

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Rogério Cintra Pereira

**Desenvolvimento e aplicação de uma nova metodologia
para análise de especiação de selênio em efluentes
hídricos de refinarias de petróleo**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Norbert Miekeley
Co-Orientador: Evelton A. Casartelli

Rio de Janeiro, abril de 2004



Rogério Cintra Pereira

**Desenvolvimento e aplicação de uma nova metodologia
para análise de especiação de selênio em efluentes
hídricos de refinarias de 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.

Prof. Norbert Miekeley

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Evelton A. Casartelli

Co-Orientador

Departamento de Química - UFRRJ

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Departamento de Química - PUC-Rio

Dra. Maria de Fátima B. Carvalho

CENPES - PETROBRAS

Dra. Teresa Cristina O. da Fonseca

CENPES - PETROBRAS

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 30 de abril de 2004

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

Rogério Cintra Pereira

Graduou-se em Química Industrial pela UFRRJ.

Ficha Catalográfica

Pereira, Cintra Rogério

Desenvolvimento e aplicação de uma nova metodologia para análise de especiação de selênio em efluentes hídricos de refinarias de petróleo / Rogério Cintra Pereira; orientador: Norbert Miekeley; co-orientador: Evelton Alves Casartelli. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Química, 2004.

109 f.: il. ; 30 cm

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

Inclui referências bibliográficas

1. Química – Teses. 2. Análise de especiação. 3. Selênio. 4. Cromatografia de íons. 5. ICPMS. 6. Efluentes. I. Miekeley, Norbert. II. Casartelli, Evelton Alves. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Ao criador.
Ao Gabriel e sua turma de Brasópolis.
À minha esposa Andréa.

Agradecimentos

Aos meus amigos e familiares pela ajuda recebida.

Ao Prof. Dr. Norbert Miekeley pela orientação segura e seriedade com o trabalho de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Evelton Alves Casartelli pela confiança depositada e pela orientação profissional desde os tempos da graduação.

Aos professores do Departamento de Química pela contribuição na minha formação.

Aos “companheiros” de laboratório, Álvaro Jorge Pereira e Ana Cristina, pelo fundamental apoio nas análises de ICPMS e na preparação de amostras.

Aos colegas, Norberto Justino de Lemos, Irael, Maurício de Oliveira Dupin, Adriana dos Santos Silva e Anderson de Araújo Lima pelo suporte no laboratório.

À Secretária da Pós-Graduação, Fátima Almeida, pela competência profissional.

Aos colegas de grupo de trabalho, Tácito, Roberta, Flávia, Fernando e Heloísa pela convivência amigável e pelas sugestões recebidas.

À CAPES pela concessão de um bolsa de estudo.

Resumo

Pereira, Rogério Cintra. **Desenvolvimento e aplicação de uma nova metodologia para análise de especiação de selênio em efluentes hídricos de refinarias de petróleo.** Rio de Janeiro, 2004. 109p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

De acordo com a legislação federal no Brasil (CONAMA: Res. 20/86, Art. 21), a concentração total máxima de selênio permissível em efluentes de fontes poluidoras deve ser tão baixa quanto $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Em refinarias de óleo, nas quais óleo cru proveniente de xisto marinho selenífero é processado, os efluentes podem conter concentrações muito mais altas, exigindo a remoção deste elemento por processos de coagulação/precipitação. O comportamento de selênio nestes processos depende, criticamente, de sua forma química; selenocianato não é eficientemente removido por tratamentos convencionais de precipitação com uso de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O conhecimento sobre especiação de selênio no rejeito hídrico é portanto importante para o desenvolvimento de adequadas estratégias de tratamento. Neste trabalho, um novo método para análise de especiação de selenito (Se-IV), selenato (Se-VI) e selenocianato (SeCN^-) é descrito, e são apresentados os primeiros resultados sobre a distribuição destas espécies em rejeitos hídricos oriundos de uma planta de refino de óleo brasileira. O método é baseado em separação das espécies por cromatografia de íons seguida por detecção em linha de ^{77}Se , ^{78}Se e ^{82}Se usando ICPMS. O sistema cromatográfico empregado consiste de uma bomba HPLC equipada com válvula injetora manual e uma coluna de troca aniônica (Metrosep A Supp1); esta última interfaceada com o detector (ICPMS) utilizando “nebulizador concêntrico-câmara ciclônica” como sistema de introdução de amostra. Detecção condutimétrica e amperométrica das espécies de selênio foram também avaliadas, usando-se um cromatógrafo comercial de íons. Vários eluentes, já descritos na literatura para análise de especiação de selênio inorgânico, foram testados (carbonato/bicarbonato, tampão ftalato, ácido p-hidroxibenzóico, etc.) e permitiram, na maioria dos casos, uma boa separação entre Se(IV) e Se(VI) , no entanto, resultaram todos em tempos de retenção muito longos e como consequência, alargamento do pico para o íon

SeCN⁻¹. Esta desvantagem foi eficientemente eliminada usando-se uma solução de ácido cianúrico (0,003 mol L⁻¹), modificado com acetonitrila (2% v/v) e perclorato (0,002 mol/L) como fase móvel. Típicos tempos de retenção (s) para os três analitos aqui estudados foram: selenito (210), < selenato (250) e selenocianato (450). Repetitividades em posição de picos foram melhores que 1%, e na avaliação de área de pico melhores que 3 %. Limites de detecção (em ng) para as espécies usando o instrumento ELAN 5000 e uma alça de amostragem de 500 μ L foram 0,04, 0,05 e 0,09, respectivamente. Não se dispunha de materiais de referência certificados para este estudo, contudo, resultados em efluentes de complexa composição e fortificados com os íons de interesse, mostraram aceitáveis recuperações (85% - 115%) e repetitividades (RSD < 5%), validando este método para o propósito previsto. Uma vez otimizado, o método foi aplicado a efluentes hídricos de uma refinaria de óleo. Em todas as amostras analisadas, selenocianato foi de longe a espécie mais abundante, atingindo concentrações de até 90 μ g L⁻¹, seguida por selenito. As concentrações de selenato estavam abaixo do limite de detecção em todas as amostras, explicável pelas características redutoras destas águas. As concentrações totais de selênio em todas as amostras, avaliadas por geração de hidretos (HG-ICPMS) e, alternativamente, por ICPOES, excederam aquelas obtidas pela análise de especiação, indicando a presença de outras espécies de selênio, não observadas pela metodologia aqui usada. Trabalhos estão em progresso para identificar e quantificar estas espécies

Palavras-chave

Análise de especiação; selênio; cromatografia de íons; ICPMS; efluentes.

Abstract

Pereira, Rogério Cintra. **Development and application of a new methodology for the speciation analysis of selenium in aqueous effluents from petroleum refineries.** Rio de Janeiro, 2004. 109p. Msc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

According to federal laws in Brazil (CONAMA: Res. 20/86, Art. 21), the maximum permissible total concentration of selenium in effluents from polluting sources must be as low as $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. In oil refineries, in which crude oil from seleniferous marine shales are processed, wastewater may contain much higher concentrations, thus requiring removal of this element by co-precipitation/coagulation procedures. The behavior of selenium in such processes depends critically on its chemical form; e.g. selenocyanate is not efficiently removed by the conventional treatment using $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitation. Knowledge on the speciation of selenium in wastewater is therefore important for the development of adequate treatment strategies. In this work, a new method for the speciation analysis of selenite (Se-IV), selenate (Se-VI) e selenocyanate (SeCN^-) is described and first results are presented on the distribution of these species in wastewater samples from a Brazilian oil refinery plant. The method is based on their ion chromatographic separation followed by on-line detection of ^{77}Se , ^{78}Se and ^{82}Se using ICPMS. The chromatographic system employed consisted of HPLC pump equipped with a manual syringe loading injector, and an anion exchange column (Metrosep A Supp1, Metrohm); the latter interfaced with the ICPMS detector via a concentric nebulizer/cyclonic spray chamber sample introduction device. Suppressed conductivity detection and constant potential amperometric detection of these selenium species were also evaluated using a commercial IC-system. Several eluants, already described in the literature for the speciation analysis of inorganic selenium, were tested (e.g. carbonate-hydrogencarbonate and phthalate buffer, p-hydroxy benzoic acid, etc) permitting in most cases a good separation of Se(IV) and Se(VI), however resulting all in very long residence times ($>20\text{min}$) and associated peak broadening for the polarizable SeCN^- ion. This drawback could be effectively avoided using a

solution of cyanuric acid (0.003 mol L^{-1}), modified with acetonitrile (2% v/v) and perchlorate (0.002 mol L^{-1}), as the mobile phase. Typical residence times for the three analyte species here studied were: selenite (210 s) < selenate (250 s) < selenocyanate (450 s), with repeatabilities in peak position better than 1% and peak area evaluation better than 3 %. Limits of detection (in ng) for these species using an ELAN 5000 instrument and a 500- μL sample injection loop are 0.04, 0.05 and 0.09, respectively. No certified reference materials were available for this study, however, results on spiked effluent samples of complex composition showed acceptable recoveries (85% - 115%) and repeatabilities (RSD < 5 %), thus validating this method for its intended purpose. Once optimized, the method was applied to wastewater samples from a Brazilian oil refinery plant. In all samples so far analyzed, selenocyanate was by far the most abundant selenium species reaching concentrations of up to $90 \mu\text{L}^{-1}$, followed by selenite. Selenate concentrations were below the quantification limit in all samples, explainable by the reducing character of these waters. Total concentrations of selenium in most samples, assessed by hydride generation ICPMS and alternatively by ICPOES, exceeded those obtained from speciation analysis, indicating the presence of other selenium species, not observed by the here used methodology. Work is in progress to identify and quantify these species.

Keywords

Speciation analysis, selenium, ion chromatography; ICPMS; effluents.

Sumário

1 Introdução e objetivos deste trabalho	20
2 O emprego de água pelas refinarias e a geração de efluentes hídricos	23
3 Uma breve revisão bibliográfica	25
3.1. Compostos inorgânicos de selênio	25
3.2. Especificação de compostos inorgânicos de selênio	30
3.3. Remoção de compostos de selênio de efluentes industriais	36
3.4. Eluição de selenocianato e outros ânions polarizáveis	38
4 Materiais e métodos	44
4.1. Otimização da separação das espécies inorgânicas de selênio no cromatógrafo de íons	44
4.2. Especificação de compostos inorgânicos de selênio por IC-ICPMS	49
4.3. Determinação de selênio total por FI-HG-ICPMS	53
5 Resultados e discussões	56
5.1. Detecção condutimétrica de selenito, selenato e selenocianato	57
5.2. O emprego de ácido cianúrico como eluente	66
5.3. Otimização da separação entre selenito, selenato e selenocianato utilizando cromatografia iônica acoplada a ICPMS	78
5.4. Controle de qualidade das medições realizadas por IC-ICPMS	87
6 Aplicação da metodologia para especificação de selênio inorgânico em amostras de efluentes	91
7 Conclusões	103
8 Referências bibliográficas	105

Lista de figuras

- Figura 1 - Diagramas de distribuição relativos as espécies polipróticas e derivadas de ácido selênico (H_2SeO_4) e selenioso (H_2SeO_3). 27
- Figura 2 - Diagrama pe-pH para espécies inorgânicas de selênio. 29
- Figura 3 - Diferentes estruturas de sítios trocadores aniônicos: 1- dimetilallylamina; 2- dimetilaminopropino; 3- trimetilamina; 4- dimetiletilamina. 40
- Figura 4 - Retenção de iodeto e tiocianato em coluna catiônica (adaptada de Weiss, 1995). 41
- Figura 5 - Efeito de p-cianofenol no tempo de retenção de ânions fortemente retidos (adaptada de Weiss, 1995). 42
- Figura 6 - Representação esquemática do processo de detecção amperométrica (R é o analito na sua forma reduzida, O na forma oxidada) 46
- Figura 7 - Fotografia do sistema cromatográfico e seu acoplamento com o ICPMS. 49
- Figura 8 - Diagrama em bloco de um ICPMS semelhante ao utilizado neste trabalho. 51
- Figura 9 - Cromatograma mostrando a presença de nitrato oriundo do padrão de selenato. Coluna: Metrosep A Supp 4; eluente carbonato 3 mM com vazão de 1 mL min^{-1} . 58
- Figura 10 - Cromatograma de ânions comuns. 1= fluoreto; 2 = cloreto; 3 = nitrito; 4 = brometo; 5 = nitrato; 6 = fosfato. (Coluna: Metrosep A Supp1; eluente carbonato 1,8 mM/bicarbonato 1,7 mM, com vazão de 1 mL min^{-1}). 59
- Figura 11 - Cromatograma de ânions comuns. 1= fluoreto; 2 = cloreto; 3 = nitrito; 4 = brometo; 5 = nitrato; 6 = fosfato. Coluna: Metrosep A Supp1; eluente carbonato 3,5 mM com vazão de 1 mL min^{-1} . 60
- Figura 12 - Cromatograma mostrando selenito (pico1) e nitrato (pico2). Coluna: Metrosep A Supp1; eluente carbonato 5 mM com vazão de $1,2\text{ mL min}^{-1}$. 60

- Figura 13 - Cromatograma mostrando selenato (pico2) e nitrato (pico1). Coluna: Metrosep A Supp1; eluente carbonato 5 mM com vazão de 1,2 mL min⁻¹. 61
- Figura 14 - Cromatograma mostrando a separação de selenito e selenato. Fig. superior – apenas selenito; Fig. intermediária – apenas selenato; Fig. inferior – selenito e selenato. Condições experimentais como na Fig. 15. 61
- Figura 15 - Cromatograma mostrando a separação de selenito e selenato. Condições experimentais como na Fig. 15. 62
- Figura 16 - Cromatograma mostrando a separação de selenito e selenato com o eluente carbonato 8 mM. As demais condições são idênticas à Fig. 15. 62
- Figura 17 - Cromatograma mostrando a separação de selenito e selenato com o eluente carbonato 12 mM. As demais condições são idênticas à Fig. 15. 62
- Figura 18 - Cromatograma mostrando o formato alargado do pico de selenito na coluna Hamilton PRP-X100. Condições experimentais: eluente carbonato 5 mM com vazão de 1,2 mL min⁻¹). 63
- Figura 19- Cromatograma mostrando o pico de selenito na coluna Metrosep A Supp1. (Condições experimentais: eluente ácido p-hidroxibenzóico 5 mM, pH = 4, vazão de 1,5 mL min⁻¹). 64
- Figura 20 - Cromatograma mostrando o pico de selenito na coluna Metrosep A supp1 (condições experimentais: eluente ftalato 5 mM, pH = 4.5, vazão de 1,5 mL min⁻¹. 65
- Figura 21 - Fórmula estrutural plana do AC. 66
- Figura 22 - Cromatograma das três espécies de selênio mostrando o efeito de acetonitrila no eluente: Fig. superior – sem acetonitrila; AC 3 mM Fig. inferior com adição de 2,5 % de ACN. 68
- Figura 23 - Cromatograma das três espécies de selênio mostrando o efeito de ACN no eluente: fig superior com 2,5% de ACN. 69
- Figura 24 - Cromatograma das três espécies de selênio mostrando o efeito de acetonitrila no eluente: Fig. superior – sem acetonitrila; Fig. inferior com adição de 2,5 % de acetonitrila eluente (Outras condições

experimentais: AC 6 mM, vazão de 1 mL min⁻¹, coluna Metrosep A Supp 1). 70

Figura 25 - Cromatograma das três espécies de selênio mostrando o efeito de acetonitrila no eluente: Fig. superior – sem acetonitrila; Fig. inferior com adição de 2,5 % de acetonitrila eluente (Outras condições experimentais: AC 9 mM, vazão de 1 mL min⁻¹, coluna Metrosep A Supp 1). 71

Figura 26 - Cromatograma das três espécies de selênio mostrando o efeito de acetonitrila no eluente: 2,5 % de acetonitrila eluente (Outras condições experimentais: AC 12 mM, vazão de 1 mL min⁻¹, coluna Metrosep A Supp1, emprego, em série, de dois detectores). 72

Figura 27 - Cromatograma de selenocianato utilizando detecção amperométrica. (Eluente AC 15 mM, vazão de 1 mL min⁻¹, coluna Metrosep A Supp1) 72

Figura 28 - Cromatograma de selenocianato utilizando detecção amperométrica. (Eluente AC 18 mM, vazão de 1 mL min⁻¹, coluna Metrosep A Supp1). 73

Figura 29 - Cromatograma de selenocianato utilizando detecção amperométrica (Condições experimentais idênticas da Fig. 28, exceto o aumento da concentração de acetonitrila para 10 %). 74

Figura 30 - Cromatograma de selenocianato utilizando detecção amperométrica (Condições experimentais: eluente iodeto de potássio 5 mM, vazão de 1 mL min⁻¹, coluna Metrosep A Supp1). 75

Figura 31 - Cromatograma de selenocianato mostrando o efeito da adição de perclorato ao eluente AC (15 mM). Concentração de ClO₄⁻ na Fig. superior - 1mM; Fig. intermediária - 2 mM e Fig. inferior - 3 mM; vazão de 1 mL min⁻¹, coluna Metrosep A 76

Figura 32 - Cromatograma de selenocianato mostrando o efeito da adição de perclorato ao eluente AC (15 mM). Concentração de ClO₄⁻: 10 mM; vazão de 1 mL min⁻¹, coluna Metrosep A Supp1). 77

Figura 33 - Cromatograma de selenocianato na presença de 5mM do ânion citrato, (pH = 12) no eluente AC (18mM). Outras condições como nas figuras anteriores. 78

- Figura 34 - Separação de selenito e selenato com o eluente carbonato (50 mM) e detecção por ICPMS. A terceira espécie injetada, selenocianato, não foi eluída durante a corrida. (Condições experimentais: vazão 1 mL min⁻¹, coluna Metrosep A Supp1). 79
- Figura 35 - Cromatograma de selenocianato (continuação do cromatograma da Fig. 34). O sinal é referente à quarta corrida e em cada uma delas, a duração foi de 12 min. (Outras condições experimentais como na Fig. anterior). 80
- Figura 36 - Cromatograma mostrando a separação das três espécies de selênio detectadas por ICPMS. (AC 10 mM, perclorato 1 mM, ausência de acetonitrila; outras condições como na Fig. 34). 81
- Figura 37 - Cromatograma mostrando a separação das três espécies de selênio detectadas por ICPMS. (AC 10 mM, perclorato 2 mM, ausência de acetonitrila; outras condições como na Fig. 34). 81
- Figura 38 - Cromatograma mostrando a separação das três espécies de selênio detectadas por ICPMS. (AC 10 mM, perclorato 3 mM, ausência de acetonitrila; outras condições como na Fig. 34). 82
- Figura 39 - Cromatograma mostrando a separação das três espécies de selênio detectadas por ICPMS. (AC 10 mM, perclorato 5 mM, ausência de acetonitrila; outras condições como na Fig. 34). 83
- Figura 40 - Cromatograma mostrando a separação das três espécies de selênio detectadas por ICPMS. (AC 3mM, perclorato 3mM, acetonitrila 2,5 %; outras condições como na Fig. 34). 83
- Figura 41 - Cromatograma mostrando a separação das três espécies de selênio detectadas por ICPMS. (AC 3mM, perclorato 3mM, acetonitrila 2,5 %; vazão do eluente de 1,5 mL min. Observar o tempo de retardo (*delay*) de 100 segundos. 87
- Figura 42 - Registro da intensidade do sinal de ¹¹⁵In utilizado como padrão interno, com concentração de 5 ng mL⁻¹ (vazão da bomba auxiliar de 0,3 mL min⁻¹) 87
- Figura 43 - Cromatogramas obtidos com duas técnicas diferentes de detecção: a) ICPMS, concentração das espécies: 50 ng mL⁻¹; b) amperometria, concentração das espécies: 500 ng mL⁻¹. Condições

cromatográficas vide Tab. 7. Observar o tempo de retardo de 100 s na Fig. 43a. 89

Figura 44 - Cromatograma mostrando a separação das três espécies de selênio detectadas por ICPMS (utilização de nebulização ultrasônica) - AC 3mM, perclorato 3mM, acetonitrila 2,5 %; vazão do eluente de 1,5 mL min. Observar o tempo de retardo (*delay*) de 100 segundos. Neste ensaio foi utilizada uma alça de amostragem de 100 μ L e a concentração das espécies de selênio foi de 5 ng mL⁻¹. 90

Figura 45 - Cromatograma da amostra 41006, diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM acetonitrila 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7. 92

Figura 46 - Cromatograma da amostra 68303, diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM acetonitrila 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7. 93

Figura 47 - Cromatograma da amostra p21036A, diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM acetonitrila 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7. 94

Figura 48 - Cromatograma da amostra 68304, diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM acetonitrila 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7. 95

Figura 49 - Cromatograma da amostra 410010, diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM acetonitrila 2 %). Demais condições cromatográficas vide Tab. 7. 96

Figura 50 - Cromatograma da amostra 68324 diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM acetonitrila 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7. 97

Figura 51 - Cromatograma da amostra 41003 diluída 20x no próprio eluente (AC 3 mM, perclorato 2,5 mM acetonitrila 2 %). Demais condições cromatográficas vide tabela 7. 97

Figura 52 - Cromatograma da amostra 68324 fortificada com 5 ng mL⁻¹ de selenocianato. Para as demais condições cromatográficas vide Fig. 45 e Tab. 7. 99

Figura 53 - Cromatograma da amostra p21036A fortificada com 5 ng mL⁻¹

de selenocianato. Para as demais condições cromatográficas vide Fig. 45 e Tab. 7. 99

Figura 54 - Cromatograma da amostra 68303 fortificada com 10 ng mL^{-1} de selenocianato. Para as demais condições cromatográficas vide Fig. 45 e Tab. 7. 100

Lista de tabelas

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.	26
Tabela 2 - Dados referentes aos equilíbrios ácido-base envolvendo algumas espécies de selênio.	27
Tabela 3 - Potencial padrão de redução dos equilíbrios redox de espécies de selênio.	28
Tabela 4 - Compostos de selênio alvos em estudos de especiação	30
Tabela 5 - Parâmetros cromatográficos de separação entre selenito e selenato (adaptada de Guerin et al., 1999)	35
Tabela 6 - Parâmetros operacionais utilizados em ICPMS.	52
Tabela 7 - Dados relativos à construção da curva analítica para determinação de selênio total por FI-HG-ICPMS. (Volumes de reagentes em mL. Solução de selênio com concentração de 100 ng mL^{-1}).	55
Tabela 8 - Descrição dos sistemas cromatográfico e de detecção otimizados para especiação de compostos inorgânicos de selênio.	84
Tabela 9 - Parâmetros de desempenho do procedimento otimizado para especiação de compostos de selênio por IC-ICPMS. Condições experimentais: coluna Metrosep A Supp1, eluente AC 3mM, perclorato 2,5mM e acetonitrila 2%, vazão da bomba de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, pressão no sistema de 820psi e alça de amostragem de $500 \mu\text{L}$.	86
Tabela 10 - Identificação das amostras de água de processo recebidas para o estudo de especiação.	91
Tabela 11 - Relação entre sinais medidos e abundâncias isotópicas para pico de selenocianato (amostra 68303)	94
Tabela 12 - Relação entre sinais medidos e abundâncias isotópicas para o pico de selenocianato (amostra p21036A).	95
Tabela 13 - Relação entre sinais medidos e abundância isotópica para o pico de selenocianato (amostra 68304), para o pico referente a selenocianato.	96

Tabela 14 - Recuperações percentuais de selenocianato a partir de amostras fortificadas. A amostra 68303 foi fortificada com 10 ng mL⁻¹, as outras com 5 ng mL⁻¹. Concentrações em ng mL⁻¹. Fortificação sob a amostra filtrada e diluída 20x. 100

Tabela 15 - Concentrações das espécies de selênio em ng mL⁻¹ determinadas por IC-ICPMS. (nd = não detectável) 100

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 µg L⁻¹ 101

Lista de abreviaturas

AC - Ácido cianúrico

ACN - Acetonitrila

CC - Célula de Colisão

CI - Cromatografia de Íons

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

CMP - Concentração Máxima Permissível

C₁₈ - Coluna contendo octadecilsilano imobilizado em sílica

DRC - Célula de Reação Dinâmica

DPR - Desvio padrão relativo

DPP - Polarografia de Pulso Diferencial

DPCSV - Voltametria de Redissolução Catódica de Pulso Diferencial

DVB - Divinilbenzeno

EDM - Etilenoglicoldimetacrilato

ETAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Vaporização

Eletrotérmica

FIAS - Sistema de análise por injeção em fluxo

GC-MS - Cromatografia Gasosa Acoplada com Espectrometria de Massas

GMA - Glicidilmetacrilato

HG - Geração de Hidretos

ICPMS - Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

ICPOES - Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente

Acoplado

LD - Limite de detecção

PS - Poliestireno

USN - Nebulizador ultra-sônico

VBC - Vinilbenzilcloreto

