 |
| 5.3.1.3. Otimização multivariada | 93 |
| 5.3.1.4. Limite de detecção (LOD) para a Geração de Hidretos, empregando HCl como pré-redutor | 100 |
| 5.3.2. Mistura de ácido ascórbico e KI como pré-redutor | 100 |

| | |
|---|---------|
| 5.3.2.1. Estudos preliminares - condições da pré-redução | 100 |
| 5.3.3. Tiouréia como pré-redutor | 102 |
| 5.3.3.1. Estudos preliminares - condições da pré-redução | 102 |
| 5.3.3.2. Otimização multivariada | 106 |
| 5.3.3.3. Limites de detecção (LOD) para Geração de Hidretos, empregando tiouréia e HCl como pré-redutores | 113 |
| 5.4. Estudo de interferência | 114 |
| 5.5. Avaliação do método | 115 |
| 5.5.1. Linearidade e sensibilidade | 115 |
| 5.5.2. Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ) - comparativo entre os métodos propostos | 118 |
| 5.5.3. Precisão | 121 |
| 5.5.4. Exatidão | 121 |
| 5.5.4.1. Análise de Materiais de Referência Certificados (MRC) e Recuperações dos analitos adicionados | 122 |
| 5.6. Análise das amostras | 125 |
| 6. CONCLUSÕES | 130 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 132 |
| 8. ANEXOS | 145 |
| 8.1. Estudos preliminares para otimização das condições para a geração de vapor quando emprega-se a tiouréia como pré-redutor | 145 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos | 41 |
| Figura 2. Esquema de uma Tocha de ICP na qual se forma o plasma | 47 |
| Figura 3. Esquema de um equipamento de ICP OES com monocromador tipo Echelle | 49 |
| Figura 4. Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP OES 4300 DV (Perkin-Elmer), LABSPECTRO / PUC – Rio | 66 |
| Figura 5. Sistema de geração de vapor empregado | 67 |
| Figura 6. Bloco digestor da Berghof utilizado na abertura das amostras | 68 |
| Figura 7. Gráficos de Pareto obtidos na otimização das condições experimentais para introdução direta de solução contendo As, Sb e Se em xileno | 81 |
| Figura 8. Gráficos de Pareto obtidos na otimização das condições operacionais para determinação de As, Sb e Se nas amostras digeridas | 85 |
| Figura 9. Efeito da variação da concentração de HCl na geração de hidreto | 88 |
| Figura 10. Estudo univariado da vazão do NaBH_4 , mantendo-se fixas as vazões da amostra ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$) e do gás de arraste ($0,7 \text{ L min}^{-1}$) | 90 |
| Figura 11. Estudo univariado da variação da vazão amostra, mantendo-se fixas as vazões de NaBH_4 ($1,5 \text{ mL min}^{-1}$) e de gás de arraste ($0,7 \text{ L min}^{-1}$) | 90 |
| Figura 12. Estudo univariado da variação da vazão do gás de arraste, mantendo-se fixas as vazões da amostra | |

| | |
|---|-----|
| (4,5 mL min ⁻¹) e de NaBH ₄ (1,5 mL min ⁻¹) | 91 |
| Figura 13. Estudo univariado da variação da vazão do gás de arraste sobre os LOD dos analitos na solução analítica, mantendo-se fixas as vazões da amostra (4,5 mL min ⁻¹) e de NaBH ₄ (1,5 mL min ⁻¹) | 92 |
| Figura 14. Gráficos de Pareto obtidos na otimização da geração de vapor de As, Sb e Se, com pré-redução com HCl | 95 |
| Figura 15. Gráficos de superfície de resposta para As, obtidos na otimização da geração de vapor com pré-redução com HCl | 96 |
| Figura 16. Gráficos de superfície de resposta para Sb, obtidos na otimização da geração de vapor com pré-redução com HCl | 97 |
| Figura 17. Gráficos de superfície de resposta para Se, obtidos na otimização da geração de vapor com pré-redução com HCl | 98 |
| Figura 18. Efeito da variação da concentração de ácido ascórbico e do tempo de aquecimento na geração de hidreto | 101 |
| Figura 19. Efeito da variação da concentração de tiouréia nos sinais analíticos, para diferentes concentrações de HCl | 104 |
| Figura 20. Efeito da variação do tempo de aquecimento na pré-redução dos analitos em solução contendo 20 µg L ⁻¹ de As, Sb e Se e 0,02 mol L ⁻¹ de tiouréia | 105 |
| Figura 21. Efeito da variação do tempo de adição do pré-redutor (tiouréia) e posterior leitura dos analitos, em solução contendo 20 µg L ⁻¹ de As, Sb e Se e 0,02 mol L ⁻¹ de tiouréia | 106 |
| Figura 22. Gráficos de Pareto obtidos na otimização da geração de vapor de As, Sb e Se, com pré-redução com tiouréia | 109 |
| Figura 23: Gráficos de superfície de resposta para As, obtidos na otimização da geração de vapor com pré-redução com tiouréia | 110 |
| Figura 24. Gráficos de superfície de resposta para Sb, obtidos na otimização da geração de vapor com pré-redução com tiouréia | 111 |
| Figura 25. Gráficos de superfície de resposta para Se, obtidos na otimização da geração de vapor com pré-redução com tiouréia | 112 |

Figura 26. Resultados do estudo da interferência causada pelo Ni, em concentração 800x acima da concentração de As, Sb e Se, na determinação por HG-ICP OES 114

Figura 27. Curvas de calibração para As, Sb e Se: ♦ calibração externa, ■ adição do analito com amostra de óleo cru e ▲ adição do analito com amostra de biodiesel 117

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Concentração de As encontrados em PM em diversas cidades | 29 |
| Tabela 2. Formas químicas do Se no ambiente | 32 |
| Tabela 3. Ocorrência do selênio em diversos materiais | 33 |
| Tabela 4. Parâmetros controlados em biodiesel pelas normas brasileira (ANP 07/2008), européia (EN 14214) e americana (ASTM D6751) | 44 |
| Tabela 5. Condições instrumentais fixadas do ICP OES para as medidas por introdução direta por nebulização pneumática das soluções em xileno e das soluções aquosas e por geração de vapor | 66 |
| Tabela 6. Condições operacionais otimizadas para o sistema de introdução direta por diluição em xileno | 70 |
| Tabela 7. Condições operacionais otimizadas para o sistema de introdução direta das amostras após decomposição ácida | 70 |
| Tabela 8. Condições operacionais do sistema de geração de vapor para o emprego do HCl como pré-redutor | 72 |
| Tabela 9. Condições operacionais do sistema de geração de vapor para o emprego da tiouréia como pré-redutor | 73 |
| Tabela 10. Programas utilizados na decomposição das amostras no bloco digestor | 75 |
| Tabela 11. Valores mínimo (-), máximo (+) e ponto central (0) das variáveis empregadas na otimização multivariada para introdução de amostras diluídas em xileno | 80 |
| Tabela 12. Matriz de planejamento com as respectivas respostas (SBR) para identificação das variáveis significativas na determinação direta de As, Sb e Se | |

| | |
|---|-----|
| em amostras diluídas em xileno, por ICP OES | 80 |
| Tabela 13. Valores mínimo (-), máximo (+) e ponto central (0) das variáveis empregadas na otimização multivariada para introdução de amostras digeridas | 84 |
| Tabela 14. Matriz de planejamento com as respectivas respostas (SBR) para identificação das variáveis significativas na determinação direta de As, Sb e Se nas amostras em meio aquoso, por ICP OES | 84 |
| Tabela 15. Valores mínimo, máximo e ponto central (0) das variáveis empregadas na otimização multivariada para determinação de As, Sb e Se por VG-ICP OES, com pré-redução com HCl | 94 |
| Tabela 16. Matriz de planejamento e resultados de SBR medidos, para a identificação das variáveis significativas na determinação de As, Sb e Se por VG-ICP OES, com pré-redução com HCl | 94 |
| Tabela 17. Valores mínimo (-), máximo (+) e ponto central (0) das variáveis empregadas na otimização multivariada para determinação de As, Sb e Se por VG-ICP OES, com pré-redução com tiouréia | 108 |
| Tabela 18. Matriz de planejamento para identificação das variáveis significativas na determinação de As, Sb e Se por VG-ICP OES, com pré-redução com tiouréia | 108 |
| Tabela 19. Parâmetros das curvas de calibração construídas para As, Sb e Se | 116 |
| Tabela 20. Limites de detecção instrumentais e limites de quantificação de As, Sb e Se nas amostras de óleo cru e biodiesel para introdução direta | 119 |
| Tabela 21: Comparação entre os limites de detecção instrumentais para As, Sb e Se empregando-se HCl e tiouréia em análises multielementares | 120 |
| Tabela 22. Resultados obtidos na análise do MRC de óleo combustível residual NIST 1634c | 123 |
| Tabela 23. Resultados obtidos na análise de biodiesel | |

| | |
|--|-----|
| de óleo de soja NIST 2772 e biodiesel de gordura animal NIST 2773 | 124 |
| Tabela 24. Concentrações de As, Sb e Se determinadas em amostras de óleo cru, empregando o método proposto | 127 |
| Tabela 25. Concentrações e recuperações de As, Sb e Se determinadas em biodiesel, com adição de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ para As e Se e $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Sb, na solução de leitura, empregando o método proposto | 128 |
| Tabela 26. Razão entre as concentrações de As e Se em amostras de óleo cru | 129 |

Lista de Abreviaturas

AAS - *Atomic Absorption Spectrometry* ou Espectrometria de Absorção Atômica

ANP – Agência Nacional do Petróleo

APT - *Antimony Potassium Tartrate* ou Antimônio Tartarato de Potássio

ASTM - *American Society of Testing and Materials*

BG - *Background* ou Radiação de Fundo

CalEPA - *California Environmental Protection Agency* ou Agência de Proteção Ambiental da Califórnia

CCD – *Coupled charge detector* ou Detector de Carga Acoplada

CEN - *Comité Européen de Normalisation*

CF - *Continuous flow* ou Fluxo Contínuo

CNPE - Conselho Nacional de Políticas Energéticas

CP – *Central point* ou Ponto Central

CV – Coeficiente de Variação

DDA – Dose Diária Aceitável

DMA - Íon Dimetilarsínico

EPA - *United States Environmental Protection Agency*

ER – Erro relativo

ETAAS – *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry* ou Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

FI - *Flow Injection* ou Injeção em Fluxo

GF-AAS - *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* ou Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

HG-AAS – *Hydride Generation Atomic Absorption* ou Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Hidretos

HG-AFS – *Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry* ou Espectrometria de Fluorescência Atômica por Geração de Hidretos

HG-ICP OES - *Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* ou Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado por Geração de Hidretos

HIV - *Human immunodeficiency virus* ou Vírus da Imunodeficiência Humana

ICP OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* ou Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia

LOD - Limite de Detecção

LOQ - Limite de Quantificação

MIP-OES - *Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry* ou Espectrometria de Emissão Óptica com plasma induzido por micrrondas

MMA - Íon monometilarsônico

MRC – Material de referência certificado

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

OMS – Organização Mundial da Saúde

PET - Politereftalato de etileno

PM - *Particulate Matter* ou Partículas em suspensão

PVC - *Polyvinyl chloride* ou Cloreto de polivinila

RF – Radiofrequência

RSD – *Relative Standard Deviation* ou Desvio Padrão relativo

SBR – *Sinal Blank Ratio* ou Razão Sinal Branco

SIDS - *Sudden Infant Death Syndrome*

TXRF - *Total X-Ray Fluorescence* ou Reflexão total de fluorescência de raios-X

VG – *Vapor generation* ou Geração de Vapor

WHO - *World Health Organization*