

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE FILME DE  
BISMUTO DEPOSITADO SOBRE COBRE PARA  
APLICAÇÕES ELETROANALÍTICAS**

**LUIZA MARIA DA SILVA NUNES\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA (área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA).

**Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria**

**\*Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2007**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

N972de Nunes, Luiza Maria da Silva.  
Desenvolvimento de eletrodo de filme de bismuto depositado sobre cobre para aplicações eletroanalíticas / Luiza Maria da Silva Nunes. -- São Carlos : UFSCar, 2007. 74 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

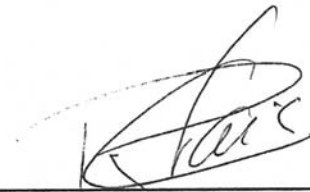
1. Química analítica. 2. Eletrodeposição. 3. Metais pesados. 4. Eletrodo de bismuto. I. Título.

CDD: 543 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado**

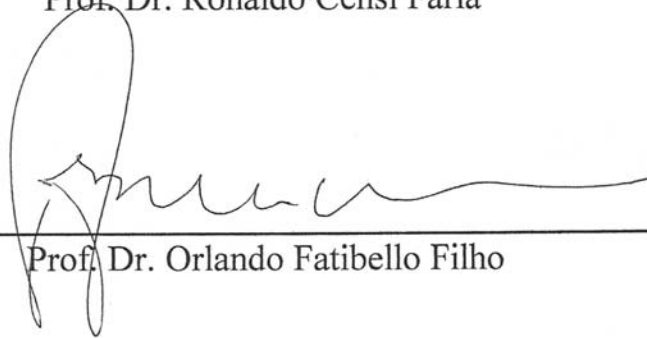
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Luiza Maria da Silva Nunes** realizado em 04 de abril de 2007:*



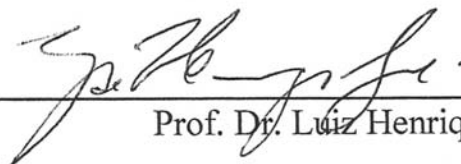
---

Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria



---

Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho



---

Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus e a Nossa Senhora pelo amor e pela misericórdia. Agradeço pela minha família, meus amigos e pela oportunidade de passar por todas as experiências vividas ao longo de minha vida e em especial as do meu mestrado.

Aos meus pais, Zé Lúcio e Gerarda, por estarem sempre comigo, pelo amor e carinho dedicados a mim.

Aos meus irmãos, Lúcio Filho, João Paulo e Natália, por todo carinho, conversas e brincadeiras ao longo desses anos.

À minha sobrinha, Beatriz Amanda, que é mais um anjo em minha vida.

À Eveline de Abreu Menezes, pelo incentivo para minha vinda à cidade de São Carlos e também por sua acolhida em minha chegada.

Ao meu orientador Ronaldo Censi Faria, por sua orientação e amizade.

Ao professor Fatibello, por sua amizade, pelo esclarecimento de dúvidas e disponibilidade para participação na banca examinadora dessa dissertação.

Ao professor Mazo, pela atenção e disponibilidade para participação na banca examinadora dessa dissertação.

In memoriam, ao Prof. Eduardo Neves por sua amizade e colaboração para o desenvolvimento desse trabalho.

Em especial, as pessoas que se tornaram uma extensão da minha família por serem meus amigos e companheiros de república, Cássia e Wellington, pela boa convivência e amizade, e por todos os momentos vividos. Obrigada por serem dois presentes de Deus na minha vida, pela paciência, pelos conselhos e por terem me ajudado a superar as dificuldades do dia-a-dia.

À amiga Alcinéia, pela amizade, pelos conselhos e apoio em diversos momentos.

Às amigas Renata e D. Luci, pelo carinho e pela amizade.

Às amigas Dasciana e Francimeyre, pela amizade e apoio em diversos momentos.

Ao amigo Alex Zimmer, pela amizade e disponibilidade em ajudar-me durante o mestrado.

Às amigas que estão distantes, mas que sempre se fizeram presentes: Karine, Joaquina, Ângela, Gisélia e Jacinta.

A todos os amigos do Grupo de Jovens São Luiz Gonzaga, que sempre torceram e rezaram por mim.

A todos do LABIE, Ailton, Andrea, Angélica, Elen, Estela, Grazielle, Jovino, Juliana, Marcilene, Mariele, Paulo, pela amizade, ajuda e pelos diversos momentos de descontração.

A todos do LABBES, pela amizade e ajuda para a realização dos experimentos.

A professora Ivani e ao professor Joaquim, pela participação e sugestões no meu exame de qualificação.

Ao Ademir, por sua colaboração na etapa de construção de eletrodos.

Ao LIEC, pela realização das análises de caracterização.

A todos os funcionários da UFSCar que de alguma forma colaboraram para realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Mecanismo geral da reação de espécies na superfície do eletrodo <sup>1</sup> .	14
FIGURA 1.2 – Variação da intensidade de corrente em função do tempo.	14
FIGURA 1.3 – Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica <sup>50</sup> .	16
FIGURA 1.4 – Voltamograma cíclico. Parâmetros: $E_{pc}$ : potencial de pico catódico; $E_{pa}$ : potencial de pico anódico; $i_{pc}$ : corrente de pico catódica; $i_{pa}$ : corrente de pico anódica <sup>50</sup> .	17
FIGURA 1.5 – Programação de potencial aplicada em voltametria de onda quadrada (a) rampa de potenciais em forma de degraus, (b) escada de potenciais (c) intensidade de corrente resultante <sup>1</sup> .	18
FIGURA 1.6 – Voltamograma de onda quadrada <sup>1</sup> .	18
FIGURA 3.1 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) platina e (b) cobre em solução de nitrato de bismuto $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em meio de ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura.	28
FIGURA 3.2 – Variação da corrente em função do tempo para a eletrodeposição de bismuto sobre eletrodo de platina em diferentes potenciais de deposição em solução de nitrato de bismuto $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em meio de ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . $t = 420 \text{ s}$ .	31
FIGURA 3.3 – Variação da corrente catódica em função do tempo para a eletrodeposição de bismuto sobre eletrodo de platina em diferentes potenciais de deposição em solução nitrato de bismuto $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em meio de ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .	32
FIGURA 3.4 – Variação da corrente em função do tempo para a eletrodeposição de bismuto sobre eletrodo de cobre em diferentes potenciais de deposição em solução de nitrato de bismuto $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em meio de ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .	33

FIGURA 3.5 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em solução com (\_\_\_) e sem (.....) a adição de NaBr  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . 35

FIGURA 3.6 – Variação da corrente em função do tempo para a eletrodeposição de bismuto sobre eletrodo de platina em diferentes potenciais e tempos de deposição em solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  + NaBr  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . 36

FIGURA 3.7 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre em solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de (a) ácido nítrico e (b) ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . 38

FIGURA 3.8 – Voltamograma cíclico do eletrodo de cobre em solução de nitrato de cobre  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  em meio de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . 39

FIGURA 3.9 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre em diferentes soluções de nitrato de bismuto preparada em meio de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . 41

FIGURA 3.10 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre em (a) solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes concentrações de citrato de sódio (b)  $0,02$  (c)  $0,04$  (d)  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ . 42

FIGURA 3.11 – Análises de SWASV de diferentes eletrodos de filme de bismuto em solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) contendo  $\text{Pb}^{2+}$   $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .  $T_{\text{acum}} = 300 \text{ s}$ ;  $E_{\text{dep}} = -900 \text{ mV}$ . 44

FIGURA 3.12 – Variação da densidade de corrente em função do tempo para a eletrodeposição de bismuto sobre eletrodo de cobre em diferentes potenciais de deposição em solução nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com (a) e sem (b) adição de citrato de sódio  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ . Tempo de deposição =  $300 \text{ s}$ . 45

FIGURA 3.13 – Micrografia FEG-SEM do substrato após o polimento com lixa d'água de granulação 1500. Ampliação 10000x. 47

- FIGURA 3.14 – Micrografias FEG-SEM do filme Bi-HCl. Ampliação: (a) 6000x, (b)30000x, (c) 20000x e (d) 90000x 48
- FIGURA 3.15 – Micrografias FEG-SEM do filme Bi-Cit008. Ampliação: (a)3000x, (b)10000x, (c)50000x e (d) 179000x. 48
- FIGURA 3.16 – Análise de MEV dos eletrodos de filme de bismuto (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008. 50
- FIGURA 3.17 – Análise de MEV-EDX do eletrodo de filme Bi-HCl (a) imagem do filme, (b) distribuição dos elementos em função da energia e (c) gráficos de distribuição semi-quantitativa dos elementos. 51
- FIGURA 3.18 – Análise de MEV-EDX do eletrodo de filme Bi-Cit008 (a) imagem do filme (b) distribuição dos elementos em função da energia e (c) gráficos de distribuição quantitativa dos elementos. 52
- FIGURA 3.19 – Difratogramas de raios-X dos eletrodos de filme de bismuto (a) Bi-HCl e (b)Bi-Cit008. 54
- FIGURA 3.20 – Voltamogramas lineares dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em soluções com diferentes valores de pH. 55
- FIGURA 3.21 – Análises de SWASV dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de cádmio.  $T_{\text{acum}}= 300 \text{ s}$ ;  $E_{\text{dep}}= -900 \text{ mV}$ . 56
- FIGURA 3.22 – Curva analítica para resposta dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de cádmio.  $T_{\text{acum}}= -300 \text{ s}$ ;  $E_{\text{dep}}= -900 \text{ mV}$ . 57
- FIGURA 3.23 – Análises de SWASV dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de chumbo.  $T_{\text{acum}}= 300 \text{ s}$ ;  $E_{\text{dep}}= - 900 \text{ mV}$ . 57
- FIGURA 3.24 – Curva analítica para resposta dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 de filme de bismuto em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de chumbo. 58
- FIGURA 3.25 – Análises de SWAdCSV do eletrodo Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) +  $7,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  da solução de cupferron com diferentes concentrações de uranila.  $T_{\text{acum}}= 300 \text{ s}$ ;  $E_{\text{dep}}= -300 \text{ mV}$ . 59



FIGURA 3.26 – Análises de SWASV dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de chumbo.  $T_{\text{acum}} = 10 \text{ s}$ ;  $E_{\text{dep}} = -900 \text{ mV}$ . 60

FIGURA 3.27 – Curva analítica para resposta do eletrodo (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de chumbo. 61

FIGURA 3.28 – Análises de SWASV dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de cádmio.  $T_{\text{acum}} = 10 \text{ s}$ ;  $E_{\text{dep}} = -900 \text{ mV}$ . 62

FIGURA 3.29 – Curva analítica para resposta do eletrodo (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de cádmio . 62

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Procedência dos reagentes utilizados nos experimentos	23
TABELA 2.2 – Parâmetros voltamétricos utilizados na determinação de uranila, chumbo e cádmio utilizando o eletrodo de bismuto	26
TABELA 3.1 – Valores de potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) e de densidade de corrente de pico catódica ( $j_{pc}$ ) em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de platina e de cobre	29
TABELA 3.2 – Densidades de carga catódicas e anódicas referentes aos processos de redução e oxidação do bismuto sobre diferentes substratos	30
TABELA 3.3 – Valores de densidades de carga catódicas em diferentes potenciais de deposição com tempo de 420 s utilizando eletrodo de platina	31
TABELA 3.4 – Valores de densidades de carga catódicas obtidas em diferentes potenciais de eletrodeposição utilizando o tempo de 15 s sobre o eletrodo de platina	32
TABELA 3.5 – Valores de densidades de carga catódicas obtidas para diferentes potenciais e tempos (t) utilizados na deposição do bismuto sobre eletrodo de cobre	34
TABELA 3.6 – Valores de potencial de pico catódicos e anódicos e de densidades de corrente de pico catódicas e anódicas	36
TABELA 3.7 – Valores de potencial de pico catódicos e anódicos e de densidades de corrente de pico catódicas e anódicas em diferentes meios de eletrodeposição	40
TABELA 3.8 – Valores de potencial de pico catódicos e anódicos e de densidades de corrente de pico catódicas e anódicas em diferentes concentrações de nitrato de bismuto preparada em meio de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	41
TABELA 3.9 – Valores de potencial de pico catódicos e anódicos e de corrente de pico catódicas e anódicas em diferentes concentrações de citrato de sódio em meio da solução de eletrodeposição	43

TABELA 3.10 – Valores de potencial de pico catódico e de densidades de correntes de pico catódicas dos eletrodos de filme de bismuto obtidos a partir de diferentes soluções de eletrodeposição	44
TABELA 3.11 – Valores das densidades de carga catódicas obtidas em diferentes potenciais de deposição utilizando o tempo de 300 s sobre o eletrodo de cobre	46

## RESUMO

Neste trabalho é descrito o desenvolvimento de eletrodo de filme de bismuto depositado sobre cobre para aplicações eletroanalíticas. O bismuto foi depositado sobre cobre por meio de deposição *ex situ*. O potencial de deposição escolhido para a formação de um filme de aspecto mais uniforme foi de -150 mV em 300 s. A solução de eletrodeposição utilizada foi nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  em meio de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com e sem a adição de citrato de sódio  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ , os eletrodos de filmes de bismuto obtidos a partir dessas soluções foram nomeados de Bi-Cit008 e Bi-HCl, respectivamente. Os eletrodos de filme de bismuto foram caracterizados por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-SEM), microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva (MEV-EDX) e difração de raios-X. As análises de FEG-SEM e MEV mostraram que diferentes condições de síntese influenciaram as características da morfologia e a composição química do filme de bismuto. As análises de difração de raios-X apresentaram fases cristalinas romboédricas e cúbicas para ambos os eletrodos de filme de bismuto. Os eletrodos Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram uma boa janela de potencial catódico de -300 mV a -1200 mV. Os eletrodos Bi-HCl e Bi-Cit008 mostraram uma boa resposta analítica por meio de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada para soluções contendo cádmio e chumbo. Para a determinação de chumbo, os eletrodos Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram limite de detecção de  $2,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e de  $2,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, para a faixa de concentração de  $9,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Para a determinação de cádmio, os eletrodos de Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram limites de detecção de  $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e de  $6,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, para a faixa de concentração de  $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $12,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Ambos os eletrodos apresentaram resposta analítica com boa resolução e sem deslocamento da linha base, no entanto, o eletrodo de Bi-Cit008 apresentou melhor desempenho analítico.

## ABSTRACT

On this work is described the development of bismuth film electrode deposited over copper substrate for electroanalytical applications. The bismuth film electrode was deposited ex situ over a copper substrate. The electrodeposition of Bi was carried out applying a constant potential of -150 mV during 300 s. The plating solution was composed by 0.02 mol L<sup>-1</sup> Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 1.0 mol L<sup>-1</sup> hydrochloride acid with or not 0.08 mol L<sup>-1</sup> sodium citrate, the electrodes obtained from these solutions were nominated Bi-Cit008 and Bi-HCl, respectively. The bismuth film characterization was carried out by Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray analysis (MEV-EDX) and X-Ray Diffraction analysis. The FEG-SEM and MEV-EDX analysis of bismuth film showed that the morphology of the deposits were strongly dependent of the plating solution composition. X-Ray diffraction analysis showed a single rhombohedral and cubic phase for the two bismuth film electrodes analyzed. The Bi-HCl and Bi-Cit008 electrodes showed a good cathodic potential window from -300 mV to -1200 mV. Both electrodes, exhibited a good analytical response for cadmium and lead by means of square wave anodic stripping voltammetry technique. For the lead determination, Bi-HCl and Bi-Cit008 electrodes showed a detection limit of 2.8 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup> and 2.5 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>, respectively in a concentration range from 9.6 x 10<sup>-6</sup> to 5.7 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. For the cadmium determination, Bi-HCl and Bi-Cit008 electrodes presented a detection limit of 1.1 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> and 6.3 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>, respectively in the concentration range from 1.7 x 10<sup>-5</sup> to 12.3 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Both electrodes, presented analytical response with good resolution without baseline dislocation, therefore, Bi-Cit008 had best analytical performance.

## LISTA DE ABREVIATURAS

$j_{pc}$  densidade de corrente de pico catódica

$j_{pa}$  densidade de corrente de pico anódica

$E_{pc}$  potencial de pico catódico

$E_{pa}$  potencial de pico anódico

$Q_c$  densidade de carga catódica

$Q_a$  densidade de carga anódica

$E_{dep}$  potencial de deposição

**FEG-SEM** scanning electron microscopy with field emission gun (microscopia eletrônica de varredura de alta resolução)

**MEV-EDX** scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray detector (microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva)

**SWASV** square wave anodic stripping voltammetry (voltametria de redissolução anódica por onda quadrada)

**SWAdCSV** square wave adsorptive-cathodic stripping voltammetry (voltametria de redissolução adsortiva catódica por onda quadrada)

**Bi-HCl** eletrodo de filme de bismuto obtido a partir da solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

**Bi-Cit002** eletrodo de filme de bismuto obtido a partir da solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  + citrato de sódio  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$

**Bi-Cit004** eletrodo de filme de bismuto obtido a partir da solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  + citrato de sódio  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$

**Bi-Cit008** eletrodo de filme de bismuto obtido a partir da solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  + citrato de sódio  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$

## SUMÁRIO

<b>Capítulo1– Introdução</b> .....	01
1. Introdução.....	02
1.1 Química do Mercúrio e Aplicações Analíticas.....	03
1.2 Química do Bismuto e Aplicações Analíticas.....	06
1.3 Substratos.....	12
1.4 Metais Pesados.....	13
1.5 Deposição de metais.....	13
1.6 Técnicas Eletroanalíticas.....	15
1.6.1 Voltametria Cíclica.....	16
1.6.2 Voltametria de Onda Quadrada.....	17
1.6.3 Voltametria de Redissolução.....	19
1.7 Objetivos.....	20
<b>Capítulo 2 – Material e Métodos</b> .....	21
2.1 Célula Eletroquímica.....	22
2.1.1 Eletrodos de Trabalho.....	22
2.2 Reagentes e Soluções.....	22
2.2.1 Reagentes.....	22
2.2.2 Soluções.....	23
2.2.2.1 Soluções de Eletrodeposição.....	23
2.2.2.2 Soluções Tampão.....	24
2.2.2.3 Soluções dos Íons Metálicos Avaliados.....	24
2.3 Metodologia.....	25
2.3.1 Voltametria Cíclica.....	25
2.3.2 Cronoamperometria.....	25
2.3.3 Caracterização do Filme.....	25
2.3.4 Avaliação do Desempenho Analítico do Eletrodo de Bismuto.....	26
<b>Capítulo 3 – Resultados e Discussão</b> .....	27
3 Resultados e Discussão.....	28
3.1 Estudo do Processo de Redução e Oxidação do Bismuto.....	28
3.2 Estudo da Eletrodeposição do Bismuto sobre Platina.....	30
3.3 Estudo da Eletrodeposição do Bismuto sobre Cobre.....	33

3.4 Avaliação de Aditivos na Solução de Eletrodeposição.....	34
3.5 Estudo da Influência da Acidez do Meio.....	38
3.6 Otimização da Solução de Eletrodeposição do Bismuto.....	40
3.6.1 Influência da Concentração do Bismuto no Processo de Redução e Oxidação do Bismuto.....	40
3.6.2 Influência da Concentração do Citrato de Sódio no Processo de Redução e Oxidação do Bismuto.....	42
3.6.3 Influência da Concentração do Aditivo na Resposta Analítica para Íons Chumbo.....	43
3.7 Otimização Cronoamperométrica para a Eletrodeposição do Bismuto..	45
3.8 Caracterização dos Eletrodos de Filme de Bismuto.....	46
3.8.1 Análise da Morfologia do Filme.....	46
3.8.2 Análise de MEV-EDX do Filme de Bismuto.....	49
3.8.3 Análise de Difração de Raios-X.....	53
3.9 Estudo da Janela de Potencial dos Eletrodos de Filme de Bismuto.....	55
3.10 Aplicação Analítica dos Eletrodos de Filme de Bismuto.....	56
<b>Capítulo 4 – Conclusões.....</b>	<b>64</b>
4. Conclusões.....	65
<b>Capítulo 5 – Perspectivas Futuras.....</b>	<b>67</b>
5. Perspectivas Futuras .....	68
<b>Capítulo 6 – Referências Bibliográficas.....</b>	<b>69</b>



## **Capítulo 1 - Introdução**

---

## 1 INTRODUÇÃO

O interesse pelo aprimoramento e desenvolvimento de técnicas analíticas para a determinação de metais ou elementos traços em amostras ambientais, biológicas ou industriais tem sido cada vez mais crescente.

Os métodos espectrométricos são bastante utilizados em diferentes aplicações analíticas, em especial na análise de metais, por apresentarem limite de detecção extremamente baixo, por outro lado, apresentam como principal desvantagem o custo da análise química, além da dificuldade de portabilidade<sup>1</sup>.

Atualmente, as técnicas eletroanalíticas têm sido muito empregadas para análise de metais por permitirem a especificação dos cátions analisados, fornecerem elevada sensibilidade e não requererem etapas prévias de separação como nas técnicas espectrofotométricas. Tais características além de promoverem o amplo emprego dessas técnicas, favorecem o surgimento de novas linhas de investigação para melhoria da instrumentação.

O desenvolvimento das técnicas de pulso, nas quais a aplicação de potencial e pulsos de potencial é realizada em intervalos de tempo pequenos, além de promover a melhoria da instrumentação pela redução da corrente capacitiva<sup>2</sup>, possibilita a determinação de analitos com concentrações menores que  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

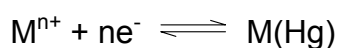
A investigação de novos materiais de eletrodos menos tóxicos para serem empregados na construção de eletrodos de trabalho e que promovam uma análise química livre de resíduos é um dos diversos campos de pesquisa em eletroanalítica em ascensão.

Portanto, para propor e/ou definir uma linha de investigação de um novo material para construção de eletrodos de trabalho visando à substituição do mercúrio, é fundamental entender a química do mercúrio e suas principais formas de utilização como eletrodo de trabalho, bem como conhecer as principais aplicações analíticas e as técnicas eletroquímicas.

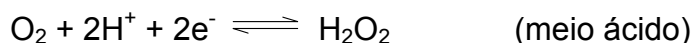
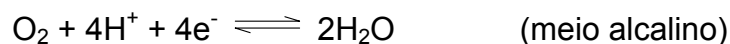
## 1.1 Química do Mercúrio e Aplicações Analíticas

O mercúrio é um elemento químico encontrado no grupo 12 da classificação periódica dos elementos, apresenta estados de oxidação I e II. É extraído da natureza na forma de minério vermelho vivo cinábrio, HgS. Em temperatura ambiente, o mercúrio encontra-se no estado líquido<sup>3</sup>.

Dentre as diversas aplicações, o mercúrio destaca-se em eletroanalítica por possuir uma ampla janela catódica de potencial variando de +0,3V a -2,3V (vs eletrodo de calomelado saturado) conforme o meio utilizado e por apresentar a capacidade para formar amálgamas, conforme reação<sup>2</sup>:



Uma desvantagem da utilização do mercúrio é a necessidade da desaeração das soluções em estudo, pois o oxigênio dissolvido causa flutuações no sinal analítico do eletrodo de mercúrio, conforme as reações<sup>2</sup>:



Eletrodo gotejante de mercúrio, eletrodo de mercúrio de gota pendente, eletrodo de mercúrio de gota estática e eletrodo de filme de mercúrio são as diferentes formas de utilização do mercúrio como eletrodo de trabalho.

O eletrodo gotejante de mercúrio, primeiro eletrodo de mercúrio utilizado em polarografia, constituía-se de um tubo capilar fino (diâmetro interno de 0,05 mm) de 10 cm de comprimento, colocado na base de uma coluna de mercúrio de altura variável, sendo que cada gota formava-se no intervalo de 2 a 6 s. Um dos problemas apresentados em polarografia era a intensa flutuação da corrente ocasionada pela corrente capacitiva e pela queda da gota. Posteriormente, com o intuito de minimizar a corrente capacitiva foram desenvolvidas técnicas voltamétricas de pulso e construídos diferentes eletrodos de mercúrio controlados por dispositivos mecânicos, por exemplo,

eletrodo de mercúrio de gota estática. No entanto, visando a modificação da superfície do eletrodo, muitos pesquisadores preferem investigar a aplicação do mercúrio como eletrodo de trabalho sob a forma de filme<sup>1</sup>.

Um recente trabalho faz uma ampla abordagem sobre a utilização emprego do filme de mercúrio, apontando os principais substratos empregados, as diferentes condições de deposição e limpeza do filme, os elementos interferentes e os agentes modificadores que afetam o desempenho analítico desse tipo de eletrodo durante as medidas voltamétricas de redissolução para a determinação de metais pesados<sup>4</sup>.

Segundo MALEKI *et al.*<sup>5</sup> a resposta analítica do eletrodo de filme de mercúrio depositado sobre carbono vítreo preparado a partir de uma solução contendo tiocianato apresenta uma melhor resolução e sensibilidade quando comparada as obtidas com os eletrodos de mercúrio gotejante e de gota pendente, devido a formação do complexo formado entre mercúrio e tiocianato, promovendo assim uma maior interação com o analito na superfície do filme. O eletrodo de filme de mercúrio foi utilizado na determinação de atrazina em amostras de solo e água, apresentando um limite de detecção de  $0,024 \mu\text{g L}^{-1}$ .

DINÇKAYA *et al.*<sup>6</sup> utilizaram o filme de mercúrio para determinação de sulfeto em amostras de alimentos, apresentando excelente desempenho analítico com limites de detecção similares ao método espectrofotométrico.

Filmes de mercúrio também podem ser eletrodepositados sobre microeletrodos, sendo utilizados para determinação de metais, tais como berílio<sup>7</sup> e zinco<sup>8</sup>.

Em análises de compostos orgânicos, o eletrodo de filme de mercúrio apresentou-se como uma boa ferramenta analítica para determinação de ácido ascórbico<sup>9</sup>, apresentando uma linearidade na faixa de concentração de  $10^{-5}$  a  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de  $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Dependendo do substrato, um dos problemas enfrentados durante a eletrodeposição do mercúrio, é a baixa aderência do filme de mercúrio. Membranas semipermeáveis, como o filme de Nafion<sup>10</sup> e outras membranas poliméricas<sup>11</sup>, têm sido empregadas para modificar a superfície do substrato com o objetivo de melhorar a aderência do filme de mercúrio e

consequentemente promover um melhor desempenho analítico, pois uma das vantagens da utilização dessas membranas é a possibilidade de explorar o equilíbrio de troca iônica que se estabelece na interface polímero-solução durante a análise química por meio de medidas voltamétricas. Aditivos, como o tiocianato de sódio, também têm sido utilizados na solução de eletrodeposição do mercúrio com o mesmo objetivo<sup>12</sup>.

A modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com o filme de Nafion proporcionou a formação de um filme de mercúrio mais aderente, o que resultou em um sinal analítico mais intenso na determinação de tálio em amostras de água<sup>13</sup>.

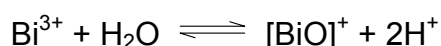
Estudos mostraram um melhor desempenho analítico do eletrodo de filme de mercúrio quando comparado aos eletrodos gotejante de mercúrio e de gota pendente<sup>14-16</sup>.

Além da contaminação ambiental que pode ocorrer com a utilização de compostos de mercúrio, o uso em laboratório pode causar danos à saúde do manipulador, pois o vapor de mercúrio é tóxico e se inalado pode causar vertigens, tremores, danos aos pulmões e ao cérebro<sup>3</sup>. Portanto, torna-se cada vez mais necessário a utilização de materiais alternativos que apresentem uma boa capacidade analítica e um menor risco de contaminação para serem empregados nas técnicas eletroanalíticas. Além dessas vantagens, vale ressaltar que a busca por materiais com características analíticas similares ao mercúrio para serem empregados na construção de eletrodos sólidos possibilita uma maior praticidade para a utilização sob diversas formas, como exemplo, a construção de microeletrodos.

Apesar das pesquisas envolvendo a utilização do bismuto na construção de eletrodos serem recentes, iniciando a partir do ano 2000 com o trabalho de Wang *et al.*<sup>17</sup>, o desempenho analítico do bismuto tem sido investigado sob diversas perspectivas, desde a aplicação em análise de compostos orgânicos e inorgânicos, bem como associados a sistemas em fluxo<sup>18</sup>.

## 1.2 Química do Bismuto e Aplicações Analíticas

O bismuto é um elemento químico encontrado no grupo 15 da classificação periódica dos elementos, possui estados de oxidação de III e V. Os íons  $\text{Bi}^{3+}$  não são muito estáveis em solução, os sais de bismuto podem sofrer hidrólise em água, e haver a formação do íon bismutita,  $\text{BiO}^+$ , porém essa formação é invertida em meio fortemente ácido, de acordo com a seguinte reação<sup>19</sup>:



Dentre as diversas aplicações do bismuto, destaca-se o seu emprego na indústria farmacêutica na fabricação de fármacos de ação gastrointestinal<sup>20</sup>.

Como citado anteriormente, WANG *et al.*<sup>17</sup> foram os pioneiros a utilizar o eletrodo de filme de bismuto em substituição ao eletrodo de mercúrio. O bismuto foi depositado *in situ* sobre carbono vítreo para a determinação de Pb e Cd por voltametria de redissolução. O eletrodo de filme de bismuto apresentou limites de detecção de  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  para Pb e Cd, respectivamente.

Em estudos posteriores realizados por WANG *et al.*<sup>21</sup> para determinação de níquel por voltametria de redissolução adsorptiva, mostraram um melhor desempenho analítico do eletrodo de filme de bismuto frente ao eletrodo de mercúrio com gota pendente.

O eletrodo de filme de bismuto tem sido empregado em grande maioria em pesquisas para determinação de íons inorgânicos, no entanto tem apresentado bom desempenho analítico para a determinação de compostos orgânicos contendo grupos fenólicos. Como pode ser constatado no trabalho de HUTTON *et al.*<sup>22</sup>, no qual o sinal analítico do eletrodo de filme de bismuto para 2-nitrofenol apresentou uma magnitude de corrente superior em 10% quando comparado ao eletrodo de filme de mercúrio.

O bismuto pode ser depositado *ex situ* a partir de uma solução contendo íons bismuto, para posteriormente o eletrodo de filme de bismuto ser empregado em uma solução da amostra contendo os analitos de interesse. A

deposição também pode ser realizada *in situ* na solução da amostra contendo os íons analisados, na qual íons de bismuto são adicionados. O eletrodo de filme de bismuto depositado *in situ* sobre carbono vítreo foi utilizado para análise de Tl, In, Cd, Pb, Cu, por meio de voltametria de redissolução anódica. O eletrodo de filme de bismuto apresentou uma boa resposta analítica na determinação simultânea desses metais, com exceção do sinal de baixa resolução apresentado para o cobre, devido à formação de composto intermetálico<sup>23</sup>.

Em geral, o carbono vítreo é o substrato mais utilizado para a eletrodeposição do bismuto. A deposição *in situ* é a mais utilizada para deposição do bismuto por meio de técnicas de voltametria de redissolução. No entanto, o sinal analítico do eletrodo do filme de bismuto para íons  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  apresentou maior magnitude de corrente quando utilizada a técnica de redissolução potenciométrica<sup>24</sup>. A resposta analítica do filme de bismuto para esses metais foi satisfatória, pois não ocorreu alteração na linha base do sinal analítico, bem como o eletrodo de filme de bismuto não sofreu interferência do oxigênio dissolvido presente em solução. Os limites de detecção foram  $0,2 \mu g L^{-1}$  e  $0,8 \mu g L^{-1}$  para Cd e Pb, respectivamente.

KRÓLICKA *et al.*<sup>25</sup> foram os primeiros a utilizar a pasta de carbono como substrato para deposição do bismuto. Para isso desenvolveram dois eletrodos de bismuto, um depositado eletroquimicamente e o outro utilizando a pasta de carbono modificado com  $Bi_2O_{3(s)}$ . Ambos os eletrodos foram aplicados na análise de Pb, Cd e Zn por voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial. Neste trabalho, foi constatado que o modo de preparo não influenciou no desempenho analítico dos eletrodos, ambos apresentaram sinais analíticos com boa resolução para os metais e sem deslocamento da linha base.

Um estudo envolvendo diferentes substratos, carbono vítreo, pasta de carbono e grafite, empregando diferentes formas de eletrodeposição do bismuto, mostrou que o substrato exerce influência na resposta analítica do filme. Dentre os substratos investigados, o carbono vítreo foi o que apresentou a resposta analítica com maior intensidade de corrente para os íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . No entanto, a forma de deposição do filme não exerceu influência significativa na resposta analítica, porém a deposição *in situ* foi escolhida para

construção do eletrodo em virtude da praticidade. Os resultados mostraram que o filme de bismuto teve melhor desempenho analítico quando comparado ao eletrodo de filme de mercúrio para a determinação de Pb e Cd. Por outro lado, apresentou sinal analítico com intensidade de corrente inferior na determinação de Zn. A utilização do surfactante Triton X-100<sup>®</sup> em conjunto com o eletrólito suporte para determinação de zinco favoreceu uma melhor resolução no sinal analítico. O desempenho analítico do eletrodo de filme de bismuto foi considerado bom quando comparado a análise por espectrofotometria de absorção atômica com chama (FAAS, flame atomic absorption spectrometry)<sup>26</sup>, apresentando limite de detecção para Cd e Pb de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  e para Zn de  $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

KRÓLICKA *et al.*<sup>27</sup> realizaram estudos com o eletrodo de filme de bismuto sobre carbono vítreo depositado *ex situ* para análise de cobalto por meio de voltametria de redissolução adsortiva catalítica. O cobalto foi determinado indiretamente pela formação de um complexo com dimetilglioxima, as medidas apresentaram boa linearidade com coeficiente de correlação de 0,9985 na faixa de concentração de 20 a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , e o eletrodo de filme de bismuto mostrou um limite de detecção de  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Também tem sido investigado o desempenho analítico do eletrodo de filme de bismuto aplicando-se a voltametria de redissolução adsortiva sem e com a associação de cronopotenciometria para a determinação simultânea de Co e Ni. Neste trabalho, o eletrodo de filme de bismuto apresentou melhor desempenho analítico frente ao eletrodo de filme de mercúrio, por ter apresentado uma maior separação entre os sinais analíticos para os cátions em estudo bem como uma maior magnitude de corrente e uma boa linearidade entre as medidas. O eletrodo de filme de bismuto apresentou limites de detecção de  $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$  para cobalto e níquel, respectivamente<sup>28</sup>.

Distintas formas de emprego do bismuto, como eletrodo de bismuto sólido e filme, têm sido empregadas para a construção de eletrodos de trabalho para análise de compostos orgânicos e inorgânicos. O bismuto quando foi empregado diretamente, sob a forma de tarugo como eletrodo de trabalho para determinação simultânea de íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , apresentou boa resposta analítica, porém o sinal analítico foi três vezes menor que aquele



obtido com o eletrodo de filme de bismuto sob as mesmas condições de análise. Isso foi atribuído ao fato do bismuto possuir condutividade menor que a do carbono vítreo, substrato empregado na deposição do filme de bismuto. O eletrodo de bismuto apresentou bom desempenho para análise de Cd e 2-nitrofenol, tornando-se uma excelente alternativa devido a praticidade do uso direto. Um eletrodo de filme de bismuto foi construído pela eletrodeposição de  $\text{Bi}_2\text{O}_{3(s)}$  sobre o próprio tarugo de bismuto, apresentando uma boa resposta analítica para os processos de redução e oxidação de Fe(III)-Fe(II) ou Ru(III)-Ru(II)<sup>29</sup>.

Condições para a eletrodeposição, como composição da solução e potenciais de deposição, do bismuto sobre o carbono vítreo foram otimizadas visando à determinação de íons cobalto. A adição de íons brometo na solução de eletrodeposição facilitou o processo de eletrodeposição do bismuto. O desempenho analítico do filme de bismuto foi verificado pela determinação de cobalto por meio de voltametria de redissolução por pulso diferencial. O filme de bismuto apresentou um sinal analítico com boa repetibilidade entre as análises<sup>30</sup>.

O grafite foi um dos primeiros materiais de baixo custo a serem empregados para a eletrodeposição do bismuto. O bismuto foi depositado *in situ* sobre o grafite para a determinação de Pb, Cd e Zn em água para consumo humano. A resposta analítica do filme de bismuto depositado sobre o grafite foi similar à obtida quando utilizado o carbono vítreo como substrato. O emprego do filme de Nafion para modificação da superfície do substrato e a utilização de surfactante favoreceram a formação de um filme de bismuto aderente além de uma maior intensidade de corrente do sinal analítico para os metais investigados, respectivamente. As análises obtidas com o eletrodo de filme de bismuto sobre o grafite foram concordantes com as obtidas com a análise de FAAS<sup>31</sup>.

A não interferência do oxigênio dissolvido na resposta do filme de bismuto e a baixa toxicidade foram as principais vantagens apresentadas frente ao eletrodo de filme de mercúrio na análise de Ni e Co em águas naturais. Utilizando um tempo de 300 s na etapa de pré-concentração durante as medidas voltamétricas, o eletrodo de filme de bismuto apresentou limite de detecção de  $70 \text{ ng L}^{-1}$  e  $100 \text{ ng L}^{-1}$  para Co e Ni, respectivamente<sup>32</sup>.

O eletrodo de filme de bismuto depositado sobre carbono vítreo apresentou resposta analítica para os cátions metálicos, Cd e Co, semelhante a obtida quando utilizada a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, inductively coupled plasma mass spectrometry) para determinações em amostras de solo. Os limites de detecção para Co e Cd foram de  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente<sup>33</sup>.

HUTTON *et al.*<sup>34</sup> desenvolveram um microeletrodo de filme de bismuto para análises de Cd, Pb, Co e Ni. O microeletrodo de filme de bismuto teve melhor desempenho para esses metais frente ao microeletrodo de filme de mercúrio. A adição de íons brometos à solução de eletrodeposição do bismuto promoveu a formação de um filme mais homogêneo e aderente. Em estudo posterior, o microeletrodo de filme de bismuto apresentou baixo limite de detecção para o níquel e cobalto na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  em amostras de saliva e sangue<sup>35</sup>.

LIN *et al.*<sup>36</sup> apontaram o microeletrodo de filme de bismuto como sendo favorável a análise de urânio por meio de medida de redissolução adsortiva. Dos diferentes agentes complexantes investigados, o cupferron foi o que apresentou maior magnitude de corrente no sinal analítico devido a formação do complexo urânio-cupferron. Foi observado que o microeletrodo de filme de bismuto teve melhor desempenho frente ao microeletrodo de filme de mercúrio. O limite de detecção foi de  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , após um tempo de pré-concentração de 10 minutos durante as medidas voltamétricas.

O eletrodo de bismuto teve um bom desempenho analítico para a determinação de vanádio em meio de ácido clorânico, pois apresentou um limite de detecção de  $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$  e boa reprodutibilidade entre as medidas<sup>37</sup>.

No estudo comparativo dos eletrodos de filme de bismuto e mercúrio para determinação de In, Cd e Pb, verificou-se uma maior separação entre os picos para Cd e In no sinal analítico e uma maior magnitude de corrente quando utilizado o eletrodo de bismuto<sup>38</sup>.

KEFALA e ECONOMOU<sup>39</sup> realizaram um estudo comparativo do eletrodo de filme de bismuto depositado sobre carbono vítreo com e sem modificação com recobrimento de filme de Nafion visando a determinação de metais pesados em urina por meio de análise em fluxo por injeção seqüencial

associado com voltametria de redissolução anódica. A modificação do eletrodo de carbono vítreo com o filme de Nafion promoveu uma maior sensibilidade do eletrodo de filme de bismuto para Cd, Pb e Zn. O limite de detecção para Cd e Pb foi de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  e para Zn sendo de  $6 \mu\text{g L}^{-1}$ .

O desempenho do eletrodo de filme de bismuto na determinação de alumínio<sup>40</sup> foi satisfatório frente a análise de FAAS, apresentando um limite de detecção de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

O eletrodo de filme de bismuto tornou-se uma ferramenta analítica alternativa para estudo de metalotioneína<sup>41</sup> por meio da determinação de Cd e Pb, apresentando uma boa linearidade entre as medidas e um limite de detecção para metalotioneína de  $3,86 \text{ mol L}^{-1}$ .

LEGEAI e VITTORI<sup>42</sup> foram os primeiros a utilizar o cobre, como substrato, para deposição do bismuto. Modificaram a superfície do substrato com filme de Nafion para tentar melhorar a aderência do filme de bismuto. O eletrodo de bismuto depositado sobre cobre modificado com filme de Nafion melhorou apresentou a resposta analítica para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras de água e extrato de algas, respectivamente, apresentando limites de detecção de  $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cd e Pb, respectivamente. No entanto, nos testes de validação utilizando a técnica de ICP-MS e o eletrodo de mercúrio de gota pendente, o eletrodo de filme de bismuto apresentou menor desempenho analítico. Estudos apontam o bom desempenho analítico do eletrodo de filme de bismuto depositado sobre cobre para determinação de níquel<sup>43</sup> com a resposta analítica similar ao eletrodo de mercúrio de gota pendente, apresentando limite de detecção foi de  $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

CAO *et al.*<sup>44</sup> realizaram estudos empregando eletrodo de filme de mercúrio e eletrodo de filme de bismuto com e sem modificação com o filme de Nafion na determinação de cádmio por meio de voltametria de redissolução anódica associada a técnica de ICP-MS mostraram que estes se destacam pelo tempo de vida útil e precisão quando comparados aos respectivos eletrodos sem a modificação com o filme de Nafion. O filme de bismuto modificado com o filme de Nafion apresentou maior viabilidade para aplicação analítica por não requerer uma etapa de desaeração e por possuir menor toxicidade frente ao eletrodo de filme de mercúrio.

Ao trabalhar com bismuto gera-se uma análise química de interesse e de importância ambiental, já que o eletrodo de filme de bismuto pelos trabalhos citados apresentou um comportamento similar ou superior ao eletrodo de filme de mercúrio. O eletrodo de filme de bismuto juntamente com as técnicas voltamétricas apresentou um bom desempenho analítico, com limites de detecção concordantes com diferentes métodos espectrométricos. A boa aplicabilidade do filme de bismuto pode ser verificada pelo emprego na determinação de metais em diferentes tipos de amostras como água, solo e até mesmo fluido biológico. No entanto, verifica-se que as diferentes formas da utilização do bismuto como eletrodo de trabalho influenciam na resposta analítica, neste sentido novos estudos envolvendo a deposição, caracterização e avaliação do eletrodos de filme de bismuto são altamente desejáveis.

### 1.3 Substratos

Segundo NASCIMENTO E ANGNES<sup>45</sup> para um material ser utilizado como substrato na confecção de eletrodos voltamétricos deve apresentar como principais características: elevada inércia química, inércia eletroquímica numa ampla faixa de potenciais, elevado sobrepotencial para evolução de hidrogênio e oxigênio, baixa corrente residual, alta condutividade elétrica e propiciar uma fácil regeneração da superfície. Tais características justificam o amplo emprego de materiais a base de carbono para a construção de eletrodos.

Apesar de o carbono vítreo ser o substrato mais utilizado para eletrodeposição do bismuto, pesquisas apontam outros materiais como bons substratos, como exemplo alumínio, platina e óxido de estanho dopado com índio (ITO). Por outro lado, não foram realizadas pesquisas visando a aplicação analítica dos filmes de bismuto obtidos sobre diferentes substratos<sup>46</sup>.

O cobre e a platina são materiais amplamente empregados em eletroanalítica. A platina é bastante utilizada na construção de eletrodos e o cobre é muito utilizado para manter o contato com o circuito elétrico. A platina e o cobre apresentam condutividade elétrica de  $9,66 \times 10^6 / \text{m}\Omega$  e  $59,6 \times 10^6 / \text{m}\Omega$ , respectivamente<sup>20</sup>. No entanto, conforme pesquisa bibliográfica, a platina e o

cobre são materiais pouco utilizados como substratos para construção de eletrodos de filme de bismuto.

## 1.4 Metais Pesados

Os elementos químicos podem ser essenciais ou não para manutenção da vida. Os essenciais ou metais traços são aqueles responsáveis pela regulação de vários mecanismos a nível celular, como exemplo, Cr, Co, Cu, Ni e Zn. Os não essenciais ou metais pesados são prejudiciais ao organismo, como exemplo, Pb, Cd, Hg e U<sup>20</sup>.

A disposição desses elementos dá-se por fontes naturais ou antropogênicas. Os principais meios de inserção desses elementos no organismo humano são pela ingestão de água e alimentos contaminados. Quando o chumbo, cádmio e urânio são acumulados no organismo humano podem causar diversos danos à saúde como saturnismo, distúrbios vasculares e danos aos rins, respectivamente<sup>48</sup>.

De acordo com a Legislação Brasileira segundo a Resolução Conama de 2005 a Portaria nº 357 especifica os teores máximos permitidos de 0,005 mg/L, 0,01 mg/L e 0,02 mg/L para cádmio, chumbo e urânio, respectivamente, em águas naturais<sup>49</sup>.

## 1.5 Deposição de Metais

Entre as várias técnicas de deposição, a cronoamperometria pode ser utilizada para a deposição de metais, por meio da aplicação de um sobrepotencial ao eletrodo de trabalho que é mantido fixo sob um determinado tempo, a partir de um eletrólito contendo íons metálicos, camadas de depósitos são formadas sobre um substrato<sup>50</sup>.

Para a formação da camada de depósito são necessárias duas etapas: a formação dos núcleos de crescimento (nucleação) e o crescimento do depósito a partir de tais núcleos. Os íons metálicos do eletrólito passam por etapas sucessivas até serem incorporados ao depósito. No volume da solução e na dupla camada os íons metálicos estão solvatados por moléculas de água.

Primeiramente, o íon metálico é adsorvido na superfície do eletrodo sendo totalmente ou parcialmente neutralizado. O íon metálico torna-se um adátomo, caracterizado por um estado intermediário entre o estado iônico na solução e o metálico no depósito<sup>51</sup>, conforme Figura 1.1:

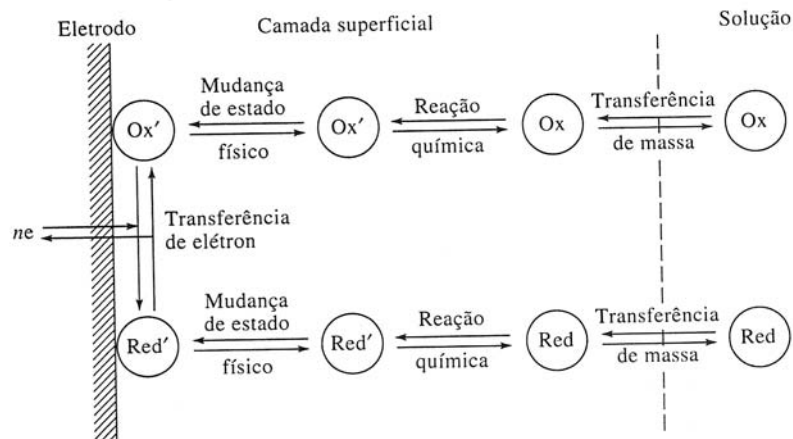


FIGURA 1.1 – Mecanismo geral da reação de espécies na superfície do eletrodo<sup>1</sup>.

Este adátomo se desloca ao longo da superfície do eletrodo até encontrar alguma irregularidade, por exemplo, rugosidade, impureza, núcleo de crescimento, na mesma. Para que o ad-átomo passe para o estado metálico há um dispêndio de energia e, o crescimento dos diversos núcleos origina a formação de filme<sup>51</sup>.

As etapas de nucleação e crescimento ocorridas durante a formação do filme podem ser observadas pelo registro da variação da intensidade de corrente em função do tempo, conforme o cronoamperograma na Figura 1.2.

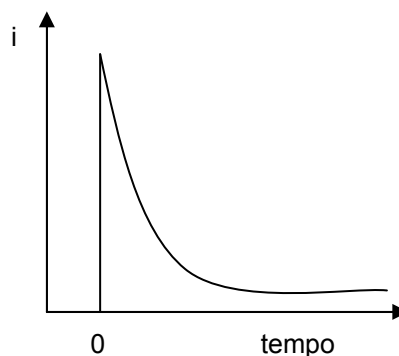


FIGURA 1.2 – Variação da intensidade de corrente em função do tempo

O aumento brusco e a posterior redução da magnitude de corrente até atingir um patamar correspondem às etapas de formação dos núcleos e nucleação/crescimento do filme, respectivamente.

Para um eletrodo planar a intensidade de corrente diminui com o tempo, conforme a equação de Cottrell<sup>52</sup>.

$$I(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Onde:

n = número de elétrons

F = constante de Faraday

A = área (cm<sup>2</sup>)

C = concentração (mol cm<sup>-3</sup>)

D = coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

t = tempo (s)

## 1.6 Técnicas Eletroanalíticas

As técnicas eletroanalíticas permitem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e algumas das propriedades elétricas como potencial, condutividade, resistência ou carga elétrica<sup>1</sup>. A elevada sensibilidade, rapidez na realização das análises, possibilidade de especificação das análises, análise de materiais coloridos ou com amostras contendo partículas sólidas dispersas sem o pré-tratamento, são algumas das vantagens associadas às técnicas eletroanalíticas<sup>52</sup>.

As análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de absorção atômica (GC-AAS, gas chromatographic-atomic absorption spectrometry) e ICP-MS são técnicas mais modernas e aplicáveis a um maior número de analitos, porém para especificação requerem etapas de pré-concentração e extração, sendo que o tratamento da amostra tende aumentar o risco de contaminação<sup>53</sup>.

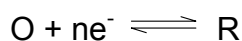
As técnicas eletroanalíticas apresentam uma boa faixa de concentração para análise química, sendo importante para aplicação

ambiental: voltametria cíclica ( $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), pulso diferencial ( $10^{-4}$  a  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>), onda quadrada ( $10^{-4}$  a  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>), voltametria de redissolução com módulo de pulso diferencial ou onda quadrada ( $10^{-6}$  a  $10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup>) voltametria adsortiva e cronoamperometria de redissolução ( $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>)<sup>54</sup>.

### 1.6.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica, dentre as técnicas voltamétricas, é normalmente a primeira técnica selecionada para a investigação de um sistema. A voltametria cíclica é empregada principalmente como ferramenta para estudos fundamentais e de diagnóstico que forneçam informação qualitativa sobre processos eletroquímicos<sup>1</sup>.

Em voltametria cíclica, a espécie eletroativa em solução é oxidada ou reduzida na superfície de um eletrodo quando submetida a um potencial quando um potencial apropriado é aplicado para forçar a transferência de elétrons, resultando em uma corrente que é registrada no circuito, conforme reação abaixo<sup>50</sup>:



A voltametria cíclica consiste em, a partir de um potencial inicial ( $E_i$ ), variar o potencial do eletrodo com velocidade ( $v$ ) constante até um potencial final ( $E_f$ ) e então retornar, à mesma velocidade, ao variar ao potencial inicial<sup>50</sup>, conforme Figura 1.3:

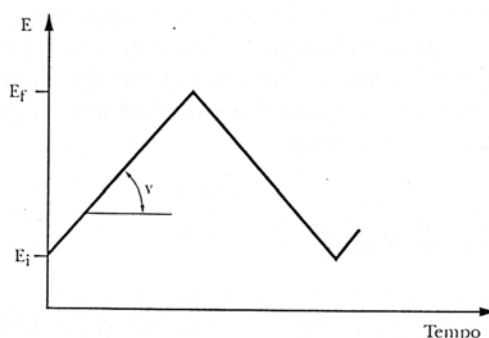


FIGURA 1.3 – Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica<sup>50</sup>.



O potencial e a corrente são registrados simultaneamente, resultando em uma curva chamada voltamograma. Os parâmetros importantes para a voltametria cíclica são potenciais de pico catódico e anódico, correntes de pico catódicas e anódicas<sup>50</sup>, conforme Figura 1.4:

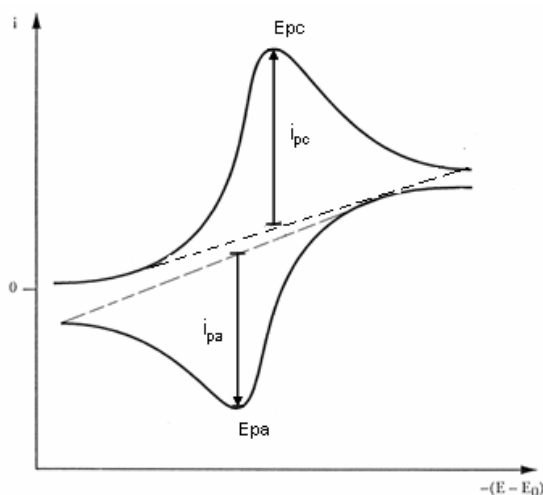


FIGURA 1.4 – Voltamograma cíclico. Parâmetros:  $E_{pc}$ : potencial de pico catódico;  $E_{pa}$ : potencial de pico anódico;  $i_{pc}$ : corrente de pico catódica;  $i_{pa}$ : corrente de pico anódica<sup>50</sup>.

O pico de corrente catódico pode ser associado à corrente de redução da espécie O para R, enquanto que o pico da varredura reversa refere-se a reoxidação do R formado na etapa anterior.

### 1.5.2 Voltametria de Onda Quadrada

Dentre as técnicas de pulso, a voltametria de onda quadrada é uma das mais rápidas e sensíveis. A voltametria é realizada com velocidades de varredura maiores do que  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Os limites de detecção obtidos podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas<sup>55</sup>.

Na voltametria de onda quadrada, a forma do pico resultante é resultado da sobreposição de pulsos em forma de degrau ( $\Delta E_p$ ) associada a uma escada de potenciais ( $E_a$ ), sendo que um período completo da onda quadrada ocorre para cada período ( $\tau$ ). A corrente resultante ( $\Delta i$ ) é igual a

diferença das correntes obtidas ao final do pulso direto (1) e pulso reverso (2), conforme Figura 1.5<sup>1</sup>.

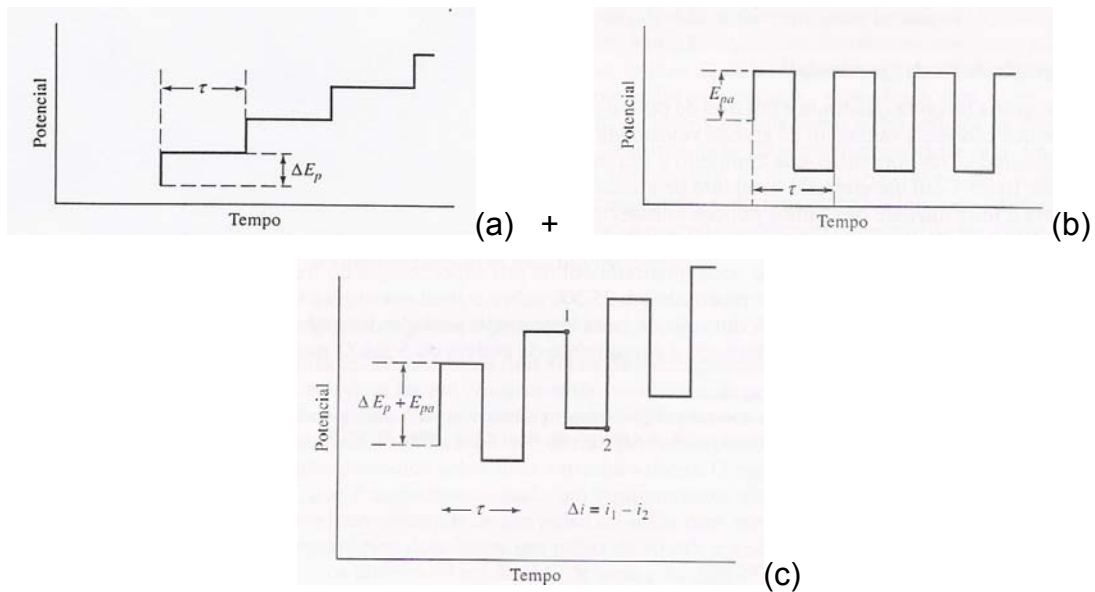


FIGURA 1.5 – Programação de potencial aplicada em voltametria de onda quadrada (a) rampa de potenciais em forma de degraus, (b) escada de potenciais (c) intensidade de corrente resultante<sup>1</sup>.

A diferença entre as correntes dos pulsos diretos e reversos é registrada em um voltamograma, conforme Figura 1.6.

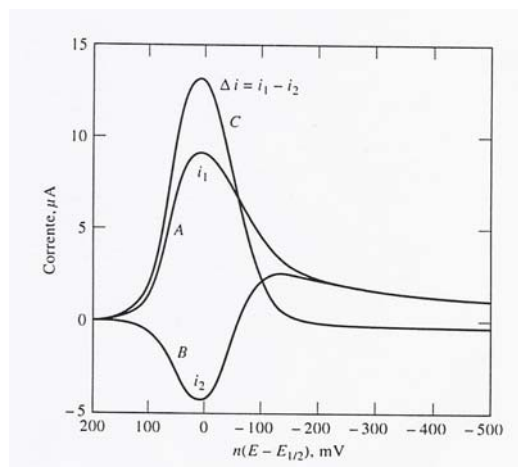


FIGURA 1.6 – Voltamograma de onda quadrada<sup>1</sup>.

A intensidade de corrente de pico é proporcional a concentração do analito investigado.

A voltametria de onda quadrada associada às técnicas de redissolução pode atingir sensibilidade equivalente a técnicas cromatográficas<sup>56</sup>.

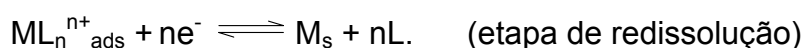
### 1.5.3 Voltametria de Redissolução

A voltametria de redissolução envolve uma etapa de pré-concentração da espécie eletroativa sob um potencial de deposição pré-estabelecido, durante um determinado tempo e com agitação da solução. Nesta etapa, ocorre a redução do cátion metálico na superfície do eletrodo de trabalho, conforme a seguinte reação:



Após a etapa de deposição, cessa-se a agitação e mantém-se o sistema em repouso por alguns segundos. Na etapa seguinte, faz-se a varredura do potencial no sentido anódico para a redissolução do metal depositado, durante esta etapa, registra-se a intensidade de corrente em função do potencial, onde a intensidade de corrente de pico é proporcional à concentração da espécie depositada<sup>1</sup>.

Na voltametria de redissolução adsortiva, a adsorção do metal é feita na etapa de pré-concentração através da formação de um íon complexo do metal com um ligante na superfície do eletrodo de trabalho, conforme as reações abaixo<sup>57</sup>:



Se o ligante for eletroativo, ele pode sofrer redução ou oxidação durante o processo de redissolução do complexo.

## **1.7 Objetivos**

Conforme dados da literatura, o eletrodo de filme de bismuto apresenta características analíticas similares ou superiores aos eletrodos a base de mercúrio, nota-se que o bismuto geralmente é depositado sobre materiais a base de carbono sendo escassos os trabalhos que investigam outros tipos de substratos com viabilidade econômica. Assim, o presente trabalho visa desenvolver um eletrodo de filme de bismuto sobre um substrato de baixo custo visando uma aplicação analítica.

Com este intuito, o trabalho foi dividido em várias etapas:

- (a) Determinação do substrato, platina ou cobre, para ser empregado na construção do eletrodo de filme de bismuto e escolha da solução de eletrodeposição do bismuto para a formação de um filme aderente ao substrato. A voltametria cíclica e a cronoamperometria foram as técnicas empregadas para os estudos nesta etapa.
- (b) Caracterização estrutural e química do filme de bismuto por meio de análises de microscopia de varredura eletrônica e difração de raios-X.
- (c) Avaliação do eletrodo de filme de bismuto para determinação de cátions metálicos, cádmio, chumbo e uranila utilizando voltametrias de redissolução.

## **Capítulo 2 - Material e Métodos**

---

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Célula Eletroquímica**

Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos com capacidade de 10 mL. O eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) e o eletrodo de placa de platina foram utilizados como eletrodos de referência e contra-eletrodo, respectivamente. Um eletrodo de platina ou um eletrodo de cobre foi utilizado como substrato para a construção do eletrodo de filme de bismuto.

#### **2.1.1 Eletrodos de Trabalho**

O eletrodo de disco de platina foi construído embutindo-se um tarugo de platina em um tubo de vidro com área geométrica de 19,6 mm<sup>2</sup>.

O eletrodo de cobre foi construído embutindo-se fio de cobre em um tubo de vidro utilizando-se resina epóxi, área geométrica de 0,7 mm<sup>2</sup>.

### **2.2 Reagentes e Soluções**

#### **2.2.1 Reagentes**

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de pureza analítica (PA) e são apresentados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Procedência dos reagentes utilizados nos experimentos

Reagentes	Fórmula Química	Marca
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	Synth
Ácido Clorídrico	HCl	Dinâmica
Nitrato de Bismuto	Bi(NO) <sub>3</sub>	Merck
Citrato de Sódio	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NA <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	Vetec
Ácido Acético	H <sub>3</sub> CCOOH	Dinâmica
Acetato de Sódio	H <sub>3</sub> CCOONa.3H <sub>2</sub> O	Vetec
Acetato de Uranila	UO <sub>2</sub> (H <sub>3</sub> CCOO) <sub>2</sub>	Merck
Cupferron	NH <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(NO)O	Mallinckrodt
Nitrato de chumbo (II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Dinâmica
Nitrato de cádmio (II)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Dinâmica
Hidrogeno fosfato de sódio	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Reagen
Dihidrogeno fosfato de sódio	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Reagen
Brometo de Sódio	NaBr	Dinâmica

## 2.2.2 Soluções

A eletrodeposição geralmente é feita com soluções aquosas, utilizando sais simples dos íons metálicos a serem depositados. Aditivos também podem ser acrescentados às soluções de eletrodeposição com o objetivo de manter o íon metálico como metal complexado na solução. Diferentes soluções de eletrodeposição com e sem aditivos foram estudadas com o objetivo de escolher aquela mais adequada para a formação de um filme de bismuto aderente ao substrato.

### 2.2.2.1 Soluções de Eletrodeposição

As soluções de eletrodeposição utilizadas foram soluções de nitrato de bismuto 0,02 mol L<sup>-1</sup> em meios de ácido nítrico e clorídrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Os aditivos utilizados foram NaBr 0,5 mol L<sup>-1</sup> e citrato de sódio 0,08 mol L<sup>-1</sup> em meio a solução de eletrodeposição. Foi investigada a influência de

concentrações de bismuto na faixa de 0,005 a 0,03 mol L<sup>-1</sup> em meio de ácido clorídrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Foram realizados experimentos utilizando diferentes concentrações de citrato de sódio no intervalo de 0,02 a 0,08 mol L<sup>-1</sup> a solução de nitrato de bismuto 0,02 mol L<sup>-1</sup> em meio de ácido clorídrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

### 2.2.2.2 Soluções Tampão

Diferentes soluções tampão foram preparadas com objetivo de verificar a janela de potencial dos eletrodos de filme de bismuto e escolher a solução mais adequada para ser empregada como eletrólito suporte para a determinação dos íons metálicos.

Para o estudo sobre a janela de potencial do eletrodo de filme de bismuto, foram empregadas soluções com diferentes valores de pH: uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 1,0), uma solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> preparada a partir das soluções de ácido acético 0,06 mol L<sup>-1</sup> e acetato de sódio 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5) e uma solução tampão fosfato de 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi preparada a partir das soluções de hidrogeno fosfato de sódio e dihidrogeno fosfato de sódio (pH 7,0).

Para os estudos de avaliação da resposta do eletrodo de bismuto para íons chumbo e cádmio foi utilizado como eletrólito de suporte uma solução tampão de acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> preparada a partir das soluções de ácido acético e acetato de sódio. Para determinação de íons uranila, o eletrólito suporte utilizado foi uma de solução cupferron  $7,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> em meio de solução tampão de acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

### 2.2.2.3 Soluções dos Íons Metálicos Avaliados

Foram preparadas soluções de acetato de uranila, nitrato de chumbo, nitrato de cádmio 1000 mg/L em ácido clorídrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> para ensaios de avaliação da resposta do eletrodo de filme de bismuto.

Todas as soluções foram preparadas com água originada de uma unidade de purificação Milli-Q, procedência Milipore Corporation, com 18 MΩ de condutividade.



## **2.3 Metodologia**

Para os ensaios de eletrodeposição de filme de bismuto e medidas voltamétricas de resposta do eletrodo de bismuto foi utilizado um potenciostato EG&G PAR modelo 273 A, conectado a um microcomputador.

### **2.3.1 Voltametria Cíclica**

O estudo do processo de redução e oxidação do bismuto sobre os eletrodos de platina e de cobre foi investigado por meio de medidas de voltametria cíclica empregando-se diferentes velocidades de varredura. Para o eletrodo de platina, foi realizada a varredura cíclica no intervalo de potenciais de 300 mV a -200 mV. Para o eletrodo de cobre, foi realizada a varredura cíclica no intervalo de potenciais de 0 mV a -200 mV.

### **2.3.2 Cronoamperometria**

A técnica cronoamperométrica foi utilizada para os ensaios de eletrodeposição do bismuto nos diferentes substratos. Primeiramente, foi empregado o intervalo de potenciais de redução do bismuto obtido a partir das análises de voltametria cíclica sobre platina e cobre, os quais foram, posteriormente, avaliados sob diferentes tempos de deposição visando à formação de um filme aderente e homogêneo.

### **2.3.3 Caracterização do Filme**

A caracterização dos filmes de bismuto foi realizada por meio das técnicas de: microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (em inglês, FEG-SEM, scanning electron microscopy with field emission gun) utilizando um equipamento ZEISS modelo SUPRA 35; microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise de energia dispersiva (em inglês, EDX, energy dispersive x-ray detector), utilizando um equipamento ZEISS modelo DSM 940-A; difração de raios-X, utilizando um difratômetro Rigaku modelo DMAX2500PC.

Para todas as análises de caracterização, o filme foi preparado sobre uma placa de cobre com área geométrica de 1 cm<sup>2</sup>.

### 2.3.4 Avaliação do Desempenho Analítico do Eletrodo de Bismuto

A resposta do eletrodo de bismuto para chumbo e cádmio foi avaliada por meio da técnica de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada ("SWASV – square wave anodic stripping voltammetry"), enquanto que para o íon uranila foi utilizada a técnica de voltametria de redissolução adsortiva catódica por onda quadrada ("SWAdCSV – square wave adsortive-cathodic stripping voltammetry"). Os parâmetros utilizados nestas medidas são apresentados na Tabela 2.2.

TABELA 2.2 – Parâmetros voltamétricos utilizados na determinação de chumbo, cádmio e uranila utilizando o eletrodo de bismuto

Parâmetros	Analitos		
	Pb (SWASV)	Cd (SWASV)	Uranila (SWAdCSV)
Potencial Inicial (mV)	-900	-900	-300
Tempos de Deposição (s)	300 e 10	300 e 10	300
Tempo de Equilíbrio (s)	5	5	5
Pulso (V)	25	25	25
Frequência (Hz)	60	60	60
Potencial de rampa inicial (mV)	-900	-900	-300
Potencial de rampa final (mV)	-300	-300	-1200

## **Capítulo 3 - Resultados e Discussão**

---

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados, discutidos e avaliados os resultados obtidos do estudo do processo de redução e oxidação do bismuto nos eletrodos de platina e eletrodo de cobre por meio da técnica de voltametria cíclica. Serão também discutidos os resultados sobre a escolha do meio de eletrodeposição, as análises de caracterização e o desempenho analítico dos filmes de bismuto para determinação dos íons cádmio, chumbo e uranila.

#### 3.1 Estudo do Processo de Redução e Oxidação do Bismuto

O estudo dos processos de redução e oxidação do íon bismuto sobre os eletrodos de platina e de cobre foi realizado por meio da técnica de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varreduras, conforme Figura 3.1.

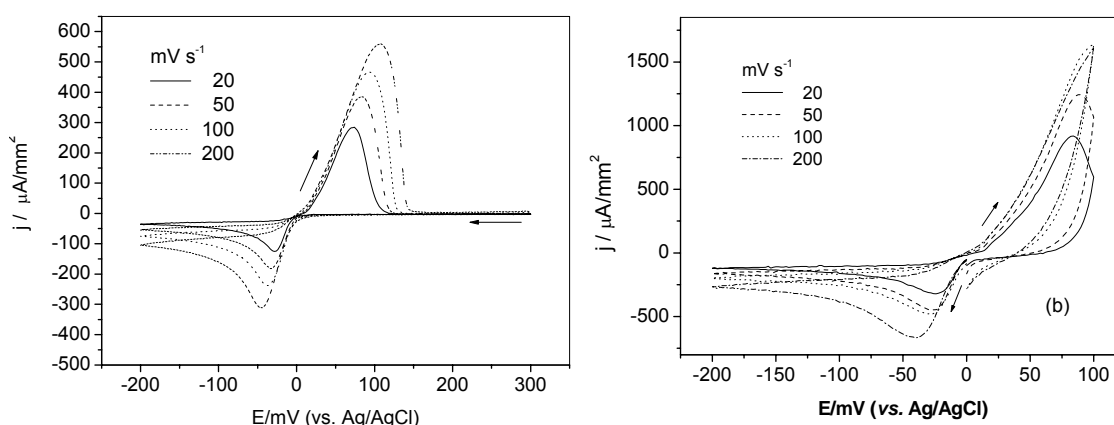


FIGURA 3.1 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) platina e (b) cobre em solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura.

Observa-se pelo perfil dos voltamogramas cíclicos da Figura 3.1 que o substrato não influenciou os potenciais de redução e oxidação do bismuto, no entanto as magnitudes de corrente foram maiores sobre o eletrodo de cobre. Na Figura 3.1(a) nota-se que em diferentes velocidades de varredura a densidade de corrente permanece constante até o potencial de 0 mV. A partir deste potencial a densidade de corrente aumenta com o início do processo de redução do bismuto na superfície do eletrodo de platina até atingir um valor máximo e depois decresce até o potencial de varredura inversa de -200 mV. Na varredura inversa, o valor da

intensidade de corrente aumenta próximo a 0 mV indicando o início do processo de oxidação do bismuto para a solução atingindo um valor máximo de densidade de corrente anódica e depois decresce continuamente indicando que praticamente todo o bismuto depositado foi redissolvido. Nos voltamogramas cíclicos da Figura 3.1(b) também se observa que o processo de redução do bismuto inicia a partir de potenciais próximos a 0 mV indicado pelo aumento da intensidade de corrente. Com o aumento da velocidade houve um pequeno deslocamento do pico catódico para potenciais mais negativos. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros de potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) e de densidade de pico de corrente catódica ( $j_{pc}$ ) obtidos da Figura 3.1.

TABELA 3.1 – Valores de potencial de pico catódico e de densidade de corrente de pico catódica em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de platina e de cobre

$v / \text{mV s}^{-1}$	Platina		Cobre	
	$E_{pc} / \text{mV}$	$j_{pc} / \mu\text{A}/\text{mm}^2$	$E_{pc} / \text{mV}$	$j_{pc} / \mu\text{A}/\text{mm}^2$
20	- 28,00	-125,35	- 22,0	-316,00
50	- 32,00	-181,40	- 26,0	-445,96
100	- 36,00	-237,40	- 28,0	-490,94
200	- 36,00	-311,33	- 38,0	-663,60

Com base nos dados da tabela acima, observa-se em todas as velocidades de varredura um aumento da densidade de corrente de pico para a deposição do bismuto sobre os eletrodos de cobre e platina. Para o eletrodo de cobre, verifica-se que os valores das densidades de corrente de pico são bem superiores quando comparados aos obtidos com o eletrodo de platina, o que indica uma maior interação entre os íons  $\text{Bi}^{3+}$  em solução com o eletrodo de cobre, havendo assim um maior favorecimento dos processos de nucleação e crescimento.

A Tabela 3.2 apresenta os valores das densidades de carga catódicas ( $Q_c$ ) e anódicas ( $Q_a$ ) correspondentes aos voltamogramas da Figura 3.1.

TABELA 3.2 – Densidades de cargas catódicas e anódicas referentes aos processos de redução e oxidação do bismuto sobre diferentes substratos

$v / \text{mV s}^{-1}$	Eletrodo de Platina		Eletrodo de Cobre	
	$Q_c (\text{mC}/ \text{mm}^2)$	$Q_a (\text{mC}/ \text{mm}^2)$	$Q_c (\text{mC}/ \text{mm}^2)$	$Q_a (\text{mC}/ \text{mm}^2)$
20	0,84	0,69	2,75	2,31
50	0,51	0,44	1,47	1,38
100	0,32	0,31	0,85	0,81
200	0,23	0,21	0,57	0,47

Com base nos dados da Tabela 3.2, verifica-se uma maior densidade de carga catódica para o eletrodo de cobre, sendo estes dados concordantes com os valores de densidades de corrente de pico catódicas que também foram superiores para o eletrodo de cobre em relação ao eletrodo de platina. Nota-se também que a diferença entre as cargas catódicas e anódicas para o eletrodo de platina é menor quando comparado com o eletrodo de cobre, esses dados apontam o cobre como um material mais suscetível à eletrodeposição do bismuto quando comparado a platina, o que sugere a formação da liga Bi-Cu.

### 3.2 Estudo da Eletrodeposição do Bismuto sobre Platina

Em função dos resultados obtidos por meio da voltametria cíclica foram realizados ensaios cronoamperométricos empregando-se potenciais de deposição no intervalo de -40 mV a -90 mV com tempos de 30 a 480 s para a eletrodeposição do bismuto, sendo empregadas variações de 10 mV e 30 s para os potenciais e tempos de eletrodeposição, respectivamente. Foi considerado um bom filme de bismuto, aquele que recobrisse toda a superfície do substrato e apresentasse aspecto homogêneo. Depois de cada eletrodeposição, o eletrodo foi polido com lixa d'água com granulações de 600, 1200 e 1500 e submetido a uma nova eletrodeposição. Foi constatado que para o intervalo de potencial de -40 a -90 mV, o tempo de 420 s foi o necessário para a formação do filme de bismuto depositado sobre toda a superfície da platina. Os cronoamperogramas desses eletrodepósitos são apresentados na Figura 3.2.

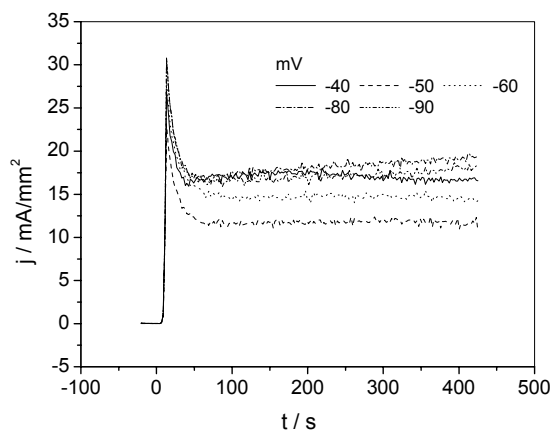


FIGURA 3.2 – Variação da densidade de corrente em função do tempo para a eletrodeposição de bismuto sobre eletrodo de platina em diferentes potenciais de deposição em solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $t = 420 \text{ s}$ .

O filme de bismuto depositado sobre a platina apresentou tonalidade cinza, sendo que o aumento da intensidade da cor foi proporcional ao aumento da densidade de carga. Os valores de densidades de cargas catódicas correspondentes aos cronoamperogramas da Figura 3.2 são mostrados na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 – Valores de densidades de cargas catódicas em diferentes potenciais de deposição com tempo de 420 s utilizando eletrodo de platina

$E_{\text{dep}} / \text{mV}$	$Q_c (\text{mC}/\text{mm}^2)$
- 40	4,19
-50	5,01
-60	6,28
-80	7,24
-90	7,60

Os filmes de bismuto obtidos nos intervalos de potenciais de -40 a -90 mV apresentaram aspecto rugoso. Então, optou-se por investigar potenciais mais negativos do que -90 mV para a eletrodeposição do bismuto sobre a platina. Para potenciais mais negativos do que -100 mV foi necessário um tempo mínimo de 15 s para a formação de um depósito com aspecto homogêneo, os cronoamperogramas são apresentados na Figura 3.3.

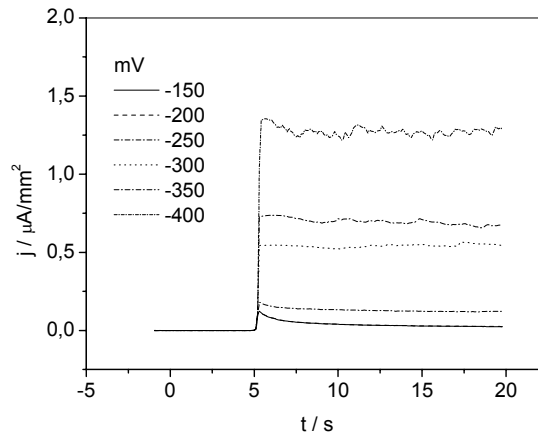


FIGURA 3.3 – Variação da densidade de corrente catódica em função do tempo para a eletrodeposição de bismuto sobre eletrodo de platina em diferentes potenciais de deposição em solução nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os valores das cargas catódicas correspondentes aos cronoamperogramas da Figura 3.3 são mostrados na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 – Valores de densidades de carga catódicas obtidas em diferentes potenciais de eletrodeposição utilizando o tempo de 15 s sobre o eletrodo de platina

$E_{\text{dep}} / \text{mV}$	$Q_c (\text{mC} / \text{mm}^2)$
-150	0,58
-200	0,59
-250	1,41
-300	1,90
-350	7,87
-400	10,11

De acordo com os dados da Tabela 3.4 não houve diferença entre as densidades de carga catódica quando foram aplicados os potenciais de -150 a -200 mV, os filmes de bismuto obtidos a partir desses potenciais no tempo de 15 s apresentaram aspecto homogêneo. Para os potenciais no intervalo de -250 a -400 mV com tempo de 15 s observou-se a formação de bolhas na superfície da platina durante a eletrodeposição, o que acarretou na formação de filmes de bismuto com aspecto rugoso. A liberação de bolhas observada na superfície da platina deve-se a evolução do hidrogênio, as bolhas de hidrogênio podem acarretar buracos no filme



eletrodepositado ou se as mesmas forem cobertas pelo depósito geram um filme com aspecto rugoso.

Portanto, foi escolhido o potencial de -150 mV com tempo de 15 s para a eletrodeposição do bismuto sobre a platina.

### 3.3 Estudo da Eletrodeposição do Bismuto sobre Cobre

Com base no estudo do processo de redução e oxidação do bismuto sobre cobre realizado por meio da técnica de voltametria cíclica, a eletrodeposição do bismuto foi realizada no intervalo de potenciais de -10 a -40 mV com tempos de 30 a 720 s por meio da técnica de cronoamperometria. Para esse intervalo de potencial, o tempo de 600 s foi o tempo mínimo necessário para a formação de um filme de bismuto com aspecto homogêneo depositado sobre toda a superfície do cobre. Com o objetivo de reduzir esse tempo de eletrodeposição, foram realizados ensaios variando o potencial no intervalo de -150 mV a -700 mV com tempos variando de 15 a 420 s. Para o potencial de -150 mV aplicado em tempos de 300 e 420 s, foi obtido um depósito com aspecto homogêneo. Para potenciais mais negativos do que -300 mV com tempo mínimo de 30 s houve a formação de um filme com aspecto rugoso. Na Figura 3.4 são mostrados os cronoamperogramas com a obtenção de um filme de bismuto homogêneo sobre eletrodo de cobre para os potenciais de -150 e -300 mV.

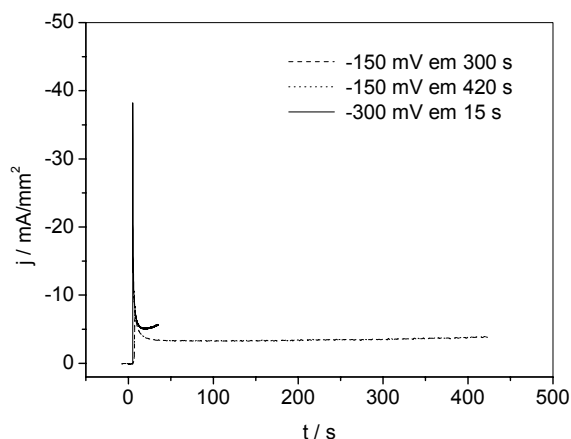


FIGURA 3.4 – Variação da densidade de corrente em função do tempo para a eletrodeposição de bismuto sobre eletrodo de cobre em diferentes potenciais de deposição em solução de nitrato de bismuto 0,02 mol L<sup>-1</sup> preparada em meio de ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

A Tabela 3.5 mostra os valores das densidades de cargas catódicas obtidas da Figura 3.4.

TABELA 3.5 – Valores de densidades de cargas catódicas obtidas para diferentes potenciais e tempos (t) utilizados na deposição do bismuto sobre eletrodo de cobre

$E_{\text{dep}}$ (mV)	t(s)	$Q_c$ (mC/mm <sup>2</sup> )
-150	300	1,09
-150	420	1,46
-300	30	0,18

O filme de bismuto obtido a partir das condições de deposição de -300 mV com tempo de 30 s apresentou aspecto rugoso, devido a formação de bolhas sobre o substrato durante a eletrodeposição.

Por não haver uma diferença significativa no valor de carga catódica com o aumento do tempo de deposição de 300 s para 420 s no potencial de -150 mV, foi escolhido o potencial de -150 mV em 300 s por requerer um menor tempo para a formação de um filme com aspecto homogêneo.

### 3.4 Avaliação de Aditivos na Solução de Eletrodeposição

Neste trabalho foi considerado um bom depósito, aquele que permanecesse aderido ao substrato e apresentasse um aspecto homogêneo. Após cada eletrodeposição, o eletrodo de filme de bismuto era submetido ao teste de aderência, que consistia na lavagem do filme com água MILLIQ. Observou-se que os filmes de bismuto depositados permaneciam aderidos aos substratos por apenas alguns segundos após a realização dos experimentos.

Assim, na tentativa de melhorar a aderência dos filmes de bismuto sobre os substratos, foram avaliados diferentes aditivos em meio da solução de eletrodeposição do bismuto sobre os eletrodos de platina e cobre.

Por meio da técnica de voltametria cíclica foi avaliado o processo de redução do bismuto sobre o eletrodo de platina com a adição de NaBr 0,5 mol L<sup>-1</sup> à solução de eletrodeposição composta de nitrato de bismuto 0,02 mol L<sup>-1</sup> preparada em meio de ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Segundo KRÓLICKA e BOBROWSKI<sup>30</sup> a adição de brometo de sódio a solução de eletrodeposição do bismuto promove a formação

complexos estáveis  $[\text{BiBr}_n]^{3-n}$ , havendo a formação de um filme de bismuto com melhor desempenho analítico.

A Figura 3.5 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em solução de bismuto com e sem a adição da solução de brometo de sódio em velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

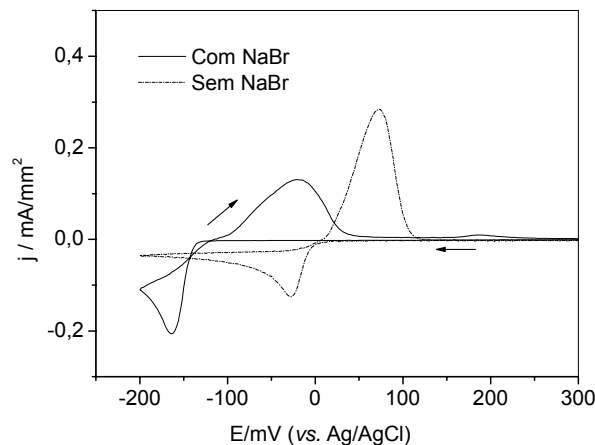


FIGURA 3.5 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em solução com (\_\_\_) e sem (.....) a adição de NaBr  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Como se observa na figura, quando se utiliza NaBr em meio da solução de eletrodeposição, o processo de redução do bismuto sobre a platina inicia em potenciais mais negativos do que  $-100 \text{ mV}$ , enquanto que, ao utilizar uma solução de eletrodeposição sem adição NaBr, o processo de redução do bismuto sobre a platina inicia em potenciais mais negativos do que  $0 \text{ mV}$ , havendo assim um deslocamento marcante do potencial devido a formação de complexo entre os íons bismuto com íons brometos. O deslocamento de potencial provocado pela adição de NaBr a solução de eletrodeposição também foi relatado no trabalho de KRÓLICKA e BOBROWSKI<sup>30</sup>.

A Tabela 3.6 apresenta os parâmetros de potenciais de pico catódico e anódico e de densidades de pico de corrente catódica e anódica obtidos dos voltamogramas da Figura 3.5.

TABELA 3.6 – Valores de potencial de pico catódicos e anódicos e de densidades de corrente de pico catódicas e anódicas

Sol. de Eletrodeposição	$E_{pc}$ / mV	$j_{pc}$ / mA/mm <sup>2</sup>	$E_{pa}$ / mV	$j_{pa}$ / mA/mm <sup>2</sup>
Com NaBr	-163,0	-0,20	-20,0	0,12
Sem NaBr	-28,6	-0,12	72,8	0,28

Os dados da Tabela 3.6 mostram que a variação do deslocamento do processo de redução do bismuto com a adição de NaBr foi em torno de 134 mV, havendo um aumento do valor da densidade de pico de corrente catódica.

Com base nos voltamogramas da Figura 3.5, foram realizados ensaios de eletrodeposição com a solução contendo NaBr em potenciais de -150 mV, -200 mV, -300 mV nos tempos de 15 a 420 s. A cada 15 s era aplicado um potencial, após cada eletrodeposição verificava-se se o depósito recobria totalmente a superfície do substrato e se o mesmo apresentava aspecto homogêneo. Para o potencial de -200 mV com tempos de 120 e 180 s ocorreu a formação do filme de bismuto com aspecto homogêneo e em potencial de -300 mV foi requerido um tempo de 30 s, os valores de densidades de carga catódica foram de 2,55 mC/mm<sup>2</sup>, 3,67 mC/mm<sup>2</sup> e 2,40 mC/mm<sup>2</sup>, respectivamente, conforme Figura 3.6.

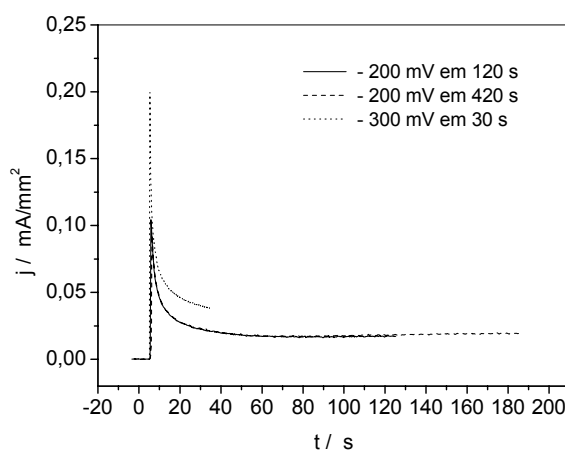


FIGURA 3.6 – Variação da densidade de corrente em função do tempo para a eletrodeposição de bismuto sobre eletrodo de platina em diferentes potenciais e tempos de deposição em solução nitrato de bismuto 0,02 mol L<sup>-1</sup> preparada em meio de ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> + NaBr 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Para potenciais mais negativos do que -300 mV com tempo mínimo de 5 s não foi possível obter um eletrodo de filme de bismuto com aspecto homogêneo

devido à formação de bolhas na superfície do eletrodo de platina. Os filmes de bismuto obtidos permaneceram aderidos ao eletrodo de platina somente por alguns segundos.

Com objetivo de melhorar a aderência do filme de bismuto sobre o eletrodo de platina, foi testada também a adição de citrato de sódio em meio da solução de eletrodeposição. Segundo PEJOVA e GROZDANOV<sup>58</sup>, o emprego do citrato de sódio como aditivo a solução de deposição de bismuto favoreceu o processo de deposição de filme de seleneto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), devido a lenta dissociação de complexos formados entre íons bismuto e citrato como consequência da formação de espécies coloidais promovendo o mecanismo de nucleação, que se baseia na adsorção e coagulação de partículas coloidais sobre o substrato. No entanto, o emprego de citrato de sódio na solução de eletrodeposição, não favoreceu a formação de um filme aderente sobre a platina. Também foram investigados outros aditivos, como EDTA, sorbitol e glicerol, porém os mesmos em meio da solução de eletrodeposição não melhoraram a aderência do filme de bismuto ao substrato. Portanto, não foi possível a formação de um filme de bismuto aderente sobre o eletrodo de platina, mesmo utilizando diferentes aditivos nas soluções de eletrodeposição.

Os diferentes aditivos investigados em meio da solução de eletrodeposição de bismuto visando a deposição sobre o eletrodo de platina foram também utilizados nos estudos de eletrodeposição do bismuto sobre o eletrodo de cobre e dentre esses aditivos, somente o citrato de sódio favoreceu a formação de um filme bismuto aderente ao cobre. Realizaram-se ensaios de eletrodeposição do bismuto em potenciais de -150 e -300 mV com intervalo de tempos de 30 a 420 s utilizando o citrato de sódio como aditivo na solução de eletrodeposição. O potencial era aplicado a cada 30 s, após cada eletrodeposição verificava-se o aspecto do filme depositado, posteriormente o eletrodo era lixado para ser submetido a uma nova eletrodeposição. Entre estes ensaios, o potencial de -150 mV em 300 s favoreceu a obtenção de um filme de bismuto com aspecto uniforme. Portanto, o cobre quando comparado a platina foi o melhor substrato para a eletrodeposição do bismuto e a adição de citrato à solução de bismuto favoreceu a formação de um filme aderente. Foram realizados testes preliminares empregando a voltametria de redissolução anódica para a determinação de metais com o filme de bismuto obtido a partir da solução de eletrodeposição com citrato de sódio, foi observado que após as medidas

o filme não permanecia aderido ao substrato, ou seja, o filme juntamente com os metais analisados durante a etapa de redissolução ia para o seio da solução do eletrólito suporte.

### 3.5 Estudo da Influência da Acidez do Meio

Sabendo que dependendo da concentração de íons  $\text{Bi}^{3+}$  e da concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , os íons bismuto podem se hidrolizar, foi investigada uma solução de eletrodeposição em meio de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com o objetivo de melhorar a aderência do filme de bismuto sobre o eletrodo de cobre. A influência da acidez no processo de redução e oxidação do bismuto sobre o eletrodo de cobre está representada na Figura 3.7.

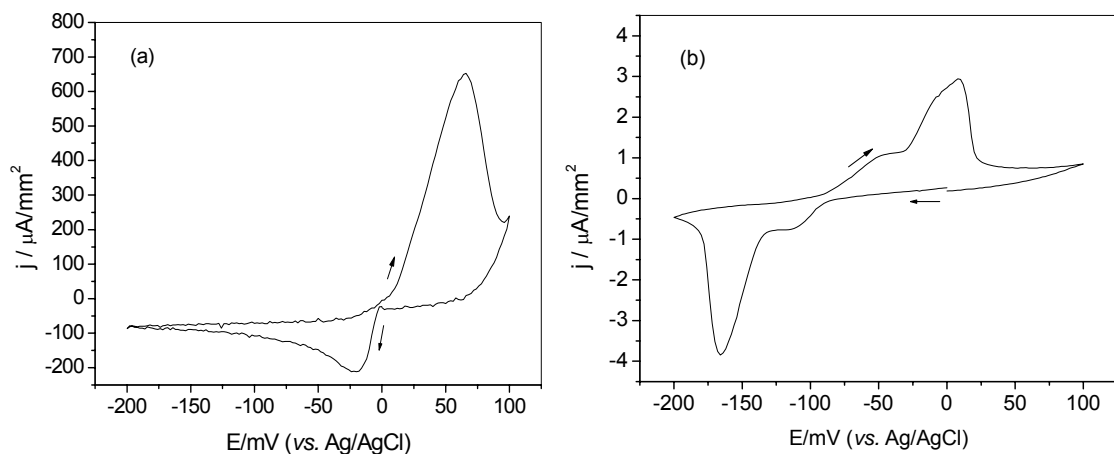


FIGURA 3.7 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre em solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de (a) ácido nítrico e (b) ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 3.7(a) apresenta os processos de redução e oxidação do bismuto sobre o eletrodo de cobre utilizando uma solução de eletrodeposição em meio de ácido nítrico. Observa-se na figura que o processo de redução do bismuto inicia em potenciais negativos a partir de  $0 \text{ mV}$ . Em valores de potenciais mais negativos do que  $0 \text{ mV}$  ocorre um aumento de densidade de corrente indicando o início do processo de nucleação, ou seja, início da formação do filme. Posteriormente ocorre um decréscimo da densidade de corrente representando a etapa de crescimento do filme sobre a superfície do substrato. A densidade de corrente permanece constante no intervalo de  $-200 \text{ mV}$  a  $0 \text{ mV}$ , posteriormente a

partir de potenciais mais positivos do que 0 mV a densidade de corrente aumenta indicando a etapa de oxidação do bismuto. A Figura 3.7(b) apresenta o processo de redução do bismuto na superfície de cobre em meio de ácido clorídrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>, inicia em potenciais negativos a partir de -100 mV. Observa-se tanto na varredura direta como na inversa, dois processos de redução e oxidação, respectivamente, representados por dois ombros em cada varredura. Na varredura direta, os processos de redução ocorrem em -120 mV e -165 mV. Os processos de oxidação iniciam em potenciais mais positivos do que -100 mV, ocorrem nos potenciais de -50 mV e 0 mV. A fim de verificar se um dos ombros presentes nos processos de redução e oxidação, poderia ser atribuído aos íons cobre presentes em solução devido ao ataque ácido da solução de eletrodeposição, estariam se depositando juntamente com o bismuto, foi realizado um voltamograma cíclico do eletrodo de cobre em uma solução de 0,02 mol L<sup>-1</sup> de Cu(NO)<sub>3</sub>, conforme Figura 3.8.

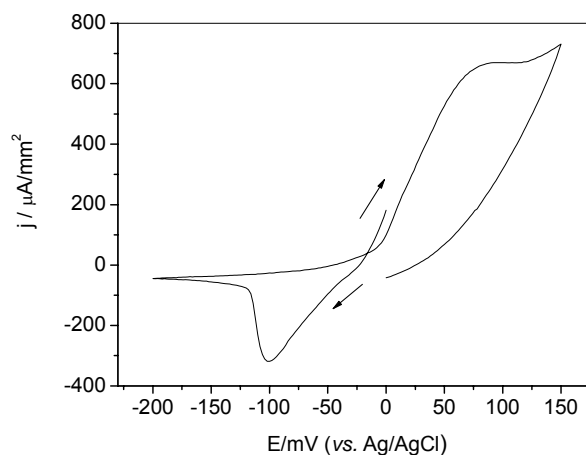


FIGURA 3.8 – Voltamograma cíclico do eletrodo de cobre em solução de nitrato de cobre 0,02 mol L<sup>-1</sup> em meio de ácido clorídrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 3.8 apresenta os processos de redução e oxidação do cobre sobre o eletrodo de cobre, observa-se na figura que o processo de redução do cobre inicia em potencial mais negativo do que -25 mV, apresentando um valor de intensidade de pico correspondente a -100 mV, sendo este um valor de potencial próximo ao observado do primeiro ombro na varredura direta da Figura 3.7(b), porém o processo de oxidação de cobre ocorre em 50 mV, sendo um valor de potencial diferente do observado no primeiro ombro da Figura 3.7(b). Com base

nesses valores de potenciais, verifica-se que os ombros podem estar relacionados a redução dos íons cobre presentes, pois os potenciais são de valor aproximado.

Ao utilizar ácido clorídrico na solução de eletrodeposição houve um deslocamento bem significativo dos potenciais de redução e oxidação do bismuto sobre cobre, conforme dados da Tabela 3.7.

TABELA 3.7 – Valores de potencial de pico catódicos e anódicos e de densidades de corrente de pico catódicas e anódicas em diferentes meios de eletrodeposição

Meio de Eletrodeposição	$E_{pc} / \text{mV}$	$j_{pc} / \mu\text{A}/\text{mm}^2$	$E_{pa} / \text{mV}$	$j_{pa} / \mu\text{A}/\text{mm}^2$
HNO <sub>3</sub>	-25,0	-209,7	64,8	647,0
HCl	-165,0	-3,8	9,0	2,9

O potencial de redução do bismuto sobre cobre em meio de ácido clorídrico foi deslocado para potenciais mais negativos, havendo a formação de um filme aderente conforme foi constatado após os ensaios cronoamperométricos. O deslocamento do potencial pode ser devido a complexação dos íons bismuto com íons cloretos. Alguns relatos na literatura mostram que o emprego de soluções de eletrodeposição em meio de ácido nítrico, resulta em um filme de bismuto pouco aderente ao cobre<sup>42</sup>, além de haver a formação de precipitados brancos no fundo da célula eletroquímica durante as medidas voltamétricas<sup>46</sup>. Optou-se por utilizar um meio fortemente ácido com uma concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> para garantir que o bismuto não sofresse hidrólise durante a eletrodeposição. Portanto, a solução de eletrodeposição em meio de ácido clorídrico favoreceu a formação de um filme de bismuto aderente ao cobre.

### 3.6 Otimização da Solução de Eletrodeposição do Bismuto

#### 3.6.1 Influência da Concentração do Bismuto no Processo de Redução e Oxidação do Bismuto

Sabendo que em meio de ácido clorídrico ocorre a formação de um filme de bismuto aderente ao cobre, foi empregada a técnica de voltametria cíclica para investigar a influência do emprego de diferentes concentrações de bismuto em meio de ácido clorídrico, tendo como objetivo avaliar qual a concentração de bismuto



mais adequada para ser empregada na solução de eletrodeposição, conforme Figura 3.9.

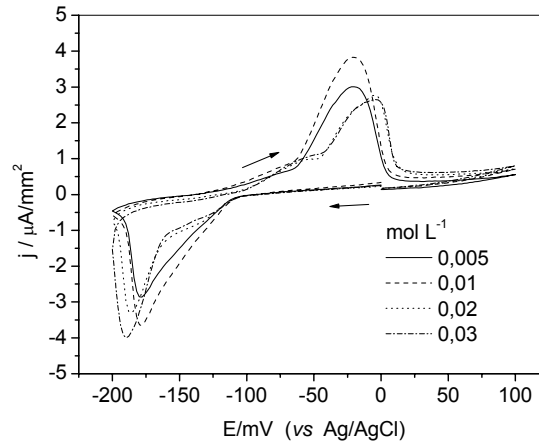


FIGURA 3.9 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre em diferentes soluções de nitrato de bismuto preparada em meio de ácido clorídrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>.  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ .

Os dados da Tabela 3.8 são correspondentes aos voltamogramas da Figura 3.9.

TABELA 3.8 – Valores de potencial de pico catódicos e anódicos e de densidades de corrente de pico catódicas e anódicas em diferentes concentrações de nitrato de bismuto preparada em meio de ácido clorídrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>

$[\text{BiNO}_3] / \text{mol L}^{-1}$	$E_{pc} / \text{mV}$	$j_{pc} / \mu\text{A}/\text{mm}^2$	$E_{pa} / \text{mV}$	$j_{pa} / \mu\text{A}/\text{mm}^2$
0,005	-180,0	2,85	-2,0	3,00
0,010	-180,0	3,04	-2,0	2,80
0,020	-186,0	3,32	-4,0	2,77
0,030	-190,0	4,00	-4,0	2,64

De acordo com os voltamogramas da Figura 3.9 e dados da Tabela 3.8 observa-se que a variação da concentração de bismuto em meio da solução de eletrodeposição não influenciou significativamente os processos de redução e oxidação do bismuto sobre cobre, pois não houve uma grande variação no deslocamento dos potenciais de pico catódicos e anódicos e nem uma grande diferença na magnitude das densidades de corrente de pico catódica e anódica quando utilizado diferentes concentrações de bismuto. Com o objetivo de escolher a melhor concentração de bismuto a ser utilizada no decorrer deste trabalho, foram

realizados ensaios cronoamperométricos para deposição do bismuto sobre o eletrodo de cobre, aplicando potencial de -150 mV e tempo de 300 s. Dentre as soluções investigadas, a solução de eletrodeposição contendo  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de bismuto foi a que promoveu a formação de um depósito mais uniforme sobre o cobre. Portanto, optou-se por empregar o eletrodo de filme de bismuto obtido a partir da solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  em meio de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (Bi-HCl), para determinação de metais pesados.

### 3.6.2. Influência da Concentração do Citrato de Sódio no Processo de Redução e Oxidação do Bismuto

A adição de citrato de sódio em meio de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  melhorou a aderência do filme de bismuto depositado sobre o eletrodo de cobre, no entanto, nos ensaios posteriores verificou-se que em meio de ácido clorídrico ocorre a formação de um depósito de bismuto mais homogêneo e aderente. Então, foram realizados ensaios utilizando citrato de sódio sob diferentes concentrações em meio da solução de eletrodeposição de ácido clorídrico, a fim de verificar sua influência no processo de redução e oxidação do bismuto, conforme os voltamogramas apresentados na Figura 3.10.

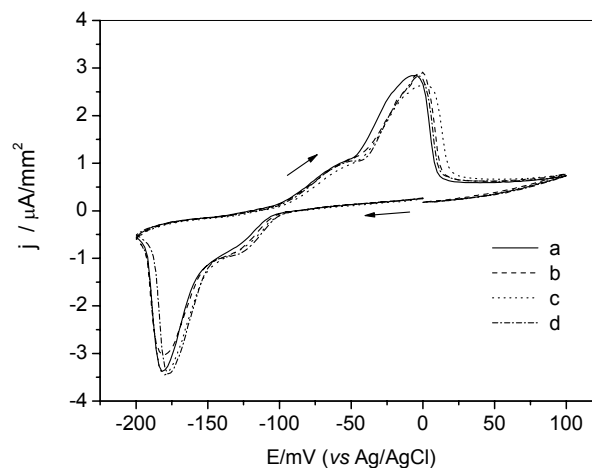


FIGURA 3.10 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre em (a) solução de nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes concentrações de citrato de sódio (b)  $0,02$  (c)  $0,04$  (d)  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os valores de potenciais de pico catódicos e anódicos e densidades de corrente de pico catódicas e anódicas correspondentes aos voltamogramas da Figura 3.10 são mostrados na Tabela 3.9.

TABELA 3.9 – Valores de potencial de pico catódicos e anódicos e de densidades de corrente de pico catódicas e anódicas em diferentes concentrações de citrato de sódio em meio da solução de eletrodeposição

[Citrato de Sódio] mol L <sup>-1</sup>	E <sub>pc</sub> / mV	j <sub>pc</sub> / μA/mm <sup>2</sup>	E <sub>pa</sub> / mV	j <sub>pa</sub> / μA/mm <sup>2</sup>
Solução sem citrato	-180,0	-2,85	0,0	2,85
0,02	-190,0	-3,79	2,0	3,32
0,04	-198,0	-4,21	12,0	3,82
0,08	-198,0	-4,84	10,0	4,26

Observa-se na Figura 3.10 que não houve uma diferença significativa no perfil dos voltamogramas quando empregado diferentes concentrações de citrato de sódio a solução de eletrodeposição, não sendo possível determinar qual a influência do ânion citrato, já que houve a formação de ácido cítrico nas diferentes concentrações. Com base nos dados da Tabela 3.9 verifica-se um pequeno deslocamento de potencial no valor de 18 mV quando comparado a solução de eletrodeposição sem adição de citrato. Portanto, por meio de voltametria cíclica não foi possível determinar qual a concentração de citrato de sódio mais adequada para ser empregada na solução de eletrodeposição do bismuto.

### 3.6.3. Influência da Concentração do Aditivo na Resposta Analítica para Íons Chumbo

Com o objetivo de verificar a resposta analítica dos filmes de bismuto e escolher a concentração de citrato de sódio mais adequada para ser utilizada em meio a solução de eletrodeposição, foram empregados diferentes eletrodos de filme de bismuto obtidos a partir das distintas soluções de síntese, solução de nitrato de bismuto 0,02 mol L<sup>-1</sup> preparada em meio de ácido clorídrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> (Bi-HCl) com diferentes concentrações de citrato de sódio 0,02 mol L<sup>-1</sup> (Bi-Cit002), 0,04 mol L<sup>-1</sup> (Bi-Cit004) e 0,08 mol L<sup>-1</sup> (Bi-Cit008), para determinação de chumbo, conforme Figura 3.11.

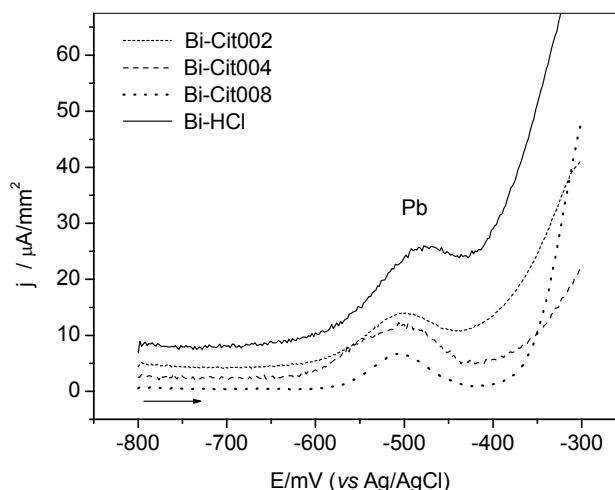


FIGURA 3.11 – Análises de SWASV de diferentes eletrodos de filme de bismuto em solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) contendo  $\text{Pb}^{2+}$   $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .  $T_{\text{acum}} = 300 \text{ s}$ ;  $E_{\text{dep}} = -900 \text{ mV}$ .

A Figura 3.11 apresenta a resposta analítica para íons chumbo dos diferentes eletrodos de filme de bismuto. Observa-se que o sinal analítico com maior deslocamento da linha base foi aquele obtido a partir do eletrodo de filme de bismuto sem a adição de citrato de sódio na solução de síntese. Ao utilizar citrato de sódio na solução de eletrodeposição, verifica-se um menor deslocamento da linha base do sinal analítico. Dentre as concentrações utilizadas de citrato de sódio, a concentração de  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$  favoreceu a formação de um filme de bismuto com melhor sinal analítico, sem deslocamento da linha base e com boa resolução. A adição de citrato de sódio em meio da solução de eletrodeposição promoveu um melhor desempenho analítico do filme de bismuto, conforme Tabela 3.10.

TABELA 3.10 – Valores de potencial de pico catódico e de densidades de correntes de pico catódicas de diferentes eletrodos de filme de bismuto

Filmes de Bismuto	$E_{\text{pc}} / \text{mV}$	$j_{\text{pc}} / \mu\text{A} / \text{mm}^2$
Bi-HCl	- 500	-5,57
Bi-Cit002	-502	-5,36
Bi-Cit004	-506	-7,01
Bi-Cit008	-498	-6,92

As soluções de eletrodeposição sem e com adição de citrato de sódio  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$  em meio da solução de eletrodeposição foram as escolhidas para serem

as soluções de eletrodeposição para o desenvolvimento do presente trabalho, por promoverem a formação de filmes de bismuto aderentes ao cobre e por apresentarem resposta analítica aos íons chumbo.

### 3.7. Otimização Cronoamperométrica para a Eletrodeposição do Bismuto

Para os ensaios de otimização cronoamperométrica foram utilizadas soluções de eletrodeposição com e sem citrato de sódio  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ , visando a formação de um filme de bismuto com aspecto mais homogêneo, conforme Figura 3.12.

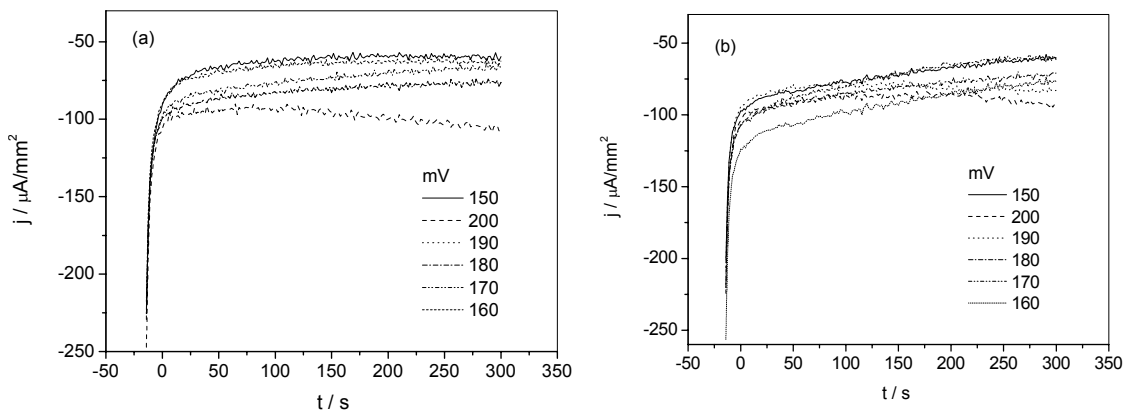


FIGURA 3.12 Variação da densidade de corrente em função do tempo para a eletrodeposição de bismuto sobre eletrodo de cobre em diferentes potenciais de deposição em solução nitrato de bismuto  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em meio de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com (a) e sem (b) adição de citrato de sódio  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ . Tempo de deposição = 300 s.

Nos cronoamperogramas da figura observa-se um salto de densidade de corrente inicial referente a redução dos íons bismuto presentes em solução sobre a superfície do eletrodo de cobre. Nesta etapa ocorre a formação e crescimento dos núcleos para a formação do filme. A partir dos 5 s de eletrodeposição, praticamente não há variação na intensidade de corrente indicando a etapa de crescimento do filme de bismuto. Verifica-se por meio da Tabela 3.12, que não houve uma diferença significativa de carga catódica com o aumento do potencial de deposição com tempo de 300 s para as duas soluções de eletrodeposição estudadas.

TABELA 3.11 – Valores das densidades de carga catódicas obtidas em diferentes potenciais de deposição utilizando o tempo de 300 s sobre o eletrodo de cobre

<b>Filmes de Bismuto</b>		
	<b>Bi-HCl</b>	<b>Bi-Cit008</b>
<b><math>E_{dep}</math> / mV</b>	<b><math>Q_c</math> (mC/mm<sup>2</sup>) em 300 s</b>	<b><math>Q_c</math> (mC/mm<sup>2</sup>) em 300 s</b>
-150	20,61	23,64
-160	21,47	23,97
-170	24,20	24,17
-180	26,34	26,16
-190	28,24	26,66
-200	31,31	28,71

Os filmes de bismuto obtidos a partir de diferentes soluções de eletrodeposição sob potenciais de -170 e -180 mV apresentaram valores semelhantes de densidades de carga catódica, porém o potencial escolhido para a deposição do bismuto sobre cobre foi de -150 mV para ambas soluções de eletrodeposições, pois os filmes de bismuto obtidos, neste potencial aplicando o tempo de 300 s, apresentaram aspecto mais homogêneo.

### 3.8. Caracterização dos Eletrodos de Filme de Bismuto

O emprego da microscopia eletrônica de varredura associada a microanálise eletrônica tem sido cada vez mais freqüente, por possibilitar a visualização de detalhes estruturais e gerar dados sobre a composição química dos materiais.

#### 3.8.1 Análise da Morfologia do Filme

A análise de FEG-SEM foi empregada com o objetivo de avaliar a morfologia do eletrodo de filme de bismuto.

Na análise de FEG-SEM, a superfície de uma amostra é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons finamente focalizado ou com uma sonda apropriada. O rastreamento é um padrão de varredura semelhante ao usado em um tubo de raios catódicos ou televisão, no qual um feixe de elétrons é

deslocado sobre uma superfície em linha reta (direção x), retornado à posição inicial e deslocado para baixo (direção y) com um incremento padrão. Esse processo é repetido até que uma área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície (direção z) e armazenado em um computador, no qual ele é finalmente convertido em imagem<sup>1</sup>.

A Figura 3.13 apresenta a micrografia do eletrodo de cobre sem o filme de bismuto.

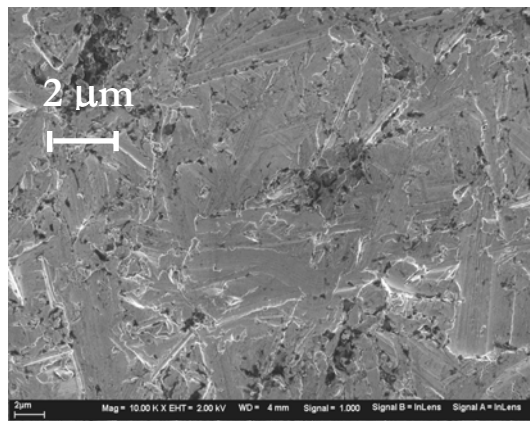


FIGURA 3.13 – Micrografia FEG-SEM do substrato após o polimento com lixa d'água de granulação 1500. Ampliação 10000x.

Na Figura 3.13 observa-se as ranhuras na superfície do cobre provocadas pelo polimento seqüencial com as lixas d'água de granulações 600, 1200 e 1500 bem como da própria litografia não uniforme de cobre.

As Figuras 3.14 e 3.15 apresentam as morfologias dos filmes Bi-HCl e Bi-Cit008, respectivamente.

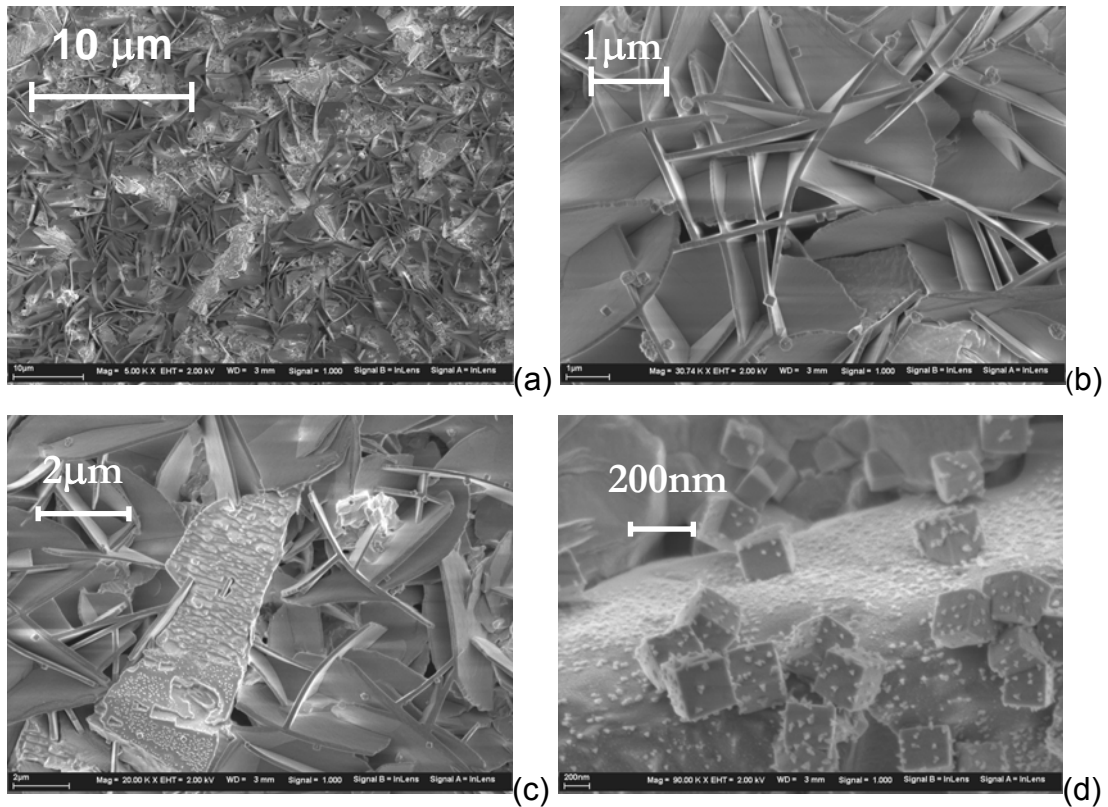


FIGURA 3.14 – Micrografias FEG-SEM do filme Bi-HCl. Ampliação: (a) 6000x, (b) 30000x (c) 20000x e (d) 90000x.

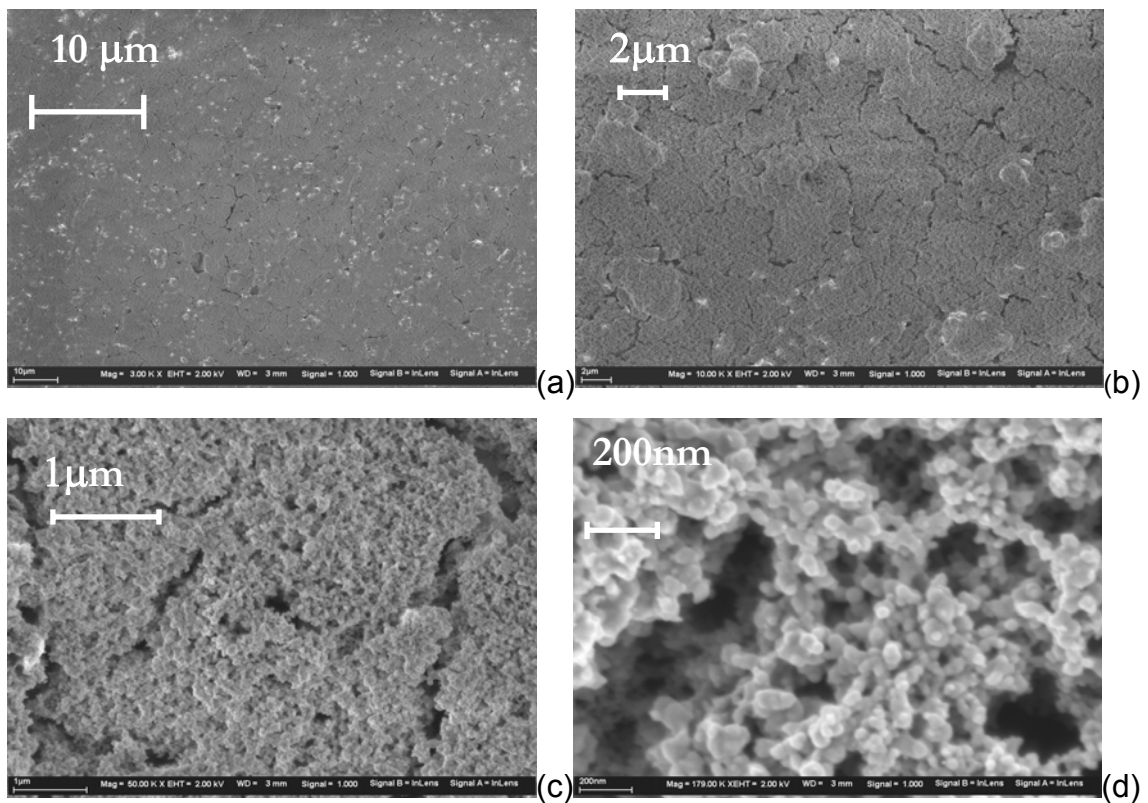


FIGURA 3.15 – Micrografias FEG-SEM do filme Bi-Cit008. Ampliação: (a) 3000x (b) 10000x, (c) 50000x e (d) 179000x.



Os filmes Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram morfologias bastantes distintas, sendo uma não uniforme sob a forma de placas e precipitados e a outra com aspecto mais uniforme de aspecto esponjoso, respectivamente, conforme as Figuras 3.14 e 3.15.

A Figura 3.14(a) mostra a morfologia do filme de bismuto não uniforme, apresentando três regiões distintas. As Figuras 3.14 (b), (c) e (d) apresentam de maneira ampliada essas três regiões, observa-se o crescimento do filme de bismuto sob a forma de placas e a presença de precipitados sobre e entre as placas respectivamente.

A Figura 3.15(a) apresenta o filme de bismuto com uma morfologia uniforme. As Figuras 3.15 (b) e (c) mostram a uniformidade da morfologia desse filme de modo mais detalhadamente com aspecto esponjoso.

As análises de FEG-SEM mostraram que a adição de citrato no meio de eletrodeposição influenciou a morfologia do eletrodo de filme de bismuto, promovendo um filme de bismuto com aspecto mais uniforme.

### **3.8.2 Análise de MEV-EDX do Filme de Bismuto**

Para a realização da microanálise foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva (MEV-EDX).

A análise de MEV-EDX fornece informações de natureza física e química do filme de bismuto. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo positivo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração de elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada por lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para a posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro

de raios-x. O EDX mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe determinar quais os elementos químicos presentes naquele local da amostra. Portanto, o MEV fornece a imagem do filme e o EDX faz o mapeamento da distribuição dos elementos químicos e gera mapas composicionais dos elementos desejados<sup>59</sup>.

A Figura 3.16 apresenta as morfologias dos filmes de Bi-HCl e Bi-Cit008, obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura.

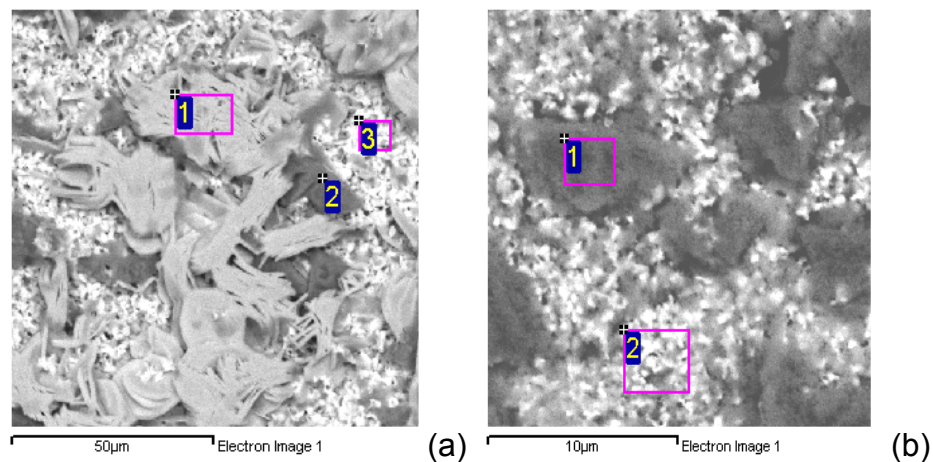


FIGURA 3.16 – Análise de MEV dos eletrodos de filme de bismuto (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008.

As micrografias acima dos filmes de bismuto apresentaram resolução inferior quando comparadas com aquelas obtidas pela FEG-SEM, conforme Figuras 3.14, 3.15 e 3.16. Os resultados das análises de MEV e FEG-SEM do filme Bi-HCl foram concordantes, nos quais se observa a não uniformidade do filme apresentando três regiões distintas, conforme Figura 3.16(a). No entanto, quando comparado os resultados das análises de MEV e FEG-SEM para o filme Bi-Cit008, foram observadas diferentes morfologias, conforme as Figuras 3.15 e 3.16(b), o filme apresentou morfologia mais uniforme para análise de FEG-SEM.

As Figuras 3.17 e 3.18 apresentam os resultados da análise semi-quantitativa das regiões encontradas nos filmes referentes à Figura 3.16 (a) e (b), respectivamente.

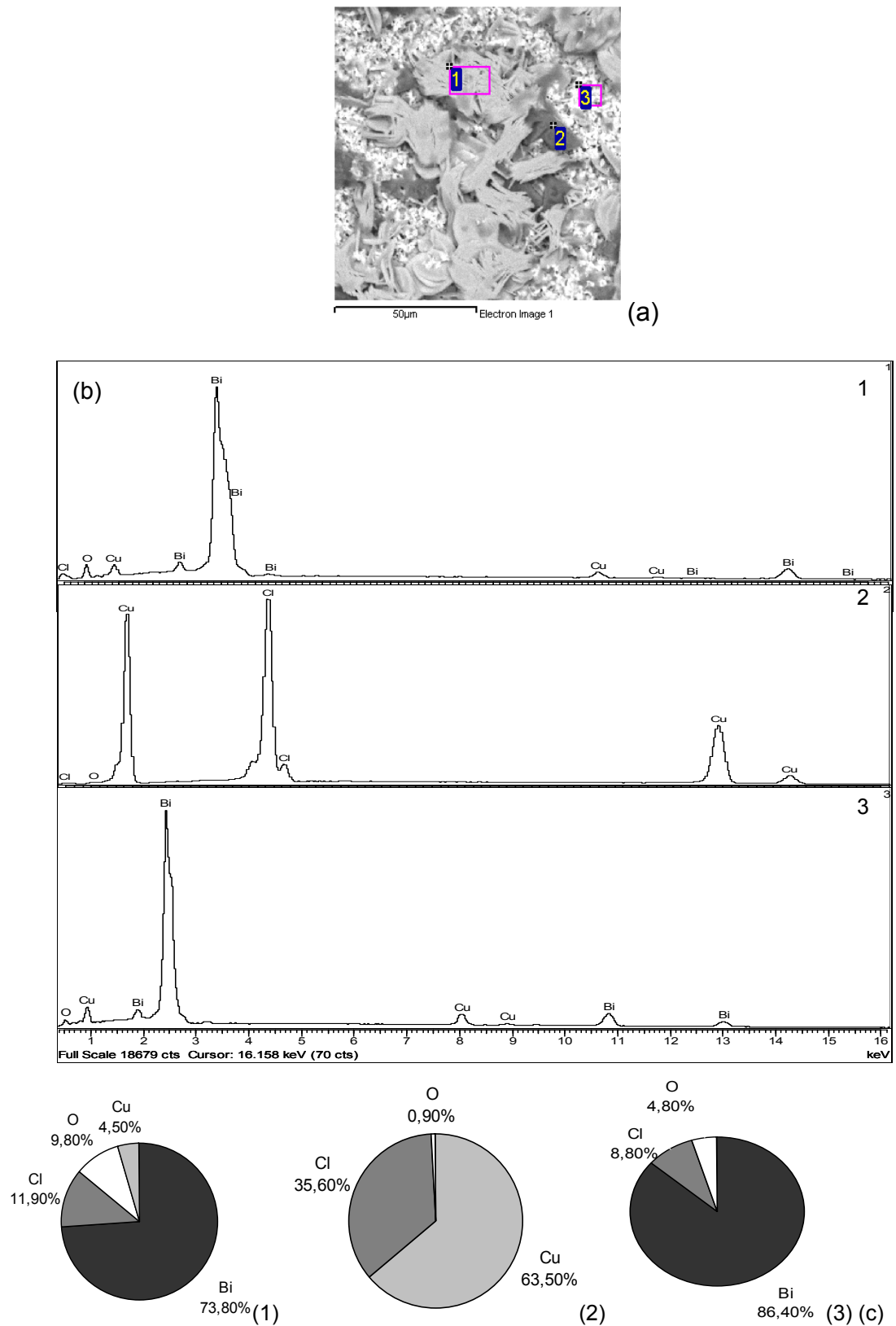


FIGURA 3.17 – Análise de MEV-EDX do eletrodo de filme Bi-HCl (a) imagem do filme, (b) distribuição dos elementos em função da energia e (c) gráficos de distribuição semi-quantitativa dos elementos.

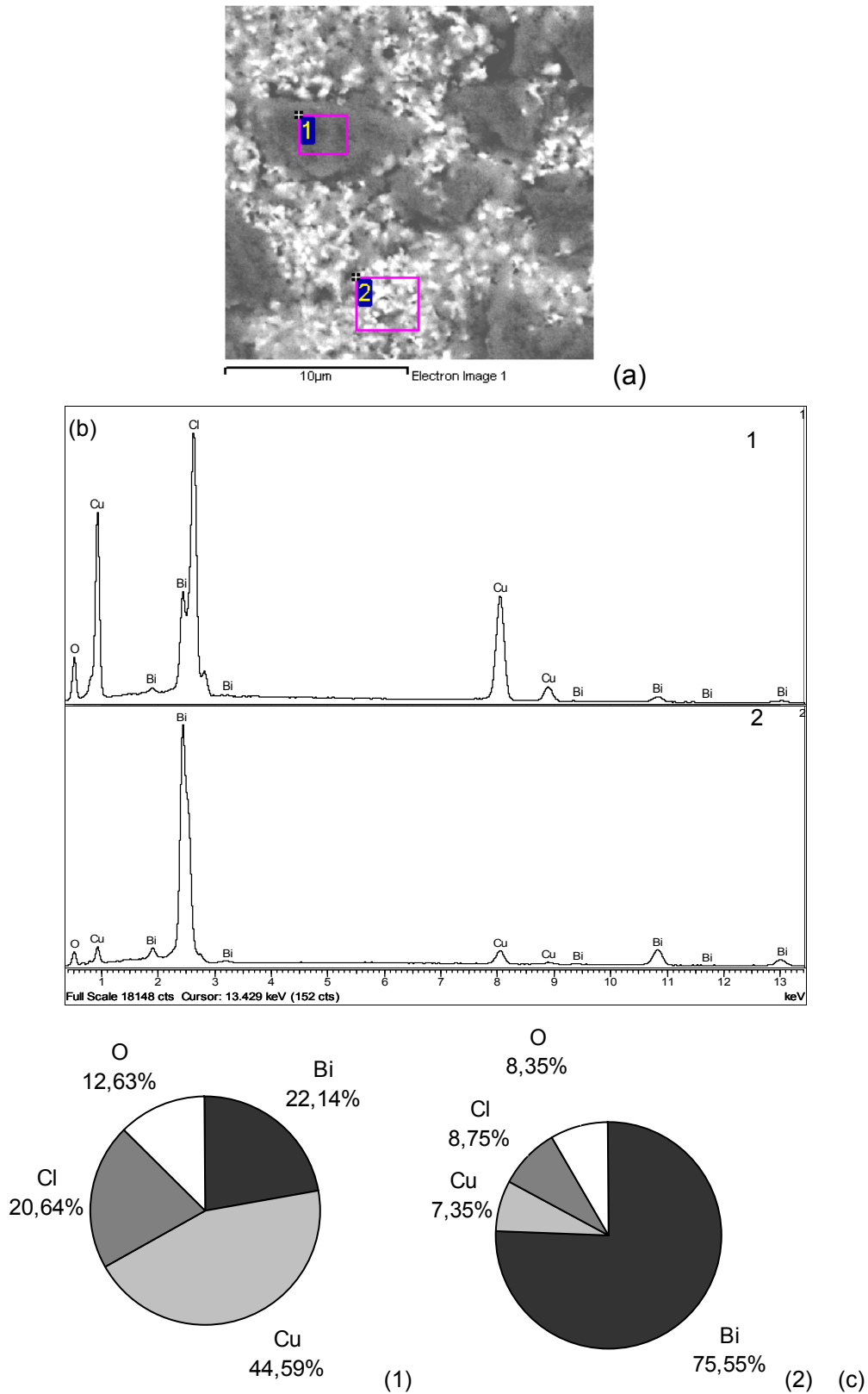


FIGURA 3.18 – Análise de MEV-EDX do eletrodo Bi-Cit008. (a) imagem do filme (b) distribuição dos elementos em função da energia e (c) gráficos de distribuição quantitativa dos elementos.

A Figura 3.17(a) apresenta uma morfologia com três regiões distintas para o filme Bi-HCl. A Figura 3.17 (b.1) apresenta a distribuição dos elementos em função da energia correspondente a região 1 da Figura 3.17 (a), observa-se a presença bismuto, oxigênio, cloro e cobre. A Figura 3.17 (b.2) mostra a distribuição dos elementos em função da energia correspondente a região 2 representada na Figura 3.17 (a) observa-se a presença de oxigênio, cloro e cobre. A Figura 3.17 (b.3) corresponde à distribuição dos elementos em função da energia correspondente a região 3 representada na Figura 3.17 (a), verifica-se a presença de bismuto, oxigênio e cloro. Com base nos dados apresentados na Figura 3.17 (c), observa-se a presença de aproximadamente 73% e 83% de bismuto e 63% de cobre para as regiões 1, 3 e 2, respectivamente, da Figura 3.17(a). O elevado valor percentual de cobre encontrado no filme de bismuto depositado, sugere que íons cobre presente em solução provenientes da possível oxidação do eletrodo de cobre em meio da solução de eletrodeposição, se depositam juntamente com o bismuto, confirmando os testes anteriormente realizados na etapa de estudo da influência da acidez do meio de eletrodeposição.

A Figura 3.18(a) apresenta a morfologia com duas regiões distintas para o filme Bi-Cit008. As Figura 3.18(b.1) e 3.18(b.2) apresentam a distribuição dos elementos em função da energia correspondentes a região 1 e a região 2, respectivamente, da Figura 3.18 (a), observa-se a presença bismuto, oxigênio, cloro e cobre. Com base nos resultados em valores percentuais apresentados na Figura 3.17(c), na região 2 apresenta o predomínio de bismuto. Apesar da região 3 do filme possuir um valor aproximado 44% de cobre depositado, apresenta um bom percentual de bismuto depositado com valor aproximado de 22%.

As análises de MEV-EDX mostraram que o filme de bismuto com morfologia mais uniforme e com maior quantidade de bismuto depositado foi aquele obtido com a adição de citrato de sódio na solução de eletrodeposição.

### 3.8.3 Análise de Difração de Raios-X

A difração de raios-X é um método de grande importância analítica, por ser capaz de fornecer informações qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em uma amostra sólida.

A medida mais simples de difração de raios-X é realizada em modo  $\theta - 2\theta$  (teta-2 $\theta$ ). Nesta configuração, os movimentos do detector são acoplados aos movimentos da amostra, enquanto o primeiro ângulo gira em ângulo  $2\theta$  a amostra em  $\theta$ . Este modo é muito útil para materiais de orientação aleatória, pois todos os planos de difusão da amostra podem ser avaliados. A identificação de uma espécie a partir de seu difratograma está baseada na posição das linhas (em termos de  $\theta$  ou  $2\theta$ ) e suas intensidades. A identificação das espécies é empírica, com base em um banco de dados de difratogramas-padrão de raios-X. O padrão de difração de raios-X é único para cada substância cristalina, portanto, se é encontrada uma concordância exata entre o difratograma da amostra desconhecida com o padrão de raios-X, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída<sup>1</sup>.

As análises de difração de raios-X foram realizadas com o objetivo de obter informações qualitativas sobre os elementos constituintes dos filmes Bi-HCl e Bi-Cti008, conforme Figura 3.19.

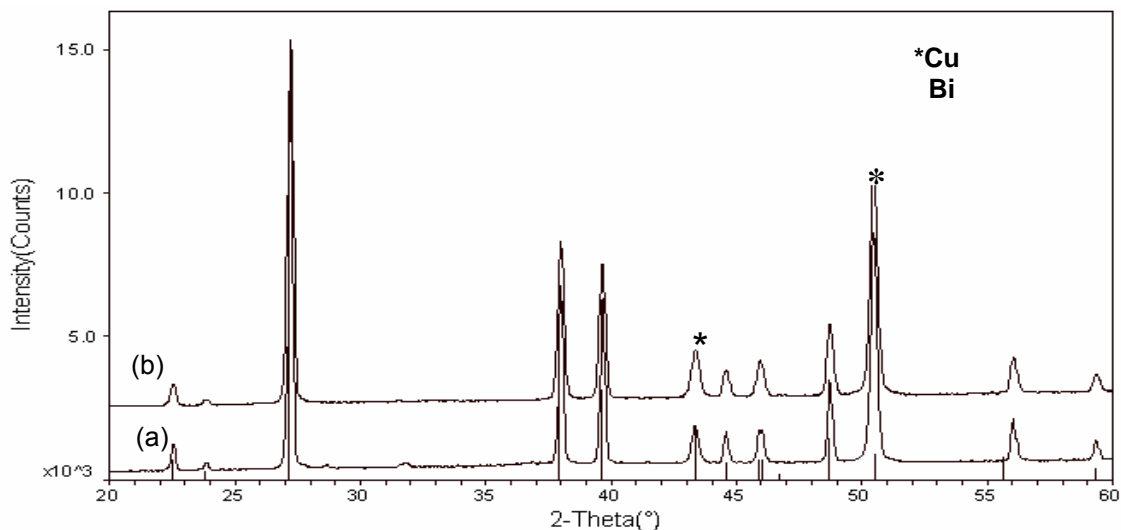


FIGURA 3.19 – Difratogramas de raios-X dos eletrodos de filme de bismuto (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cti008.

Os filmes Bi-HCl e Bi-Cti008 apresentaram semelhantes difratogramas de raios-X. Os difratogramas dos filmes Bi-HCl e Bi-Cti008 foram comparados com as fichas cristalográficas padrão de difração de raios-X de números 04-0836 e 44-1246 para cobre e bismuto, respectivamente. Foi verificado que o bismuto e o cobre depositados encontram-se sob a forma romboédrica e cúbica, respectivamente, em ambos os filmes de bismuto. No entanto, observa-se nos difratogramas uma

intensidade do sinal para o cobre não correspondente a intensidade do sinal da ficha padrão, isto pode indicar que o cobre pode estar formando uma outra espécie, por exemplo cloreto de cobre I e II ou mesmo a formação de uma liga entre Bi-Cu que pode levar ao deslocamento da fase presente na estrutura cristalina, o que justifica os precipitados cúbicos e as regiões escuras encontradas na morfologia do filme Bi-HCl. Assim, os resultados de difração de raios-X foram concordantes com os obtidos a partir das análises de FEG-SEM e MEV-EDX.

### 3.9 Estudo da Janela de Potencial dos Eletrodos de Filme de Bismuto

O estudo da janela de potencial foi realizado com o objetivo de verificar qual a melhor faixa de potencial para emprego dos eletrodos de filme de bismuto.

A Figura 3.20 apresenta o comportamento dos eletrodos de filme de bismuto em soluções com diferentes valores de pH.

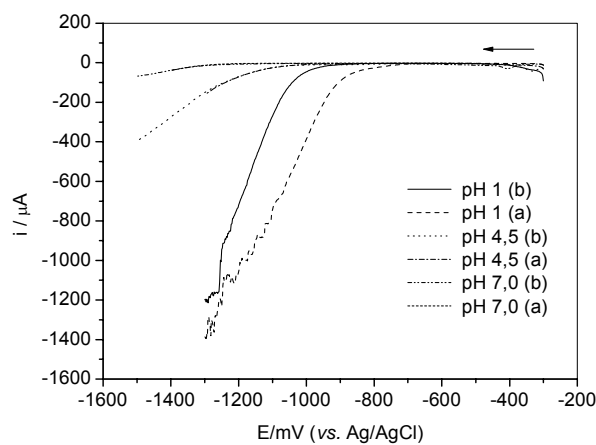


FIGURA 3.20 – Voltamogramas lineares dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em soluções com diferentes valores de pH.

Observa-se na Figura 3.20 que os eletrodos Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram a mesma faixa de potencial quando utilizados em soluções com valores de pH 4,5 e 7 sendo de -300 mV a -1200 mV e -300 mV a -1400 mV, respectivamente. Para a solução de pH 1, nota-se que o filme de Bi-HCl apresentou uma menor janela de potencial quando comparado ao filme Bi-Cit008, sendo de -300 a -900 mV e -300 a -1100 mV, respectivamente. Os filmes de bismuto quando expostos a solução com valor de pH 7,0 não permaneceram aderidos ao substrato.

Em solução com valor de pH 4,5, os filmes apresentaram uma boa janela de potencial de -300 a -1200 mV, sendo que os mesmos permaneceram aderidos ao substratos durante as medidas.

### 3.10. Aplicação Analítica dos Eletrodos de Filme de Bismuto

Os metais escolhidos para aplicação analítica dos eletrodos de filme de bismuto foram cádmio, chumbo e íons uranila em soluções contendo baixas concentrações, visando o emprego na determinação em águas naturais.

A Figura 3.21 apresenta a resposta analítica dos eletrodos para íons cádmio em baixas concentrações.

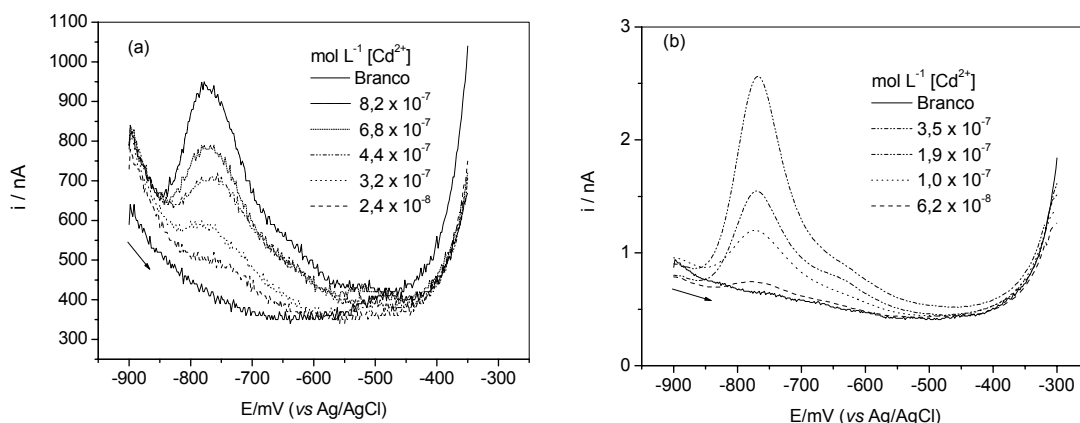
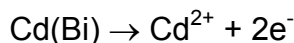


FIGURA 3.21 – Análises de SWASV dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5) com diferentes concentrações de cádmio. T<sub>acum</sub>= 300 s; E<sub>dep</sub>= -900 mV.

Os sinais analíticos de ambos os eletrodos para cádmio são provenientes da seguinte reação na superfície do eletrodo:



Observa-se na figura que os eletrodos de filme Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram sinal analítico para cádmio em concentrações 2,4 x 10<sup>-8</sup> a 8,2 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> e 6,2 x 10<sup>-8</sup> a 3,5 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os sinais obtidos dos diferentes eletrodos apresentaram deslocamento da linha base.

A Figura 3.22 apresenta as curvas analíticas obtidas com os eletrodos de filme de bismuto.



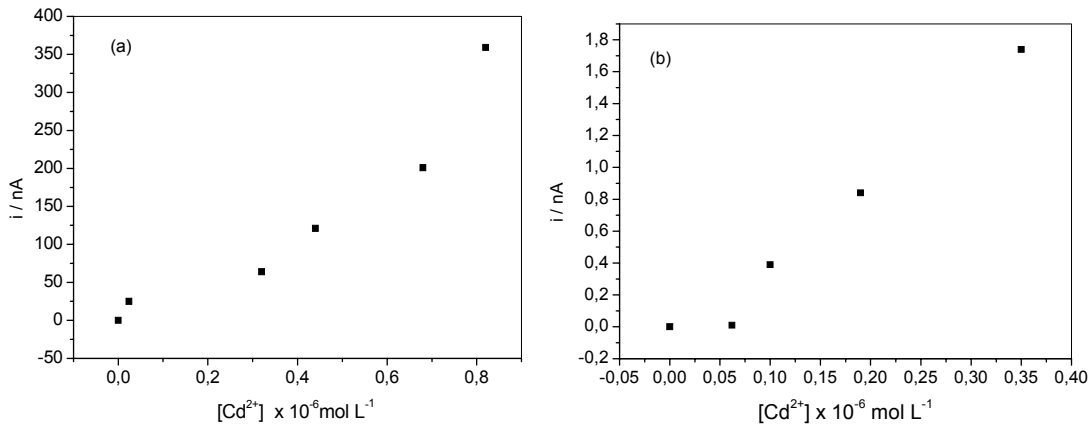


FIGURA 3.22 – Curva analítica para resposta dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5) com diferentes concentrações de cádmio.  $T_{acum} = -300$  s;  $E_{dep} = -900$  mV.

Com base nas curvas analíticas, o eletrodo Bi-Cit008 apresentou melhor desempenho analítico quando comparado ao Bi-HCl, com maior linearidade entre as medidas. As equações da reta obtidas foram  $i_{pa}$  (nA) = -15,16 (nA mol L<sup>-1</sup>) + 377,7 [Cd<sup>2+</sup>]( $\mu$ mol L<sup>-1</sup>), com  $r = 0,944$  ( $n=6$ ), e  $i_{pa}$  (nA) = -0,14 (nA mol L<sup>-1</sup>) + 5,27 [Cd<sup>2+</sup>]( $\mu$ mol L<sup>-1</sup>), com  $r = 0,967$  ( $n=5$ ) para as faixas de concentração de  $2,4 \times 10^{-8}$  a  $8,2 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> e  $10^{-8}$  a  $3,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> para os filmes Bi-HCl e Bi-Cit008, respectivamente.

A Figura 3.23 apresenta a resposta analítica dos eletrodos de bismuto para íons chumbo em soluções com baixas concentrações.

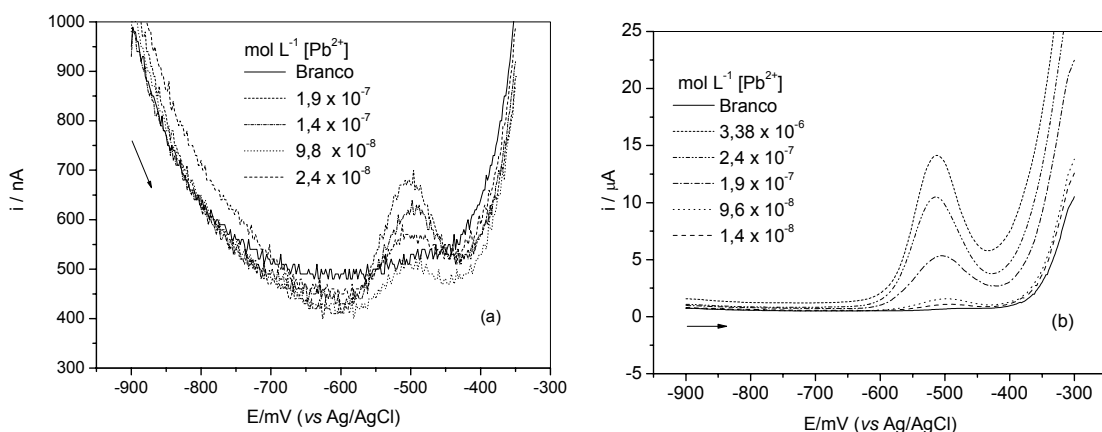
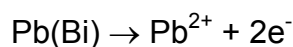


FIGURA 3.23 – Análises de SWASV dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5) com diferentes concentrações de chumbo.  $T_{acum} = 300$  s;  $E_{dep} = -900$  mV.

Os sinais analíticos de ambos os eletrodos para chumbo são provenientes da seguinte reação na superfície do eletrodo:



Observa-se nas figuras que o sinal analítico do eletrodo de filme Bi-HCl para a determinação de íons chumbo apresentou bastante ruído e deslocamento da linha base para concentrações  $2,4 \times 10^{-8}$  a  $1,9 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> [Pb<sup>2+</sup>]. O eletrodo de filme Bi-Cit008 forneceu uma boa resposta analítica para íons chumbo na faixa de concentração de  $1,4 \times 10^{-8}$  a  $3,38 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, não apresentou deslocamento da linha base do sinal analítico. Portanto, o eletrodo de Bi-Cit008 forneceu melhor resposta analítica quando comparada ao eletrodo de Bi-HCl.

A Figura 3.24 apresenta as curvas analíticas para íons chumbo dos diferentes eletrodos de bismuto.

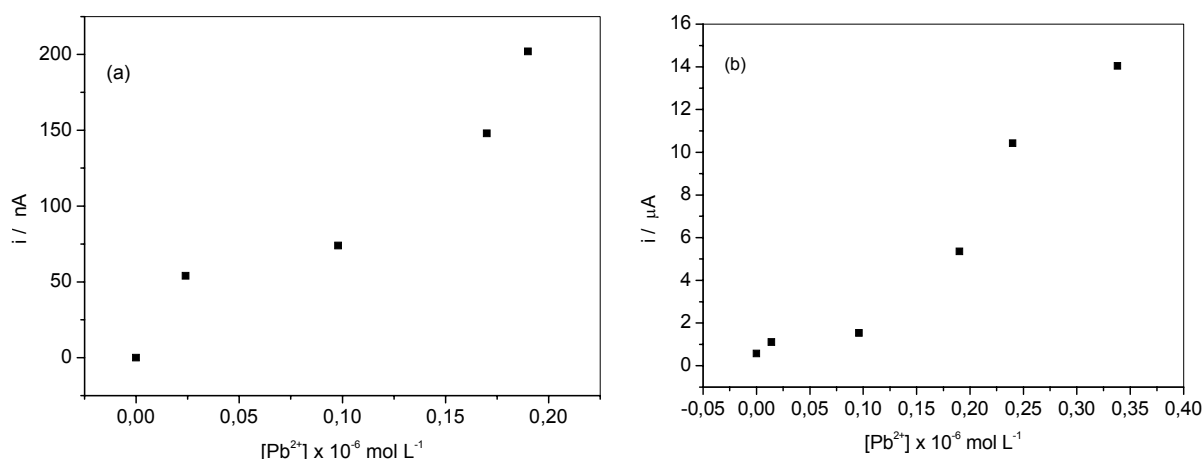


FIGURA 3.24 – Curva analítica para resposta dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 de filme de bismuto em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5) com diferentes concentrações de chumbo.

Com base nas curvas analíticas, os eletrodos de filme Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram coeficientes de correlação de  $r = 0,962$  ( $n=5$ ) e  $r = 0,964$  ( $n=6$ ), respectivamente. As equações da reta obtidas foram  $i_{pa} \text{ (nA)} = 8,29 \text{ (nA mol L}^{-1}) + 9,5 [\text{Pb}^{2+}] \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1})$  e  $i_{pa} \text{ (}\mu\text{A)} = -0,41 \text{ (}\mu\text{A mol L}^{-1}) + 4,04 [\text{Pb}^{2+}] \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1})$  para as faixas de concentração de  $2,4 \times 10^{-8}$  a  $1,9 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,4 \times 10^{-8}$  a  $3,38 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> para os filmes Bi-HCl e Bi-Cit008, respectivamente.

A Figura 3.25 apresenta a resposta analítica do eletrodo de filme Bi-Cit008 para íons uranila em soluções com baixas concentrações.

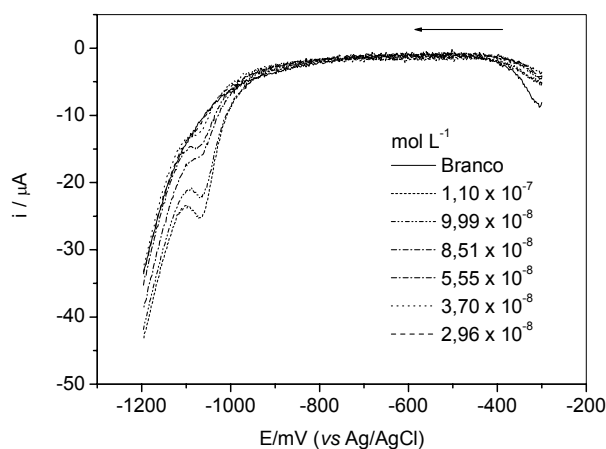
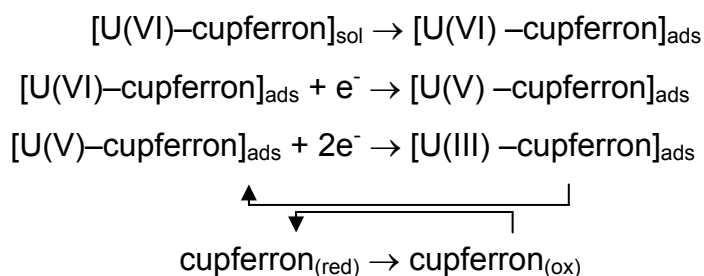


FIGURA 3.25 – Análises de SWAdCSV do eletrodo Bi-Cit008 em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5) + 7,5 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> da solução de cupferron com diferentes concentrações de uranila. T<sub>acum</sub>= 300 s; E<sub>dep</sub>= -300 mV.

O sinal analítico para íons uranila foi obtido pela formação do complexo entre os íons uranila com o cupferron. O complexo é adsorvido na superfície do eletrodo na etapa de pré-concentração e o sinal analítico para uranila ocorre paralelamente ao processo de redução e oxidação do cupferron, conforme reações abaixo<sup>36</sup>:



Com base na curva analítica, a qual não está representada, obtida a partir dos voltamogramas da Figura 3.25, pode-se concluir que o eletrodo de filme de bismuto obtido a partir da solução com adição de citrato de sódio, não foi adequado para realização de medidas para íons uranila em baixas concentrações.

O eletrodo de filme Bi-HCl não apresentou sinal analítico para íons uranila em virtude do depósito de bismuto não ter permanecido aderido ao cobre durante as medidas.

Os resultados analíticos obtidos por meio de voltametrias de redissolução mostraram que os eletrodos de filme de bismuto construídos neste trabalho não são adequados para determinações de íons cádmio, chumbo e uranila em soluções com baixas concentrações, pois o sinal analítico apresentou muito ruído, deslocamento da linha base e baixa linearidade entre as medidas, tornando inviável a aplicação analítica desses eletrodos para determinação dos metais investigados em águas naturais. No entanto, foram realizados testes utilizando soluções mais concentradas dos metais investigados com o objetivo de verificar a faixa de linearidade dos eletrodos de filme de bismuto.

Primeiramente, os eletrodos de filme de bismuto foram utilizados para a determinação de chumbo em soluções com concentrações na faixa de  $9,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5,73 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , conforme Figura 3.26.

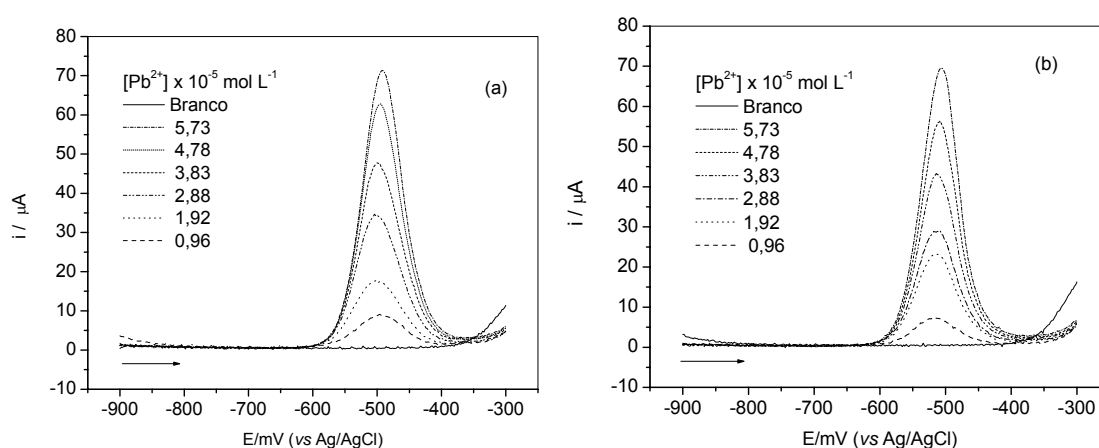


FIGURA 3.26 – Análises de SWASV dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de chumbo.  $T_{\text{acum}} = 10 \text{ s}$ ;  $E_{\text{dep}} = -900 \text{ mV}$ .

A resposta analítica dos eletrodos de bismuto para soluções com concentrações de chumbo na ordem de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  foi satisfatória, pois o sinal analítico além de apresentar uma boa resolução e definição de pico, não sofreu deslocamento da linha base.

As curvas analíticas conforme Figura 3.27, apresentam bons resultados para os eletrodos de filme de bismuto. Os eletrodos Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram equações da reta de  $i_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = -2,88 (\mu\text{A mol L}^{-1}) + 13,02 \times 10^{-5} [\text{Pb}^{2+}] (\text{mol L}^{-1})$  e  $i_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = -1,94 (\mu\text{A mol L}^{-1}) + 12,05 \times 10^{-5} [\text{Pb}^{2+}] (\text{mol L}^{-1})$ , respectivamente, e uma linearidade de  $r = 0,995$  ( $n=7$ ) para ambos eletrodos.

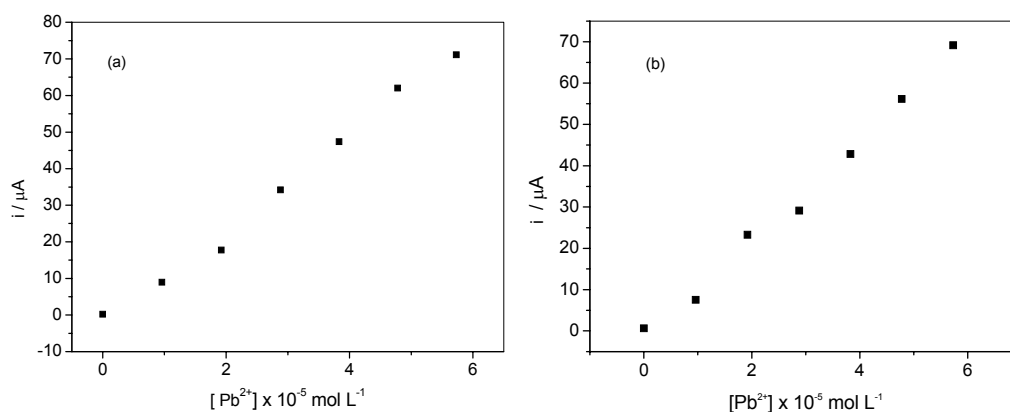


FIGURA 3.27 – Curva analítica para resposta do eletrodo (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5) com diferentes concentrações de chumbo.

Para a determinação de chumbo, o eletrodo de Bi-HCl apresentou limites de detecção e quantificação de  $2,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e de  $9,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que o eletrodo de Bi-Cit008 apresentou limite de detecção e quantificação  $2,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e  $8,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Observa-se que não houve uma diferença significativa do desempenho analítico entre os eletrodos, porém o eletrodo de filme Bi-Cit008 por apresentar menores valores para os limites de detecção e quantificação, tornando-se um melhor eletrodo para determinação de chumbo.

A Figura 3.28 apresenta a resposta analítica dos eletrodos de bismuto para determinação de cádmio em soluções com concentrações na faixa de 1,77 a  $12,28 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

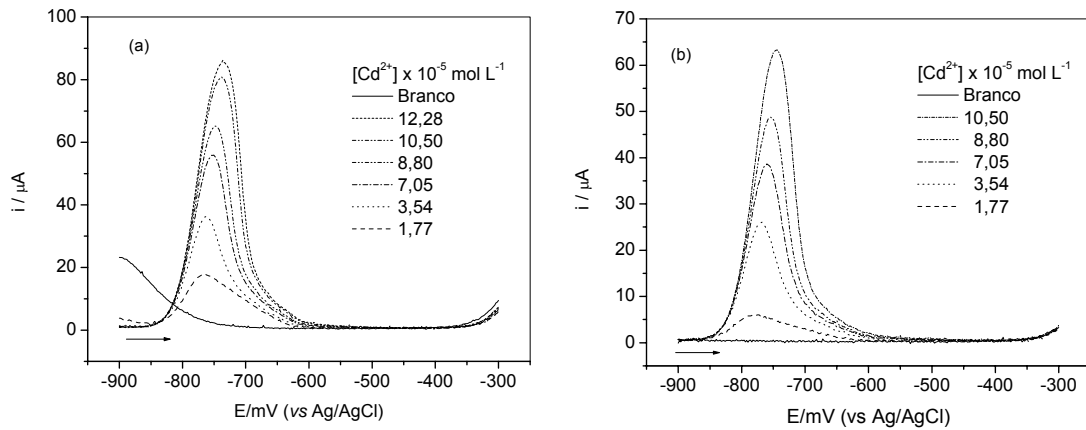


FIGURA 3.28 – Análises de SWASV dos eletrodos (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de cádmio.  $T_{\text{acum}} = 10 \text{ s}$ ;  $E_{\text{dep}} = -900 \text{ mV}$ .

A resposta analítica dos eletrodos de bismuto para concentrações de cádmio na ordem de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  foi semelhante a obtida para chumbo, apresentando sinais analíticos com uma boa resolução, apesar de um voltamograma da Figura 3.28(a) apresentar um deslocamento da linha base.

Os eletrodos de filme de bismuto, conforme Figura 3.29, apresentam bons resultados para as curvas analíticas de determinação de cádmio. Os eletrodos de filmes Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram linearidade entre as medidas de  $r = 0,994$  ( $n=7$ ) e  $r = 0,993$  ( $n=6$ ) com equações da reta de  $i_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = 6,23(\mu\text{A mol L}^{-1}) + 6,78 \times 10^{-5} [\text{Cd}^{2+}](\text{mol L}^{-1})$  e  $i_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = -2,24 (\mu\text{A mol L}^{-1}) + 7,39 \times 10^{-5} [\text{Cd}^{2+}](\text{mol L}^{-1})$ , respectivamente.

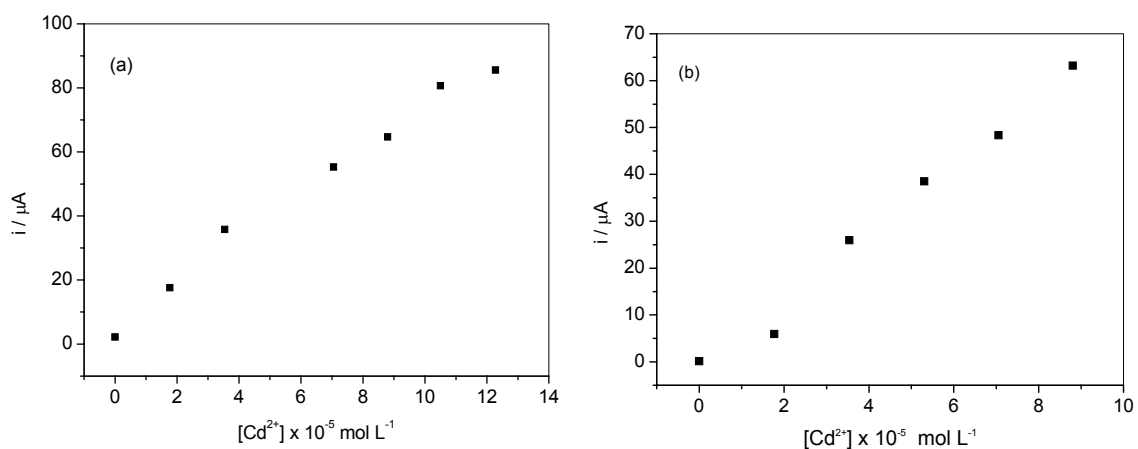


FIGURA 3.29 – Curva analítica para resposta do eletrodo (a) Bi-HCl e (b) Bi-Cit008 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) com diferentes concentrações de cádmio.

Para a determinação de cádmio, o eletrodo de Bi-HCl apresentou limites de detecção e quantificação de  $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e de  $2,09 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que o eletrodo de Bi-Cit008 apresentou limite de detecção e quantificação  $6,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,12 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Observa-se que houve uma diferença significativa do desempenho analítico entre os eletrodos, o eletrodo de filme Bi-Cit008 apresenta menores valores para os limites de detecção e quantificação, tornando-se assim um melhor eletrodo para determinação de cádmio.

Os eletrodos de filme de bismuto não apresentaram sinal analítico para soluções contendo íons uranila em concentrações na ordem de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , pois os filmes de bismuto não permaneceram aderidos ao substrato durante as medidas.

Portanto, para as análises de cádmio, chumbo e uranila em concentrações menores do que  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e para as análises de cádmio e chumbo em concentrações maiores do que  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  o eletrodo Bi-Cit008 apresentou melhor desempenho analítico em relação ao eletrodo Bi-HCl, esse desempenho pode ser explicado pelas diferenças encontradas entre as morfologias dos respectivos eletrodos, os resultados das análises de FEG-SEM e MEV mostraram um depósito mais uniforme e um maior valor percentual de bismuto depositado no eletrodo Bi-Cit008, o que favoreceu uma resposta analítica mais satisfatória, ou seja, um sinal analítico sem ou com menor deslocamento da linha base.

## **Capítulo 4 - Conclusões**

---



## 4. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram a viabilidade de utilização de eletrodos de filmes de bismuto eletrodepositados sobre cobre visando a sua utilização na determinação de metais pesados. A platina também foi investigada como substrato, porém o filme de bismuto não apresentou aderência.

A eletrodeposição em meio de ácido clorídrico e a utilização do citrato de sódio como aditivo em meio da solução de eletrodeposição favoreceram a formação de um filme de bismuto aderente sobre cobre. O potencial de -150 mV em tempo de 300 s foi a condição de eletrodeposição adequada para a formação de um filme com aspecto homogêneo e aderente.

As análises de FEG-SEM e MEV-EDX mostraram que o meio de eletrodeposição influenciou a morfologia do eletrodo de filme de bismuto. A adição de citrato de sódio a solução de eletrodeposição promoveu a formação de um filme de bismuto com morfologia mais uniforme e um maior recobrimento de bismuto sobre o eletrodo de cobre. No entanto, conforme a análise de difração de raios-X, constatou-se não haver diferença significativa entre as fases cristalográficas nos filmes de bismuto obtidos a partir de diferentes soluções de eletrodeposição.

A aplicação analítica dos eletrodos de filme de bismuto Bi-HCl e Bi-Cit008 foi satisfatória para soluções contendo íons chumbo e cádmio. Para determinação de chumbo, os eletrodos Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram limites de detecção de  $2,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e de  $2,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, e limites de quantificação de  $9,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e de  $8,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Para determinação de cádmio, os eletrodos Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram limites de detecção de  $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e de  $6,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, e limites de quantificação de  $2,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e de  $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Para determinação de chumbo e cádmio, o eletrodo Bi-Cit008 apresentou melhor desempenho analítico. Para soluções contendo íons uranila, cádmio e chumbo em concentrações menores que  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , as respostas analítica dos eletrodos de filme Bi-HCl e Bi-Cit008 apresentaram sinais com baixa resolução de intensidade de corrente de pico e com deslocamento da linha base, o que impossibilitou o emprego desses

eletrodos para a determinação de metais pesados em águas naturais. No entanto, o sinal analítico do eletrodo de Bi-Cit008 apresentou menor ruído e melhor definição quando comparado ao eletrodo de Bi-HCl na determinação dos metais estudados. Com base nas análises de caracterização e aplicação analítica dos eletrodos de filme, o eletrodo Bi-Cit008 apresentou melhores resultados do que os obtidos com o Bi-HCl para determinação de metais por possuir uma morfologia mais uniforme. Assim, os eletrodos de filmes de bismuto construídos neste trabalho apontam uma boa perspectiva para emprego analítico visando a determinação de cádmio e chumbo em águas residuárias.

Os eletrodos Bi-HCl e Bi-Cit008 depositados sobre cobre mostraram-se como uma excelente ferramenta analítica, pois além de apresentarem menor toxicidade quando comparados a eletrodos a base de mercúrio, possuem uma boa janela catódica e são menos susceptíveis a interferência do oxigênio dissolvido por não requererem a desaeração dos eletrólitos antes da realização da análise química.

## **Capítulo 5 – Perspectivas Futuras**

---

## **5. Perspectivas Futuras**

A eficiência da eletrodeposição do bismuto sobre cobre associado ao bom desempenho analítico dos eletrodos de filme de bismuto construídos neste trabalho, aponta a possibilidade de emprego como ferramenta analítica para determinação de outros cátions metálicos, os quais apresentem potenciais de redução na janela de potencial de -300 mV a -1200 mV.

A escassez de trabalhos que utilizam o eletrodo de filme de bismuto sobre cobre para a determinação de compostos orgânicos, gera uma enorme perspectiva para novas linhas de investigação.

O fácil manuseio e a boa adaptação dos eletrodos de filme de bismuto em diferentes formatos de célula eletroquímica são algumas das vantagens que possibilitam o emprego em sistemas em fluxo.

A melhor aplicação do bismuto como eletrodo de trabalho dá-se na forma de filme, pois o emprego do bismuto na forma de tarugo conforme trabalho na literatura<sup>29</sup>, não apresenta um bom desempenho analítico. Assim, são necessários mais estudos para melhorar as propriedades do filme de bismuto e assim promover um melhor desempenho analítico.

Portanto, o eletrodo de filme de bismuto depositado sobre cobre promove uma análise química com menor toxicidade e com desempenho analítico similar ou superior quando comparada aquela obtida frente a eletrodos de mercúrio, além da praticidade de se trabalhar com eletrodo na forma sólida.

## **Capítulo 6 – Referências Bibliográficas**

---

## 6. Referências Bibliográficas

1. SKOOG, D.A, HOLLER,F.J., NIEMAN,T.A., Princípios de análise instrumental. 5ª Edição. Bookman. São Paulo. 2002
2. VOGEL, A. I., Química Analítica Quantitativa. 5ª Edição. São Paulo. Mestre Jou.1981.
3. LEE, J.D., Química Inorgânica não Tão Concisa. Traduzido por Juergen Heinrich Maar. 4ª Ed. São Paulo. Edgard Blücher.1995. p. 298
4. ECONOMOU, A., FIELDEN, P.R., “Mercury film electrodes: developments, trends and potencialities for electroanalysis”. *Analyst*, **128**, 205-212, 2003.
5. MALEKI. N; ABSALAN,G.; SAFAVI, FARJAMI.E.; “Ultra trace adsorptive voltammetric determination of atrazine in soil and water using mercury film electrode”. *Analytical Chimica Acta*, **581**, 37-41, 2007.
6. DINÇKAYA, E., SEZGINTÜRK, M.K., AKYILMAZ, E., ERTAS, F.N., “Sulfite determination using sulfite oxidase biosensor based glassy carbon electrode coated with thin mercury film”. *Food Chemistry*, **101**, 1540-1544, 2007.
7. WANG, J., THONGNGAMDEE, S., LU, D., “Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace beryllium at the mercury film electrode”. *Analytica Chimica Acta*, **564**, 248-252, 2006.
8. PETROVIC, S.C., DEWALD, H.D., “Square-wave anodic stripping voltammetry of Zn(II) as a method for probing instabilities at a glassy carbon mercury film microelectrode”. *Analytica Chimica Acta*, **357**, 33-39, 1997.
9. RIYAZUDDIN, P., NAZER, M.M. A. K., “Potentiometric determination of ascorbic acid in pharmaceutical preparations using a copper based mercury film electrode”. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **16**, 545-551,1997.
10. BRETT, C.M.A., FUNGARO, D.A., “Poly (ester sulphofic acid) coated mercury thin film electrodes: characterization and application in bath injection analysis stripping voltammetry of heavy metal ions”. *Talanta*, **50**, 1223 -1231, 2000.
11. SILVA, C.P., CARAPUÇA, H.M., “Glassy carbon electrodes coated with poly(allylamine hydrochloride), PAH: characterization studies and application to ion-exchange voltammetry of trace lead(II) at combined PAH/mercury film electrodes.” *Electrochimica Acta*, **52**, 1182-1190, 2006.
12. FISCHER, E., BERG, C. M.G, “Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate”. *Analytica Chimica Acta*, **385**, 273-280, 1999.
13. LU, T., YANG, H., SUN, W., “Square-wave anodic stripping voltammetric determination of thallium (I) at a Nafion/ mercury film modified electrode”. *Talanta*, **49**, 59-68, 1999.

14. HANSON, S., VETTERL, V., "Application of thin film mercury electrodes and solid amalgam electrodes in electrochemical analysis of the nucleic acids components: detection of the two-dimensional phase transients of adenosine". *Bioelectrochemistry*, **63**, 37- 41, 2004.
15. FARGHALY, O. "A novel method for determination of magnesium in urine and water samples with mercury film-plated carbon paste electrode". *Talanta*, **63**, 497-501, 2004.
16. SERRANO, N., DÍAZ-CRUZ, J.M., ARIÑO, C., ESTEBAN, M., "Comparison of constant-current stripping chronopotentiometry and anodic stripping voltammetry in metal speciation studies using mercury drop and film electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **560**, 105-116, 2003.
17. WANG, J., LU, J., HOCEVAR, S.B., FARIAS, P.A.M, "Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry". *Anal. Chem.* **72**, 3218-3222, 2000.
18. ECONOMOU, A. & VOUGAROPOULOS, A. "On line stripping voltammetry of trace at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/sequential –injection system. *Talanta*, **71**, 2, 758-765, 2007.
19. VOGEL, A. I., Química Analítica Qualitativa. 5ª Edição. São Paulo. Mestre Jou.1981.
20. <http://pt.wikipedia.org> acesso em dezembro de 2006
21. WANG, J., LU, J., "Bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetry of trace nickel". *Electrochemistry Communications*, **2**, 390-393, 2000.
22. HUTTON, A.E.; HOCEVAR, S.B.; OGOREVC, B, Weldom, F.; SMYTH , M. R.; Wang, J. "An introduction to bismuth film electrode for use in cathodic electrochemical detection". *Electrochemistry Communications*, **3**, 707-711, 2001.
23. WANG,J.;Lu, J.; KIRGÖZ, U.D.; HOCEVAR,S.B.; OGOREVC,B.; "Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes". *Analytica Chimica Acta*, **434**, 29-34, 2001.
24. HOCEBAR, S.B., WANG, J., DEO, R.P., OGOREVC, B., "Potentiometric stripping analysis at bismuth-film electrode". *Electroanalysis*, **14** (2), 112-115, 2002.
25. KRÓLICKA, A., PAULIUKAITÉ, R., SVANCARA, I., METELKA, R., BOBROWSKI, A., NORKUS, E., KALCHER, K., VYTRAS, K., "Bismuth-film-plated carbon paste electrodes". *Electrochemistry Communications*, **4**, 193-196, 2002.
26. KEFALA, G., ECONOMOU, A., VOULGARPOULOS, A, SOFONIOU, M., "A study of bismuth-film for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair". *Talanta*, **61**, 603-610, 2003.

27. KROLICKA, A., BOBROWSKI, A., KALCHER, K., MOCAK, J., SVANCARA, I., VYTRAS, K., "Study on catalytic adsorptive stripping voltammetry of trace cobalt at bismuth film electrodes". *Electroanalysis*, **15** (23), 1859-1863, 2003.
28. HUTTON, E.A., HOCEVAR, S.B., OGOREV, B., SMYTH, M.R., "Bismuth film electrode for simultaneous adsorptive stripping analysis of trace cobalt and nickel using constant current chronopotentiometric and voltammetric protocol". *Electrochemistry Communications*, **5**, 765-769, 2003.
29. PAULIUKAITE, R., HOCEBAR, S.B., OGOREV, B., WANG, J., "Characterization and applications of a bismuth bulk electrode". *Electroanalysis*, **16** (9), 719-723, 2004.
30. KROLICKA, A., BOBROWSKI, A., "Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study". *Electrochemistry Communications*, **6**, 99-104, 2004.
31. DEMETRIADES, D., ECONOMOU, A., VOULGAROPOULOS, A., "A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry". *Analytica Chimica Acta*, **519**, 167-172, 2004.
32. MORFOBOS, M., ECONOMOU, A., VOULGAROPOULOS, A., "Simultaneous determination of nickel (II) and cobalt (II) by square wave adsorptive stripping voltammetry on a rotating-disc bismuth-film electrode". *Analytica Chimica Acta*, **519**, 57-64, 2004.
33. HUTTON, E.A., ELTEREN, J.T., OGOREV, B., SMYTH, M.R., "Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS". *Talanta*, **63**, 849-855, 2003.
34. HUTTON, E.A., OGOREV, B., SMYTH, M.R., "Ex situ preparation of bismuth film microelectrode for use in electrochemical stripping microanalysis". *Analytica Chimica Acta*, **537**, 285-292, 2005.
35. HUTTON, A.E.; OGOREV, B., HOCEVAR, S.B.; SMYTH, M. R. "Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel simulated body fluid samples". *Analytica Chimica Acta*, **557**, 57-63, 2006.
36. LIN, L.; THONGNGAMDEE, S.; WANG, J.; LIN, Y.; SADIK, A.O.; LY, S.Y.; "Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode". *Analytica Chimica Acta*, **535**, 9-13, 2005.
37. WANG, J., LU, D., THONGNGAMDEE, S.; WANG, J.; LIN, Y.; SADIK, O.A., "Catalytic adsorptive stripping voltammetric measurements of trace vanadium at bismuth film electrodes". *Talanta*, **69**, 914-917, 2005.
38. CHARALAMBOUS, A., ECONOMOU, A., "A study on the utility of bismuth-film electrodes for the determination of In(III) in the presence of Pb (II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry". *Analytica Chimica Acta*, **547**, 53-58, 2005.



39. KEFALA, G., ECONOMOU, A., "Polymer-coated bismuth film electrode for the determination of trace metals by sequential – injection analysis/ anodic stripping voltammetry". *Analytica Chimica Acta*, **576**, 2, 283 -289, 2006.
40. KEFALA, G., ECONOMOU, A., SOFONIOU, M., "Determination of trace aluminium by adsorptive stripping voltammetry on a preplated bismuth - film electrode in the presence of cupferron". *Talanta*, **68**, 1013-1019, 2006.
41. YANG, M., ZHANG, Z., HU, Z., LI, J., "Differential pulse anodic stripping voltammetry detection of metallothionein at bismuth film electrodes". *Talanta*, **69**, 5, 1162 -1165, 2006.
42. LEGEAI, S., VITTORI, O., "A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: an alternative to mercury-based electrodes. *Analytica Chimica Acta*, **560**, 184-190, 2006.
43. LEGEAI, S., BOIS, S., VITTORI, O., "A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry". *Journal Electroanalytical Chemistry*, **591**, 93-98, 2006.
44. CAO, G. X, JIMENEZ, O., ZHOU, F., "Nafion-coated bismuth film and Nafion-coated mercury film electrodes for anodic stripping voltammetry combined on-line with ICP-mass spectrometry". *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. **17**, 7, 945-952, 2006
45. NASCIMENTO, V.B., ANGNES, L., "Eletrodos fabricados por silk-screen". *Química Nova*. **21**(5), 614-629, 1998.
46. JIANG, Shan.; HUANG, Yun-Hui; LUO, Feng; Du, NAN, Yan, CHUN-HUA; Sintesis of bismuth with varios morphologies by electrodeposition. *Inorganic Chemistry Communication*, **6**, 781-785, 2003.
48. <http://enciclopedia.tiosam.com> acessado em dezembro de 2006
49. <http://www.mma.gov.br/conama/> acessado em dezembro de 2006
50. TICIANELLI, E., GONZALEZ, E.R., "Eletroquímica - princípios e aplicações". Edusp. São Paulo. 1998.
51. MUNFORT, M.L. "Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício Tipo-n Monocristalino". Instituto de Física. Universidade Federal de Santa Catarina. 1998. Dissertação de Mestrado.
52. WANG, J., *Analytical Electrochemistry*. Second Edition. John Wiley & Sons. New York. 2000.
53. CARUSO, J.A., MONTES-BAYON, M., "Elemental speciation studies - new directions for trace metal analysis". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **56**, 148-163, 2003.

54. BUFFLE, J., TERCIER-WAEBER, M.L., "Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to *in situ* measurements". *Trends in Analytical Chemistry*, **24** (3), 172-191, 2005.
55. SOUZA, D., MACHADO, S.A.S., AVACA, L.A., "Voltametria de onda quadrada. primeira parte: aspectos teóricos". *Química Nova*, **26** (1), 81-89. 2003.
56. SOUZA, D., CODOGNOTO, L., MALAGUTTI, A. R., TOLEDO, R.A., PEDROSA, V.A., OLIVEIRA, R.T.S., MAZO, L.H., AVACA, L.A., MACHADO, S.A.S., "Voltametria de onda quadrada. segunda parte: aplicações". *Química Nova*, **27** (5), 790-797. 2004.
57. <http://www.chemkeys.com> acessado em dezembro de 2006
58. PEJOVA, B.; GROZDANOV, I., "Chemical deposition and characterization of glassy bismuth(III) selenide thin films". *Thin Solid Film*, **408**, 6-10, 2002.
59. [www.degeo.ufop.br](http://www.degeo.ufop.br) acessado em janeiro de 2007