



Mariela Norma Matos Reyes

Estudos para a determinação de Ni e Pb em líquidos orgânicos estabilizados na forma de microemulsão por Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

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: Reinaldo Calixto de Campos

Dezembro de 2003

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

Mariela Norma Matos Reyes

Graduou-se em Química - Bacharelado e Licenciatura - na PUCP (Pontificia Universidad Católica del Perú) em 1999.

Ficha Catalográfica

Matos Reyes, Mariela Norma

Estudos para a determinação de Ni e Pb em líquidos orgânicos estabilizados na forma de microemulsão por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite / Mariela Norma Matos Reyes; orientador: Reinaldo Calixto de Campos. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Química, 2003.

157 f. : il. ; 30 cm

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

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2. Determinação de metais traços. 3. Frações de petróleo. 4. GFAAS. 5. Microemulsão. 6. Soluções orgânicas. I. Campos, Reinaldo Calixto de. II. Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. orgânicos estabilizados na forma de microemulsão por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

CDD: 540



Mariela Norma Matos Reyes

**Estudos para a determinação de Ni e Pb em
líquidos orgânicos estabilizados na forma de
microemulsão por Espectrometria de absorção
atômica com forno de grafite**

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. Reinaldo Calixto de Campos
Orientador
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Aderval Severino Luna
Departamento de Química Analítica - UERJ

Dra. Teresa Cristina Oliveira da Fonseca
CENPES-PETROBRÁS

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial de Pós-graduação
do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

10 de dezembro de 2003

*A Deus e sua grande ajuda
Aos grandes amores da minha vida: meus pais Jacinto e
Norma, meus irmãos Doris, Cristina e Ernesto, minha
sobrinha Melanie e minha cunhada Carmen.*

Agradecimentos

A realização deste trabalho deve a muitas pessoas às quais gostaria de agradecer pois, de maneira direta ou indireta, contribuíram para minha formação profissional e pessoal.

Ao Dr. Reinaldo Calixto de Campos, pela dedicação, a paciência e apoio.

Ao Dr. Sergio Jerez Vergueria, pelas sugestões, as idéias e a amizade.

A meus pais, Jacinto e Norma, pelos sábios conselhos, pela força, o apoio e por terem estado sempre ao meu lado, apesar da distância, em todos os momentos especialmente nos mais difíceis.

A meus irmãos, Doris, Cristina e Ernesto, a minha cunhada Carmen e a minha sobrinha Melanie, por terem sempre torcido por mim.

A meus grandes amigos, Grisset e Otávio, pelas longas horas de conversa, pela grande paciência e por jamais falharem quando precisei.

A minhas amiguinhas Cristina, Mónica e Melisa, pela compreensão e pelos ótimos momentos que tornaram mais agradável minha vida no Rio de Janeiro.

A Natali e ao Christiam, pelos ótimos momentos que compartilhamos juntos, pela incondicionalidade de sua amizade e pelo grande carinho.

Ao pessoal do laboratório de absorção atômica da PUC-Rio, Rodrigo Gonçalves Araújo, Andréia Lisboa, André e Luciano pela ajuda, apoio, amizade e por ter

feito que eu me sinta em casa.

A Cristina, Fernandinha, Geisamanda e Maria Clara, pela amizade e agradáveis momentos compartilhados.

Às professoras da PUC-Perú, Nadia Gamboa, Vicky Landa, Juana Robles, Patty Morales e Betty Flores pelos conselhos, o incentivo e a amizade.

A Deli, minha melhor amiga, pela grande amizade, o apoio e a incondicionalidade de sempre.

A Katy, Robertito e Eli, pelo grande carinho, e pela eterna amizade.

A Isa, pelos conselhos, a compreensão e o grande carinho.

Aos professores da banca pela paciência na revisão e pela grande contribuição a meu trabalho através de suas sugestões.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelo apoio financeiro.

A todos que não foram mencionados e que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigada.

Resumo

Matos Reyes, Mariela Norma. **Estudos para a determinação de Ni e Pb em líquidos orgânicos estabilizados na forma de microemulsão por Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.** Rio de Janeiro, 2003. 157p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Foi investigada a determinação de Ni e Pb por GFAAS em n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, n-hexadecano e misturas de n-octano + acetona (99+1, v/v), n-octano + bromofórmio (99+1, v/v) e n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Com relação à estabilidade foram preparadas soluções com concentração (ao nível de ng.mL^{-1}) por dissolução direta de padrões orgânicos nos diferentes líquidos orgânicos, apresentando perdas significativas de Ni e Pb depois de alguns minutos. Não foi observado padrão algum relacionado com o comprimento da cadeia carbônica, apesar das perdas menores quando substâncias contendo O, S e Br estiveram presentes. Foi observada uma excelente estabilidade nos diferentes meios orgânicos estudados com a formação de microemulsões. As microemulsões foram preparadas pela mistura de 6,5 mL de propan-1-ol com 3,3 mL de líquido orgânico e 0,1 mL de HNO_3 50% v/v. Foram adicionados Ni e Pb na forma aquosa ou orgânica. Foram aplicadas modificação química convencional e permanente no presente estudo. As etapas de secagem e rampa apresentaram influência na sensibilidade e tiveram que ser otimizadas. Curvas analíticas aquosas apresentaram maiores sensibilidades que aquelas em meio orgânico. Entretanto, foi observada a mesma sensibilidade para os diferentes meios estabilizados com microemulsão. Assim, curvas analíticas em microemulsão, preparadas com um solvente orgânico puderam ser utilizadas. Foram analisadas amostras de gasolina e diesel comercial, depois de sua estabilização na forma de microemulsão e por um procedimento comparativo, observando-se boa concordância entre ambos os procedimentos. Os limites de detecção da

determinação de amostras de gasolina e diesel comercial foram derivados de 10 medidas do branco, sendo estes de 4,5 e 3,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Ni e Pb respectivamente.

Palavras-chave

Determinação de metais traços, frações de petróleo, GFAAS, microemulsão, soluções orgânicas.

Abstract

Matos Reyes, Mariela Norma. **Estudos para a determinação de Ni e Pb em líquidos orgânicos estabilizados na forma de microemulsão por Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.** Rio de Janeiro, 2003. 157p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The behaviour of Ni and Pb in different organic liquids relatively to their determination by GFAAS was investigated. The following organic liquids were studied: n-hexane, n-heptane, n-octane, iso-octane, toluene, n-decane, hexadecane and mixtures of n-octane + acetone (99+1, v/v), n-octane + bromoform (99+1, v/v), and n-octane + carbon disulfide (99+1, v/v). Concerning stability, ng ml^{-1} solutions prepared by direct dissolution of organic standards in the different organic liquids showed significant Ni and Pb losses after only few minutes. No clear loss pattern related to chain length or form could be observed, although the losses were systematically slower when the O, S and Br compounds were present. Excellent long term sample stabilization was observed for the different organic media investigated if microemulsions are used. Microemulsions were prepared by mixing 6.5 ml of propan-1-ol with 3.3 ml of the organic liquid and 0.1 ml of 50% v/v HNO_3 . Ni and Pb could be added in the aqueous or aqueous forms. Conventional aqueous modification was allowed as well as Ir as permanent modifier. The dry and ramp steps showed to influence sensitivity, and must be carefully optimized. The same sensitivity was observed for the different microemulsion stabilized organic media. Thus, calibration with microemulsions prepared with a single organic solvent was possible. Commercial gasoline and diesel samples were analyzed after microemulsion stabilization and by a comparative procedure. Good concordance between both procedures was observed. Detection limits ($k=3$) in the original gasoline or diesel samples, derived from ten blank measurements were 4.5 and $3.6 \mu\text{g l}^{-1}$ for Ni and Pb,

respectively, well above the values found in the analyzed samples.

Key- words

GFAAS, microemulsion, organic solutions, petroleum fractions, trace metal determination.

Sumário

1 Introdução.....	22
1.1. O petróleo.....	24
1.1.1 Considerações gerais.....	24
1.1.2. Classificação e composição.....	25
1.2. Traços metálicos em derivados de petróleo.....	31
1.3. Determinação de elementos traços em produtos derivados de petróleo por espectrometria de absorção atômica.....	33
1.3.1. Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).....	33
1.3.2. Espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GFAAS).....	34
1.3.2.1. Modificadores químicos.....	35
1.4. Preparo de amostra.....	36
1.4.1. Análise direta.....	36
1.4.2. Mineralização.....	37
1.4.3. Emulsões.....	38
1.5. A determinação de elementos traços em líquidos orgânicos a nível de ng.mL^{-1}	40
1.5.1. A questão da estabilidade da amostra.....	40
1.5.2. Problemas específicos ao GFAAS.....	40
1.6. Microemulsões.....	41
2 Objetivos.....	44
3 Parte Experimental.....	45
3.1. Instrumentação.....	45
3.2. Soluções, reagentes e materiais.....	45
3.3. Procedimentos.....	47
3.3.1. Estudo de estabilidade das soluções.....	47
3.3.2. Estudo da estabilidade com microemulsões.....	47
3.3.3. Otimização do programa de temperatura.....	47
3.3.4. Estudo da influência da composição das microemulsões.....	48
3.3.5. Estudo das sensibilidades relativas.....	48

4 Resultados e discussão.....	49
4.1. Estudo de soluções de Ni _{Conostan} e Pb _{Conostan} em meio orgânico.....	49
4.2. Estudo da estabilidade de Ni _{Conostan} e Pb _{Conostan} em microemulsão.....	53
4.3. Otimização dos programas de temperatura: curvas de temperaturas de pirólise e atomização.....	57
4.4. Procedimentos de calibração.....	75
4.4.1. Validação do método.....	99
4.4.2. Limite de detecção.....	104
4.4.3. Pulsos de absorção.....	105
5 Conclusões.....	108
6 Referências Bibliográficas.....	110
7 Anexos.....	116

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química do óleo bruto e do gás natural.....	26
Tabela 2 - Classes de hidrocarbonetos presentes no óleo cru ^{2,3}	27
Tabela 3 - Porcentagens de hidrocarbonetos no gás natural ^{2,3}	27
Tabela 4 - Porcentagem média de cada fração do óleo produzido na refinaria...30	
Tabela 5 - Metais traço ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) em combustíveis destilados ⁶	31
Tabela 6 - Programa de temperatura para a determinação de Ni.....	49
Tabela 7 - Programa de temperatura para a determinação de Pb.....	50
Tabela 8 - Temperaturas ótimas de pirólise e atomização para a determinação de Ni em sistemas estabilizados por microemulsão, sem modificador, com modificador Pd/Mg(NO ₃) ₂ e modificador permanente Ir.....	64
Tabela 9 - Temperaturas ótimas de pirólise e atomização para a determinação de Pb em sistemas estabilizados por microemulsão, sem modificador, com modificador Pd/Mg(NO ₃) ₂ e modificador permanente Ir.....	74
Tabela 10 - Programa de temperatura definitivo para determinação de Ni.....	77
Tabela 11 - Inclinações das curvas analíticas ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) e razões de sensibilidade ($m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$) para solução aquosa e para os diferentes sistemas estudados, estabilizados na forma de microemulsão, Ni _{Conostan} , com rampa de pirólise 40°C/s.....	85
Tabela 12 - Inclinações das curvas analíticas ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) e razões de sensibilidade ($m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$) para solução aquosa e para os diferentes sistemas estudados, estabilizados na forma de microemulsão, Ni _{Conostan} , com rampa de pirólise 20°C/s.....	86
Tabela 13 - Sensibilidades ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) e razões de sensibilidade ($m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$) para solução aquosa e os diferentes meios estudados estabilizados na forma de microemulsão, com o Pb presente em diferentes formas, sem modificador.....	96
Tabela 14 - Sensibilidades ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) e razões de sensibilidade ($m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$) para solução aquosa e os diferentes meios estudados estabilizados na forma de microemulsão, com o Pb presente em diferentes formas, com modificador Pd/Mg(NO ₃) ₂	97
Tabela 15 - Sensibilidades ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) e razões de sensibilidade ($m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$) para solução aquosa e os diferentes meios estudados estabilizados na forma de microemulsão, com o Pb presente em diferentes formas, com modificador permanente Ir.....	98

Tabela 16 - Resultados obtidos na determinação de Ni em amostras de gasolina comercial pelo método A (UOP 391-91) e o método C, (n=6, $\pm s$, $\mu\text{g.L}^{-1}$).....	101
Tabela 17 - Resultados obtidos na determinação de Ni em amostras de diesel comercial pelo método A (UOP 391-91) e o método C, (n=6, $\pm s$, $\mu\text{g.L}^{-1}$).....	102
Tabela 18 - Resultados obtidos na determinação de Pb em amostras de gasolina e diesel pelo método B (ASTM D3237-90) e o método C, (n=6, $\pm s$, $\mu\text{g.mL}^{-1}$)..	103
Tabela 19 - Limite de detecção de Ni e Pb utilizando o procedimento proposto.....	104

Lista de Figuras

Figura 1 - Produção de óleo da Petrobrás x Demanda Nacional.....	25
Figura 2 - Estrutura das microemulsões em função de sua composição: (a) sistema W/O (água em óleo) (b) sistema bicontínuo (c) sistema O/W (óleo em água).....	42
Figura 3 - Diagrama de fases de um sistema O/W e W/O.....	42
Figura 4 - Estabilidade de Ni (Conostan, 100 µg.L ⁻¹) em diferentes meios orgânicos: (■) n-hexano; (●) n-heptano; (△) n-octano; (▽) n-decano; (◆) n-hexadecano; (◀) iso-octano; (●) tolueno; (●) n-octano + acetona (99+1, v/v); (*) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v); (●) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v); (●) n-hexano, amostrado diretamente do tubo de 15 mL; () tolueno, diretamente do tubo de 15 mL; (X) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), diretamente do tubo de 15 mL.....	51
Figura 5 - Estabilidade de Pb (Conostan, 100 µg.L ⁻¹) em diferentes meios orgânicos: (■) n-hexano; (●) n-heptano; (△) n-octano; (▽) n-decano; (●) n-hexadecano; (●) iso-octano; (◀) tolueno; (●) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v); (●) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v); (*) n-octano + acetona (99+1, v/v).....	52
Figura 6 - Variação da absorvância com a proporção líquido orgânico/1-propanol: (■) n-hexano; (■) n-octano; (■) n-decano; (■) iso-octano; (■) tolueno; (■) n-octano+disulfeto de carbono (99+1, v/v).....	54
Figura 7 - Estabilidade de soluções de Ni (Conostan, 100 µg.L ⁻¹), em diferentes meios orgânicos estabilizados como microemulsão: (■) n-hexano; (●) n-heptano; (△) n-octano; (▽) n-decano; (●) n-hexadecano; (◀) iso-octano; (●) tolueno; (●) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v); (*) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v); (●) n-octano + acetona (99+1, v/v).....	55
Figura 8 - Estabilidade de soluções de Pb (Conostan, 100 µg.L ⁻¹), em diferentes meios orgânicos estabilizados de microemulsão: (■) n-hexano; (●) n-heptano; (△) n-octano; (▽) n-decano; (●) n-hexadecano; (◀) iso-octano; (●) tolueno; (●) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v); (*) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v); (●) n-octano + acetona (99+1, v/v).....	56
Figura 9 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Ni _{aq} , sem modificador, em meios estabilizados na forma de microemulsões (a,e) iso-	

- octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1150 °C.....58
- Figura 10 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Ni_{aq} , com modificador Pd/Mg(NO₃)₂, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, Temperatura de pirólise durante a atomização: 1500 °C.....59
- Figura 11 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Ni_{aq} , com modificador permanente Ir, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1150 °C.....60
- Figura 12 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de $Ni_{Conostan}$, sem modificador, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1150 °C.....61
- Figura 13 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de $Ni_{Conostan}$, com modificador Pd/Mg(NO₃)₂, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1150 °C.....62
- Figura 14 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de $Ni_{Conostan}$, com modificador permanente Ir, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1150 °C.....63
- Figura 15 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb_{aq} , sem modificador, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.65
- Figura 16 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb_{aq} , com modificador Pd/Mg(NO₃)₂, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-

octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.....66

Figura 17 - Curvas de temperaturas de pirólise (A) e atomização (B) de Pb_{aq} , com modificador permanente Ir, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: iso-octano; n-decano; n-octano + acetona (99+1, v/v); n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.....67

Figura 18 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de $Pb_{Conostan}$, sem modificador, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.....68

Figura 19 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de $Pb_{Conostan}$, com modificador Pd/Mg(NO₃)₂, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.....69

Figura 20 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de $Pb_{Conostan}$, com modificador permanente Ir, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.....70

Figura 21 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb_{CHB} , sem modificador, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.....71

Figura 22 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb_{CHB} , com modificador Pd/Mg(NO₃)₂, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.....72

Figura 23 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb_{CHB} , com modificador permanente Ir, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a

- pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1750 °C.....73
- Figura 24 - Curvas analíticas, aquosa e em meio orgânico (Ni_{Conostan}), sem modificador e com rampa 40°C/s, estabilizadas na forma de microemulsão em: (■)n-hexano, (●) n-heptano, (◄) n-octano, (▼) n-decano, (◆) iso octano, (•) tolueno, (▷) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▲) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), (*) n-octano + acetona (99+1, v/v), (●) água.....78
- Figura 25 - Curvas analíticas, aquosa e em meio orgânico (Ni_{Conostan}), sem modificador e com rampa 20°C/s, estabilizadas na forma de microemulsão em: (■)n-hexano, (●) n-heptano, (◄) n-octano, (▼) n-decano, (◆) iso octano, (•) tolueno, (▷) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▲) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), (*) n-octano + acetona (99+1, v/v), (●) água.....79
- Figura 26 - Curvas analíticas, aquosa e em meio orgânico (Ni_{Conostan}), com modificador Pd/Mg(NO₃)₂ e com rampa 20°C/s, estabilizadas na forma de microemulsão em: (■)n-hexano, (●) n-heptano, (◄) n-octano, (▼) n-decano, (◆) iso octano, (◄) tolueno, (▷) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (?) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), (*) n-octano + acetona (99+1, v/v), (●) água.....80
- Figura 27 - Curvas analíticas, aquosa e em meio orgânico (Ni_{Conostan}), com modificador permanente Ir e com rampa 20°C/s, estabilizadas na forma de microemulsão em: (■)n-hexano, (●) n-heptano, (◄) n-octano, (▼) n-decano, (◆) iso octano, (•) tolueno, (▷) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▲) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), (*) n-octano + acetona (99+1, v/v), (●) água.....81
- Figura 28 - Curvas analíticas aquosa e Ni_{aq}, sem modificador e com rampa 20 °C/s, estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (▷) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (◄) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.....82
- Figura 29 - Curvas analíticas aquosa e Ni_{aq}, com modificador Pd/Mg(NO₃)₂ e com rampa 20 °C/s, estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (▷) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1,v/v), (◄) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.....83
- Figura 30 - Curvas analíticas aquosa e Niaq, com modificador permanente Ir e com rampa 20 °C/s, estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-

heptano, (*) n-decano, (▶) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (◄) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.....84

Figura 31 - Curvas analíticas aquosa e $Pb_{Conostan}$, sem modificador estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▶) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.....87

Figura 32 - Curvas analíticas aquosa e $Pb_{Conostan}$, com modificador $Pd/Mg(NO_3)_2$ estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▶) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.....88

Figura 33 - Curvas analíticas aquosa e $Pb_{Conostan}$, com modificador permanente Ir estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▶) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.....89

Figura 34 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{CHB} , sem modificador estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▶) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.....90

Figura 35 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{CHB} , com modificador $Pd/Mg(NO_3)_2$ estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▶) n-octano + acetona(99+1, v/v), (▼) água.....91

Figura 36 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{CHB} , com modificador permanente Ir estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▶) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.....92

Figura 37 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{aq} , sem modificador estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▶) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.....93

Figura 38 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{aq} , com modificador $Pd/Mg(NO_3)_2$ estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▶) n-octano + acetona(99+1, v/v), (▼) água.....94

Figura 39 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{aq} , com modificador permanente Ir estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (►) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.....95

Figura 40 - Pulsos de absorção para Níquel (2ng): (a) Ni_{aq} ; (b) Ni_{aq} em microemulsão; (c) $Ni_{Conostan}$ em microemulsão.....106

Figura 41 - Pulsos de absorção para Chumbo (2ng): (a) Pb_{aq} ; (b) Pb_{aq} em microemulsão; (c) $Pb_{Conostan}$ em microemulsão (d) Pb_{CHB} em microemulsão...107

Lista de Abreviaturas

ASTM	Sociedade Americana para Testes de Materiais
AAS	Espectrometria de absorção atômica
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
L.O.D	Limite de detecção
m_{org}	Coefficiente angular da curva analítica em meio orgânico
m_{aq}	Coefficiente angular da curva analítica em meio aquoso
n	número de leitura
Ni_{aq}	Níquel na forma de sal inorgânico
$Ni_{Conostan}$	Níquel na forma de alquil aril sulfonato
O/W	Óleo em água
Pb_{aq}	Chumbo na forma de sal inorgânico
$Pb_{Conostan}$	Chumbo na forma de alquil aril sulfonato
Pb_{CHB}	Chumbo na forma de cicloexano butirato
QAV	Querosene de aviação
s	Desvio padrão estimado
STPF	“Stabilized temperature program furnace”
T_a	Temperatura ótima de atomização
T_p	Temperatura ótima de pirólise
THF	Atomizador de filtro aquecido transversalmente
TGF	Atomizador de grafite aquecido transversalmente
W/O	Água em óleo