UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos

Fernanda Scavassa Ribeiro do Prado

Preparação, caracterização e testes de eletrodo modificado com filme de bismuto
para aplicação na análise voltamétrica de metais pesados

São Carlos
2014

FERNANDA SCAVASSA RIBEIRO DO PRADO

Preparação, caracterização e testes de eletrodo modificado com filme de bismuto
para aplicação na análise voltamétrica de metais pesados

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção
do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo

São Carlos
2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Fernanda S. R. do Prado*
Data: *15 de julho de 2014*

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Scavassa Ribeiro Do Prado, Fernanda

Preparação, caracterização e testes de eletrodo modificado com filme de bismuto para aplicação na análise voltamétrica de metais pesados / Fernanda Scavassa Ribeiro Do Prado. – São Carlos, 2014.

71 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Carlos, 2014.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo

1. Eletrodo de filme de bismuto. 2. Metais pesados. 3. Voltametria de onda quadrada de redissolução anódi. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por iluminar meu caminho e me dar forças.

Aos meus pais José Luiz e Maria Cristina pelo apoio durante todo o meu mestrado.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo pela orientação, confiança e aprendizado.

Ao Prof. Dr. Sérgio Antonio Spinola Machado pelas discussões e sugestões sobre o trabalho desenvolvido.

Ao Dyovani Coelho pela ajuda, dedicação e, principalmente, pela paciência.

Aos meus familiares pelo incentivo e apoio, em especial à minha Tia Lúcia.

Aos técnicos Marcelo Calegaro e João Tiengo por toda ajuda.

As minhas amigas Daiane, Daniele, Paula, Hisae, Renata, Regina, Marina e Fabiana pela grande amizade, incentivo, risadas e momentos agradáveis.

Aos colegas do Grupo de Materiais eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME) pela ajuda e momentos de descontração.

E finalmente, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Devido à alta toxicidade do mercúrio, os eletrodos contendo este metal vêm sendo substituídos por eletrodos modificados, dentre eles o filme de bismuto (f-Bi) tem demonstrado ser uma boa alternativa, pois apresentam comportamento e desempenho semelhante aos eletrodos de mercúrio, além de baixa toxicidade. A fim de se determinar os metais Cd^{2+} e Pb^{2+} em amostras de água do Rio Tietê, um eletrodo de f-Bi depositado de forma *ex situ* foi desenvolvido. As condições para a formação do f-Bi foram otimizadas e as melhores condições foram alcançadas utilizando uma solução de tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} , aplicando um potencial de deposição de $-0,50 \text{ V}$ por 200 s . A determinação dos metais foi realizada através da voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (SWASV – do inglês *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*), seus parâmetros foram otimizados e as melhores condições encontradas foram: frequência de 100 Hz ; amplitude de pulso de 20 mV ; step potential de 1 mV ; potencial de pré-concentração de $-0,925 \text{ V}$ e tempo de pré-concentração de 450 s . Após a otimização dos parâmetros da SWASV foi construída uma curva analítica para os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} na faixa de concentração de $5,0 \times 10^{-8}$ a $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. As curvas analíticas apresentaram um aumento linear da corrente de pico em função da concentração dos metais com limite de detecção de $1,21 \times 10^{-7}$ e $1,13 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para o Cd e Pb, respectivamente. O método desenvolvido foi aplicado em amostras de água do rio Tietê e o f-Bi detectou Pb em concentração na ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

ABSTRACT

Since Mercury is highly toxic, electrodes made with metal have been replaced by modified electrodes, among with bismuth film electrodes (f-Bi), and these latter ones have shown to be a good alternative, because they present both behavior and performance similar to the mercury electrodes, along with low toxicity. In order to determine Cd^{2+} and Pb^{2+} in water samples from the Tietê River, an f-Bi electrode laid up *ex situ* was developed. The conditions for the f-Bi formation were optimized and the best conditions were reached by using a solution of $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ acetate buffer with pH 4,5 containing $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of Bi^{3+} , applying a deposition potential of $-0,50 \text{ V}$ for 200 s. Determinations of the metals was done by the square wave voltammetry anodic stripping voltammetry technique (SWASV), its parameters were optimized and the best conditions found were: 100 Hz frequency; 20 mV pulse amplitude; 1 mV step potential; $-0,925 \text{ V}$ pre-concentration potential and 450 s pre-concentration time. After the optimization of the technique an analytical curve was built with the addition of Cd^{2+} e Pb^{2+} metals in the concentration range between $5,0 \times 10^{-8}$ and $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. The analytical curves showed a linear increase for the peak current in function of the concentration of the metals with detection limit of $1,21 \times 10^{-7}$ e $1,13 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ for Cd and Pb, respectively. The developed method was applied in water samples from the Tietê River and the f-Bi detected Pb in a concentration of $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ order.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação da célula eletroquímica utilizada nos experimentos. A – contra eletrodo (lâmina de Pt), B – eletrodo de trabalho (GC embutido em PTFE) e C – eletrodo de referência (Ag/AgCl).....	29
Figura 2 –	Voltamogramas cíclicos a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para o GC em solução de TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 na ausência (—) e presença de Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (—). A seta indica o início e direção da varredura de potenciais.....	38
Figura 3 –	Voltamogramas cíclicos para o GC em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em velocidades de varredura variando de $0,005$ a $0,2 \text{ V s}^{-1}$	39
Figura 4 –	Gráfico da corrente de pico de oxidação em função da velocidade de varredura e em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.....	40
Figura 5 –	Imagens óticas do GC e do f-Bi com a mesma ampliação.....	41
Figura 6 –	Voltamogramas de onda quadrada para o eletrodo de GC e para o f-Bi na (....) ausência de Cd^{2+} e Pb^{2+} ; (—) presença de Cd^{2+} ; (—) presença de Pb^{2+} e (—) presença de Cd^{2+} e Pb^{2+} . A concentração dos metais em todos os experimentos foi de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte de TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Os parâmetros da SWV foram: f de 80 Hz , α de 25 mV e E_{step} de 1 mV	42
Figura 7 –	(a) Cronoamperogramas resultantes da deposição de Bi sobre GC em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 aplicando $-0,50 \text{ V}$ por 120 s . Concentrações de Bi^{3+} na solução de deposição: (—) $1,0 \times 10^{-5}$, (—) $1,0 \times 10^{-4}$, (—) $1,0 \times 10^{-3}$, (—) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. (b) Voltamogramas de onda quadrada dos filmes de bismuto em solução contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} . $f = 100 \text{ Hz}$, $\alpha = 20 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 1 \text{ mV}$, $E_{\text{pré-conc.}} = -0,925 \text{ V}$, $t_{\text{pré-conc.}} = 450 \text{ s}$. Detalhe da Figura 15b I_p vs $[\text{Bi}^{3+}]$ para redissolução de Cd (■) e Pb (●).....	45
Figura 8 –	Voltamogramas de onda quadrada dos filmes de bismuto obtidos em diferentes tempos de deposição em solução contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} . (—) 30; (—) 50; (—) 100; (—) 200; (—) 400 e (—) 600 s. Parâmetros da SWASV: $f = 100 \text{ Hz}$, $\alpha = 20 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 1 \text{ mV}$, $E_{\text{pré-conc.}} = -0,925 \text{ V}$, $t_{\text{pré-conc.}} = 450 \text{ s}$. Detalhe da Figura 8 I_p para redissolução de Cd (■) e Pb (●) em função do tempo de deposição do f-Bi.....	46
Figura 9 –	Imagens da superfície do substrato de GC (a) antes da deposição do f-Bi; (b) após a deposição <i>ex situ</i> do f-Bi; (c) após a etapa de detecção de Cd e Pb e (d) após redissolução do f-Bi com varredura de redissolução linear. Condições de deposição: $E_{\text{dep}} = -0,50 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 200 \text{ s}$. Solução de deposição: tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+}	47
Figura 10 –	(a) Cronoamperogramas resultantes da deposição de Bi sobre GC em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 + Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3}$ aplicando $-0,50 \text{ V}$ por 200 s . (b) Voltamograma linear a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ resultante da dissolução do f-Bi em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 após a detecção dos metais Cd e Pb. A seta marca o início e direção da varredura de potenciais.....	48
Figura 11 –	Variação da I_p em função do número de medidas consecutivas utilizando o mesmo f-Bi. I_p resultantes de voltamogramas de pulso diferencial para o f-Bi em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} obtidos aplicando um potencial de pré-concentração de $-0,950 \text{ V}$ durante 300 s com amplitude de pulso de 50 mV , incremento de potencial de 3 mV e intervalo e modulação de tempo de $0,3 \text{ s}$	50

- Figura 12 – Variação do sinal da corrente de pico em função do número de medidas utilizando f-Bi com superfície renovada. Correntes resultantes de voltamogramas de onda quadrada para os f-Bi em solução TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺. Parâmetros da SWV: $f = 100$ Hz, $\alpha = 20$ mV, $E_{\text{step}} = 1$ mV.....51
- Figura 13 – Respostas de I_p em função da (a) α , (b) E_{step} e (c) f resultantes dos voltamogramas de onda quadrada obtidos em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺. (■) I_p para redissolução de Cd e (●) Pb.....53
- Figura 14 – (a) Voltamogramas de onda quadrada obtidos em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺ com α de 20,0 mV, E_{step} de 1,0 mV, f de 100 Hz e $t_{\text{pré-conc.}}$ de 300 s. $E_{\text{pré-conc.}}$: (—) -0,850, (—) -0,875, (—) -0,900, (—) -0,925 e (—) -0,950 V. (b) Gráficos de I_p para redissolução de Cd (■) e Pb (●).....54
- Figura 15 – (a) Voltamogramas de onda quadrada obtidos em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺ com α de 20,0 mV, E_{step} de 1,0 mV, f de 100 Hz e $E_{\text{pré-conc.}}$ de -0,925 V. $t_{\text{pré-conc.}}$: (—) 30, (—) 60, (—) 150, (—) 300, (—) 450 e (—) 600 s. (b) Gráficos de I_p para redissolução de Cd (■) e Pb (●).....55
- Figura 16 – (a) Voltamogramas de onda quadrada para o f-Bi obtidos em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 com α de 20,0 mV, E_{step} de 1,0 mV, f de 100 Hz, $E_{\text{pré-conc.}}$ de -0,925 V e $t_{\text{pré-conc.}}$ de 450 s. Valores de concentração: (—) 5,0 × 10⁻⁸, (—) 7,0 × 10⁻⁸, (—) 9,0 × 10⁻⁸, (—) 1,0 × 10⁻⁷, (—) 3,0 × 10⁻⁷, (—) 6,0 × 10⁻⁷, (—) 9,0 × 10⁻⁷, (—) 1,2 × 10⁻⁶, (—) 2,0 × 10⁻⁶ e (—) 3,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹. (b) Curva analítica obtida da análise da Figura 25a.....57
- Figura 17 – Voltamogramas de onda quadrada para o f-Bi obtidos em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 com α de 20,0 mV, E_{step} de 1,0 mV, f de 100 Hz, $E_{\text{pré-conc.}}$ de -0,925 V e $t_{\text{pré-conc.}}$ de 450 s na ausência (—) e presença de Cd²⁺ e Pb²⁺ 6,0 × 10⁻⁹ mol L⁻¹ (—).....61
- Figura 18 – (a) Voltamogramas de onda quadrada para o f-Bi obtidos em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 com α de 20,0 mV, E_{step} de 1,0 mV, f de 100 Hz, $E_{\text{pré-conc.}}$ de -0,925 V e $T_{\text{pré-conc.}}$ de 450 s. (—) amostra; e adições padrões de Cd²⁺ e Pb²⁺ nas concentrações (—) 1,0 × 10⁻⁷, (—) 1,3 × 10⁻⁷, (—) 3,0 × 10⁻⁷, (—) 5,0 × 10⁻⁷, (—) 7,5 × 10⁻⁷, (—) 1,0 × 10⁻⁶ e (—) 1,5 × 10⁻⁶. (b) e (c) correspondem a curva de adição padrão resultante da redissolução anódica de Cd e Pb, respectivamente. O experimento fora repetido mais duas vezes e as barras de erro correspondem ao desvio padrão das I_p obtidas.....63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Concentrações de bismuto e suas respectivas massas depositadas por cronoamperometria.....	45
Tabela 2 –	Variação dos dados analíticos com limite de confiança de 95%.....	52
Tabela 3 –	Parâmetros da voltametria de onda quadrada de redissolução anódica avaliados, intervalos de estudo e valores escolhidos.....	56
Tabela 4 –	Parâmetros analíticos obtidos da análise da curva analítica de redissolução anódica de Cd e Pb sobre f-Bi.....	60

LISTA DE SIGLAS

f-Bi	Filme de bismuto
SWASV	Voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (<i>Square Wave Anodic Stripping Voltammetry</i>)
E_{dep}	Potencial de deposição
t_d	Tempo de deposição
TEA	Trietanolamina
2-NP	2-nitrofenol
4-NP	4-nitrofenol
2,4-DNP	2,4-dinitrofenol
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
ASV	Voltametria de redissolução anódica (<i>Anodic Stripping Voltammetry</i>)
TA	Tampão acetato
PTFE	Politetrafluoretileno
GC	Carbono vítreo (<i>Glassy Carbon</i>)
CV	Voltametria cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i>)
SWV	Voltametria de onda quadrada (<i>Square Wave Voltammetry</i>)
LSV	Voltametria de varredura linear (<i>Linear Stripping Voltammetry</i>)
f	Frequência
α	Amplitude de pulso
E_{step}	Incremento de potencial
$E_{\text{pré-conc}}$	Potencial de pré-concentração
$t_{\text{pré-conc}}$	Tempo de pré-concentração
PET	Polietilenotereftalato
E_{onset}	Potencial de <i>onset</i>
I_{po}	Corrente de pico de oxidação
I_{pr}	Corrente de pico de redução
E_{pr}	Potencial de pico de redução
I_{p}	Corrente de pico
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i>
LD	Limite de detecção

LQ	Limite de quantificação
r	Coeficiente de correlação linear
a	Inclinação da curva analítica
b	Intercepto da curva analítica
S_B	Desvio padrão da inclinação
S_a	Desvio padrão do intercepto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Eletrodos de trabalho	13
1.1.1 Eletrodos de carbono vítreo	13
1.1.2 Eletrodos de filme de bismuto.....	14
1.2 Química do bismuto	15
1.3 Preparação do filme de bismuto.....	15
1.3.1 <i>Ex situ</i>	16
1.3.2 <i>In situ</i>	17
1.3.3 <i>Com precursor de bismuto insolúvel</i>	17
1.4 Aplicação do eletrodo de filme de bismuto.....	18
1.5 Metais pesados	20
1.5.1 <i>Cádmio</i>	21
1.5.2 <i>Chumbo</i>	22
1.6 Determinação da concentração de metais pesados em águas.....	24
1.7 Técnicas voltamétricas.....	25
1.7.1 <i>Voltametria de redissolução anódica</i>	25
2 OBJETIVOS.....	27
2.1 Objetivos específicos	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Reagentes e Soluções	28
3.2 Célula eletroquímica	28
3.3 Eletrodos	29
3.3.1 <i>Eletrodo de trabalho</i>	29
3.3.1.1 Limpeza do eletrodo de GC.....	30
3.3.2 <i>Eletrodo de referência</i>	30
3.3.3 <i>Contra eletrodo</i>	30
3.4 Equipamentos	31
3.5 Procedimentos e medidas experimentais	31
3.5.1 <i>Limpeza dos materiais</i>	31
3.6 Preparação do filme de bismuto <i>ex situ</i>	31
3.7 Caracterização do eletrodo modificado com filme de bismuto.	32

3.8 Carbono vítreo vs filme de bismuto.....	33
3.9 Otimização dos parâmetros de deposição do f-Bi.....	33
3.9.1 Otimização da concentração de bismuto em solução.....	33
3.9.2 Otimização do tempo de deposição do f-Bi	33
3.10 Estabilidade do f-Bi durante a detecção de Cd^{2+} e Pb^{2+} sequenciais	34
3.11 Otimização dos parâmetros da SWASV	34
3.12 Reprodutibilidade do filme e do sinal analítico	35
3.13 Curva analítica	35
3.14 Método de amostragem	35
4 Resultados e Discussão	37
4.1 Estudo do processo de oxidação e redução do bismuto	37
4.2 Identificação do sinal de Cd^{2+} e Pb^{2+}	40
4.3 Otimização dos parâmetros de deposição do f-Bi.....	43
4.3.1 Otimização da concentração de bismuto em solução.....	44
4.3.2 Otimização do tempo de deposição do f-Bi	46
4.4 Estabilidade e reprodutibilidade do f-Bi.....	49
4.5 Otimização dos parâmetros da SWASV	52
4.6 Otimização das condições de pré-concentração dos metais Cd e Pb.	54
4.7 Curva analítica	56
4.8 Determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+} em águas naturais	62
5 Conclusão	65
6 Referências Bibliográficas	67

1 INTRODUÇÃO

Os eletrodos de mercúrio têm sido uma ferramenta poderosa na determinação eletroquímica de metais por voltametria de redissolução anódica e na determinação de compostos orgânicos por redução eletroquímica. No entanto, a toxicidade do mercúrio limitou o uso desses eletrodos, pois exigem cuidados na manipulação e na disposição, o que fez estes eletrodos serem evitados ou até mesmo banidos, em alguns países. [1], [2], [3] Esta limitação levou pesquisadores a buscarem novos materiais capazes de substituir, com a mesma eficiência, os eletrodos de mercúrio, porém, sem causar riscos à saúde de quem os utiliza e ao meio ambiente. [4]

Nessa busca, em 2000 um novo eletrodo foi introduzido quando Wang et al. [5] observaram o comportamento eletroquímico de um eletrodo de filme de bismuto na identificação, por voltametria de redissolução anódica, dos íons metálicos Pb(II), Cd(II) e Zn(II). Os resultados foram satisfatórios e demonstraram um ótimo desempenho do eletrodo de filme de bismuto frente aos eletrodos de mercúrio. Além do mais, o Bi metálico e seus derivados não apresentam toxicidade considerável, eliminando os riscos causados pela utilização dos eletrodos de mercúrio. Segundo pesquisadores, o Bi metálico apresenta algumas propriedades similares às do Hg metálico, das quais decorrem semelhante comportamento e desempenho do eletrodo de filme de bismuto em relação aos eletrodos de mercúrio. Por exemplo, a habilidade de formar filmes com elevada estabilidade mecânica, o que proporciona ao eletrodo de filme de bismuto baixa corrente de fundo em potenciais negativos. Essas características favorecem o seu desempenho na determinação catódica de compostos orgânicos e permite análise por redissolução dos metais. [4]

Os métodos eletroanalíticos oferecem algumas vantagens em relação aos métodos tradicionais, dentre elas estão a elevada sensibilidade, rapidez, possibilidade de especiação e análise de materiais coloridos ou com amostras contendo partículas sólidas dispersas sem o pré-tratamento. [6] Ainda permitem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e algumas propriedades como potencial, condutividade, resistência ou carga elétrica. [7], [8]

Empregando a voltametria adsortiva de redissolução, Chatzitheodorou, Economou e Voulgaropoulos (2004) [9] determinaram Cr(III) complexado com cupferron em amostras de água da torneira, tabaco e solo utilizando o eletrodo de

filme de bismuto. Hutton et al. (2006) [10] utilizaram o eletrodo de filme de bismuto para a determinação de Sn(IV) na presença de catecol em amostras de água do mar, empregando a voltametria de redissolução anódica. Já Cesarino et al. (2010) [11] utilizaram o eletrodo de filme de bismuto para a determinação simultânea de Zn, Cd, Pb, Cu e Hg em amostras de água da torneira utilizando a voltametria de onda quadrada de redissolução anódica.

1.1 Eletrodos de trabalho

1.1.1 Eletrodos de carbono vítreo

O uso de eletrodo à base de carbono em eletroanálise está em crescente expansão, este fato se deve a alguns fatores apresentados por este eletrodo tais como ampla faixa de potencial; baixa corrente de fundo; baixo custo; inércia química e por ser adequado em análises de detecção. Entre os eletrodos fabricados com carbono estão os de carbono vítreo, pasta, fibra, filmes ou compósitos de carbono. [6]

As principais vantagens dos eletrodos de carbono são o fato de serem eletroquimicamente inertes e existirem na forma de diversos alótropos, com propriedades distintas, permitindo um grande leque de escolha de materiais de eletrodos. [12] Para serem obtidos eletrodos de carbono vítreo de forma reprodutível, é necessário um tratamento em sua superfície. Este tratamento é realizado polindo a superfície com pó de alumina, disponível em uma gama de tamanhos de partículas. No entanto, após o polimento o eletrodo não está completamente limpo, sendo necessário um tratamento eletroquímico, aplicando diferentes potenciais, durante determinados períodos de tempo, para oxidar ou reduzir impurezas, removendo-as da superfície do eletrodo. [5]

Por terem uma atividade de superfície elevada, esses eletrodos são mais susceptíveis a contaminação por compostos orgânicos podendo formar na sua superfície ligações com hidrogênio, grupos hidroxila, carboxila ou quinonas, o que os

tornam sensíveis à concentração hidrogeniônica. A presença de grupos funcionais também tem sido usada intencionalmente para modificar a superfície do eletrodo, obtendo-se eletrodos modificados, com o objetivo de obter novas propriedades de eletrodos. [12] Estes eletrodos beneficiam as aplicações eletroquímicas através da aceleração de transferência de elétrons, acumulação preferencial, ou membrana seletiva de permeação. Tais processos podem promover maior seletividade, sensibilidade ou estabilidade para dispositivos eletroquímicos. [6]

1.1.2 Eletrodos de filme de bismuto

Dentre os elementos metálicos, o bismuto é o que apresenta menor toxicidade, sendo inclusive muito utilizado em medicina e cosmética, não havendo até agora evidência de ser um elemento cancerígeno ou metagênico. Assim sendo, parece ser um material ideal para ser utilizado em técnicas analíticas de rotina, com segurança. [13] Os eletrodos de filme de bismuto são preparados pela deposição de um filme fino de Bi, em vez de Hg, num material apropriado. O bismuto forma ligas com metais pesados, que são análogos aos amálgamas que o mercúrio forma e, além disso, revela uma insensibilidade ao oxigênio dissolvido, permitindo uma larga janela de potencial para a análise. [14] Dessa forma, os eletrodos de filme de bismuto, em diversos tipos de substrato de carbono, tais como carbono vítreo, carbono impresso e nanotubos de carbono [1], apresentam desempenho em técnicas voltamétricas comparáveis com as obtidas com os eletrodos de mercúrio. [15]

Os eletrodos de filme de bismuto tem uma gama ampla de potenciais negativos, aproximadamente até -1,25 V para um pH de 4,5 (em relação a um eletrodo Ag/AgCl saturado) e uma região de potenciais positivos um pouco limitada devido à oxidação do bismuto. Esta janela de potenciais, em torno de 1,0 V, permite a aplicação destes eletrodos para a medição simultânea de elementos eletrodepositados que tenham potenciais padrão de oxidação mais negativos que o bismuto, tais como zinco, gálio, cádmio, chumbo e estanho. [16]

1.2 Química do bismuto

O bismuto é um metal quebradiço, cristalino e de coloração branca avermelhada com ponto de fusão de 271,5 °C. Ele é insolúvel em ácido clorídrico e solúvel em ácidos fortemente oxidantes, tais como ácido nítrico concentrado, água-régia e ácido sulfúrico concentrado a quente. O bismuto forma íons trivalentes e pentavalentes, sendo o mais comum o trivalente, Bi^{3+} . O hidróxido de bismuto, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, é uma base fraca, portanto, o íon Bi^{3+} hidrolisa-se rapidamente formando o íon bismutila, conforme a Reação 1.

O íon bismutila, BiO^{+} , forma sais insolúveis, como o cloreto de bismutila, BiOCl , com a maioria dos íons. Para manter o íon bismuto em solução, deve-se acidificar a mesma, pois assim, o equilíbrio acima se desloca para a esquerda. [17]

1.3 Preparação do filme de bismuto

Os eletrodos de filme de bismuto são de simples preparação e apresentam alta sensibilidade, sinais bem definidos e simétricos e excelente resolução dos picos vizinhos nos voltamogramas. O método de preparação para a modificação do eletrodo substrato com bismuto é essencial para obter um desempenho satisfatório do eletrodo. [18] Esta modificação pode ser feita através de três métodos: *ex situ*, *in situ* e utilizando um precursor de bismuto insolúvel. [1], [16], [19]

1.3.1 *Ex situ*

No procedimento *ex situ*, a eletrodeposição do bismuto metálico e a determinação do analito são duas etapas realizadas em diferentes soluções. A eletrodeposição do bismuto metálico sobre o substrato ocorre em solução contendo sal de Bi(III) através da aplicação de um potencial mais negativo do que o potencial de redução do Bi(III), o qual varia conforme o substrato e o meio reacional utilizado. Este é um parâmetro que deve ser cuidadosamente ajustado, de acordo com o sinal analítico de redução do composto de interesse, pois interfere de modo significativo na estrutura cristalina do filme obtido. [1]

A eletrodeposição do filme deve ser realizada em meio ácido, pois os íons Bi(III) são facilmente hidrolisados a pH mais elevados. A concentração destes íons pode ir desde 5 a 200 mg L⁻¹, durante tempos de deposição de 60 a 480 segundos e sob condições estáticas ou de convecção forçada (rotação do eletrodo ou agitação da solução). [1]

A deposição do bismuto ocorre segundo a seguinte reação [18], [20]:

Após a formação do filme de bismuto, o eletrodo é imerso na solução de análise onde ocorre a pré-concentração e posterior redissolução. As reações químicas envolvidas são as seguintes:

onde Mⁿ⁺ é o íon metálico a detectar e M(Bi) a “liga” formada entre o bismuto e o metal.

1.3.2 *In situ*

Na formação do filme de bismuto *in situ* os íons Bi(III) são acrescentados em excesso a solução contendo o analito de interesse. Então, o Bi metálico e o analito são depositados simultaneamente sobre o substrato. A eletrodeposição é realizada sobre o substrato imerso nesta solução, aplicando um potencial negativo o suficiente para reduzir tanto o Bi(III) como o analito por um tempo adequado para formar um filme fino e homogêneo. Depois da etapa de deposição, a varredura de potenciais para valores mais positivos oxida o analito anteriormente depositado e permite a quantificação deste em níveis traços. O bom desempenho do eletrodo de f-Bi depende da estrutura do filme de Bi metálico e do analito. Os parâmetros de deposição tal como potencial de deposição (E_{dep}), tempo de deposição (t_d) e composição da solução de deposição, definem a morfologia do filme e são dependentes tanto do substrato empregado como do analito a ser quantificado. O eletrólito suporta neste caso tem a função de manter as condições ideais do meio para a determinação voltamétrica do analito, mas também de fornecer o meio ácido necessário para suprimir a hidrólise dos íons Bi(III). [4]

Este método de eletrodeposição é principalmente aplicado na determinação de íons metálicos que apresentam comportamento reversível, pois é essencial que o analito de interesse seja facilmente reduzido e oxidado em potencial mais negativo do que a oxidação do Bi metálico. [4]

1.3.3 Com precursor de bismuto insolúvel

A utilização de um precursor de bismuto insolúvel é o terceiro método para a preparação dos eletrodos modificados com bismuto, ou seja, utilizando um composto de Bi(III), tal como Bi_2O_3 , a um potencial de cerca de -1,0 V, este reduz-se a bismuto metálico que vai formar um depósito na superfície do eletrodo. Este método é essencialmente utilizado em eletrodos de pasta de carbono, onde o precursor pode

ser incorporado diretamente no eletrodo ao ser misturado com a pasta de carbono. [18]

Este método de preparo envolve procedimento experimental simples, eliminando problemas de hidrólise, porém exige um estudo minucioso da proporção de óxido de bismuto que seria incorporado na pasta de carbono. [1] Outra desvantagem da pasta de carbono é a tendência do aglutinante orgânico se dissolver em solução que contenha uma fração apreciável de solvente orgânico. [6] Além disso, as pastas de carbono apresentam problemas de reprodutibilidade de sinal, pois a renovação da superfície, frequentemente não reproduz a superfície anterior, como ocorre com o eletrodo gotejante de mercúrio. [21]

1.4 Aplicação do eletrodo de filme de bismuto

Wang et al. (2000) [5] foram os pioneiros na utilização do eletrodo de filme de bismuto para a determinação de metais por voltametria de redissolução anódica. O filme de bismuto foi eletrodepositado *in situ* e os resultados mostraram a presença de picos bem definidos para os metais e um limite de detecção de 1,1 e 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) e Cd(II), respectivamente. Empregando o método de preparo do filme de bismuto *ex situ*, Bobrowski, Nowak e Zarebski (2005) [22] determinaram ferro por meio de um método voltamétrico catalítico sensível. O ferro foi determinado pela formação de um complexo com trietanolamina (TEA), e os resultados mostraram que o eletrodo de filme de bismuto apresentou alta sensibilidade, boa precisão e um limite de detecção de $7,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Já Hutton, Hocevar e Ogorevc (2005) [23] realizaram estudos com o eletrodo de filme de bismuto sobre microeletrodo de fibra de carbono para a determinação de Co(II) e Ni(II) por voltametria de redissolução catódica adsortiva. O filme de bismuto foi eletrodepositado *ex situ* obtendo-se um filme de longo prazo funcional, boa estabilidade e desempenho analítico com limite de detecção de 70 e 90 ng L^{-1} para Co(II) e Ni(II), respectivamente.

Serrano et al. (2008) [24] realizaram estudos com o eletrodo de filme de bismuto sobre carbono vítreo para a determinação de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) por voltametria de redissolução de pulso diferencial. O filme de bismuto foi

eletrodepositado *ex situ* e após otimização do método analítico alcançou-se uma linearidade na faixa de concentração de 1×10^{-7} a 9×10^{-6} mol L⁻¹ para Pb(II), até 8×10^{-6} mol L⁻¹ para Cd(II) e até $5,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para Zn(II). Também sobre carbono vítreo Kefala, Economou e Sofoniou (2006) [25] realizaram estudos com o eletrodo de filme de bismuto eletrodepositado *ex situ* para a determinação de Al(III) na presença de cupferron por voltametria adsortiva de redissolução alcançando um limite de detecção em 0,5 µg L⁻¹. Ainda utilizando um eletrodo substrato de carbono vítreo, Krolicka et al. (2003) [26] realizaram estudos com filme de bismuto eletrodepositado *ex situ* para a determinação de cobalto por voltametria de redissolução adsortiva catalítica. As medidas do cobalto complexado com dimetilglioxina apresentaram boa linearidade na faixa de concentração de 20 a 100 µg L⁻¹ e limite de detecção de 0,07 µg L⁻¹.

Além de compostos inorgânicos, o eletrodo de filme de bismuto também pode ser utilizado para a determinação de compostos orgânicos. Como exemplo, tem-se o trabalho de Hutton, Ogorevc e Smyth (2004) [27] onde os autores utilizaram o eletrodo de filme de bismuto depositado *ex situ* para a determinação catódica direta dos compostos 2-nitrofenol (2-NP), 4-nitrofenol (4-NP) e 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP). A metodologia desenvolvida forneceu um limite de detecção de 0,3 µg L⁻¹ para 2-NP, 0,6 µg L⁻¹ para 4-NP e 0,7 µg L⁻¹ para 2,4-DNP. Ainda, Moreno et al. (2009) [28] realizaram estudos com o eletrodo de filme de bismuto sobre carbono vítreo depositado *ex situ* para a determinação dos herbicidas metamitron, metribuzin, hidrazina maleica e atrazina por voltametria de onda quadrada. Com as condições experimentais otimizadas, alcançou-se um limite de detecção de 1,2 mg L⁻¹ para o herbicida metribuzin, sendo o método mais sensível e preciso do que a determinação dos mesmos herbicidas com eletrodo de carbono vítreo. Nigovic, Simunie e Hocevar (2009) [29] realizaram estudos com filme de bismuto eletrodepositado *ex situ* sobre carbono vítreo para a determinação das drogas sulfasalazina e olsalazina por voltametria de onda quadrada. A redução das drogas foi realizada em tampão Britton-Robinson pH 4,5 fornecendo um limite de detecção de 0,557 mg L⁻¹ para a sulfasalazina e 0,066 mg L⁻¹ para a olsalazina.

Como visto acima, ao trabalhar com bismuto gera-se uma análise química de interesse e importância ambiental, já que o eletrodo de filme de bismuto apresentou um comportamento similar ou superior ao eletrodo de filme de mercúrio. 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 a metodologia de eletrodeposição do filme de bismuto exerce grande influência na resposta analítica do eletrodo. Neste sentido novos estudos envolvendo a deposição, caracterização e validação dos eletrodos de filme de bismuto são altamente desejáveis. [8]

1.5 Metais pesados

Metais são contaminantes ambientais estáveis e persistentes uma vez que não podem ser degradados ou destruídos. [30] Entre os elementos químicos conhecidos, 53 são designados como metais, e destes, apenas 17 são biodisponíveis e importantes para o ecossistema. [31] Os metais pesados surgem nas águas naturais devido aos lançamentos de efluentes industriais tais como os gerados em indústrias extrativistas de metais, indústrias de tintas e pigmentos e, especialmente, as galvanoplastias, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Além destas, os metais pesados podem ainda estar presentes em efluentes de indústrias químicas, como as de formulação de compostos orgânicos e de elementos e compostos inorgânicos, indústrias de couros, peles e produtos similares, indústrias do ferro e do aço, lavanderias e indústria de petróleo. Os metais pesados constituem contaminantes químicos nas águas, pois em pequenas concentrações trazem efeitos adversos à saúde. [32]

Apesar de alguns metais serem essenciais aos seres vivos, como magnésio, ferro, zinco, manganês, cobre, cobalto, molibdênio e boro (atuando em diversos processos fisiológicos, ainda que em baixas concentrações), em altas concentrações geralmente podem ser tóxicos. Outros como mercúrio, chumbo, cádmio e níquel, não tem função biológica conhecida e comumente apresentam toxicidade aos organismos. [32]

A importância de determinar metais no ambiente se deve a necessidade de avaliar o impacto que o metal causa ao meio ambiente, bem como avaliar sua toxicologia clínica e ecológica, seus efeitos para a saúde humana e também ajudar a desenvolver estratégias de descontaminação de ambientes contaminados. [33]

1.5.1 Cádmio

O cádmio é um metal branco prateado, maleável, dúctil com ponto de fusão a 321 °C. Dissolve-se lentamente em ácidos diluídos, com liberação de hidrogênio. O cloreto, nitrato e sulfato de cádmio são solúveis em água, o sulfeto é insolúvel e apresenta uma característica coloração amarela. [17] Na natureza, o Cd é encontrado associado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo. Seu principal uso é como anticorrosivo em aço galvanizado, mas também é utilizado como pigmentos em plásticos (seus sulfeto e selenito), na manufatura de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, em componentes eletrônicos e até mesmo em reatores nucleares. [34]

As fontes naturais de cádmio na atmosfera são a atividade vulcânica, a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e os incêndios florestais. As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores de produtos de PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não-ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos) e as fontes consideradas “inadvertidas” onde o cádmio é constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, turfa e madeira), cimento e fertilizantes fosfatados. Os níveis de cádmio nesses fertilizantes variam amplamente e dependem da origem das rochas fosfáticas. Na atmosfera, o cádmio e seus compostos ocorrem na forma de material particulado suspenso, principalmente como óxido, embora os sais (por exemplo, cloreto de cádmio) possam ocorrer durante processos de incineração. [34]

A água potável pode ser contaminada por cádmio devido a presença do metal como impureza no zinco de tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos. Determinados sais e complexos de cádmio são solúveis e apresentam significativa mobilidade na água e, obviamente, as formas não solúveis ou adsorvidas ao sedimento apresentam pouca mobilidade, mas quando adsorvido à argila ou material orgânico pode entrar na cadeia alimentar. O Cd se bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos sendo encontrados de 2 a 30 mg kg⁻¹ de cádmio por peso úmido em moluscos e crustáceos. [34]

O alimento é a principal fonte de exposição ao cádmio para a população geral e não fumante. Carnes, peixes, ovos e laticínios contêm pouco cádmio – menos de $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ de peso úmido, porém órgãos internos, especialmente fígado e rins, podem conter concentrações mais elevadas. Em geral os produtos vegetais contêm mais cádmio que os produtos de origem animal. O hábito de fumar aumenta a exposição ao cádmio já que as folhas de tabaco acumulam naturalmente altas quantidades do metal. Estima-se que fumantes estão expostos a $1,7 \mu\text{g}$ de cádmio por cigarro e cerca de 10% é inalado quando se fuma. [34]

A exposição aguda ao Cd pode ocorrer por ingestão de bebidas e alimentos contendo concentrações relativamente altas do metal. A ingestão de bebidas com aproximadamente 16 mg de Cd mL^{-1} causou sinais e sintomas gastrointestinais, como náuseas, vômitos, diarreias e dores abdominais. A contaminação da água de irrigação de plantações de arroz por cádmio, oriundo de efluentes de uma mineração instalada às margens do rio Jinzu (Japão), causou uma doença caracterizada por extrema dor, dano renal e fragilidade óssea na população exposta. A inalação de 5 mg de Cd m^{-3} por curto prazo causa destruição das células epiteliais do pulmão, ocasionando edema, traqueobronquite e pneumonite em seres humanos e animais. Os principais efeitos observados na exposição crônica são doença pulmonar crônica obstrutiva e enfisema, além de distúrbio crônico dos túbulos renais. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC – do inglês *International Agency for Research on Cancer*) classifica o cádmio e seus compostos como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1), com base em evidência de tumores pulmonares em trabalhadores e animais expostos por via inalatória. [34]

1.5.2 Chumbo

O chumbo é um metal cinza azulado com uma alta densidade que se dissolve facilmente em ácido nítrico diluído, formando, na reação, o óxido de nitrogênio. Com ácido nítrico concentrado, forma-se uma película protetora de nitrato de chumbo na superfície do metal, que evita sua dissolução. O ácido clorídrico diluído ou o ácido

sulfúrico tem pouco efeito, devido à formação de cloreto de chumbo ou sulfato de chumbo insolúveis na superfície. [17]

O chumbo é encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre, geralmente associado a minérios, principalmente aos que contêm zinco, sendo o sulfeto de chumbo (galena) a mais importante fonte primária e a principal fonte comercial de Pb. Ele pode ser utilizado na forma de metal puro ou ligas metálicas, ou ainda como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos. O chumbo metálico é empregado em indústrias químicas e de construção, como ingrediente em soldas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento na indústria automotiva e revestimento de cabos. Seus óxidos são usados em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes, vidros e componentes para borracha, enquanto seus sais formam a base de tintas e pigmentos. Cerca de 40% do chumbo é usado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos. [35]

O chumbo é liberado no ambiente por atividade antropogênica, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias. É encontrado na atmosfera na forma particulada e as partículas são eliminadas com relativa rapidez por deposição seca e úmida, o que faz com que em solo, a contaminação se dê principalmente por precipitação atmosférica. A contaminação da água ocorre principalmente por efluentes industriais, sobretudo de siderúrgicas, mas também pode ocorrer como resultado de sua dissolução a partir de fontes como tubulações, soldas, acessórios e conexões contendo o metal. [35]

As principais vias de exposição da população ao chumbo são oral e inalatória, sendo que mais de 80% do metal que ingressa diariamente no organismo é oriundo da ingestão de alimentos, sujeiras e poeiras contendo o metal. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos, sendo o sistema nervoso central o mais sensível, tanto em crianças quanto em adultos. Os principais efeitos da exposição são fraqueza, irritabilidade, astenia, náusea, dor abdominal com constipação e anemia. Embora alguns sintomas clínicos da toxicidade são aparentes em concentrações de $700 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo no sangue, muitos distúrbios importantes ocorrem em concentrações mais baixas. Desde a década de 1980 os estudos têm relacionado concentrações menores que $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb no sangue de crianças entre 1 e 5 anos com diminuição cognitiva e no QI, com efeitos evidentes em concentrações ao redor de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Outros estudos associam a exposição ao chumbo com agressão e delinquência. Os compostos orgânicos de chumbo, como chumbo tetraetila e

tetrametila, se comportam como gases no trato respiratório e são mais absorvidos que as partículas de chumbo inorgânico, sendo absorvidos também através da pele. [35]

A IARC classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2A), com base em estudos com animais que apresentaram tumores renais quando expostos a altas concentrações desses compostos na dieta. O chumbo é classificado no Grupo 2B – possível cancerígeno e os compostos orgânicos de chumbo no Grupo 3 – não classificáveis quanto a oncogenicidade. [35]

1.6 Determinação da concentração de metais pesados em águas

Todos os metais pesados podem ser quantificados em águas através de fotometria de chama, por espectrofotometria de absorção ou emissão atômica e por meio de métodos clássicos da química analítica, como os colorimétricos. A escolha do método a ser usado depende do grau de precisão necessário, do número de amostras a serem processadas e, obviamente, da disponibilidade dos recursos materiais e humanos. [36] O método mais usual para a determinação de metais pesados em amostras de água é a espectrofotometria de absorção atômica por chama, com pré-tratamento das amostras, que consistem em uma digestão química para a remoção de matéria orgânica. Nesta digestão são empregadas misturas de ácidos, como sulfúrico e nítrico, nítrico e clorídrico ou nítrico e perclórico. Recentemente, tem-se recomendado a pré-digestão das amostras com o emprego de microondas, uma vez que a digestão ácida não remove totalmente a matéria orgânica e provoca a perda de metais por volatilização. [36]

Tem sido difícil encontrar técnicas analíticas que sejam suficientemente sensíveis e seletivas para medir a especiação em quantidades traço. Os métodos eletroquímicos apresentam uma vantagem sobre a maioria das outras técnicas analíticas, uma vez que provocam uma perturbação mínima dos sistemas durante a medição. A voltametria de redissolução, que combina uma etapa de pré-concentração com uma etapa de medição eletroquímica dos analitos acumulados, é

uma ferramenta poderosa para o monitoramento de metais em quantidades traço em diversas amostras. [1], [6], [37]

1.7 Técnicas voltamétricas

1.7.1 Voltametria de redissolução anódica

A voltametria de redissolução anódica (do inglês, *Anodic Stripping Voltammetry*, ASV) é a técnica mais utilizada das técnicas de análise de redissolução para a determinação de cátions e alguns ânions e espécies neutras complexantes, em solução. [6], [12] Os metais são pré-concentrados por eletrodeposição no eletrodo de trabalho e a pré-concentração é feita por deposição catódica em tempo e potencial controlados. O potencial de deposição é normalmente 0,3 – 0,5 V mais negativo que o potencial padrão para o íon de metal menos facilmente reduzido a ser determinado. O metal alcança o eletrodo de trabalho por difusão ou convecção, onde são reduzidos e concentrados como amálgamas (no caso do eletrodo de trabalho ser um eletrodo de mercúrio) como mostra a Reação 5. [6]

O transporte por convecção é alcançado com um eletrodo rotatório ou por agitação da solução. O tempo de deposição é selecionado de acordo com a concentração dos íons dos metais em solução e pode ir desde 0,5 minutos para níveis de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ até 20 minutos para níveis de $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. [6]

No final da etapa de pré-concentração, a convecção forçada é interrompida, aguardando-se 10 a 15 s, tempo de equilíbrio, onde são estabelecidas concentrações uniformes e as correntes de convecção são eliminadas. Após esse período de tempo, o potencial é varrido anodicamente e os metais são reoxidados e

redissolvidos na solução, ordenadamente segundo o potencial padrão de cada metal, Reação 6. [6]

As principais interferências na voltametria de redissolução anódica são a sobreposição de picos causada pela similaridade dos potenciais de oxidação (ex. Pb, Tl, Cd, Sn ou Bi, Cu, Sb), a presença de compostos orgânicos que adsorvem na superfície do eletrodo e inibem a deposição do metal e a formação de compostos intermetálicos (ex. Cu-Zn), os quais afetam a altura e posição do pico. Conhecendo estas interferências é possível minimizá-las através da manipulação dos parâmetros experimentais. [6]

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é preparar um eletrodo de filme de bismuto eletrodepositado sobre carbono vítreo e aplicá-lo na quantificação de Cd e Pb em amostra de água.

2.1 Objetivos específicos

- a) Preparar um eletrodo de filme de bismuto eletrodepositado *ex situ* sobre carbono vítreo.
- b) Avaliar a morfologia da superfície do eletrodo por microscopia ótica digital.
- c) Otimizar parâmetros e procedimentos experimentais para a determinação de cádmio e chumbo por SWASV.
- d) Quantificar os metais em estudo em amostra de água natural.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Soluções

Para a preparação do tampão acetato (TA) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 foram utilizados ácido acético glacial 99,7% da Synth e acetato de sódio da J. T. Baker. Para o ajuste de pH desta solução foi utilizado NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os reagentes AgNO₃ e KCl utilizados no preparo do eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram obtidos da Merck e Sigma-Aldrich, respectivamente. O ácido nítrico 65%, o ácido sulfúrico 98% e o peróxido de hidrogênio 29% foram adquiridos da Synth. A solução sulfonítrica utilizada na limpeza dos materiais de vidro foi preparada a partir de H₂SO₄ + HNO₃ 3:1, v:v, ambos concentrados.

Os reagentes utilizados no preparo da solução estoque de bismuto foram Bi(NO₃)₃ da Sigma-Aldrich e HNO₃ 65% da Synth. A solução de bismuto foi armazenada sob refrigeração. As soluções dos analitos foram preparadas a partir da diluição de soluções padrões de Cd²⁺ $8,90 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e Pb²⁺ $4,83 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em HNO₃ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções estoque foram armazenadas sob refrigeração.

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água purificada no sistema Barnstead NANOpure da Thermo Scientific com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

3.2 Célula eletroquímica

Para medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula convencional de vidro Pyrex®, com compartimento único de 30 mL, semelhante à mostrada na Figura 1. A tampa foi fabricada em politetrafluoretileno (PTFE) contendo orifícios de encaixe para três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo e eletrodo de referência) e um orifício para saída e entrada de N₂.

Figura 1 - Representação da célula eletroquímica utilizada nos experimentos. A – contra eletrodo (lâmina de Pt), B – eletrodo de trabalho (carbono vítreo embutido em PTFE) e C – eletrodo de referência (Ag/AgCl).

Fonte: Própria

3.3 Eletrodos

3.3.1 Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo de carbono vítreo (GC – do inglês *Glassy Carbon*), com área geométrica de $0,07 \text{ cm}^2$. Este eletrodo foi modificado com um filme de bismuto depositado de forma *ex situ* utilizando cronoamperometria. Os parâmetros de tempo de deposição do filme e concentração de bismuto em solução foram otimizados segundo a intensidade, simetria e definição dos picos de oxidação dos analitos durante a redissolução anódica.

3.3.1.1 Limpeza do eletrodo de GC

O eletrodo de GC foi polido em politriz a 300 rpm com suspensão de alumina com granulometrias de 1; 0,3 e 0,05 μm utilizando feltro como base de fricção. Em seguida, para remover partículas de alumina, o eletrodo foi submetido à agitação ultrassônica por 5 minutos em água purificada. Para assegurar a limpeza do eletrodo, este foi submetido à limpeza eletroquímica empregando a voltametria cíclica variando o potencial de 1,0 a -1,0 V em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e variando a velocidade de varredura com 100 ciclos a 1,0 V s^{-1} , 50 ciclos a 0,5 V s^{-1} , 25 ciclos a 0,25 V s^{-1} e 10 ciclos a 0,1 V s^{-1} . O eletrólito suporte era trocado a cada velocidade de varredura e o conjunto da célula eletroquímica lavado com água.

3.3.2 Eletrodo de referência

O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl em uma solução de KCl 3,0 mol L^{-1} . Um fio de prata foi anodizado em solução de ácido clorídrico 0,3 mol L^{-1} . O fio de prata contendo o filme de cloreto de prata foi colocado em um tubo de vidro contendo solução de KCl 3,0 mol L^{-1} e 5,0 mg de nitrato de prata.

3.3.3 Contra eletrodo

O contra eletrodo ou eletrodo auxiliar foi uma placa de platina de 0,5 cm^2 de área soldada a um fio de platina e embutido em tubo de vidro.

3.4 Equipamentos

A instrumentação empregada para a realização dos experimentos eletroquímicos consistiu de um potenciostato/galvanostato PGSTAT-302 da Autolab® conectado a um computador e gerenciado pelo programa GPES 4.9.

Um microscópio ótico digital da marca Hirox®, modelo KH-7700, lente MXG-10C foi utilizado para a caracterização morfológica da superfície dos eletrodos.

Um medidor de pH da Qualxtrom®, modelo 8010 foi utilizado para o ajuste dos valores de pH das soluções.

3.5 Procedimentos e medidas experimentais

3.5.1 Limpeza dos materiais

Os materiais utilizados nos experimentos, como por exemplo, célula eletroquímica, balões volumétricos, béqueres e pipetas volumétricas, foram deixados por 24 horas em solução sulfonítrica e lavados abundantemente com água ultra-pura antes do uso.

3.6 Preparação do filme de bismuto *ex situ*

Para a deposição eletroquímica do filme de bismuto, foi adaptado um método desenvolvido por Serrano et al. (2008) [24]. Para a otimização das condições de deposição do filme foi estudado o perfil voltamétrico para o eletrodo de carbono vítreo em tampão acetato e em tampão acetato contendo bismuto. A cronoamperometria foi utilizada para a eletrodeposição do bismuto em carbono

vítreo. O filme foi depositado *ex situ*, ou seja, realizado fora da célula que contém a amostra, sobre o eletrodo de carbono vítreo.

A deposição do filme foi realizada em uma célula eletroquímica contendo uma solução de Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 com e sem agitação. Foi aplicado um potencial de $-0,50 \text{ V}$ no eletrodo de carbono vítreo em diferentes intervalos de tempo.

3.7 Caracterização do eletrodo modificado com filme de bismuto.

A caracterização da superfície do eletrodo com filme de bismuto eletrodepositado *ex situ* foi feita através da voltametria cíclica (CV – do inglês *Cyclic Voltammetry*) e por análises morfológicas empregando a microscopia ótica digital. Para as análises morfológicas, o eletrodo de GC foi submetido ao procedimento de limpeza descrito acima, seco com fluxo de N_2 e, em seguida, teve suas imagens óticas adquiridas. Após a obtenção das imagens, o eletrodo de GC foi lavado com água pura e em seguida foi realizada a eletrodeposição *ex situ* do f-Bi utilizando 10 mL de uma solução de Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 e aplicando-se um potencial de $-0,50 \text{ V}$ por 50 s . Após a deposição, a superfície do eletrodo foi novamente seca em fluxo de N_2 e então foram adquiridas imagens óticas. Feito isto, foi realizada a determinação dos metais por voltametria de onda quadrada (SWV – do inglês *Square Wave Voltammetry*) utilizando uma solução de Cd^{2+} e Pb^{2+} $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Após a determinação, a superfície do eletrodo foi novamente seca em fluxo de N_2 e novas imagens óticas foram adquiridas. Por último, foi realizada a dissolução do f-Bi seguido da secagem da superfície do eletrodo e da aquisição das imagens óticas. Este procedimento foi repetido utilizando-se 300 s de deposição do filme.

3.8 Carbono vítreo vs filme de bismuto

Uma comparação entre o desempenho do eletrodo de carbono vítreo e o eletrodo de carbono vítreo com filme de bismuto foi realizada. A deposição do filme foi realizada em solução contendo Bi^{3+} $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 com polarização do GC em $-0,50 \text{ V}$ por 300 s. A técnica de SWV foi utilizada para a detecção dos metais Cd^{2+} e Pb^{2+} , ambos na concentração de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

3.9 Otimização dos parâmetros de deposição do f-Bi

3.9.1 Otimização da concentração de bismuto em solução

Para este estudo o f-Bi foi obtido a partir de soluções de TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo as seguintes concentrações de Bi^{3+} : $1,0 \times 10^{-5}$; $1,0 \times 10^{-4}$; $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O GC foi polarizado em $-0,50 \text{ V}$ por 120 s sem agitação. Em seguida foi realizada a determinação dos metais Cd e Pb por voltametria de onda quadrada de redissolução anódica mantendo a concentração de ambos em $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em solução.

3.9.2 Otimização do tempo de deposição do f-Bi

Foi realizado um estudo da influência do tempo de deposição do f-Bi na determinação de cádmio e chumbo. A deposição do f-Bi foi realizada *ex situ* utilizando uma solução de Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 e aplicação de $-0,50 \text{ V}$ por 30, 50, 100, 200, 400 e 600 segundos de deposição. A concentração dos metais analitos Cd^{2+} e Pb^{2+} foi ambos de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

3.10 Estabilidade do f-Bi durante a detecção de Cd^{2+} e Pb^{2+} sequenciais

Para avaliar a estabilidade do f-Bi, depositou-se o filme *ex situ* em solução de Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 com aplicação de $-0,50 \text{ V}$ por 200 segundos.

Em seguida utilizou-se o eletrodo contendo o f-Bi na determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+} , ambos a $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 empregando voltametria de pulso diferencial, por repetidas vezes.

Ao final do experimento, foi realizada uma voltametria de varredura linear (LSV – do inglês *Linear Stripping Voltammetry*) em 10 mL de TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 com velocidade de $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para verificar a presença ou ausência do f-Bi.

A estabilidade do f-Bi foi avaliada segundo a variação da intensidade de pico de oxidação dos metais Cd e Pb e ausência ou presença do pico de redissolução do f-Bi no final do experimento.

3.11 Otimização dos parâmetros da SWASV

Foi realizado um estudo de otimização tanto dos parâmetros da SWASV: frequência (f), amplitude de pulso (α), incremento de potencial (E_{step}), quanto dos parâmetros de pré-concentração dos analitos: potencial de pré-concentração ($E_{\text{pré-conc}}$), e tempo de pré-concentração ($t_{\text{pré-conc}}$). Cada parâmetro foi variado um por vez, enquanto os demais eram mantidos constantes. Cada experimento foi realizado com um f-Bi recém eletrodepositado. A solução dos metais analitos continha $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e de Pb^{2+} em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Os valores otimizados foram escolhidos de acordo com a intensidade, simetria e definição dos picos de oxidação dos metais Cd e Pb.

3.12 Reprodutibilidade do filme e do sinal analítico

Para a realização do estudo da reprodutibilidade do f-Bi e do sinal analítico, primeiramente foi realizada a deposição do f-Bi *ex situ*. A formação do filme foi realizada em uma célula eletroquímica contendo uma solução de Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 com aplicação de $-0,50 \text{ V}$ por 200 segundos. Em seguida o eletrodo foi transferido para outra célula contendo uma solução de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e de Pb^{2+} em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Após a determinação dos metais por SWASV, o filme foi dissolvido em 10 mL de TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 utilizando a técnica de LSV. Esse procedimento foi repetido por 20 vezes durante um mês.

3.13 Curva analítica

Para a realização da curva analítica foi utilizado um f-Bi recém eletrodepositado para cada ponto da curva. O f-Bi foi depositado *ex situ* em uma célula eletroquímica contendo uma solução de Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 com aplicação de $-0,50 \text{ V}$ por 200 segundos. A deposição foi realizada sem agitação visando obter a maior reprodutibilidade possível da morfologia do f-Bi.

Em seguida, para a obtenção das curvas analíticas, foram adicionadas soluções padrões de Cd^{2+} e Pb^{2+} a fim de se obter concentrações na ordem de $1,0 \times 10^{-8}$, $1,0 \times 10^{-7}$ e $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

3.14 Método de amostragem

O procedimento utilizado para coleta das amostras de água está descrito em Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (2011) [38]. As amostras de

água foram coletadas no Rio Tietê da cidade de Barra Bonita – SP em 29 de dezembro de 2013. Para a coleta foi utilizada uma garrafa de polietilenotereftalato (PET) esterilizada. Imediatamente após a coleta, a amostra foi mantida sobre refrigeração. A amostra foi coletada em águas superficiais na localização de latitude 22°29'57.38" e longitude 48°34'0.45". Para a remoção de partículas suspensas, a amostra foi filtrada em papel filtro quantitativo tipo C42 e diâmetro de 125 mm.

4 Resultados e Discussão

4.1 Estudo do processo de oxidação e redução do bismuto

O estudo dos processos de oxidação e redução do bismuto sobre o eletrodo de carbono vítreo foi realizado por meio de voltametria cíclica. A Figura 2 apresenta os voltamogramas cíclicos na ausência e na presença do bismuto na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se um pico de oxidação em -0,01 V e um pico de redução em -0,38 V. De acordo com o perfil voltamétrico, na presença de Bi^{3+} em solução, parece que a reação redox de deposição e dissolução de bismuto sobre o carbono vítreo não é reversível, mas a reação de deposição e dissolução do Bi sobre o próprio bismuto depositado é reversível. Isso porque a separação de picos de oxidação e redução é de 280 mV, um valor muito superior aos $59/n \text{ mV}$ (sendo n o número de elétrons transferidos na reação eletroquímica) esperados para processos reversíveis. [6] Entretanto, a reação redox de deposição e dissolução do bismuto sobre o bismuto depositado em potenciais mais negativos é reversível. Ao inverter a direção de varredura em -0,8 V para potenciais mais positivos pode-se dizer que toda superfície de carbono vítreo encontra-se recoberta com o metal e, portanto, a superfície eletródica é um filme fino de bismuto. Com isso, observa-se que a deposição de bismuto se mantém em uma corrente difusional, o que indica que a deposição é contínua até o potencial de *onset*, E_{onset} , da oxidação do depósito de Bi em -0,21 V (E_{onset} é o potencial onde começa a ser observado correntes faradaicas).

O processo de redução envolve o ganho de três elétrons (Reação 2) e apresenta E_{onset} de -0,30 V.

Reação 2

Figura 2 – Voltamogramas cíclicos a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para o GC em solução de TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 na ausência (—) e presença de Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (—). A seta indica o início e direção da varredura de potenciais.

Ao analisar o voltamograma da Figura 2 tem-se a impressão que o pico de oxidação é maior que o pico de redução, mas ao calcular a carga de oxidação e redução através da Equação 1, espera-se que esses valores sejam muito próximos para reações reversíveis. De fato, os valores calculados foram $2,10 \times 10^{-4} \text{ C}$ para a oxidação e $2,69 \times 10^{-4} \text{ C}$ para a redução, fornecendo ainda mais indícios de que a reação 2 é reversível sobre o bismuto já depositado, mas não sobre o GC.

Tanto a carga de oxidação quanto a de redução é calculada com a Equação 1, obtida através do voltamograma na presença de bismuto da Figura 2 empregando a equação abaixo:

$$Q = \frac{\int_{E_f}^{E_i} i \, dE}{v} \quad \text{Equação 1}$$

onde $(\int_{E_f}^{E_i} i \, dE)$ é a integral definida aplicada ao intervalo de potencial onde ocorre a dissolução do filme de Bi e v é a velocidade de varredura de potenciais ($0,1 \text{ V s}^{-1}$).

Ao avaliar o mecanismo da reação eletroquímica de deposição do f-Bi sobre o GC através da variação da velocidade de varredura, mostrado na Figura 3, observou-se um aumento da corrente de pico tanto para oxidação, I_{po} , quanto para

a redução, I_{pr} . Também se observa um deslocamento do pico anódico para potenciais mais positivos e do pico catódico para potenciais mais negativos com o aumento da velocidade de varredura.

Figura 3 - Voltamogramas cíclicos para o GC em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em velocidades de varredura variando de $0,005$ a $0,2 \text{ V s}^{-1}$.

Como mostrado na Figura 4, tanto a I_{po} quanto I_{pr} apresentam um comportamento linear em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Isto indica que o processo eletroquímico é controlado por transporte de massa da espécie eletroativa até a superfície do eletrodo. Esse comportamento eletroquímico já era esperado visto que nessas condições tem-se uma deposição maciça do metal sobre o GC, o qual é um processo controlado por difusão do íon até a superfície do eletrodo.

Figura 4 - Gráfico da corrente de pico de oxidação e redução em função da velocidade de varredura e em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

Conhecendo o perfil voltamétrico do bismuto sobre o GC, resta agora investigar os sinais analíticos referentes à detecção de Cd e Pb sobre filme de bismuto por voltametria de redissolução anódica.

4.2 Identificação do sinal de Cd^{2+} e Pb^{2+}

Os eletrodos quimicamente modificados foram desenvolvidos devido à crescente necessidade de identificação e quantificação de analitos de forma rápida, específica e em quantidades de amostras pequenas. Comparado a eletrodos convencionais, aqueles modificados possibilitam controlar a seletividade e aumentar a sensibilidade desses eletrodos. Estes eletrodos modificados originam, frequentemente, sinais de correntes mais elevados do que na ausência do modificador. [39]

Sabe-se que a espessura do f-Bi exerce grande influência no desempenho analítico do eletrodo, no entanto, primeiro é necessário identificar os sinais analíticos referentes aos íons alvo desse estudo, Cd^{2+} e Pb^{2+} , sobre o eletrodo modificado. Para isso realizou-se a eletrodeposição *ex situ* de um f-Bi com polarização do GC

em -0,50 V por 300 s em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo Bi³⁺ 5,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹. A modificação da superfície do GC é evidente nas imagens óticas mostradas na Figura 5, na qual se observa também que toda a superfície encontra-se recoberta com o f-Bi.

Figura 5 – Imagens óticas do GC e do f-Bi com a mesma ampliação.

Com o f-Bi eletrodepositado, verificou-se o perfil voltamétrico do mesmo na ausência e presença dos metais analitos Cd e Pb. Como demonstrado na Figura 6, o desempenho analítico do f-Bi é muito superior ao GC limpo. Sobre o f-Bi observa-se um pico de oxidação de Cd em -0,78 V e um pico de oxidação de Pb em -0,52 V, enquanto que sobre GC, os picos sofrem um pequeno deslocamento. Entretanto as diferenças não terminam por aí, com o f-Bi observam-se maiores intensidades de corrente de pico e maior definição e separação dos processos eletroquímicos. A I_{po} para o Cd, obtida com o f-Bi, é 12,6 vezes maior se comparada com aquela obtida com o GC e aproximadamente 200 vezes superior para o Pb. Contudo, a maior diferença entre o eletrodo com e sem modificação se dá na separação dos metais. Para o f-Bi observa-se uma excelente separação para Cd²⁺ e Pb²⁺, enquanto que com o GC o sinal analítico diminui drasticamente para o Cd e aumenta muito pouco para o Pb.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de f-Bi é atribuído a formação de ligas multicomponentes. O bismuto é conhecido por formar ligas binárias (baixa temperatura de fusão) ou multicomponentes com vários metais pesados, como chumbo, cádmio, tálio, antimônio, índio ou gálio. Tal formação de ligas de baixa temperatura facilita o processo de nucleação durante a deposição de metais pesados. [16]

Os resultados mostrados na Figura 6 estão em pleno acordo com os aqueles reportados por Wang, Hocevar e Ogorevc (2001) [40] (eletrodos de carbono impresso como substrato), Tian et al. [41] (eletrodo de pasta de carbono como substrato), Hutton et al. (2012) [23] (fibra de carbono como substrato), Figueiredo-Filho et al. (2013) [42] (eletrodo de cobre como substrato). Isso demonstra que as características do perfil voltamétrico estão relacionadas com as características do filme de bismuto eletrodepositado e não com o substrato utilizado. Acredita-se que o substrato só poderia exercer influência em metodologias com a deposição *in situ* do filme metálico ou em condições em que o filme de bismuto apresenta uma espessura de apenas algumas camadas. Dessa forma o analito poderia interagir também com o substrato, o que alteraria seu comportamento eletroquímico no geral.

Figura 6 - Voltamogramas de onda quadrada para o eletrodo de GC e para o f-Bi na (....) ausência de Cd^{2+} e Pb^{2+} ; (—) presença de Cd^{2+} , (—) presença de Pb^{2+} e (—) presença de Cd^{2+} e Pb^{2+} . A concentração dos metais em todos os experimentos foi de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte de TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Os parâmetros da SWV foram: f de 80 Hz, α de 25 mV e E_{step} de 1 mV.

Nota-se ainda na Figura 6 a formação de um ombro na região de oxidação do Cd, o qual acredita-se estar relacionado à formação de ligas binárias CdBi em diferentes estequiometrias. Deve ser ressaltado que o aparecimento de um pico com a formação de um ombro foi observado tanto na detecção simultânea de Cd e Pb, quanto na detecção isolada de Cd. Serrano et al. (2008) [24] também observaram que a oxidação de Cd produz dois picos sobrepostos. Seus estudos mostraram que ocorrem dois processos diferentes sobre o f-Bi, talvez a formação de duas camadas. Inicialmente, em baixas concentrações de Cd^{2+} , ou de certos parâmetros de deposição, somente a camada mais profunda é preenchida, mas quando a

concentração de Cd depositado aumenta, a camada mais profunda se completa e a camada externa começa a crescer. De acordo com seus estudos, o pico em potenciais mais negativos observado para uma maior concentração de Cd seria devido à oxidação do cádmio acumulado na camada externa, e o pico em potenciais menos negativos seria atribuído para a oxidação do cádmio acumulado na camada mais profunda do eletrodo. Este fato já foi discutido por Królicka, Bobrowski e Kowal (2006) [43], no entanto os autores atribuem o aparecimento do ombro à sobreposição da onda de oxidação de Cd depositado sobre GC e sobre o f-Bi depositado *in situ*. Ainda de acordo com esses autores tanto o GC do substrato quanto o f-Bi desempenham um papel importante no processo de acumulação.

Para a oxidação de Pb observa-se apenas um pico bem definido, tanto na detecção simultânea de Cd e Pb, quanto na detecção isolada deste metal e, de acordo com Serrano et al. (2008) [24], isso se deve ao fato que todas as sucessivas camadas depositadas teriam interações semelhantes com o f-Bi. Isto pode estar relacionado com os diferentes diagramas de fase do Bi com os dois metais considerados. [44] O diagrama de fase Bi-Pb mostra que Pb é bastante solúvel em Bi (ca. 0,7%), e Cd apresenta baixíssima solubilidade. Isto significa que Cd pode ser acumulado na camada interior e/ou exterior, sendo ligado ao eletrodo de maneiras diferentes. [24]

4.3 Otimização dos parâmetros de deposição do f-Bi

De acordo com Krolicka e Bobrowski (2004) [2] em potenciais negativos, próximo ao valor de potencial de pico da redução do Bi^{3+} , a cinética de redução é lenta e cristais grandes de Bi metálicos são formados preferencialmente. Quanto mais negativo o potencial de redução, o processo de redução é mais rápido e os cristais são menores, levando a formação de filmes mais compactos e homogêneos. Porém, quando potenciais muito negativos são empregados, os cristais são tão finos como pó, dificultando a aderência do filme na superfície do substrato. Dessa forma, optou-se por depositar o f-Bi com aplicação de -0,50 V, um potencial não muito negativo e nem muito próximo do potencial de pico de redução do Bi^{3+} ($E_{pr} = -0,38$ V, Figura 2).

4.3.1 Otimização da concentração de bismuto em solução

Um dos parâmetros que afeta o desempenho do eletrodo de f-Bi é a concentração de bismuto utilizada na solução de deposição do filme. Para este estudo o f-Bi foi obtido a partir de soluções de TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo diferentes concentrações de Bi^{3+} com polarização do GC em $-0,50 \text{ V}$ por 120 s sem agitação (Fig. 7a). Em seguida foi realizada a determinação dos metais Cd e Pb por redissolução anódica mantendo a concentração de ambos em $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em solução (Fig. 7b). Através dos cronoamperogramas apresentados na Figura 7 foi possível determinar a massa de bismuto depositada segundo a Equação 2:

$$\Delta m_{Bi} = \frac{Q_{dep} \cdot MM_{Bi}}{n \cdot F} \quad \text{Equação 2}$$

onde Δm_{Bi} é a variação de massa depositada sobre o carbono vítreo durante a cronoamperometria, MM_{Bi} é a massa molar de Bi ($208,98 \text{ g mol}^{-1}$), n é o número de elétrons transferidos (3) e F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}). A carga de deposição foi calculada a partir da aplicação de uma integral definida no intervalo de tempo de deposição do filme de bismuto:

$$Q_{dep} = \int_{120 \text{ s}}^{0 \text{ s}} i \, dt \quad \text{Equação 3}$$

Na Tabela 1 são apresentados os valores da massa de bismuto depositada para cada concentração, calculada com as Equações 2 e 3. Observa-se que a massa aumenta com o aumento da concentração de bismuto, o que já era esperado visto que de acordo com a equação de Cottrell (Equação 4), quanto maior a concentração de bismuto ou a área do eletrodo maior é a corrente resultante. Portanto, maior será a carga de deposição e consequentemente maior também será a massa de bismuto depositada.

$$I_t = \frac{nFAC^\infty D_o^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{Equação 4}$$

onde I_t é a corrente a um tempo t , n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, C_o^∞ é a concentração das espécies oxidadas e D_o é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas. [45]

Figura 7 – (a) Cronoamperogramas resultantes da deposição de Bi sobre GC em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 aplicando -0,50 V por 120 s. Concentrações de Bi³⁺ na solução de deposição: (—) $1,0 \times 10^{-5}$, (—) $1,0 \times 10^{-4}$, (—) $1,0 \times 10^{-3}$, (—) $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹. (b) Voltamogramas de onda quadrada dos filmes de bismuto em solução contendo $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺. $f = 100$ Hz, $\alpha = 20$ mV, $E_{\text{step}} = 1$ mV, $E_{\text{pré-conc.}} = -0,925$ V, $t_{\text{pré-conc.}} = 450$ s. Detalhe da Figura 15b I_p vs [Bi³⁺] para redissolução de Cd (■) e Pb (●).

Tabela 1 - Concentrações de bismuto e suas respectivas massas depositadas por cronoamperometria.

[Bi ³⁺] / mol L ⁻¹	m_{Bi} (μg)
$1,0 \times 10^{-5}$	0,14
$1,0 \times 10^{-4}$	0,39
$1,0 \times 10^{-3}$	1,01
$1,0 \times 10^{-2}$	19,29

A Figura 7b mostra um aumento nos picos de cádmio e chumbo ao aumentar a concentração de bismuto até $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ houve uma diminuição dos picos para os dois metais, pois nesta concentração a solução ficou turva devido a precipitação do bismuto em solução e desta forma o filme fica pouco aderente. Portanto, a melhor concentração de bismuto utilizada para a deposição do filme é $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

4.3.2 Otimização do tempo de deposição do f-Bi

Outro parâmetro que afeta o desempenho do eletrodo de f-Bi é o tempo de deposição do filme, visto que isso influencia a espessura do mesmo. Para este estudo foi analisado a intensidade, simetria e definição do pico de redissolução dos metais Cd e Pb em função do tempo de deposição do f-Bi obtido com polarização do GC em -0,50 V em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ de Bi³⁺ por diferentes períodos. A Figura 8 mostra os voltamogramas de redissolução resultantes com os diferentes f-Bi, onde verifica-se que nos tempos de deposição entre 30 e 200 segundos há um aumento na *I_p* e a partir desse tempo a corrente de pico tende a se manter em um patamar. De acordo com o detalhe da Figura 8, a melhor resposta de *I_p* é obtida com tempo de deposição do f-Bi de 200 s. Apesar de em 600 s haver um pequeno aumento na *I_p*, nesse tempo de deposição formou-se um filme pouco aderente ao substrato.

Figura 8 - Voltamogramas de onda quadrada dos filmes de bismuto obtidos em diferentes tempos de deposição em solução contendo 1,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺. (■) 30; (●) 50; (■) 100; (■) 200; (■) 400 e (■) 600 s. Parâmetros da SWASV: *f* = 100 Hz, *α* = 20 mV, *E*_{step} = 1 mV, *E*_{pré-conc.} = -0,925 V, *t*_{pré-conc.} = 450 s. Detalhe da Figura 8 *I_p* para redissolução de Cd (■) e Pb (●) em função do tempo de deposição do f-Bi.

Para verificar a integridade do f-Bi após a determinação de Cd e Pb foram adquiridas imagens óticas nos seguintes momentos: (a) antes da deposição do f-Bi; (b) após a deposição *ex situ* do f-Bi; (c) após a etapa de detecção de Cd e Pb e (d) após redissolução do f-Bi com varredura de redissolução linear. A partir das imagens mostradas na Figura 9 observa-se que a superfície do eletrodo de GC é rugosa e coberta com uma rede de sulcos desenhados pelos grãos de alumina durante o polimento [43], apesar de a olho nu apresentar uma superfície espelhada. Na Figura 9b, referente à superfície do eletrodo de GC com f-Bi, observa-se a formação de um filme homogêneo sobre o substrato com excelente recobrimento. Em contraste, Hutton, Hocevar e Ogorevc (2005) [23] observaram que o filme de bismuto eletrodepositado *ex situ* é caracterizado por uma distribuição uniforme dos cristais de bismuto com a superfície do substrato claramente exposta.

Figura 9 – Imagens da superfície do substrato de GC (a) antes da deposição do f-Bi; (b) após a deposição *ex situ* do f-Bi; (c) após a etapa de detecção de Cd e Pb e (d) após redissolução do f-Bi com varredura de redissolução linear. Condições de deposição: $E_{\text{dep}} = -0,50 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 200 \text{ s}$. Solução de deposição: tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} .

Na Figura 9c, referente à superfície do eletrodo após a detecção dos metais, observa-se a permanência do f-Bi, no entanto o filme aparenta passar por uma leve dissolução. Acredita-se que isso se dá devido à redissolução dos metais na forma de ligas com o Bi que também é dissolvido no processo. Isso é evidente ao comparar a carga de deposição do cronoamperograma com a carga do voltamograma resultante da dissolução do f-Bi após a detecção dos metais (Fig. 10). A carga de deposição é calculada com a Equação 3, já a carga de redissolução do f-Bi foi obtida através dos voltamogramas lineares resultantes da dissolução do f-Bi empregando a Equação 1 com $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$.

Figura 10 – (a) Cronoamperogramas resultantes da deposição de Bi sobre GC em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 + Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3}$ aplicando $-0,50 \text{ V}$ por 200 s. (b) Voltamograma linear a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ resultante da dissolução do f-Bi em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 após a detecção dos metais Cd e Pb. A seta marca o início e direção da varredura de potenciais.

Assim, durante a deposição têm-se uma carga de $1,74 \times 10^{-3} \text{ C}$ enquanto que com a dissolução do filme tem-se somente uma carga de $9,25 \times 10^{-4} \text{ C}$, um valor 1,88 vezes menor, o que indica que o f-Bi se dissolve parcialmente durante a detecção dos metais. Contudo, o f-Bi ainda mantém um alto recobrimento da superfície do substrato, como mostra o contraste entre as imagens na Figura 9c e 9d. Somente após a dissolução do f-Bi, a superfície do GC apresenta o mesmo aspecto observado para o substrato limpo.

Dessa forma, todos os demais experimentos foram realizados utilizando f-Bi eletrodepositados *ex situ* nas condições otimizadas, ou seja, em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} aplicando-se um potencial de deposição de $-0,50 \text{ V}$ por 200 s. Entretanto, mesmo que as imagens mostrem a permanência do f-Bi após a detecção dos metais isso não significa que seu desempenho analítico

não seja influenciado. Logo o próximo passo do estudo é investigar a estabilidade do f-Bi através da reprodutibilidade do sinal analítico de redissolução dos metais Cd e Pb.

4.4 Estabilidade e reprodutibilidade do f-Bi

A estabilidade do f-Bi eletrodepositado *ex situ* e a reprodutibilidade do sinal analítico na determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+} foi avaliada empregando duas metodologias diferentes. A primeira consistiu no uso de somente um f-Bi na determinação consecutiva dos metais (sem renovação do f-Bi), já para a segunda utilizou-se um f-Bi recém-preparado para cada experimento (com renovação do f-Bi).

Na Figura 11 é mostrada a variação da corrente de pico em função do número de medidas para a primeira metodologia, onde se observa uma diminuição acentuada na I_p para o Cd em cada medida de redissolução anódica. Já para a redissolução de Pb observa-se um pequeno aumento na corrente de pico para as primeiras medidas, mas logo observa-se a diminuição da mesma. Isso está em acordo com a observação anterior de que parte do Bi depositado é redissolvido juntamente com os metais Cd e Pb a cada medida. Dessa forma, há uma instabilidade intrínseca ao método, o que exige a renovação da superfície para cada medida. Em experimentos com um número maior de medidas consecutivas notava-se que o f-Bi era completamente dissolvido durante a etapa de detecção dos metais, visto que ao verificar a presença do Bi através da voltametria linear de redissolução do filme não se verificava nenhum processo eletroquímico referente à presença de Bi. Da mesma maneira, Hutton, Hocevar e Ogorevc (2005) [23] estudaram a estabilidade do f-Bi após medidas consecutivas e chegaram às mesmas conclusões. Eles constataram uma diminuição na corrente de pico ao longo das medidas, fato que comprova a instabilidade do filme substrato.

Figura 11 - Variação da I_p em função do número de medidas consecutivas utilizando o mesmo f-Bi. I_p resultantes de voltamogramas de pulso diferencial para o f-Bi em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} obtidos aplicando um potencial de pré-concentração de $-0,950 \text{ V}$ durante 300 s com amplitude de pulso de 50 mV , incremento de potencial de 3 mV e intervalo e modulação de tempo de $0,3 \text{ s}$.

A segunda metodologia, com renovação do f-Bi, foi utilizada também como uma forma de avaliar a reprodutibilidade do f-Bi e do sinal analítico. Para isso, depositou-se o f-Bi nas condições otimizadas e em seguida utilizou-se o mesmo para a detecção de Cd e Pb por voltametria de redissolução anódica. Por último, o f-Bi foi redissolvido e o GC passou por toda etapa de pré-tratamento mencionada no procedimento experimental. Então, este procedimento foi repetido por várias vezes e em dias diferentes resultando nos dados mostrados na Figura 12. Nesta Figura, observa-se que os dados apresentam uma variação aleatória, diferente daqueles obtidos sem renovação do f-Bi, onde a curva apresentava evidentemente uma tendência com diminuição da I_p a cada experimento.

Figura 12 - Variação do sinal da corrente de pico em função do número de medidas utilizando f-Bi com superfície renovada. Correntes resultantes de voltamogramas de onda quadrada para os f-Bi em solução TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} . Parâmetros da SWV: $f = 100 \text{ Hz}$, $\alpha = 20 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 1 \text{ mV}$.

A fim de comparar os dados da Figura 11 (sem renovação do f-Bi) com os dados da Figura 12 (com renovação do f-Bi) avaliou-se os resultados em termos de valores médios e erros, os quais são mostrados na Tabela 2. Como pode ser visto na Tabela, o maior desvio padrão relativo (RSD – do inglês *Relative Standard Deviation*) é apresentado para a redissolução de Cd e Pb sem renovação do f-Bi. Embora os valores sejam próximos temos que considerar que, sem renovação do f-Bi, a curva é tendenciosa, com um erro experimental intrínseco ao método devido à redissolução parcial do f-Bi juntamente com os demais metais. Já a diferença de I_p se deve a técnica eletroquímica utilizada para a detecção de Cd e Pb, sem a renovação do f-Bi utilizou-se a voltametria de pulso diferencial, enquanto com a renovação utilizou-se a voltametria de onda quadrada. Esta última apresenta maiores valores de corrente devido a forma de aplicação de pulsos de potencial e possibilidade de efetuar varreduras em maiores velocidades de varredura.

Tabela 2 - Variação dos dados analíticos com limite de confiança de 95%

		Média $\pm$ erro	RSD (%)
Sem renovação do f-Bi	I_p Cd (A)	$6,3 \pm 0,6 \times 10^{-7}$	22,3
	I_p Pb (A)	$8,6 \pm 0,6 \times 10^{-7}$	15,2
Com renovação do f-Bi	I_p Cd (A)	$9,2 \pm 0,8 \times 10^{-6}$	18,7
	I_p Pb (A)	$1,0 \pm 0,6 \times 10^{-5}$	12,9

Ainda de acordo com a Tabela 2, a reprodutibilidade do sinal analítico de redissolução de Cd e Pb é maior para o f-Bi com renovação e, devido à instabilidade do f-Bi sem renovação, optou-se por continuar os estudos utilizando sempre um único filme para cada medida realizada. Com esta medida esperava-se diminuir os erros analíticos causados pela redissolução do filme juntamente com os metais alvos do estudo, tornando o método mais confiável e preciso. Portanto, visando obter os melhores parâmetros analíticos como baixo limite de detecção e quantificação, foi realizada a otimização da técnica eletroanalítica voltametria de onda quadrada de redissolução anódica.

4.5 Otimização dos parâmetros da SWASV

Foi realizado um estudo dos parâmetros da SWASV, como frequência (f), amplitude de pulso (α), incremento de potencial (E_{step}), potencial de pré-concentração ($E_{\text{pré-conc}}$) e tempo de pré-concentração ($t_{\text{pré-conc}}$). Enquanto um parâmetro era variado, todos os outros eram mantidos constantes.

A Figura 13 apresenta as respostas de I_p obtidas através dos voltamogramas de onda quadrada para o f-Bi em uma solução de Cd^{2+} e Pb^{2+} , ambos a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em função da α (Fig. 13a), E_{step} (Fig. 13b) e f (Fig. 13c). Como mostrado na Figura a maior I_p é obtida com varreduras de potenciais a 100,0 Hz com α de 20,0 mV e E_{step} de 1,0 mV. Em frequências mais elevadas, além da I_p ser um pouco menor, as ondas de oxidação começam a apresentar menor definição, pois ocorre um alargamento do pico de oxidação dos metais.

Figura 13 – Respostas de I_p em função da (a) α , (b) E_{step} e (c) f resultantes dos voltamogramas de onda quadrada obtidos em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} . (■) I_p para redissolução de Cd e (●) Pb.

Também para o estudo da α observa-se deslocamento de potencial, alargamento e menor definição dos picos de redissolução dos metais. Portanto, todos os demais experimentos foram realizados nas condições otimizadas com f de 100,0 Hz, α de 20,0 mV e E_{step} de 1,0 mV.

4.6 Otimização das condições de pré-concentração dos metais Cd e Pb.

Em análises envolvendo a redissolução de metais o potencial e o tempo de pré-concentração exercem grande influência nos dados analíticos, visto que são etapas que aumentam a intensidade do sinal analítico. Na Figura 14 podem ser visualizados os voltamogramas de onda quadrada obtidos em diferentes potenciais de pré-concentração mantendo o f-Bi polarizado por 300 s. As maiores I_p são observadas com polarização do f-Bi em -0,850 e -0,925 V, porém os picos para Cd^{2+} nesses potenciais são próximos, já o Pb^{2+} apresenta um pequeno aumento de corrente para o valor de -0,925 V. Portanto, o valor de -0,925 V foi o escolhido para os experimentos. Em potenciais mais negativos que -0,950 V observou-se evolução de H_2 na superfície do filme o que degradava o mesmo e provocava o desprendimento do filme.

Figura 14 - (a) Voltamogramas de onda quadrada obtidos em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Cd^{2+} e Pb^{2+} com α de 20,0 mV, E_{step} de 1,0 mV, f de 100 Hz e $t_{pré-conc.}$ de 300 s. $E_{pré-conc.}$: (—) -0,850, (—) -0,875, (—) -0,900, (—) -0,925 e (—) -0,950 V. (b) Gráficos de I_p para redissolução de Cd (■) e Pb (●).

A Figura 15 apresenta os voltamogramas de onda quadrada para a variação do tempo de pré-concentração dos metais. Observa-se que com o aumento do tempo de pré-concentração há um aumento na corrente de pico e isso se deve ao fato de que a corrente aumenta de acordo com a quantidade de metais acumulados no eletrodo. No entanto, este aumento tende à estabilização do sinal, pois quanto mais tempo o eletrodo fica polarizado, mais a camada de difusão aumenta. Isso

porque a camada de difusão resulta da extrapolação do gradiente de concentração na superfície do eletrodo, até que o valor da concentração no interior da solução seja atingido. Portanto, quanto menor for a espessura da camada de difusão, maior é o gradiente de concentração na superfície do eletrodo e consequentemente maior é o sinal de corrente para técnicas voltamétricas. [12] Em outras palavras, após certo período de tempo, a camada de difusão é tão grande que os íons metálicos estão tão distantes da superfície do eletrodo, que a quantidade de metal depositada tende a alcançar um estado estacionário, onde o aumento do $t_{\text{pré-conc}}$ não é justificado pelo sinal analítico de redissolução dos metais. O tempo de 600 s, por exemplo, já não apresenta um valor de corrente muito superior ao de 450 s, por isso, o tempo de pré-concentração escolhido foi de 450 s.

Figura 15 - (a) Voltamogramas de onda quadrada obtidos em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺ com α de 20,0 mV, E_{step} de 1,0 mV, f de 100 Hz e $E_{\text{pré-conc}}$ de -0,925 V. $t_{\text{pré-conc}}$: (—) 30, (—) 60, (—) 150, (—) 300, (—) 450 e (—) 600 s. (b) Gráficos de I_p para redissolução de Cd (■) e Pb (●).

A Tabela 3 apresenta um resumo da otimização de todos os parâmetros da voltametria de onda quadrada de redissolução anódica e o intervalo de valores estudados e os valores escolhidos com base na I_p e perfil voltamétrico obtido para a redissolução dos metais.

Tabela 3 - Parâmetros da voltametria de onda quadrada de redissolução anódica avaliados, intervalos de estudo e valores escolhidos.

Parâmetro	Intervalo de estudo	Valor escolhido
f	5 a 200 Hz	100 Hz
α	5 a 100 mV	20 mV
E_{step}	0,6 a 6 mV	1 mV
$E_{\text{pré-conc}}$	-0,850 a -0,950 V	-0,925 V
$t_{\text{pré-conc}}$	30 a 600 s	450 s

4.7 Curva analítica

Após a otimização dos parâmetros da SWASV foi construída uma curva analítica utilizando-se o eletrodo de f-Bi. A deposição do f-Bi e a detecção dos metais foram realizadas sem o uso de agitação da solução. O intervalo de concentração dos metais foi de $5,0 \times 10^{-8}$ a $3,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. A Figura 16 apresenta a curva analítica para a adição dos metais Cd²⁺ e Pb²⁺.

Figura 16 - (a) Voltamogramas de onda quadrada para o f-Bi obtidos em TA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 com α de $20,0 \text{ mV}$, E_{step} de $1,0 \text{ mV}$, f de 100 Hz , $E_{\text{pré-conc}}$ de $-0,925 \text{ V}$ e $t_{\text{pré-conc}}$ de 450 s . Valores de concentração: (—) $5,0 \times 10^{-8}$, (—) $7,0 \times 10^{-8}$, (—) $9,0 \times 10^{-8}$, (—) $1,0 \times 10^{-7}$, (—) $3,0 \times 10^{-7}$, (—) $6,0 \times 10^{-7}$, (—) $9,0 \times 10^{-7}$, (—) $1,2 \times 10^{-6}$, (—) $2,0 \times 10^{-6}$ e (—) $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. (b) Curva analítica obtida da análise da Figura 16a.

As curvas analíticas apresentadas na Figura 16b mostram um aumento linear da corrente de pico em função da concentração dos metais no intervalo de concentração estudado. Os parâmetros analíticos de limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e equação linear da curva constam na Tabela 4. Para calcular o LD e LQ utilizou-se o método estatístico descrito por Miller e Miller [46] onde

primeiro calcula-se os parâmetros da regressão linear das curvas na Figura 16b. Para calcular o coeficiente de correlação produto-momento utiliza-se a seguinte equação:

$$r = \frac{\sum\{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{\left[\sum(x_i - \bar{x})^2\right] \left[\sum(y_i - \bar{y})^2\right]\right\}^{1/2}} \quad \text{Equação 6}$$

onde x_i são os valores de concentração do metal, $\bar{x}$ é o valor médio das concentrações do metal, y_i são os valores de I_p resultantes da redissolução do metal e $\bar{y}$ é o valor médio das I_p . Quanto mais próximo ao valor unitário ($r = 1$) maior é a linearidade da curva, mas a curva sempre deve ser visualizada a fim de confirmar essa correlação. Por fim, calcula-se a inclinação (b) e o intercepto (a) da curva analítica como se segue:

$$b = \frac{\sum\{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum(x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Equação 7}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad \text{Equação 8}$$

na sequencia calcula-se o parâmetro estatístico $S_{y/x}$ que estima o erro no eixo y da curva.

$$S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right\}^{1/2} \quad \text{Equação 9}$$

onde $\hat{y}_i$ representa a resposta do sinal analítico (neste caso a corrente de pico) calculada para cada ponto de concentração da curva utilizando a equação da reta ($\hat{y}_i = a + bx$) obtida com as equações 7 e 8. Conhecendo $S_{y/x}$ calcula-se então o desvio padrão da inclinação (S_B) e do intercepto (S_a) da curva de acordo com as equações 10 e 11 mostradas abaixo:

$$S_B = \frac{S_{y/x}}{\left\{ \sum(x_i - \bar{x})^2 \right\}^{1/2}} \quad \text{Equação 10}$$

$$S_a = S_{y/x} \left\{ \frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad \text{Equação 11}$$

Conhecendo todos os parâmetros e os desvios relacionados ao experimento, finalmente o LD pode ser calculado considerando que o menor sinal mensurável empregando o eletrodo de filme de bismuto deve apresentar um valor de corrente de pico de:

$$Y_{LD} = y_B + 3 S_B \quad \text{Equação 12}$$

onde y_B é o sinal analítico na ausência do analito, ou seja, o valor do intercepto da curva analítico e S_B é desvio padrão do intercepto. O fator 3 é utilizado para garantir um limite de confiança de 95% para o método. Logo para calcular o LD em mol L⁻¹ basta calcular a concentração correspondente ao menor sinal analítico, isto é:

$$LD = \frac{Y_{LD} - a}{b} \quad \text{Equação 13}$$

O LD também pode ser entendido como a menor concentração detectada, mas não quantificada, de um analito. Já o LQ mostra o desempenho ou a sensibilidade do instrumento ou do método utilizado para análise. O valor de LQ é definido como sendo o menor valor determinado para a metodologia proposta onde se considera que o limite do equipamento ainda não foi atingido, mas a confiabilidade atingida é de 99%. Portanto, o LQ é calculado da mesma forma que o LD, no entanto, considera-se que o menor sinal analítico que pode ser quantificado pelo método é aquele 10 vezes maior que o desvio padrão S_B .

$$Y_{LQ} = y_B + 10 S_B \quad \text{Equação 14}$$

$$LQ = \frac{Y_{LQ} - a}{b} \quad \text{Equação 15}$$

Os parâmetros analíticos calculados como exposto acima estão expressos na Tabela 4, onde verifica-se que os LD e LQ são muito próximos para ambos os

metais, Cd e Pb. Isso já era esperado, uma vez que as curvas analíticas mostradas na Figura 16b apresentam inclinações muito próximas uma da outra.

O uso do método estatístico para calcular LD e LQ torna desnecessária a realização de muitos experimentos na ausência do analito, uma vez que S_B é obtido a partir da análise da curva analítica. Além do mais, o valor do intercepto da curva analítica (a) obtido a partir da curva de regressão linear pode ser utilizado como uma estimativa precisa do valor y_B , e o desvio padrão é dado pelo comportamento de toda a curva e não apenas pelo menor sinal obtido para o branco. Assim, o erro é reduzido significativamente.

Tabela 4 – Parâmetros analíticos obtidos da análise da curva analítica de redissolução anódica de Cd e Pb sobre f-Bi.

	Equação da reta	LD (mol L ⁻¹)	LQ (mol L ⁻¹)	LD (µg L ⁻¹)
Cd	$y = -1,92 \times 10^{-6} + 25,13x$	$1,21 \times 10^{-7}$	$4,03 \times 10^{-7}$	13,61
Pb	$y = -1,94 \times 10^{-6} + 27,47x$	$1,13 \times 10^{-7}$	$3,78 \times 10^{-7}$	23,47

Figueiredo-Filho et al. (2013) [42] utilizaram o eletrodo de f-Bi depositado *ex situ* sobre o eletrodo de cobre para a detecção de Cd²⁺ e Pb²⁺ através da voltametria de redissolução anódica de onda quadrada e a metodologia desenvolvida forneceu um limite de detecção de $8,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e $5,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para Pb²⁺ e Cd²⁺, respectivamente. Já os estudos de Kachoosangi et al. (2007) [47] utilizaram o eletrodo de f-Bi depositado *in situ* sobre o eletrodo de grafite pirolítico para a determinação simultânea de Cd²⁺ e Pb²⁺ através da voltametria de redissolução anódica de onda quadrada e a metodologia desenvolvida forneceu um limite de detecção de 0,062 e 0,084 µg L⁻¹ para Cd²⁺ e Pb²⁺, respectivamente.

A resolução CONAMA Nº 357/2005 [48]

CONAMA Nº 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

classifica a água do rio utilizada na detecção dos metais como sendo da classe 3, que são águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; a irrigação de culturas arbóreas,

cerealíferas e forrageiras; a pesca amadora; a recreação de contato secundário e a dessedentação de animais, onde os limites máximos de cádmio e chumbo são de 0,01 e 0,033 mg L⁻¹, respectivamente. Portanto, o sensor desenvolvido mostrou-se eficiente para a detecção de Cd e Pb em amostras de águas naturais, uma vez que encontrou-se um limite de detecção muito próximo ao estabelecido (0,013 e 0,023 mg L⁻¹ para Cd e Pb, respectivamente).

Testes realizados em concentrações ainda menores de Cd e Pb permitem a detecção dos metais, como mostrado na própria curva analítica da Figura 16a, onde mesmo na concentração de $5,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ já se observa tanto o processo de redissolução de Cd quanto de Pb. Entretanto, em baixas concentrações não se observa linearidade para a curva analítica, o que está relacionado com a reprodutibilidade do f-Bi. Devido ao fato do f-Bi apresentar um desvio padrão relativo maior que 10% em baixas concentrações o erro associado ao experimento é muito grande. Mesmo assim, o f-Bi ainda é capaz de detectar Cd e Pb em concentrações da ordem de $\times 10^{-9}$ mol L⁻¹ como mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Voltamogramas de onda quadrada para o f-Bi obtidos em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 com α de 20,0 mV, E_{step} de 1,0 mV, f de 100 Hz, $E_{\text{pré-conc}}$ de -0,925 V e $t_{\text{pré-conc}}$ de 450 s na ausência (—) e presença de Cd²⁺ e Pb²⁺ $6,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ (—).

Mesmo que o f-Bi não possa quantificar um analito em concentrações extremamente baixas, ele ainda mostra-se eficiente na detecção dos metais, o que o torna interessante do ponto de vista de sensor de diagnóstico. Muitas vezes, mais

importante do que saber a concentração de uma analito é saber rapidamente de sua presença ou não no ambiente.

Assim, continuou-se o estudo aplicando o eletrodo com o filme de bismuto na detecção de Cd e Pb em amostras de água natural. Com isso, procurou-se conhecer um pouco mais sobre a possibilidade de utilizar o sensor como ferramenta de tomada de decisão sobre contaminação ou não de uma amostra real.

4.8 Determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+} em águas naturais

Após a construção da curva analítica dos metais sobre o eletrodo de f-Bi, realizou-se a determinação da concentração dos metais em amostras de água coletadas no Rio Tietê do Município de Barra Bonita – SP. As amostras foram coletadas em águas superficiais nas seguintes coordenadas geográficas: latitude 22°29'57.38" e longitude 48°34'0.45". Na tentativa de quantificação dos metais pesados presentes na amostra, fez-se uma curva com adição padrão de Cd^{2+} e Pb^{2+} em concentrações conhecidas. A Figura 18 apresenta os voltamogramas de onda quadrada para a redissolução anódica dos metais sobre o f-Bi, onde observou-se uma linearidade muito próxima àquela obtida com a curva analítica em água pura. Como mostrado no detalhe da Figura 18a, observou-se um pico de redissolução anódica do Pb para a amostra sem adição da solução padrão do metal, o que confirma a contaminação da amostra com o metal pesado. Entretanto nenhum processo de oxidação é observado para o Cd, indicando ausência ou concentração abaixo do limite de detecção desse contaminante na amostra analisada.

Figura 18 - (a) Voltamogramas de onda quadrada para o f-Bi obtidos em TA 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 com α de 20,0 mV, E_{step} de 1,0 mV, f de 100 Hz, $E_{\text{pré-conc}}$ de -0,925 V e $t_{\text{pré-conc}}$ de 450 s. (—) amostra; e adições padrões de Cd²⁺ e Pb²⁺ nas concentrações (—) $1,0 \times 10^{-7}$, (—) $1,3 \times 10^{-7}$, (—) $3,0 \times 10^{-7}$, (—) $5,0 \times 10^{-7}$, (—) $7,5 \times 10^{-7}$, (—) $1,0 \times 10^{-6}$ e (—) $1,5 \times 10^{-6}$. (b) e (c) correspondem a curva de adição padrão resultante da redissolução anódica de Cd e Pb, respectivamente. O experimento fora repetido mais duas vezes e as barras de erro correspondem ao desvio padrão das I_p obtidas.

A partir da equação da reta seria possível calcular a concentração de Pb (x) encontrada na amostra real. Por extrapolação da reta, considerando $y = 0$ e substituindo este valor na equação da reta ($y = 2,44 \times 10^{-7} + 23,19 x$) encontrou-se um valor para concentração de Pb de $1,05 \pm 2,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, considerando limite de confiança de 95%. Contudo, é necessário levar alguns pontos importantes em consideração. Primeiro, o valor calculado é aproximadamente 10 vezes menor que o LD calculado para a metodologia em água pura e mostra que o valor da

concentração de Pb na amostra na verdade não é confiável. Segundo, o RSD (54,45%) calculado a partir dos dados realizados em triplicata torna evidente a impossibilidade de quantificação da contaminação da amostra empregando o f-Bi como sensor para esse fim. Muito embora, também não pode ser negada a utilidade do f-Bi como sensor de diagnóstico para decisão de contaminação ou não, já que, como mostrado no detalhe da Figura 18a, o f-Bi consegue detectar a presença do contaminante Pb na amostra. Para o cádmio, procedendo a análise da curva de adição padrão da mesma forma que para o chumbo, encontrou-se um valor de $2,94 \pm 3,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de contaminação da amostra, valor aproximadamente 4 vezes menor que o LD calculado anteriormente.

5 Conclusão

O principal desafio deste projeto foi desenvolver uma metodologia alternativa aos eletrodos de mercúrio para detecção de metais pesados, tendo como objetivo preparar um eletrodo de filme de bismuto (f-Bi) eletrodepositado *ex situ* sobre carbono vítreo e aplicá-lo na quantificação dos metais Cd e Pb em amostra de água natural, sendo o objetivo alcançado com sucesso.

A otimização das condições para a eletrodeposição *ex situ* do f-Bi foi realizada e as melhores condições foram alcançadas utilizando uma solução de tampão acetato 0,2 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ de Bi³⁺, aplicando um potencial de deposição de -0,50 V por 200 s. O f-Bi formado foi estudado através da microscopia óptica digital e as imagens mostraram um filme homogêneo com alto recobrimento da superfície do eletrodo. Também foi comparado o desempenho analítico do eletrodo de f-Bi e de um eletrodo de carbono vítreo e os resultados comprovaram que o desempenho do f-Bi é muito superior ao eletrodo de GC, tanto na determinação separada, quanto na determinação simultânea de Cd e Pb. O estudo da estabilidade do f-Bi sem renovação e com renovação comprovaram a instabilidade do f-Bi em ambos os experimentos. Porém, a metodologia com renovação do filme apresentou um erro menor, sendo esta escolhida para a realização dos próximos experimentos.

Os íons metálicos Cd²⁺ e Pb²⁺ foram determinados através da voltametria de onda quadrada de redissolução anódica utilizando o f-Bi como eletrodo. Com as condições de deposição do filme de Bi, pré-concentração dos analitos e parâmetros da técnica eletroanalítica otimizadas, alcançou-se um limite de detecção de 1,21 × 10⁻⁷ e 1,13 × 10⁻⁷ mol L⁻¹ para o Cd e Pb, respectivamente. A metodologia desenvolvida foi aplicada na determinação dos metais em uma amostra de água do rio Tietê e os resultados comprovaram a utilidade do f-Bi na detecção de metais. Apesar do eletrodo mostrar-se capaz de detectar a presença de Pb, infelizmente não foi possível quantificar o analito. Isso porque em concentrações abaixo de 5,0 × 10⁻⁸ mol L⁻¹ não se observa linearidade entre concentração de analito e pico de corrente obtida. Este fato está relacionado com a reprodutibilidade do f-Bi, mesmo assim o eletrodo proposto é capaz de detectar Cd e Pb em concentrações na ordem de × 10⁻⁹

mol L⁻¹ o que o torna um bom sensor de diagnóstico para tomada de decisão de contaminação ou não da amostra.

6 Referências Bibliográficas

1. ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 334-340, 2005.
2. KROLICKA, A.; BOBROWSKI, A. Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 99-104, 2004.
3. HUTTON, E. A.; OGOREVC, B.; HOCEVAR, S. B.; WELDON, F.; SMYTH, M. R.; WANG, J.. An introduction to bismuth film electrode for use in cathodic electrochemical detection. **Electrochemistry Communications**, v. 3, p. 707-711, 2001.
4. CAMPESTRINI, IOLANDA. **Preparação e aplicação de um eletrodo de filme de bismuto para determinação eletroanalítica de Sn(IV) e sulfadiazina**. 2010. 133 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC. 2010.
5. WANG, J.; LU, J.; HOCEVAR, S. B.; FARIAS, P. A. M. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 3218-3222, 2000.
6. WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2ª. ed. New York: John Wiley, 2004. 209 p
7. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª. ed. São Paulo: Bookman, 2002. 1028 p.
8. NUNES, LUIZA MARIA DA SILVA. **Desenvolvimento de eletrodo de filme de bismuto depositado sobre cobre para aplicações eletroanalíticas**. 2007. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos - SP. 2007.
9. CHATZITHEODOROU, E.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. Trace determination of chromium by square-wave adsorptive stripping voltammetry on bismuth film electrodes. **Electroanalysis**, v. 16, p. 1745-1754, 2004.
10. HUTTON, E. A.; HOCEVAR, S. B.; MAUKO, L.; OGOREVC, B. Bismuth film electrode for anodic stripping voltammetric determination of tin. **Analytica Chimica Acta**, v. 580, p. 244-250, 2006.

11. CESARINO, I.; CARIDADE, C. G.; PAULIUKAITE, R.; CAVALHEIRO, E. T. G.; BRETT, C. M. A. Characterization and application of bismuth-film modified graphite-polyurethane composite electrodes. **Electroanalysis**, v. 22, n. 13, p. 1437-1445, 2010.
12. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Oxford: Oxford University Press, 1993. 427 p.
13. HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B.; WANG, J.; PIHLAR, B. A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 14, n. 24, p. 1707-1712, 2002.
14. JIA, J.; CAO, L.; WANG, Z.; WANG, T. Properties of poly(sodium 4-styrenesulfonate) – ionic liquid composite film and its application in the determination of trace metals combined with bismuth film electrode. **Electroanalysis**, v. 20, p. 542-549, 2008.
15. WANG, J.; LU, J.; KIRGOZ, U. A.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 434, p. 29-34, 2001.
16. WANG, J. Stripping analysis at bismuth electrodes: a review. **Electroanalysis**, v. 17, n. 15-16, p. 1341-1346, 2005.
17. VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Mestre JOU, 1981. 665 p.
18. CALDEIRA, ALEXANDRA ISABEL CARITA. **Desenvolvimento de sensores electroquímicos para a determinação de vestígios de iões metálicos tóxicos em eléctrodos de filme de bismuto**. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade de Coimbra. Coimbra. 2010.
19. KOKKINOS, C.; ECONOMOU, A. Stripping analysis at bismuth-based electrodes. **Current Analytica Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 183-190, 2008.
20. GUARDA, ANANDA FAGUNDES. **Determinação voltamétrica de contaminantes metálicos (Ag, Zn, Cd, Pb e TI) em concentrado polieletrólítico utilizando eletrodos sólidos**. 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2012.
21. CERVINI, PRISCILA. **Aplicação de eletrodos compósitos a base de poliuretana-grafite**. 2006. 191 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2006.

22. BOBROWSKI, A.; NOWAK, K.; ZAREBSKI, J. Application of a bismuth film electrode to the voltammetric determination of trace iron using a Fe(III)-TEA-BrO₃-catalytic system. **Anal. Bional. Chem.**, v. 382, p. 1691-1697, 2005.
23. HUTTON, E. A.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Ex situ preparation of bismuth film microelectrode for use in electrochemical stripping microanalysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, p. 285-292, 2005.
24. SERRANO, N.; ALBERICH, A.; DIAZ-CRUZ, J. M.; ARIÑO, C.; ESTEBAN, M. Signal splitting in the stripping analysis of heavy metals using bismuth film electrodes: influence of concentration range and deposition parameters. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6616-6622, 2008.
25. 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**, v. 68, p. 1013-1019, 2006.
26. KROLICKA, A.; BOBROWSKI, A.; KALCHER, K.; MOCÁK, J.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K. Study on catalytic adsorptive stripping voltammetry of trace cobalt at bismuth film electrodes. **Electroanalysis**, v. 15, n. 23-24, p. 1859-1863, 2003.
27. HUTTON, E.; OGOREVC, B.; SMYTH, M. R. Cathodic electrochemical detection of nitrophenols at a bismuth film electrode for use in flow analysis. **Electroanalysis**, v. 16, n. 19, p. 1616-1621, 2004.
28. MORENO, M.; BERMEJO, E.; CHICHARRO, M.; ZAPARDIEL, A.; ARRIBAS, A. S. Cathodic electrochemical determination of herbicides in acid media using a bismuth film electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 3-5, p. 415-421, 2009.
29. NIGOVIC, B.; SIMUNIC, B.; HOCEVAR, S. Voltammetric measurements of aminosalicilate drugs using bismuth film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 5678-5683, 2009.
30. DEPARTAMENTO DE BIOLOGIA, IB, USP. **Portal de ecologia aquática**. Disponível em:
<http://ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=125&Itemid=420>. Acesso em: 17 fev. 2014.
31. CARRANZA-ALVAREZ, C.; ALONSO-CASTRO, A. J.; DE LA TORRE, M. C. A.; DE LA CRUZ, R. F. G. Accumulation and distribution of heavy metals in *scirpus americanus* and *typha latifolia* from an artificial lagoon in San Luis Potosí, México. **Water Air Soil Pollut**, v. 188, p. 297-309, 2008.

32. FURTADO, JETHÂNIA GLASSES CUTRIM. **Estudo de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na baía de São Marcos: correlações e níveis background**. 2007. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas de Natureza, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2007.
33. LOBINSKI, R.; ADAMS, F. C. Speciation analysis by gas chromatography with plasma source spectrometric detection. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, p. 1865-1903, 1997.
34. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Ficha de informação tecnológica**. 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2014.
35. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Ficha de informação toxicológica**. 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2014.
36. DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE BIODISSISTEMAS. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. Ferro, manganês e metais pesados em água**. Disponível em: <<http://www.leb.esalq.usp.br/disciplinas/Fernando/leb360/Fasciculo%208%20-%20Ferro%20e%20Manganes%20e%20Metais%20Pesados.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2014.
37. LEAL, M. F. C.; CATARINO, R. I. L.; PIMENTA, A. M. Especiação de cobre e zinco em urina – importância dos metais em doenças neurodegenerativas. **Química Nova**, v. 35, p. 1985-1990, 2012.
38. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Guia nacional de coleta e preservação de amostras**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicacoes/guia-nacional-coleta-2012.pdf>>. Acesso em: 16 dez 2013.
39. VENDRAME, ZILDA BARATTO. **Eletrodos modificados e não modificados na determinação de compostos sulfurados – Um estudo comparativo**. 2004. 159 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2004.
40. WANG, J.; LU, J.; HOCEVAR, J.; OGOREVC, B. Bismuth-coated screen-printed electrodes for stripping voltammetric measurements of trace lead. **Electroanalysis**, v. 13, n. 1, p. 13-16, 2001.

41. TIAN, Y.; HU, L.; HAN, S.; YUAN, Y.; WANG, J.; XU, G. Electrodes with extremely high hydrogen overvoltages as substrate electrodes for stripping analysis based on bismuth-coated electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 738, p. 41-44, 2012.
42. FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; FATIBELO-FILHO, O.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BANKS, C. E. Inexpensive and disposable copper mini-sensor modified with bismuth for lead and cadmium determination using square-wave anodic stripping voltammetry. **Analytical Methods**, v. 5, p. 202-207, 2013.
43. KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A.; KOWAL, A. Effects of electroplating variables on the voltammetric properties of bismuth deposits plated potentiostatically. **Electroanalysis**, v. 18, n. 17, p. 1649-1657, 2006.
44. ASM Handbook. 10. ed. Ohio: [s.n.], 1992. v. 3
45. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2^a. ed. New York: Wiley, 2001. 833 p.
46. MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 4^a. ed. [S.I.]: Pearson Education, 2000. 271 p.
47. KACHOOSANGI, R. T.; BANKS, C. E.; JI, X.; COMPTON, R. G. Electroanalytical determination of cadmium(II) and lead(II) using an in-situ bismuth film modified edge plane pyrolytic graphite electrode. **Analytical Sciences**, v. 23, p. 283-289, 2007.
48. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução Nº 357 de 15 de março de 2005**. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 20 mar. 2014.