

3

Otimizações experimentais e instrumentais.

3.1.

Otimização da composição das MEs de querosene e de óleo lubrificante visando aplicação eletroquímica.

Com o intuito de viabilizar a aplicação eletroanalítica das MEs de querosene e de óleo lubrificante, foi realizada uma criteriosa otimização da composição das mesmas no sentido de se obter quatro características principais: (i) homogeneidade da mistura, (ii) estabilidade do meio, (iii) possibilidade de obtenção de sinal analítico intenso e (iv) baixa impedância e sinal de fundo. A escolha foi por uma composição sem a adição de detergente, utilizando um solvente comum (co-solvente) para obter-se a mistura homogênea entre meio aquoso e meio oleoso (querosene ou óleo lubrificante). Após vários testes, usando diversos reagentes os co-solventes selecionados foram o 1-propanol e o 1-butanol. A escolha do 1-propanol para a fração de querosene foi feita baseada no sucesso em experiências prévias do grupo de pesquisa na preparação de MEs de gasolina e de diesel visando análises por espectrometria atômica (Brandão *et al*, 2008). Para óleo lubrificante, uma fração mais pesada, um co-solvente de cadeia orgânica maior foi requerido (butanol).

Ao contrário das MEs utilizadas para introdução de amostras oleosas em atomizadores, no caso das análises por espectrometria atômica, nas análises eletroquímicas é requerido um meio contendo eletrólitos para permitir condução de corrente elétrica. Isso pode ser conseguido pelo uso de solução aquosa contendo eletrólitos na sua preparação. No caso desse trabalho, isso foi conseguido pelo uso de solução aquosa de ácido nítrico, que além de introduzir eletrólitos no meio microemulsionado, provocou a uniformização das espécies químicas que contém o analito de interesse. Isso é, transforma quaisquer espécies metalo-orgânicas para a forma inorgânica em solução (Cardoso,2007).

O estudo para se encontrar a composição final das MEs partiu primeiro da decisão de ter pelo menos 10%, em volume, de amostra (querosene ou solução de óleo lubrificante em xileno). A segunda decisão foi a de escolher a estratégia para preparação das MEs. As MEs de frações mais leves de petróleo, como a

gasolina, são preparadas diretamente pela mistura das quantidades selecionadas dos componentes (fase aquosa, amostra oleosa e co-solvente) obtendo-se, ao final, a sistema transparente, homogêneo e estável. No caso de frações mais pesadas, essa estratégia não funciona. Assim, o método de adições parciais foi utilizado. Nesse caso, a pequenas quantidades da amostra (querosene ou óleo lubrificante em xileno) é adicionada pequena quantidade de fase aquosa (água ou ácido nítrico concentrado), seguida de co-solvente até que a mistura homogênea seja obtida. Em seguida, mais uma fração de amostra é adicionada e o processo é repetido várias vezes até que se tenha uma composição final com a quantidade de amostra desejada. Após cada adição de amostra a mistura foi agitada vigorosamente para permitir contato entre amostra e o ácido nítrico da fase aquosa.

Várias composições foram testadas, variando-se as quantidades de fase aquosa e quantidades e tipos de co-solventes. Os melhores resultados foram conseguidos, no caso da ME de querosene, com as seguintes proporções, em volume, dos componentes: 10% de querosene, 77% de 1-propanol e 13% de fase aquosa (sendo que 5% ácido nítrico concentrado e 8% água). Para a ME de óleo lubrificante as proporções, em volume, consideradas ótimas foram as seguintes: 80% 1-butanol, 10% de fase aquosa (sendo 5% de ácido nítrico concentrado) e 10% solução de óleo lubrificante em xileno. A solução de xileno foi usada para facilitar a incorporação do óleo na ME e sua composição original foi 0,2 g de óleo lubrificante em xileno, perfazendo volume final de 5 mL. Em ambos os casos, as MEs obtidas foram homogêneas e estáveis por pelo menos 24 h (algumas até 48 h). A ME de óleo lubrificante apresentou uma coloração amarelada, porém transparente (Figura 7). Já a ME de querosene foi transparente e incolor como pode ser visto na Figura 8.

Em termos de desempenho das MEs como meio para eletroanálise, testes com medições de sinal de Pb (II) foram realizados em função da quantidade de ácido e outros eletrólitos adicionados no meio. Para tal, Pb (II) (a partir de um padrão inorgânico) foi adicionado à fase aquosa antes dessa ser incorporada à ME. A quantidade de ácido nítrico concentrado foi variada de 2,5 a 10%, em volume, como fase aquosa da ME. Ao longo do processo de medição, observou-se uma descamação do eletrodo de trabalho para as composições contendo acima de 10% de ácido. Esse fato pode explicar também a queda de sinal analítico observado para o Pb (II) nas composições contendo maior proporção de ácido concentrado (Figura 9 e Figura 10). Outro teste foi realizado com a adição de acetato de potássio no meio aquoso como fonte de eletrólitos. Nesses

casos, não se observaram melhorias de sinal do Pb (II) ou a diminuição significativa da linha base do voltamograma quando comparado ao resultado observado com MEs contendo 5% de ácido nítrico. Na Figura 11 são mostrados os voltamogramas típicos para Pb em meio contendo 5% ácido nítrico (A) e o respectivo branco (B).



Figura 7 - ME de óleo lubrificante.



Figura 8 - ME de querosene

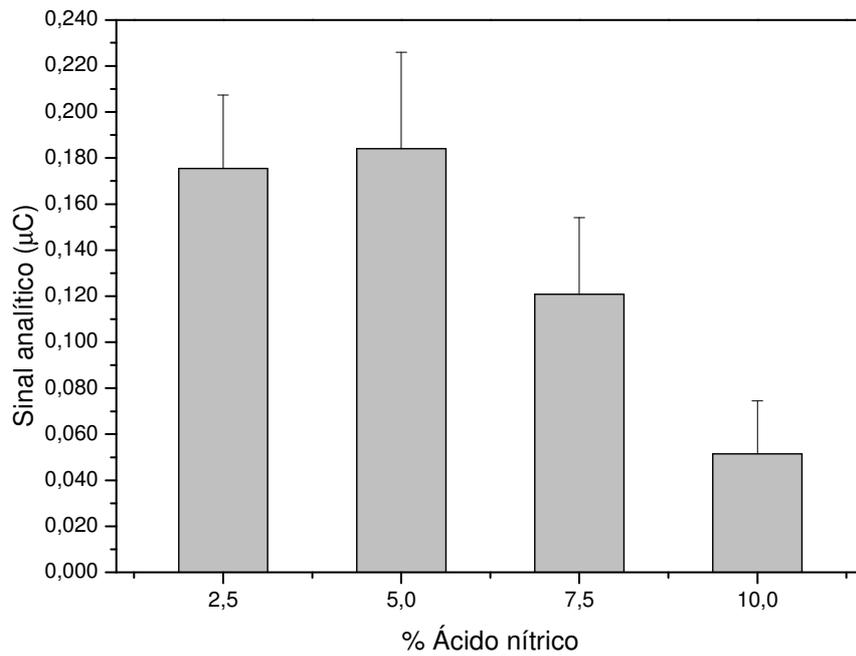


Figura 9 - Efeito da presença de diferentes quantidades de ácido nítrico concentrado no sinal de Pb (II) em ME de querosene.

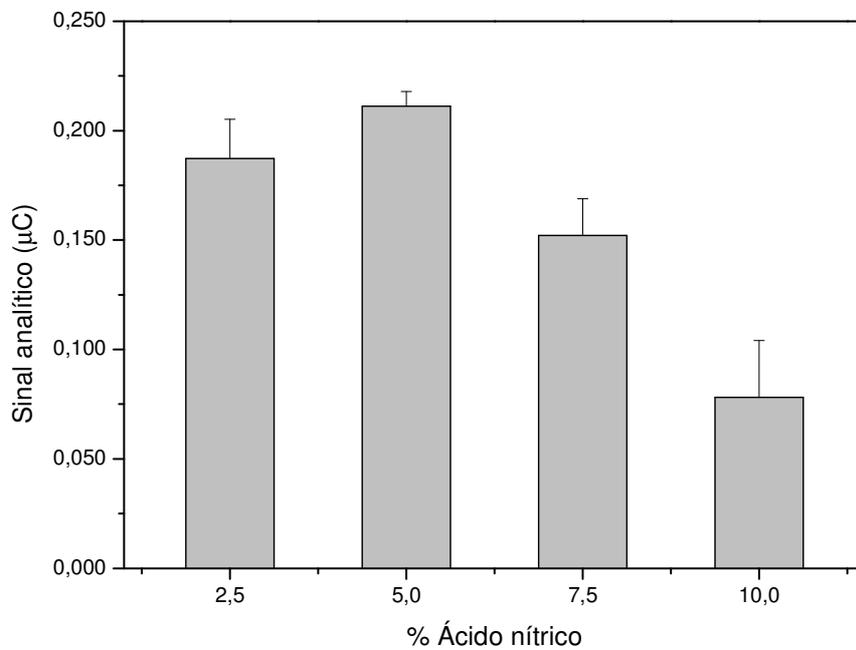


Figura 10 - Efeito da presença de diferentes quantidades de ácido nítrico concentrado no sinal de Pb (II) em ME de óleo lubrificante.

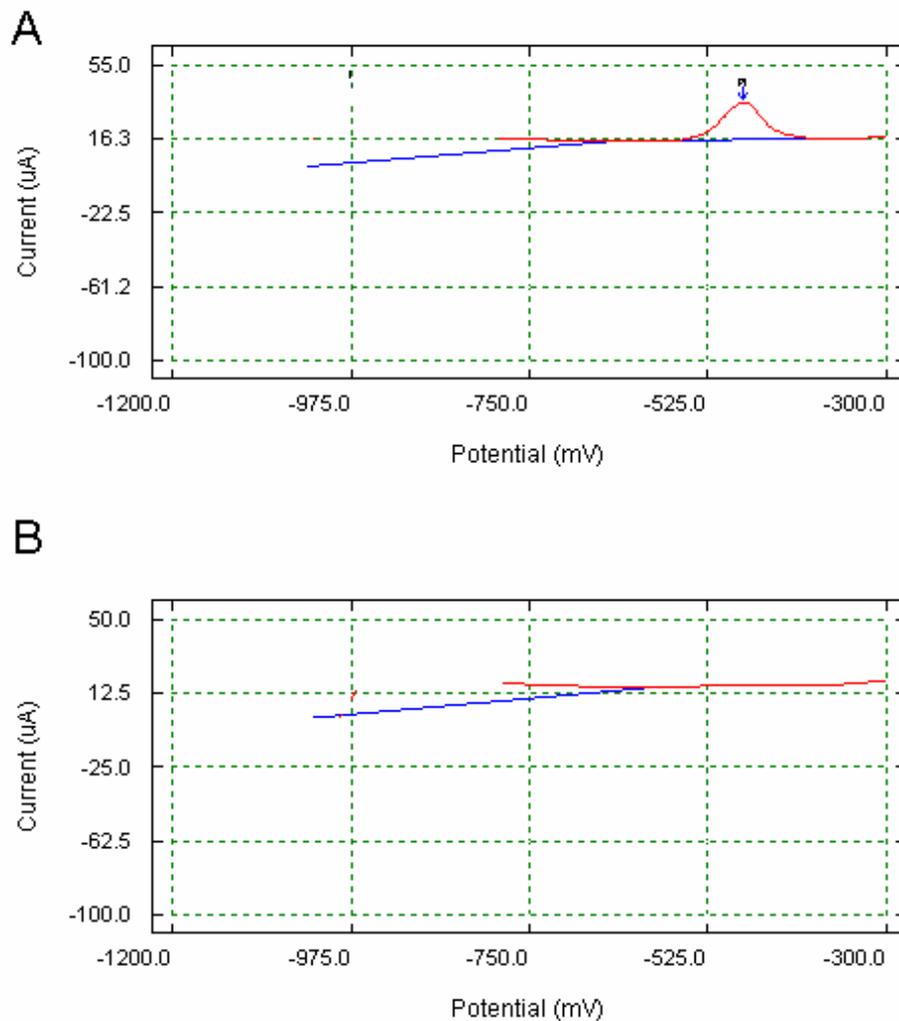


Figura 11 - Voltamogramas típicos de Pb (II) em meio contendo 5% de ácido nítrico (A) e seu respectivo branco (B).

3.2.

Otimização dos parâmetros instrumentais para determinação de chumbo em querosene e em óleo lubrificante usando eletrodo de filme de bismuto.

3.2.1.

Estudo do efeito da influência da concentração de Bi (III) para formação *in situ* do filme de bismuto.

Existe uma relação entre a quantidade de Bi (III) adicionado à cela eletroquímica para a formação do filme e o sinal analítico da espécie química de interesse que é acumulada no filme e posteriormente redissolvida. Um estudo foi

realizado para encontrar a quantidade ótima da solução Bi (III) $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ a ser adicionado nas MEs de querosene e de óleo lubrificante. Para tal, fixou-se o valor da concentração do Pb (II) e variou-se a quantidade de nitrato de bismuto adicionada na cela. Verificou-se que em ambos os casos (ME de querosene e ME de óleo lubrificante), o melhor sinal foi obtido com o uso de $40 \mu\text{L}$ da solução de Bi (III) (ou seja 191 nmol de Bi) como indicado na Figura 12 e na Figura 13. Verificou-se também que ao variar a quantidade adicionada em mais ou menos $10 \mu\text{L}$, tem-se o decréscimo de sinal. Optou-se por escolher o volume de $40 \mu\text{L}$, muito embora verificou-se a necessidade de se realizar um estudo de robustez para verificar o efeito causado por pequenas variações desse parâmetro no sinal analítico. Os estudos de robustez indicaram que variações de $\pm 1 \mu\text{L}$ não alteraram significativamente o resultado obtido com $40 \mu\text{L}$ de padrão de Bi (III), logo uma condição razoavelmente robusta foi encontrada.

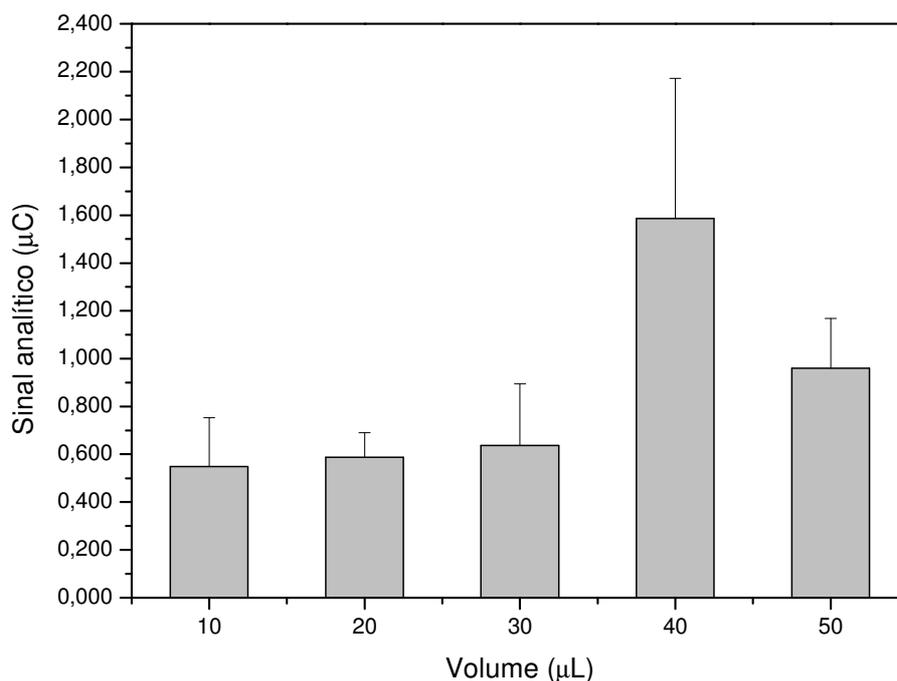


Figura 12 - Efeito da quantidade adicionada de Bi (III) $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ no sinal do Pb (II) $4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de querosene usando BiFE.

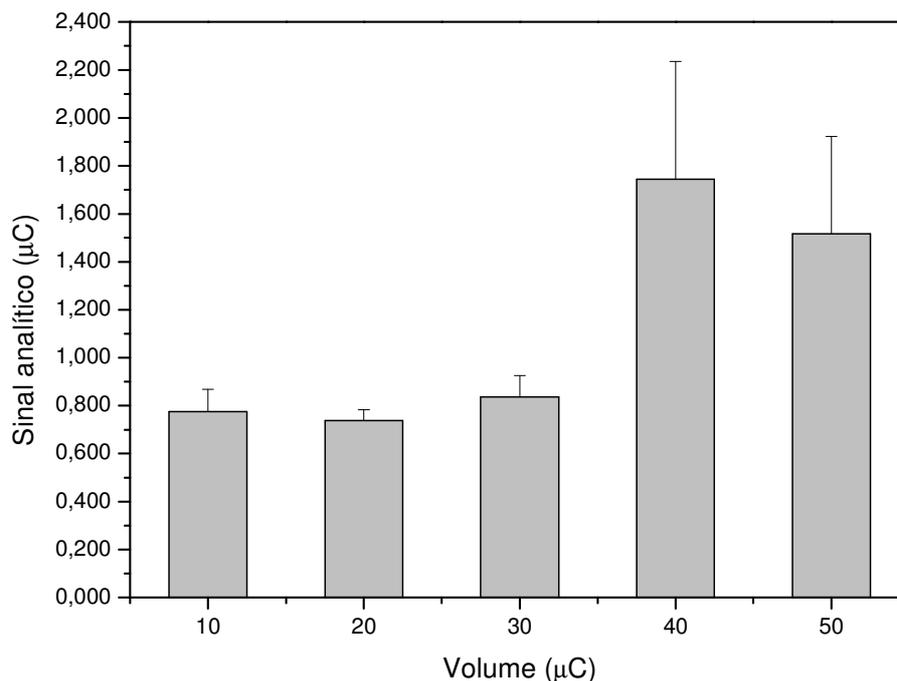


Figura 13 - Efeito da quantidade adicionada de Bi(III) $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ no sinal do Pb (II) $4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de óleo lubrificante usando BiFE.

3.2.2. Estudo do potencial de deposição do chumbo no filme de bismuto.

O potencial de deposição ou potencial de acumulação do analito é a diferença de potencial que se aplica ao eletrodo com o objetivo de pré-concentrar o analito de interesse no material do eletrodo, antes de iniciar a redissolução do mesmo para obtenção do sinal analítico. O valor da capacitância da dupla camada e a capacidade que o analito tem de adsorver no eletrodo de trabalho ou de formar amálgama com o material do eletrodo de trabalho é alterado em função da variação desse potencial. Para que a pré-concentração seja efetiva, ela é realizada com a solução sob agitação constante de modo a aumentar o transporte de massa do analito da solução para o eletrodo (Pacheco,2004).

Para encontrar o potencial ótimo para a deposição do Pb (II) em ME de querosene e de óleo lubrificante, utilizou-se o modo de varredura de onda quadrada (SWV), variando o potencial de deposição de -1400 a -800 mV e

fixando as outras condições experimentais como a concentração do analito ($7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$), o incremento da velocidade de varredura (4 mV), amplitude (100 mV) frequência (100 Hz) e tempo de deposição (60 s). Na Figura 14, o resultado desse estudo para a ME de querosene é apresentado, indicando a opção pelo potencial de deposição de -1200 mV. Para a ME de óleo lubrificante (Figura 15) um resultado semelhante foi obtido, sendo também escolhido o potencial de deposição igual a -1200 mV.

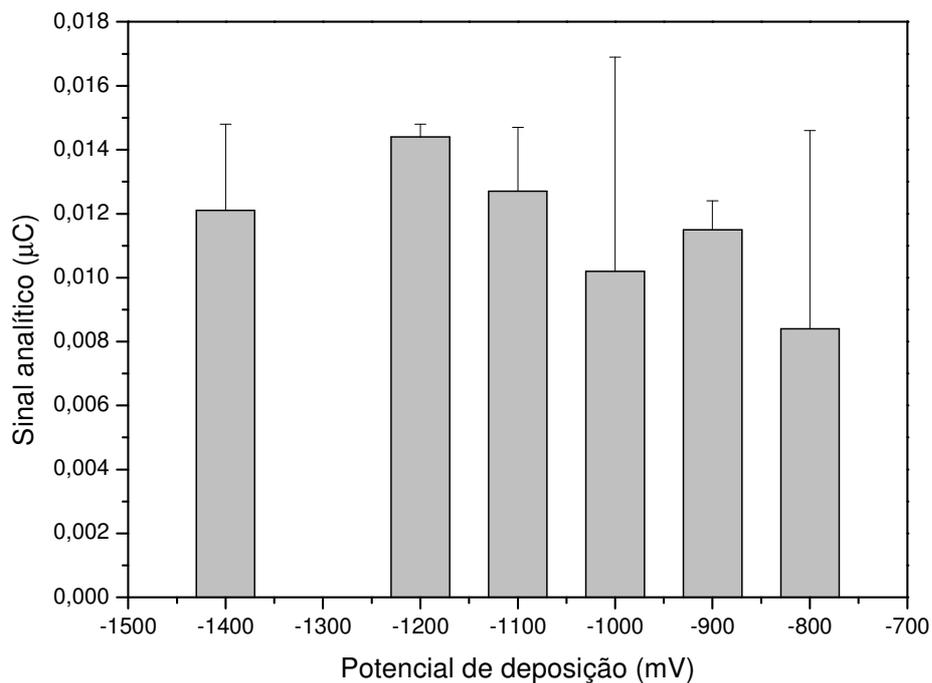


Figura 14 - Efeito da aplicação de diferentes potenciais de deposição no sinal do Pb(II) $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de querosene usando BiFE.

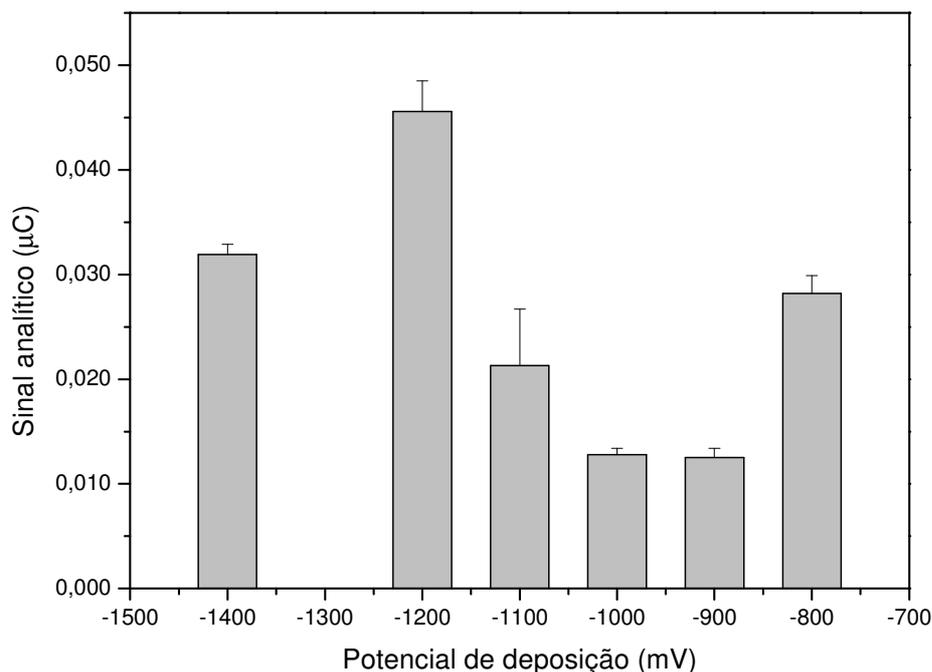


Figura 15 - Efeito da aplicação de diferentes potenciais de deposição no sinal do Pb(II) $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de óleo lubrificante usando BiFE.

3.2.3.

Estudo do tempo para a deposição do chumbo no filme de bismuto.

A deposição do analito, no caso o chumbo, no material do eletrodo de trabalho é feita eletroliticamente aplicando-se o potencial de deposição durante um determinado tempo e sob agitação constante da solução da cela eletrolítica. O tempo de deposição é escolhido em função da espécie eletroativa, ficando geralmente entre 30s e 3min. No caso das espécies químicas metálicas ionizadas em solução, ocorrerá a redução das mesmas com a conseqüente deposição sobre a superfície do eletrodo de trabalho na forma de amálgama com bismuto (Equação 14) (Economou,2005).



Para a realização do estudo, variou-se o tempo de deposição do analito de 60 a 600 s, com aplicação de potencial em -1200 mV. Os outros parâmetros instrumentais foram fixados como indicado na seção anterior. Para ambas as

MEs, verificou-se o aumento significativo do sinal em função do tempo de deposição, sendo o valor máximo observado em 600 s (o maior tempo aplicado). Para esse trabalho, optou-se pelo uso do tempo de deposição igual a 240 s para as MEs. Essa escolha foi motivada pela minimização do tempo do processo de medição de sinal, no entanto, ficou aberta a opção de utilizar maiores tempos no caso de se precisar aumentar a sensibilidade da resposta analítica. Na Figura 16 e na Figura 17, os resultados obtidos nesse estudo são mostrados respectivamente para as MEs de querosene e de óleo lubrificante.

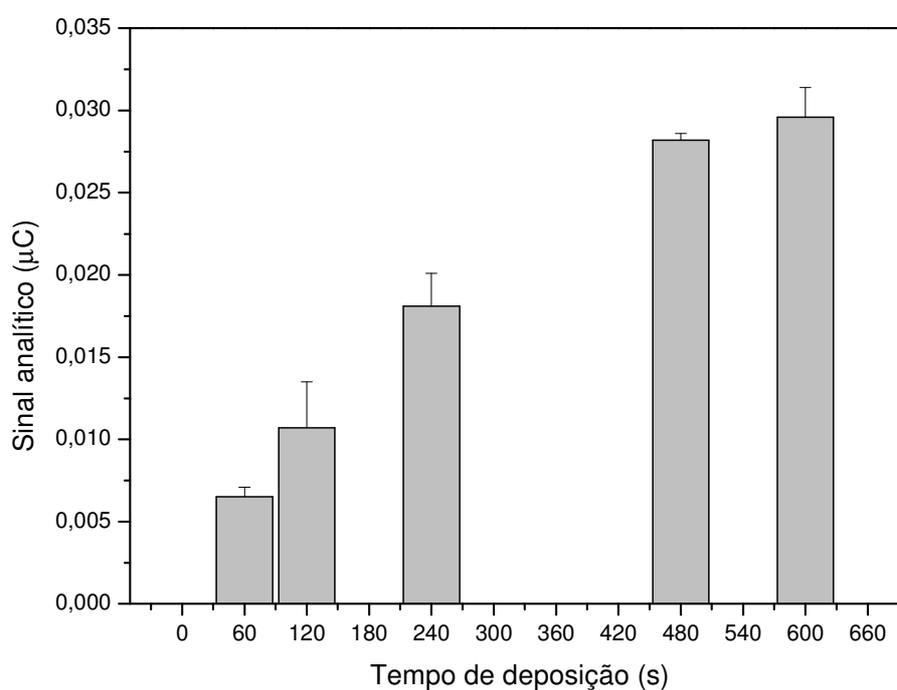


Figura 16 - Efeito da aplicação de diferentes potenciais de deposição no sinal do Pb (II) $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de querosene usando BiFE.

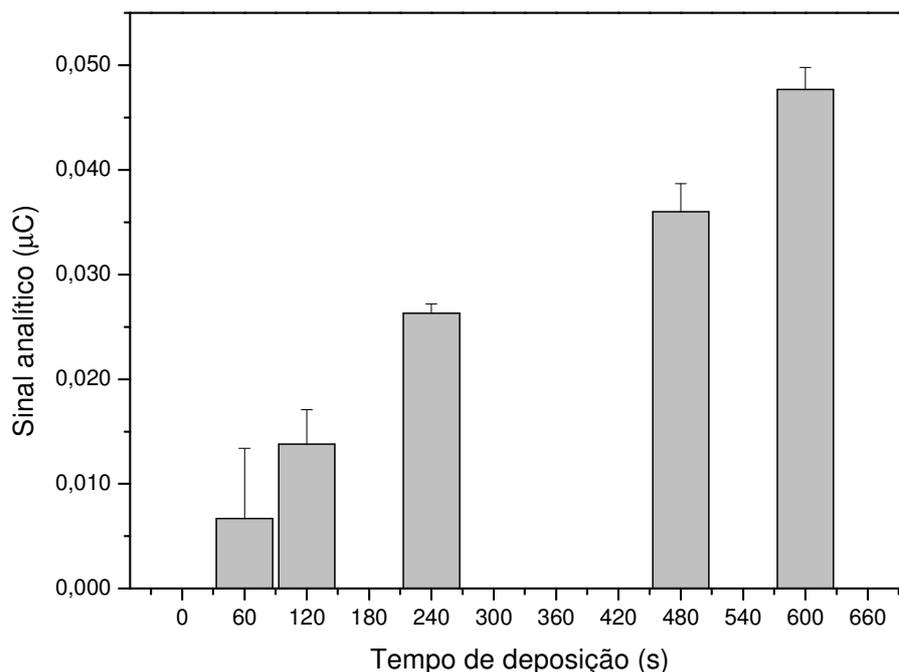


Figura 17 - Efeito da aplicação de diferentes potenciais de deposição no sinal do Pb (II) $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de óleo lubrificante usando BiFE.

3.2.4.

Estudo da influência da amplitude de pulso.

Na voltametria com varredura no modo SWA pode-se aplicar amplitudes de pulso com valores muito altos sem que haja perda da resposta linear do sinal analítico e perda de resolução do pico. Sendo assim, variou-se as amplitudes de pulso entre 25 e 250 mV, fixando os demais parâmetros instrumentais nos valores indicados nas seções anteriores. Para a ME de querosene, conseguiu-se obter pulsos de sinal de analito até a amplitude de 150 mV. Para valores maiores, não foram observados sinais. Já para a ME de óleo lubrificante, obteve-se sinal com pulsos de até 200 mV. A amplitude escolhida para medição de sinal do Pb (II) nas MEs de querosene e de óleo lubrificante foi de 25 mV, pois nesse valor, o alargamento do pico foi menor, implicando em melhor resolução, no caso de se verificar pulsos de outras espécies químicas, por exemplo o Cd (II), na proximidade do pico do analito de interesse. Esse fenômeno de alargamento de pulso pode ser observado na Figura 18 onde são mostrados voltamogramas de Pb (II) na ME de querosene utilizando amplitude de pulso escolhida 25 mV (A) e

um valor de amplitude de pulso mais elevado, 150 mV (B). Na Figura 19 também são mostrados voltamogramas de Pb (II) na ME de óleo lubrificante utilizando a amplitude de pulso escolhida 25 mV (A) e a amplitude de pulso de 200 mV (B). As variações das correntes de pico do analito em função do aumento da amplitude de pulso são mostradas na Figura 20 e na Figura 21.

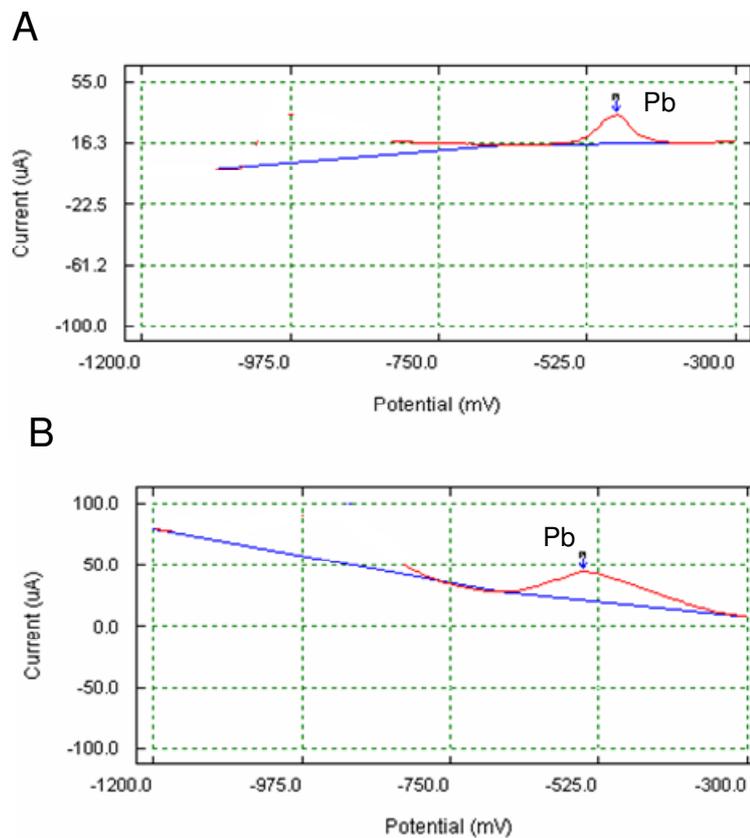


Figura 18 - Voltamogramas de redissolução anódica de Pb em ME de querosene utilizando duas amplitudes de pulso diferentes: (A) 25mV e (B) 150mV.

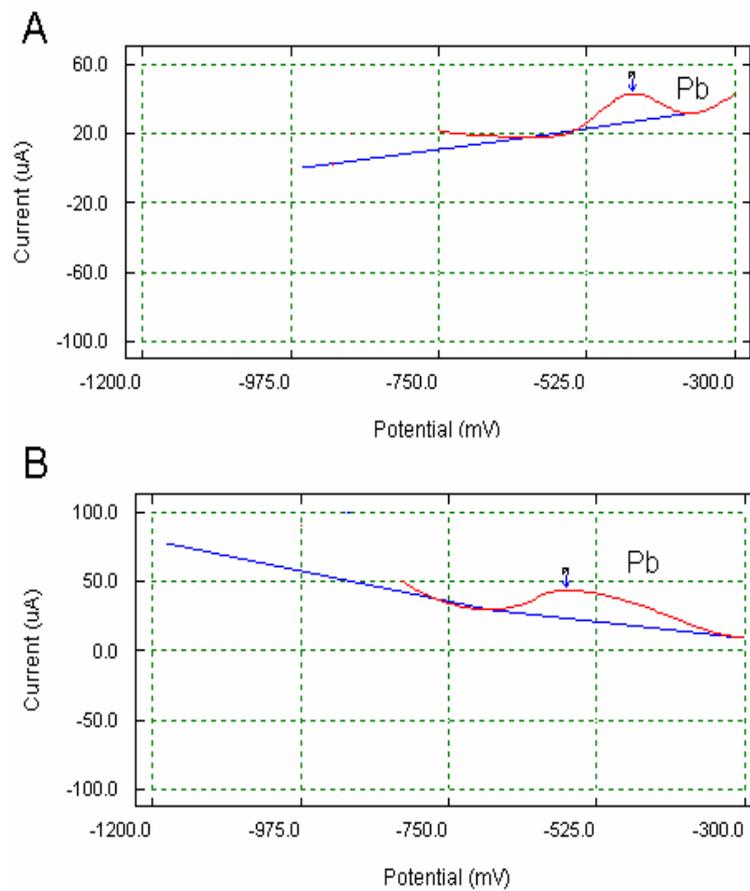


Figura 19 - Voltamogramas de redissolução anódica de Pb em ME de óleo lubrificante utilizando duas amplitudes de pulso diferentes: (A) 25mV e (B) 200mV.

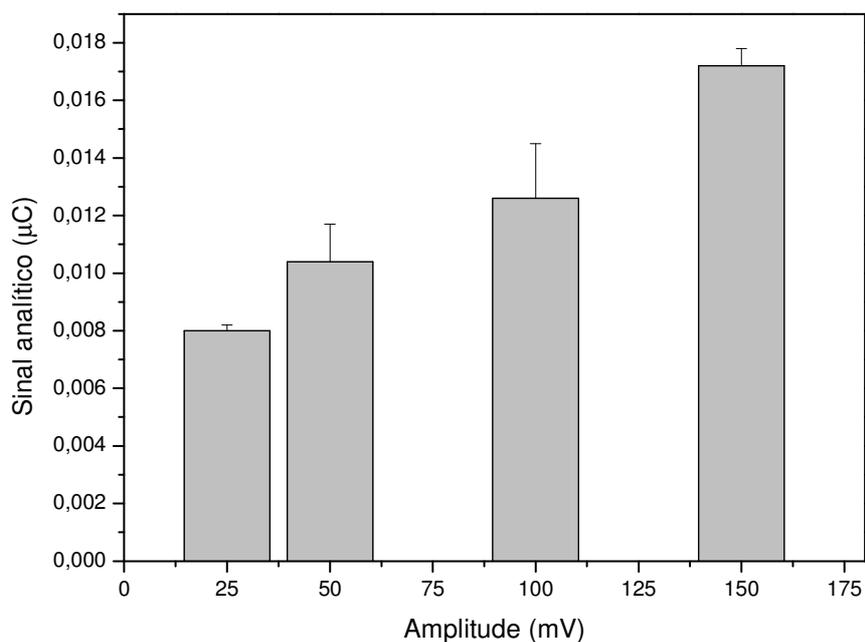


Figura 20 - Efeito da aplicação de diferentes valores de amplitude de pulso no sinal do Pb (II) $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de querosene usando BiFE.

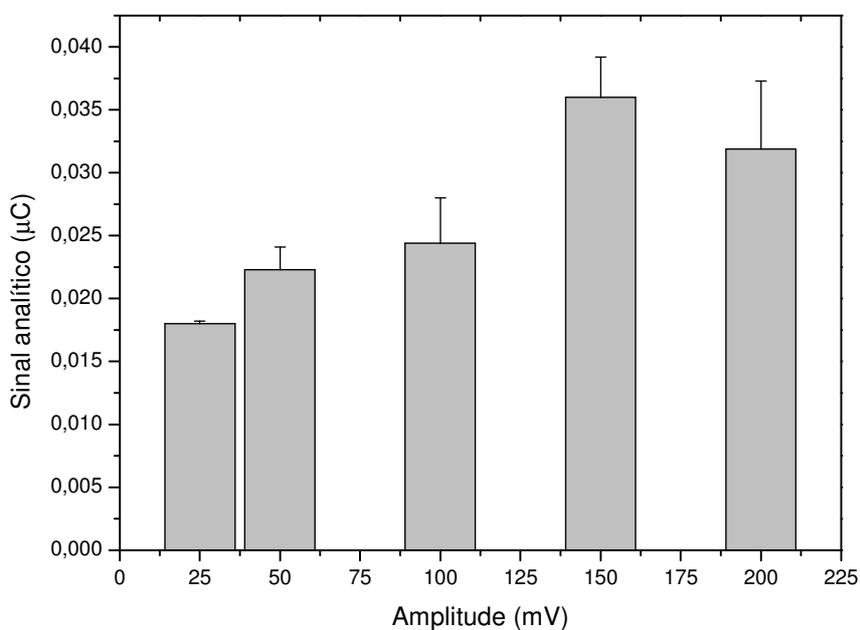


Figura 21 - Efeito da aplicação de diferentes valores de amplitude de pulso no sinal do Pb (II) $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de óleo lubrificante usando BiFE.

3.2.5. Estudo da influência do incremento da varredura.

O incremento de varredura indica o quanto o potencial irá variar (em volts) por unidade de tempo. Os valores que são usados geralmente estão entre de 2 e 10 mV. O aumento do incremento de varredura costuma acarretar no aumento da sensibilidade da medição, mas em geral, existe a contrapartida da perda na resolução do pico (EG&G PAR).

Para a otimização das MEs de querosene e óleo lubrificante variou-se o incremento entre 2 e 40 mV e os demais parâmetros foram fixados de acordo com o indicado nas seções anteriores. Somente foram observados sinais até a aplicação do incremento de 30 mV. Para as duas MEs, optou-se por usar o incremento igual a 4 mV onde houve melhores sinais analíticos e picos bem definidos. Na Figura 22 e na Figura 23 são apresentados os resultados obtidos para a variação de sinal em função do incremento de varredura para respectivamente as MEs de querosene e de óleo lubrificante.

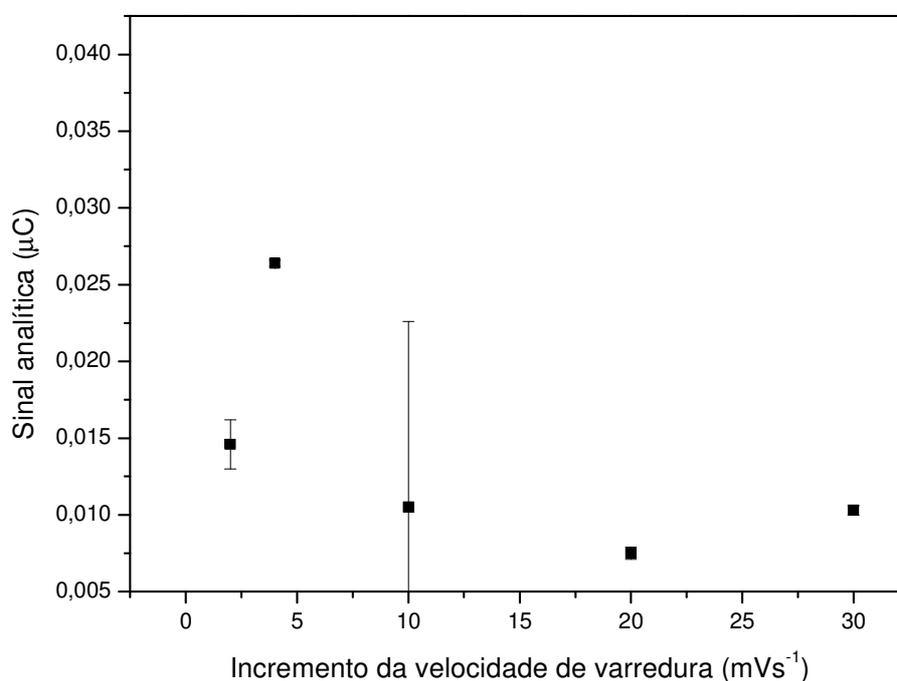


Figura 22 - Efeito da aplicação de diferentes valores de incremento de varredura no sinal do Pb (II) $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de querosene usando BiFE.

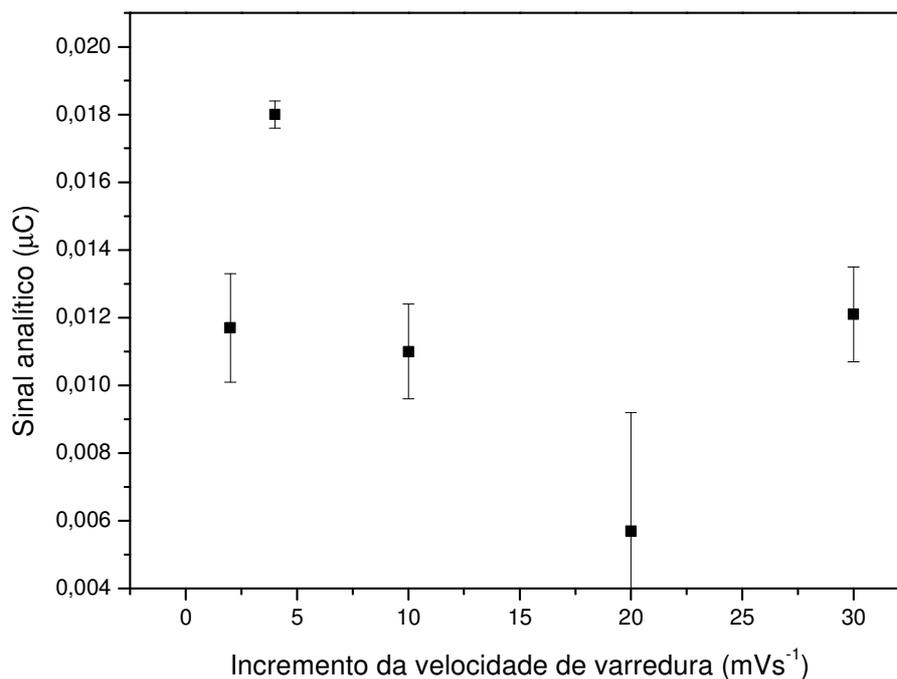


Figura 23 - Efeito da aplicação de diferentes valores de incremento de varredura no sinal do Pb (II) $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de óleo lubrificante usando BiFE.

3.2.6. Estudo da influência da freqüência de pulsos.

A freqüência indica a quantidade de pulsos de potencial que serão aplicados por segundos ao eletrodo de trabalho. O aumento da freqüência de pulsos de potencial causa um aumento na resposta de corrente, com a conseqüente melhoria na sensibilidade da técnica que utiliza o modo de varredura por onda quadrada.

Em um sistema reversível, como é o que envolve a resposta voltamétrica do Pb (II), a relação entre a corrente de pico e a raiz quadrada da freqüência é linear, logo, espera-se aumentar a magnitude da resposta analítica com o aumento da freqüência aplicada. Para as MEs de querosene e de óleo lubrificante variou-se a freqüência entre 1 e 200 Hz obtendo-se respostas a partir do valor aplicado de 15 Hz. Para ambos os tipos de ME, optou-se pela freqüência de 200 Hz, privilegiando a velocidade de análise, apesar de se observar apenas um aumento discreto no sinal. Na Figura 24 e na Figura 25,

encontram-se os gráficos que mostram a variação de sinal do Pb (II) em função da frequência de pulso para respectivamente a ME de querosene e para a ME de óleo lubrificante.

As condições instrumentais escolhidas para as medições voltamétricas de Pb (II) em MEs de querosene e de óleo lubrificante são resumidas na Tabela 6.

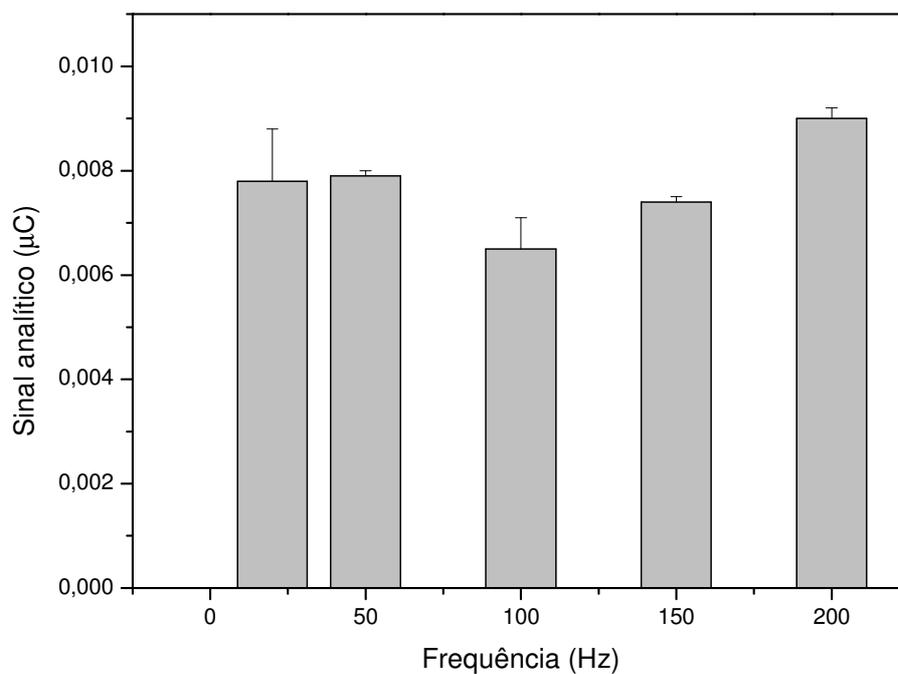


Figura 24 - Efeito da aplicação de diferentes valores de frequência de pulso no sinal do Pb (II) $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de querosene usando BiFE.

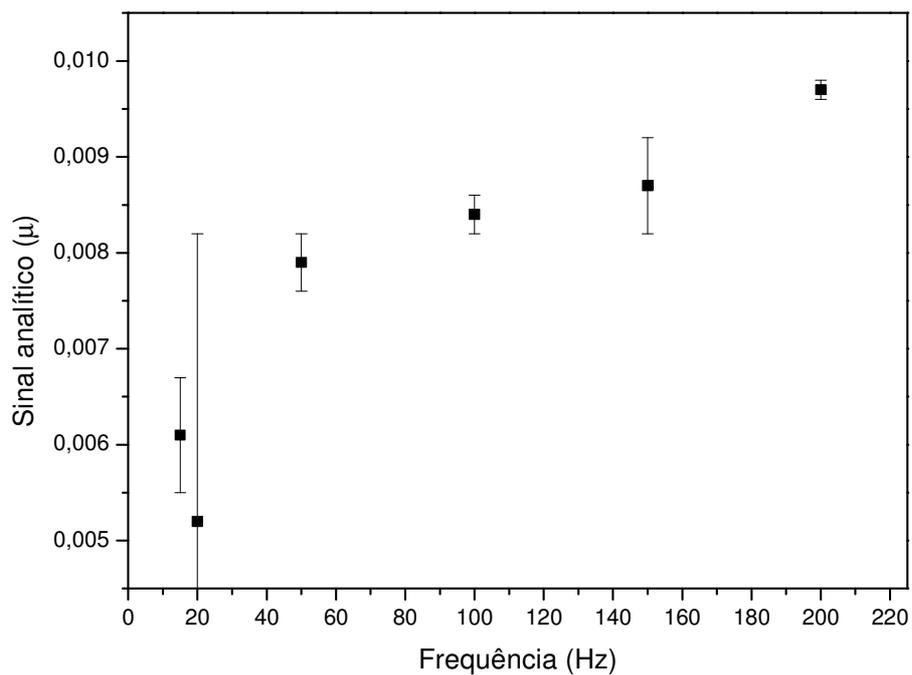


Figura 25 - Efeito da aplicação de diferentes valores de freqüência de pulso no sinal do Pb (II) $7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de óleo lubrificante usando BiFE.

Tabela 6 - Resumo das condições instrumentais escolhidas para determinação voltamétrica de Pb (II) em MEs de querosene e de óleo lubrificante usando BiFE.

Parâmetro	Valor
Potencial inicial (mV)	-1200
Potencial final (mV)	-300
Incremento de varredura (mVs^{-1})	4
Amplitude de pulso (mV)	25
Frequência (Hz)	200
Tempo de deposição (s)	240

3.3.

Otimização dos parâmetros instrumentais para determinação de chumbo em querosene e em óleo lubrificante usando eletrodo de gota pendente de mercúrio.

3.3.1.

Estudo do potencial de deposição.

Para estudar a influência do potencial para deposição do analito no eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE), utilizando as MEs de querosene e de óleo lubrificante, esse potencial foi variado de -700 a -1400 mV. Tanto para a ME de querosene quanto para a ME de óleo lubrificante nenhum sinal foi observado quando se aplicou potenciais de deposição iguais a -700 e -800 mV. Na Figura 26 e na Figura 27 são mostrados os resultados para o potencial de deposição do Pb na ME de querosene e na ME de óleo lubrificante. Escolheu-se o potencial de deposição igual a -1200 apesar melhor compromisso entre magnitude de sinal e resolução de pico.

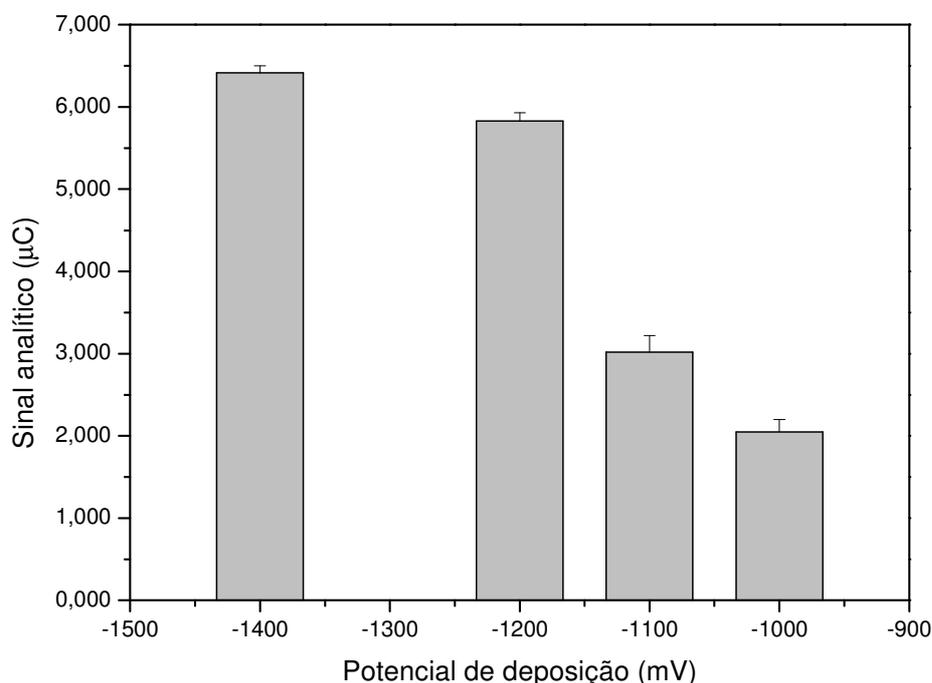


Figura 26 - Efeito da aplicação de diferentes potenciais de deposição no sinal do Pb (II) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ no HMDE a partir da ME de querosene.

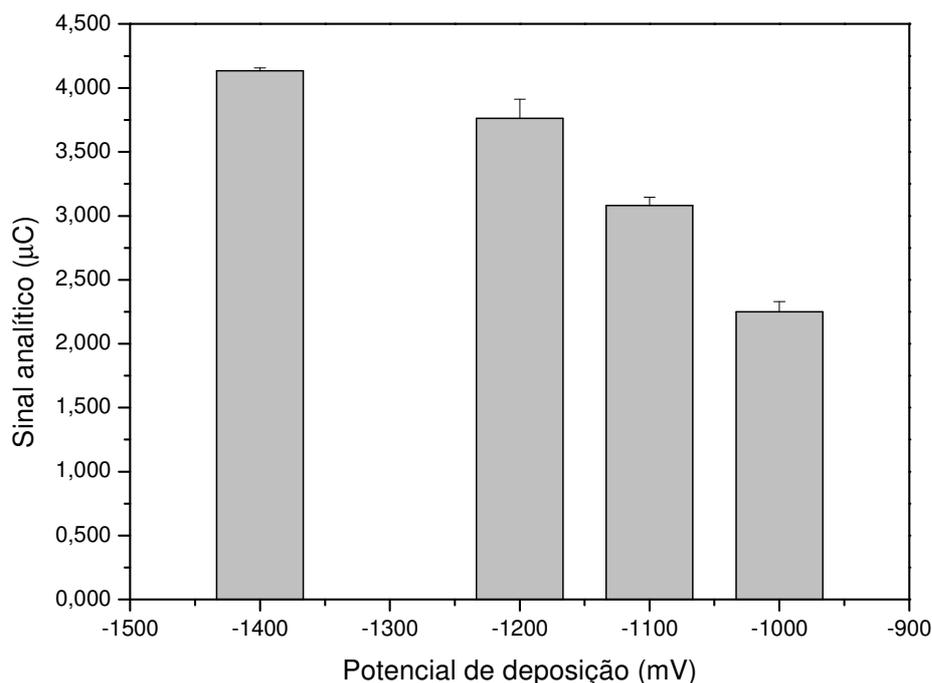


Figura 27 - Efeito da aplicação de diferentes potenciais de deposição no sinal do Pb (II) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ no HMDE a partir da microemulsão de óleo lubrificante.

3.3.2.

Estudo do tempo de deposição de chumbo no HMDE.

Para as MEs de querosene e de óleo lubrificante realizou-se um estudo para se avaliar o tempo de deposição do analito no HMDE. Os tempos de aplicação do potencial de deposição foram variados entre 60 a 600 s. Os outros parâmetros foram fixados em: incremento de varredura (4 mVs^{-1}), amplitude de pulso (25 mV); frequência de pulso (100 Hz) e potencial de deposição (-1200 mV). Assim como no BiFE, pôde-se observar, para o HMDE, um incremento de sinal na medida em que o tempo de deposição aumentou, no entanto, no caso deste eletrodo, o aumento de sinal analítico é mais pronunciado. Com o intuito de minimizar o tempo de análise, o tempo de deposição de 240 s foi escolhido. Adicionalmente, maiores tempos foram evitados, pois quando se aumenta muito o tempo de deposição, pode-se provocar a contaminação do mercúrio dentro do capilar de vidro que dá suporte ao HMDE. Os gráficos onde se encontram os resultados obtidos na otimização desse parâmetro são mostrados na Figura 28 e

na Figura 29 respectivamente para a ME de querosene e para a ME de óleo lubrificante.

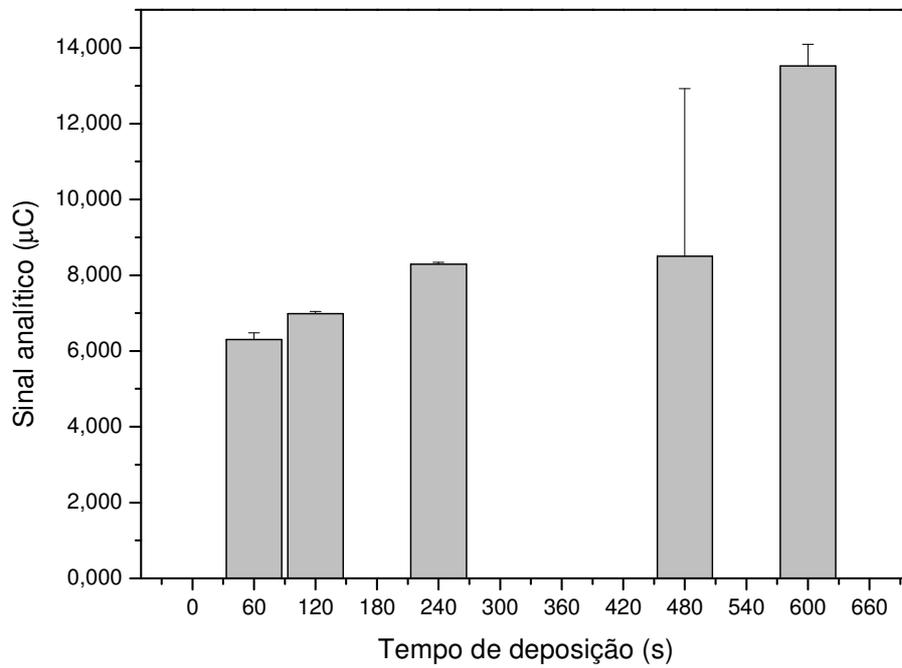


Figura 28 - Efeito da aplicação de diferentes tempos de deposição no sinal do Pb (II) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de querosene utilizando o HMDE.

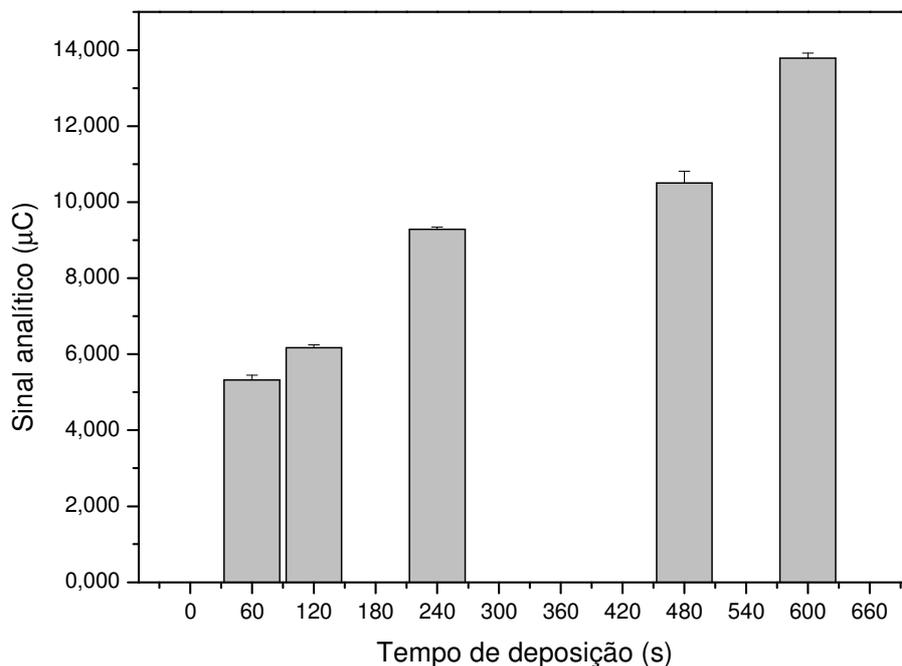


Figura 29 - Efeito da aplicação de diferentes tempos de deposição no sinal do Pb (II) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de óleo lubrificante utilizando o HMDE.

3.3.3. Estudo da influência da amplitude de pulso.

Na otimização da amplitude de pulso na varredura em modo SWV, foram escolhidos valores entre 25 e 250 mV. Os resultados desse estudo são mostrados na Figura 30 e na Figura 31, onde, para a ME de querosene, não se observou nenhum sinal analítico no valor de 25 mV. Baseado nos resultados, os valores de amplitudes escolhidos para a ME de querosene e para a ME de óleo lubrificante foram 250 e 200 mV respectivamente. Nesses valores de amplitude obteve-se melhores resultados no sinal analítico sem alargamento do pico que poderia causar perda de resolução em análises de amostras contendo espécies químicas com pulsos de redissolução próximos ao do Pb (II).

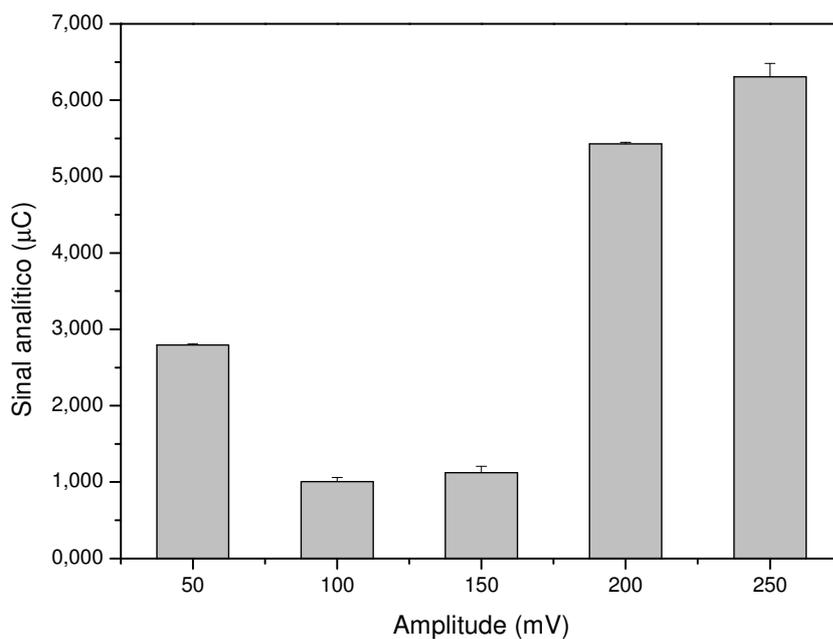


Figura 30 - Efeito da aplicação de diferentes valores de amplitude de pulso no sinal do Pb(II) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de querosene utilizando HMDE.

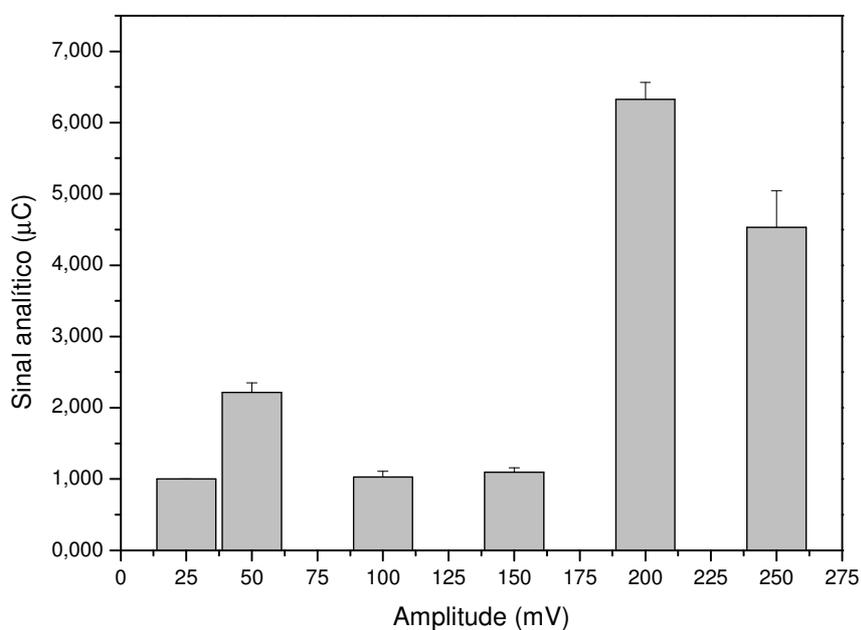


Figura 31 - Efeito da aplicação de diferentes valores de amplitude de pulso no sinal do Pb (II) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de óleo lubrificante utilizando HMDE.

3.3.4. Estudo da influência do incremento de varredura.

Para a otimização desse parâmetro instrumental variou-se o incremento de varredura entre 2 e 40 (mV). Tanto para a ME de querosene quanto para a ME de óleo lubrificante obteve-se sinal somente nos incrementos 2, 4 e 10 mV, sendo 2 mV o valor escolhido por promover a melhor intensidade do sinal analítico. Com esse incremento, os pulsos se mantiveram bem definidos como mostrado na Figura 32. Os resultados para a otimização do incremento de varredura tanto para ME de querosene quanto para a ME de óleo lubrificante estão representados na Figura 33 e na Figura 34 respectivamente.

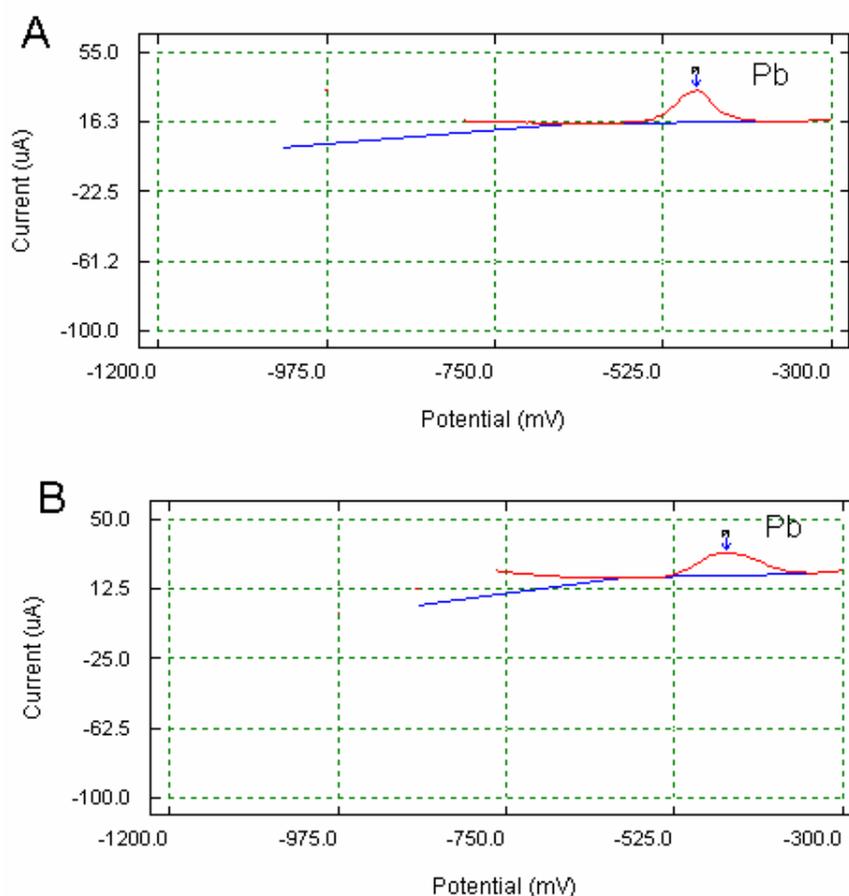


Figura 32 - Voltamogramas de redissolução anódica de Pb (II) em (A) ME de querosene e em (B) ME de óleo lubrificante, utilizando 2 mV de incremento de varredura.

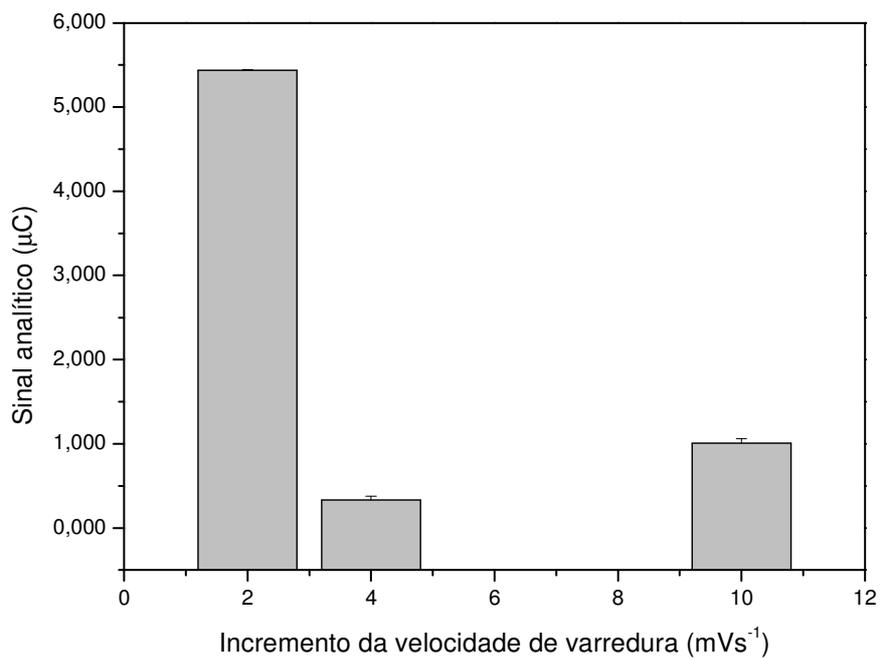


Figura 33 - Efeito da aplicação de diferentes valores de incremento de varredura no sinal do Pb (II) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de querosene, utilizando HMDE.

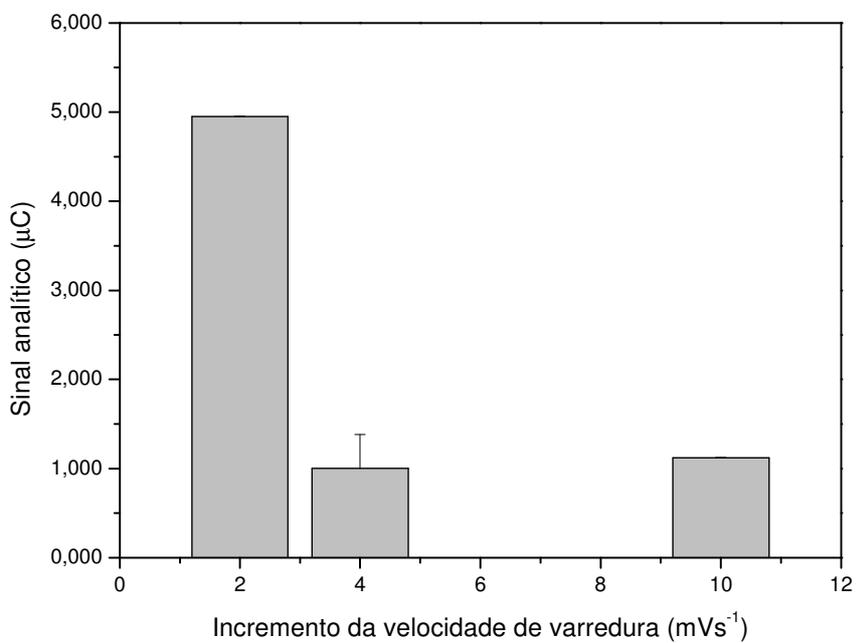


Figura 34 - Efeito da aplicação de diferentes valores de incremento de varredura no sinal do Pb (II) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em microemulsão de óleo lubrificante, utilizando HMDE.

3.3.5. Estudo da influência da frequência de pulso.

Para a otimização da frequência de pulso foram realizados experimentos aplicando valores entre 1 e 200 Hz. Os demais parâmetros foram fixados de acordo com o indicado nas seções anteriores. Observou-se que sinais analíticos só apareceram quando frequências maiores foram aplicadas (100, 150 e 200 Hz). Baseado nos resultados indicados na Figura 35 e na Figura 36, escolheu-se frequências iguais a 100 e 150 Hz respectivamente para a ME de querosene e para a ME de óleo lubrificante.

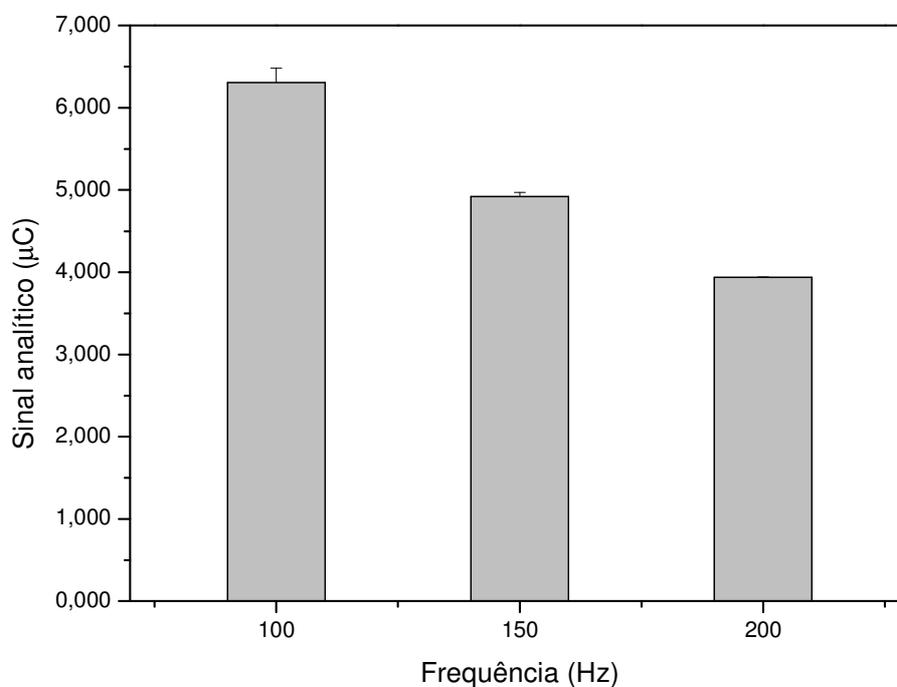


Figura 35 - Efeito da aplicação de diferentes valores de frequência de pulso no sinal do Pb (II) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em ME de querosene utilizando o HMDE.

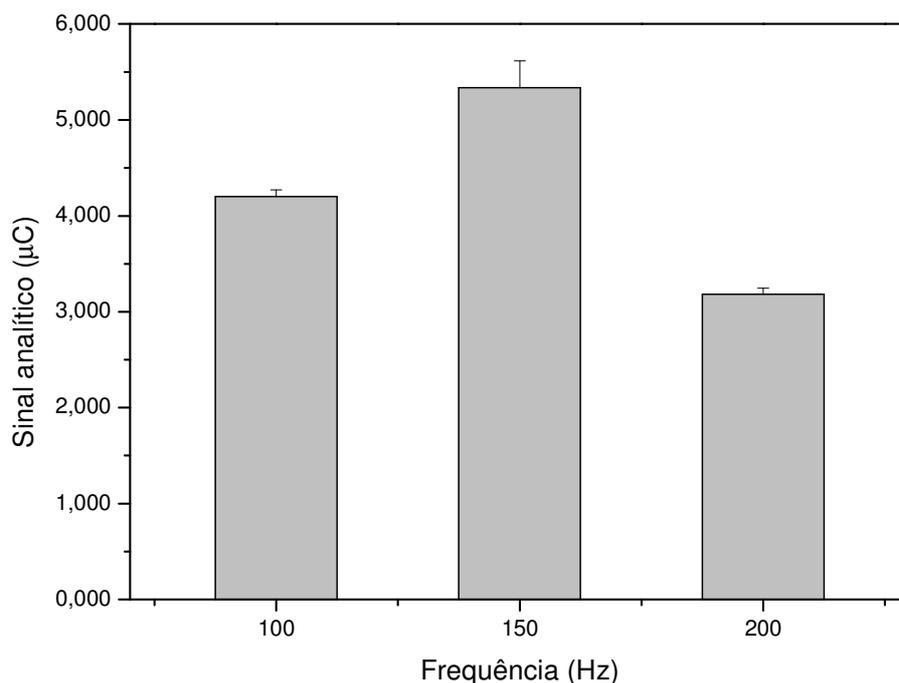


Figura 36 - Efeito da aplicação de diferentes valores de freqüência de pulso no sinal do Pb (II) 2×10^{-6} mol L⁻¹ em ME de óleo lubrificante utilizando o HMDE.

3.4. Estudo da escolha do tamanho da gota.

No equipamento utilizado neste trabalho, existem opções de tamanhos de gota pendente de mercúrio que variam dos valores arbitrários de 1 ao 16, o que implica em aumento de área superficial na medida em que o número aumenta. Sabendo que a quantidade de analito depositado na etapa de acumulação também depende do tamanho de gota, realizou-se um estudo curto para avaliar esse efeito ao se escolher apenas dois tamanhos para comparação. Optou-se por escolher dois tamanhos distintos de gota de mercúrio e fazer 10 medições de corrente do analito para tirar o desvio padrão. Para tal, fixou-se a quantidade de chumbo em 2×10^{-6} mol L⁻¹ e variou-se somente o tamanho da gota. Para o tamanho da gota igual a 12 (área superficial estimada em 10,76 mm²) o desvio padrão encontrado foi de 0,0557 e para o tamanho da gota igual a 16 (área superficial estimada em 11,47 mm²) encontrou-se 0,1601. Com essa variação de desvio padrão escolheu-se o tamanho igual a 12.

As condições instrumentais escolhidas para as medições voltamétricas de Pb (II) em MEs de querosene e de óleo lubrificante, utilizando o HMDE são resumidas na Tabela 7.

Tabela 7 – Resumo das condições instrumentais escolhidas para determinação voltamétrica de Pb (II) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em MEs de querosene e de óleo lubrificante utilizando HMDE.

Parâmetro	Valor	
	Querosene	Óleo lubrificante
Potencial de acumulação (mV)	-1200	-1200
Incremento de varredura (mV s^{-1})	2	2
Amplitude de pulso (mV)	250	200
Frequência (Hz)	100	150
Tempo de deposição (s)	240	240