



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



**Hugo Yves Cordeiro Eulálio**

**ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO E DA ELETROCORROSÃO EM  
SUPPORTES METÁLICOS, PARA USO EM BIOSSENSORES  
ELETROQUÍMICOS**

Campina Grande - PB

2016

**Hugo Yves Cordeiro Eulálio**

**ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO E ELETROCORROSÃO EM SUPORTES  
METÁLICOS, PARA USO EM BIOSENSORES ELETROQUÍMICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador:** Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande - PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

E88e Eulálio, Hugo Yves Cordeiro.  
Estudo da eletrodeposição e eletrocorrosão em suportes metálicos, para uso em biossensores eletroquímicos / Hugo Yves Cordeiro Eulálio. – Campina Grande, 2016.  
70f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. "Orientação: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook".

1. Eletrodeposição. 2. Biossensores. 3. Eletrocorrosão. I. Fook, Marcus Vinicius Lia. II. Título.

CDU 621.357(043)

***Hugo Yves Cordeiro Eulálio***

Nascimento	12 de março de 1986
Naturalidade	Campina Grande – PB
Filiação	Rossini Travassos Eulálio Maria Etiene Cordeiro de Melo Eulálio
2005 – 2012	Graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG;
2012 – 2015	Pós-graduação, nível de especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Faculdade Anglo-Americano;
2014 – 2016	Curso de pós-graduação, nível mestrado, em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

HUGO YVES CORDEIRO EULÁLIO

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO E ELETROCORROSÃO EM SUPORTES  
METÁLICOS, PARA USO EM BIOCENSORES ELETROQUÍMICOS

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de **Mestre  
em Ciência e Engenharia de  
Materiais**.

Aprovado em: 29/02/2016



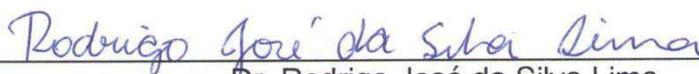
---

Dr. Marcus Vinicius Lia Fook  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dr. Rossemberg Cardoso Barbosa  
Examinador Externo  
UAEMa/UFCG



---

Dr. Rodrigo José da Silva Lima  
Examinador Externo  
UFCG

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pois sem Ele eu não teria chegado até aqui e que também me deu ânimo para que não desistisse e continuasse até o final.

Aos meus pais, Etiene e Rossini, por todo amor e dedicação que sempre tiveram comigo, casal que sempre se esforçou para dar educação aos filhos.

Aos meus irmãos, Tulio Ivo e Ado Igor e minhas “primãs” (primas irmãs), Iana e Kareen, que sempre me apoiaram e a princesinha Ana Luísa.

Aos meus avôs e avós (alguns *in memoriam*), tias, tios, primos e primas, que participaram do meu desenvolvimento, com os quais compartilhei experiências inesquecíveis durante a minha vida;

Aos amigos parceiros de laboratório (Thiago Fidelis, Hudson, Ítalo, Glória, Imarally, Francisco Antônio, Lívia ...), por estarem comigo durante o trajeto do mestrado, dividindo momentos de alegrias e raivas. Também a todos os outros que conheci durante este período, mas que de alguma forma contribuíram na minha formação acadêmica e pessoal (Dailma, Paulinha, Dona Val, Seu Sérgio, Rosita, Prof. Raul Carrodéguas ...).

Aos amigos e parceiros da equipe de pesquisa, Márcio Cardoso e Thais Marinho, que compartilharam as alegrias e os estresses durante esse período. A Rodrigo, pelas idéias dadas durante este período. Ao professor Dr. Ramdayal Swanakar, por ser o incentivador inicial desse projeto e pelas orientações iniciais.

Aos professores que compõem a pós-graduação de Ciências e Engenharia de Materiais, pelas contribuições, ensinamentos e orientações, em especial, ao professor Dr. Marcus Vinicius Lia Fook pela confiança e orientação concedida durante este trabalho.

## RESUMO

Um dos desafios da atualidade está em encontrar métodos simples, rápidos e seletivos para determinações específicas de compostos variados nas mais diversas aplicações. Um componente fundamental para os biossensores, trata-se do transdutor, responsável por transformar e conduzir os sinais gerados devido as reações entre analito alvo e biorreceptor. Em testes iniciais viu-se que a deposição se soltava facilmente da superfície do eletrodo então com o intuito de melhorar a condutividade dos eletrodos foi realizado eletrodeposições do composto  $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$  nas superfícies dos suportes metálicos e visando uma melhor adesão do eletrodepositado nos metais foram realizadas eletrocorrosões nestes suportes com solução de HCl. O objetivo deste trabalho foi analisar o comportamento de suportes metálicos para transdutores, submetidos a eletrodeposição de antimônio e de óxido de antimônio ( $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$ ) e ao processo de eletrocorrosão ácida, para o emprego em biossensores. Com a finalidade de identificar qual composto estava sendo depositado no metal, para visualizar a morfologia e o recobrimento e, ainda, confirmar essa possível melhor adesão realizou-se caracterizações como: microscopia eletrônica de varredura, difração de raios x, análise gravimétrica das amostras, análise da rugosidade superficial e testes de adesividade do depositado. A partir dos difratogramas foi possível observar a eletrodeposição do Sb metálico na superfície metálica. As imagens obtidas por MEV mostraram morfologias distintas que variaram dependendo do metal utilizado, da metodologia utilizada, porém todos apresentaram uma característica pulverulenta, pois são facilmente arrancados da superfície. O teste de gravimetria acusou que o cobre é mais sensível a corrosão que o aço inox. O teste de adesão mostrou que na média o cobre obteve uma maior adesão, porém a amostra que teve maior adesão foi utilizando uma fita de aço. Conclui-se que dentre os dois suportes metálicos escolhidos, levando em consideração apenas o tratamento superficial e a metodologia utilizada, o aço inox é o melhor suporte a ser empregado.

**Palavras-Chave:** biossensores, eletrodeposição, eletrocorrosão.

## ABSTRACT

One of nowadays' challenges is to find simple, fast and selective methods for specific determinations of various compounds in various applications. A key component to the biosensor, is the transducer, responsible for transforming and lead the signals generated due to reactions between the target analyte and biorreceptor. In initial tests it was seen that the deposition easily let go of the electrode surface then, to improve the conductivity, they were conducted electrodeposition compound Sb / Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the surfaces of metal brackets and to better adhesion of the electroplated in metals were performed electroerosions on these stands with HCl solution. The aim of this study was to analyze the metal brackets behavior for transducers subjected to electrodeposition of antimony and antimony oxide (Sb / Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and acid electroerosion process, for use in biosensors. In order to identify which compound was being deposited on the metal, to see the morphology and the coating and also confirm this possible better adhesion some characterizations were done, as scanning electron microscopy, X-ray diffraction, gravimetric analysis of the samples, analysis of surface roughness and deposited adhesion tests. From the XRD patterns was observed only the electrodeposition of Sb metallic on the metal surface. The images obtained by SEM showed distinct morphologies that varied depending on the metal used, the methodology used, but all had a powdery characteristic, because they are easily torn from the surface. The gravimetric test showed that copper is more sensitive to corrosion than stainless steel. The adhesion test showed that the average copper obtained an increased adhesion, but the sample had adhesion was greater using a steel tape. It is concluded that among the two metal supports chosen, taking into account only the surface treatment and the methodology used, the stainless steel is the best support to be used.

**Keywords:** biosensors, electrodeposition, electroerosion

## PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

### Resumos publicados em anais de congressos

MARINHO, T. M. A.; CARDOSO, M. J. B.; **EULALIO, H. Y. C.**; LIMA, R. J.; LEITE, M. D. ; FOOK, M. V. L. ; SWARNAKAR, R. . AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DA ENZIMA UREASE EXTRAÍDA DO JACK BEAN E COMERCIAL IMOBILIZADA EM ACETATO DE CELULOSE PARA DESENVOLVIMENTO DE UM BIOSSENSOR DE UREIA. In: 4ª Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais, 2015, Campina Grande. 4º OBI LIVRO DE RESUMOS, 2015.

CARDOSO, M. J. B.; **EULALIO, H. Y. C.**; ALMEIDA, K. V.; MARINHO, T. M. A.; LIMA, R. J.; FOOK, M. V. L.; VASCONCELOS, A. S.; SWARNAKAR, R.. CARACTERIZAÇÃO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE ANTIMÔNIO EM FITAS DE AÇO INOX PARA DESENVOLVIMENTO DE BIOSSENSORES. In: 4ª Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais, 2015, Campina Grande. 4º OBI LIVRO DE RESUMOS, 2015.

**EULALIO, H. Y. C.** ; CARDOSO, M. J. B.; MARINHO, T. M. A.; LIMA, R. J.; SWARNAKAR, R.; FOOK, M. V. L.; VASCONCELOS, A. S.; FARIAS, K. A. S. . Avaliação da variação na imobilização da enzima uréase, extraída do jack bean (feijão de porco), em membranas de quitosana. In: 4ª Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais, 2015, Campina Grande. 4º OBI LIVRO DE RESUMOS, 2015.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Detecção do analito-alvo feita por um componente biológico que gera um sinal (A), o qual é convertido (B) e processado (C) (Calil, 2011). ....	17
Figura 2- Classificação dos biossensores por componente (Adaptado: Lima, 2011).....	18
Figura 3 - Métodos biossensíveis e seus mecanismos transdutores (a) óptico, (b) eletroquímico, (c) termo-calorimétrico e (d) piezoelétrico-sensível a massa (Perumal; Hashim, 2014). ....	18
Figura 4 - Algumas etapas do processo de eletrodeposição (Lisboa, 2009)....	23
Figura 5 - Fórmula estrutural do tartarato de potássio e antimônio (III) hidratado (Sigma Audrich, 2015) .....	26
Figura 6: Representação esquemática de uma célula eletroquímica.....	27
Figura 7 - Ilustração do parâmetro de rugosidade Ra (“Rugosidade”, 2014). ..	29
Figura 8 - Ilustração do parâmetro de rugosidade Rz (“Rugosidade”, 2014). ..	30
Figura 9 - Fluxograma representativo do tratamento superficial dos eletrodos metálicos.....	32
Figura 10 - Eletrodeposição do óxido de antimônio sobre o aço inox.....	33
Figura 11 - Eletrodeposição na fita de aço inox.....	33
Figura 12 - Diagonais traçadas na imagem para cálculo da rugosidade .....	37
Figura 13: Posição da fita adesiva (linha verde) com relação a amostra (linha vermelha).....	38
Figura 14 - Difrações de raios-X realizadas para verificar a existência $Sb_2O_3$ a) 9 V b) 6 V e c) 4 V.....	40
Figura 15: Gráficos com dados obtidos através da análise pelo método gravimétrico a) aço e b) cobre.....	43
Figura 16 – a) Gráfico obtido para $R_a$ e b) $R_z$ do aço inox.....	47
Figura 17 – a) Gráfico obtido para $R_a$ e b) $R_z$ do cobre .....	48
Figura 18 - Rugosidade do aço inox.....	49
Figura 19 - Rugosidade do cobre .....	50
Figura 20 - Gráfico com os valores obtidos pelo teste de adesividade .....	65
Figura 21: Teste de adesividade realizado nas fitas de aço inox.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas de detecção e seus respectivos tipos de medição .....	19
Tabela 2: Variações de ddp e tempo na eletrocorrosão .....	35
Tabela 3: Disposição das fitas metálicas na eletrodeposição .....	36
Tabela 4: Valores obtidos para e após cálculo do PEM .....	45
Tabela 5: Parâmetros de rugosidade obtidos para as fitas metálicas .....	46
Tabela 6: Imagens obtidas pelo MEV das fitas de aço com eletrodeposição de 9 volts .....	51
Tabela 7: Imagens obtidas pelo MEV da eletrodeposição de 9 volts na fita de cobre.....	53
Tabela 8: Imagens obtidas por MEV das fitas de aço com eletrodeposição de 6 volts .....	55
Tabela 9: Imagens obtidas por MEV das fitas de cobre com eletrodeposição de 6 volts .....	57
Tabela 10: Imagens obtidas por MEV das fitas de aço com eletrodeposição de 4 volts .....	60
Tabela 11: Imagens obtidas por MEV das fitas de cobre com eletrodeposição de 4 volts .....	62
Tabela 12: Resultados obtidos no teste de adesividade ( <i>Strip Test</i> ) .....	65

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Biossensor .....	16
2.1.1 Características Gerais dos Biossensores.....	17
2.1.2 Classificação dos Biossensores.....	18
2.1.3 Biossensores Eletroquímicos.....	19
2.2 Transdutor .....	20
2.3 Eletrodeposição .....	20
2.3.1 Morfologia da Eletrodeposição.....	23
2.3.2 Antimônio (Sb) .....	25
2.3.3 Célula Eletroquímica e Eletrodos.....	26
2.3 Eletrocorrosão .....	27
2.4 Rugosidade.....	28
2.4.1 Parâmetros de Rugosidade .....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
3.1 Local da Pesquisa.....	31
3.2 Reagentes, Materiais e Equipamentos.....	31
3.3 Preparação dos Eletrodos.....	31
3.3.1 Tratamento Superficial do Suporte Metálico .....	31
3.3.2 Eletrodeposição .....	32
3.5 Caracterizações Físico-químicas e Morfológicas dos Eletrodos.....	34
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	34
3.5.2 Difração de Raios X (DRX) .....	34
3.5.3 Análise pelo Método Gravimétrico .....	34
3.5.5 Determinação da Rugosidade.....	36
3.5.6 Teste de Adesão.....	37

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	39
4.1 Difratoograma de Raios X.....	39
4.2 Análise pelo Método Gravimétrico .....	41
4.3 Análise da Rugosidade .....	46
4.3.1 Ensaio de Retilidade .....	49
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	50
4.5 Teste de Adesividade ( <i>Strip Test</i> ) .....	64
5 CONCLUSÕES .....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70

## 1 INTRODUÇÃO

O primeiro registro que se tem da origem dos biossensores eletroquímicos é datado no ano de 1962, por Clark e Lyon, os quais realizavam medidas potenciométricas, sendo desenvolvido para determinação da glicose no sangue (Harper; Anderson, 2010). Desde então, com os avanços das pesquisas, diversos tipos de biossensores estão sendo desenvolvidos e empregados na análise química de várias substâncias e em diversas áreas: biológicas, clínicas, industriais (Filho; Capelato, 1992), alimentícia (Furtado et al., 2008), defesa e segurança (Malhotra; Turner, 2003).

O desafio, no que diz respeito ao campo dos biossensores, é encontrar o ponto convergente de rapidez e seletividade, em quaisquer que sejam as aplicações, sejam elas qualitativas ou quantitativas. Porém, as determinações químicas tradicionais sofrem com a falta de especificidade e uma série de interferências, além de serem lentas e caras. Grande parte dos biossensores são aplicados nas áreas de análises clínicas e de biotecnologia (Malhotra; Turner, 2003).

Após realização de estudos desenvolveu-se os biossensores que, basicamente, é um dispositivo que funciona a partir da combinação da atividade seletiva de um elemento biológico e um transdutor, permitindo observar a diferença de concentração do analito alvo (Thevenot et al., 1999). Um considerável número de pesquisadores está empenhado no desenvolvimento destes dispositivos devido a sua simplicidade, sensibilidade, especificidade, tamanho e custo-benefício (Long et al., 2013).

Outra vantagem dos biossensores é a não necessidade de um pré-tratamento da amostra, proporcionando uma maior praticidade e, também, gastos mínimos com reagentes, oferecendo assim, agilidade na obtenção dos resultados e redução no custo final da análise (Furtado et al., 2008). Devido a essas características, essa promissora e crescente tecnologia poderá substituir um grande número de métodos analíticos empregados em laboratórios e indústrias (Chen et al., 2011).

Fazem parte da estrutura de um biossensor: o biorreceptor, o transdutor e a unidade processadora dos sinais (Calil; Silva, 2011; Filho; Capelato, 1992). Devido a essa composição, os biossensores podem ser classificados quanto aos

transdutores, como: eletroquímicos (amperométricos, potenciométricos e condutimétricos), ópticos, acústicos, calorimétricos (Malhotra; Turner, 2003) e os piezoelétricos (Calil; Roberto, 2011; Turner, 1994).

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) passou a ser utilizada durante a década de 1970 por Murray e seus colaboradores, para designar os eletrodos com espécies químicas ativas imobilizadas propositalmente em suas superfícies, com o intuito de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, alterando a reatividade e a seletividade do sensor (Pereira; Santos; Kubota, 2002; Souza, 1997). A modificação, de forma intencional da superfície dos eletrodos, possibilita o desenvolvimento destes para diversos propósitos e aplicações, (Souza, 1997) que podem variar desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas, até a transferência de elétrons em moléculas de interesse, permitindo a produção de sensores de rápida detecção, alta sensibilidade e especificidade (Pereira; Santos; Kubota, 2002). Na prática, eletrodos sólidos são os mais comercializáveis (Nascimento; Angnes, 1998).

Diante desses pontos, essa dissertação teve como objetivo analisar o comportamento de suportes metálicos para transdutores, submetidos a eletrodeposição de antimônio e de óxido de antimônio ( $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) e ao processo de eletrocorrosão ácida para o emprego em biossensores.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biossensor

De forma geral, os biossensores representam a união entre duas diferentes áreas: a biologia, devido à especificidade e a seletividade dos sistemas biológicos, com a área de microprocessadores (Shantilatha; Varma; Mitra, 2003), tornando-se uma ferramenta analítica poderosa, com grandes aplicações em diferentes áreas (Turner, 1994).

Segundo Long et al. (2013), a definição para biossensor é:

*“ Biossensor é um dispositivo analítico que combina um elemento biológico receptor com um transdutor físico, em que a ligação ou reação entre o alvo (analito) e o elemento de reconhecimento é traduzida num sinal elétrico mensurável. ”*

A utilização destes dispositivos tem sido empregada cada vez mais no monitoramento contínuo dos processos biológicos e sintéticos, ajudando na compreensão dos mesmos. Eles, também, podem satisfazer a necessidade de monitoramento contínuo, em tempo real *in vivo*, em substituição às técnicas analíticas intermitentes utilizadas na indústria química e clínica. (Zhang; Wright; Yang, 2000)

A Figura 1 mostra a organização dos componentes funcionais de um biossensor que, obrigatoriamente, deve ser composto pelos seguintes componentes funcionais: biorreceptor (elemento com o qual o analito desejado irá reagir, devendo estar imobilizado), transdutor (sistema que converte os sinais emitidos pela reação em sinais mensuráveis), amplificador (dispositivo que realiza a amplificação do sinal emitido pelo transdutor) e um sistema para mostrar os resultados (exibe os dados capturados de maneira clara e de fácil entendimento) (Lima, 2011).

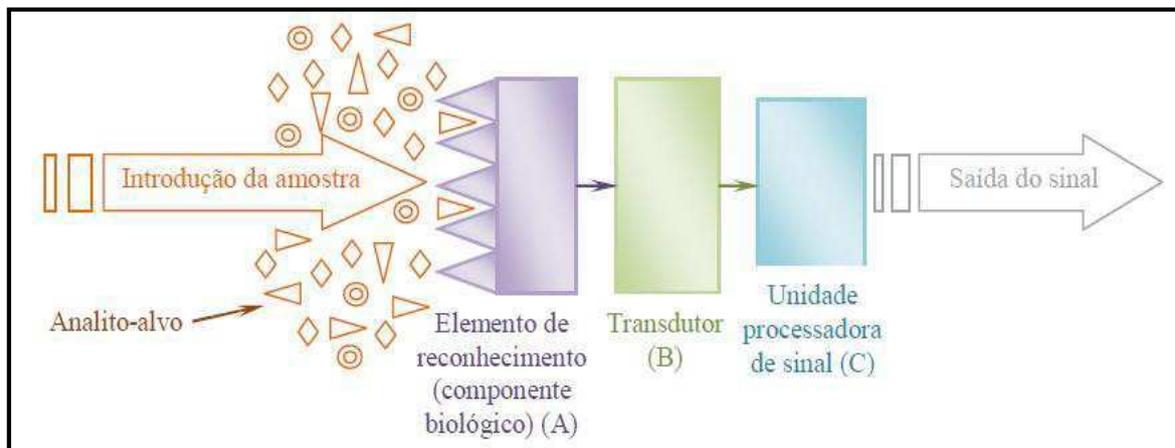


Figura 1-Detecção do analito-alvo feita por um componente biológico que gera um sinal (A), o qual é convertido (B) e processado (C) (Calil, 2011).

### 2.1.1 Características Gerais dos Biossensores

Por possuírem características dependentes do analito a ser mensurado, torna-se interessante diminuir, ao máximo, as diferenças entre os variados tipos de biossensores, para que se possa obter um modelo mais próximo possível de um padrão comum a todos dispositivos. Porém, existe uma grande dificuldade em se determinar um padrão comum a ser seguido de forma geral, pois cada biossensor possui suas peculiaridades, ou seja, um componente que pode ser fundamental para um tipo, pode não ser interessante para outro (Diamond, 1998).

Contudo, existem características que são comuns a todos, tornando-as fundamentais e desejadas para o funcionamento de qualquer um, são elas: especificidade, capacidade de reutilização (Lowe, 2008), estabilidade, reprodutibilidade, miniaturização/portabilidade, baixo custo (Rosatto, 2000), sensibilidade (Diamond, 1998) e rápido tempo de resposta (Diamond, 1998; Rosatto, 2000). Por possuírem estas características, os biossensores oferecem excelentes oportunidades para numerosas aplicações clínicas descentralizadas, que vão desde auto-análises dentro da própria casa até coletas em UTI (Wang, 2006).

## 2.1.2 Classificação dos Biossensores

Os biossensores podem ser classificados tanto pelo método de transdução quanto pelo biorreceptor empregado (Figura 2).

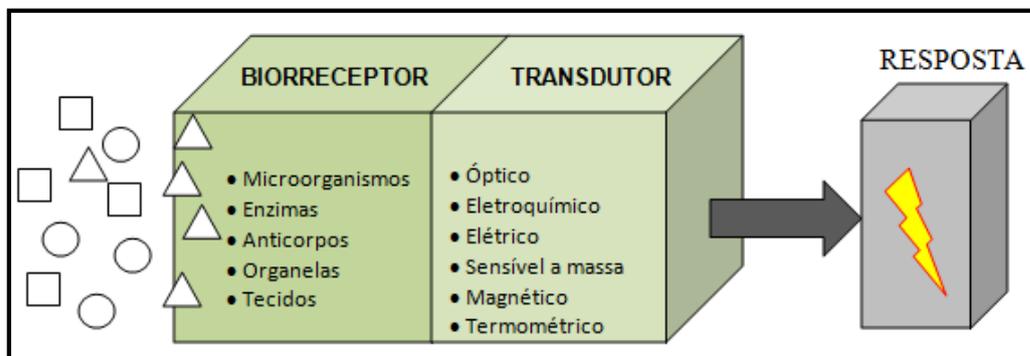


Figura 2- Classificação dos biossensores por componente (Adaptado: Lima, 2011)

A Figura 3 ilustra os mecanismos dos tipos de transdutores empregados em biossensores.

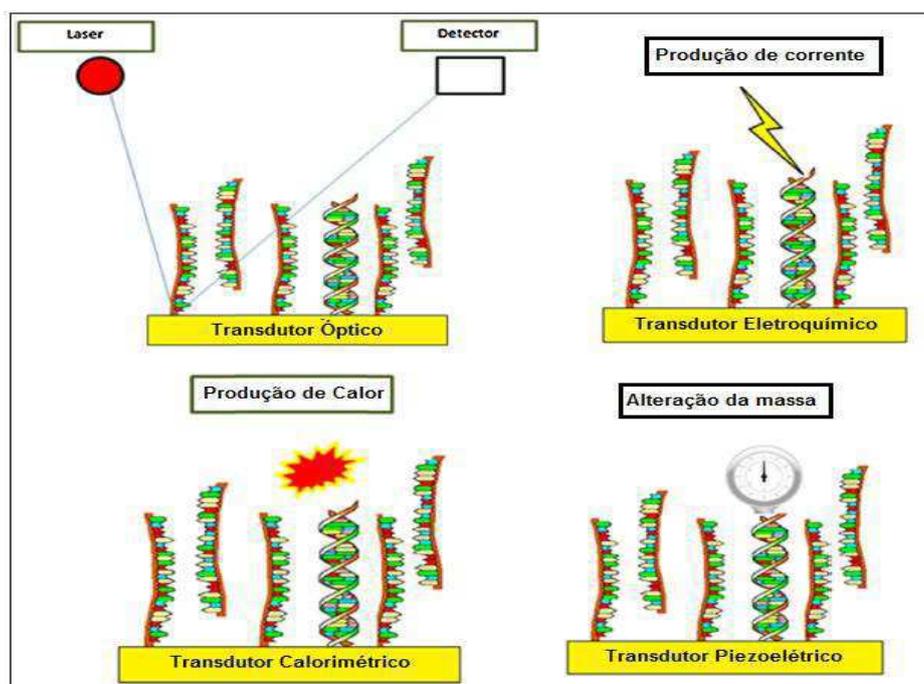


Figura 3 - Métodos biossensíveis e seus mecanismos transdutores (a) óptico, (b) eletroquímico, (c) termo-calorimétrico e (d) piezoelétrico-sensível a massa (Perumal; Hashim, 2014).

Dentre as possibilidades de transdutores, para esse estudo foi escolhida a classe eletroquímica, devido a fácil montagem e o baixo custo com relação aos demais. Pode ser dividida em potenciométrico, amperométrico, condutiométrico, impedimétrico, (Adaptado de: IUPAC, 1999).

### 2.1.3 Biossensores Eletroquímicos

O princípio básico para esta classe de biossensores está na ocorrência de reações químicas, entre o biorreceptor e o analito alvo, produzindo ou consumindo íons ou elétrons que afetam as medições da solução, como a corrente elétrica ou potencial (Monošík; Stred'anský; Šturdík, 2012).

Um biossensor eletroquímico é aquele que apresenta um transdutor eletroquímico. Nele, a biomolécula é imobilizada na superfície de um eletrodo quimicamente modificado (EQM), condutor eletrônico, semiconductor ou condutor iônico (Pundir; Yadav; Kumar, 2013). No desenvolvimento de biossensores eletroquímicos, quatro tipos de sistema de detecção podem ser seguidos. (Bahadir; Sezgintürk, 2015; Killard; Smyth, 2000; Pundir; Yadav; Kumar, 2013). Cada sistema possui suas características, sejam elas positivas ou negativas (Killard; Smyth, 2000). A Tabela 1 mostra o tipo de medição dos quatro sistemas.

Tabela 1 - Sistemas de detecção e seus respectivos tipos de medição

SISTEMA DE DETECÇÃO	TIPO DE MEDIÇÃO
<b>Amperométrico</b>	Realiza medição de corrente
<b>Potenciométrico</b>	Medição de potencial ou acúmulo de cargas
<b>Condutiométrico</b>	Medição ou alteração das propriedades condutoras do meio
<b>Impedimétrico</b>	Quando a medição altera a resistência e a reatância

**Fonte:** Adaptado de: Bahadir; Sezgintürk (2015).

## 2.2 Transdutor

Os transdutores agem como uma interface que transforma os sinais obtidos das interações químicas entre o analito e o biorreceptor em sinais mensuráveis. Podem ser classificados em ópticos, eletroquímicos, piezoelétrico e termo-magnéticos. Os transdutores eletroquímicos estão entre os mais empregados nos biossensores (Pathak; Katiyar; Giri, 2007).

Biossensores que utilizam transdutores elétricos são rápidos e convenientes, pois não têm a necessidade da utilização de instrumentos ópticos robustos ou dispositivos de medição de alto custo (Lee et al., 2008).

Um transdutor juntamente com o material biológico, considerados ideais para um biossensor, deve detectar apenas um reagente ou um produto específico, não respondendo a outras substâncias presentes na amostra analisada (Filho; Capelato, 1992).

## 2.3 Eletrodeposição

Refere-se ao processo de crescimento de uma camada que consiste na formação de um revestimento metálico para um material base ocorrendo via redução eletroquímica de íons metálicos a partir do eletrólito. O eletrólito é um condutor iônico onde espécies químicas, contendo o metal de interesse, estão dissolvidos num solvente adequado ou trazidos para o estado líquido formando um sal fundido (Gamburg; Zangari, 2015).

Para a realização de análises, a sensibilidade e/ou a seletividade do que se quer determinar deve ser aumentada com a modificação da superfície do eletrodo. Uma melhoria na sensibilidade e na seletividade pode ser alcançada utilizando recobrimentos poliméricos em forma de membranas, pois as mesmas evitam o acesso direto de espécies que interferem na superfície do eletrodo (Souza, 1997). Para tal modificação superficial foram realizadas eletrocorrosões, e como transdutor, utilizou-se o antimônio, que nesta dissertação foi eletrodepositado na forma de Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em suportes condutores, no caso, o aço inoxidável (ASTM 301) e o cobre (FR 4).

O processo de eletrodeposição consiste, basicamente, na imersão da fita a ser coberta em um recipiente contendo o eletrólito e o contra eletrodo, seguido

por conexão dos dois eletrodos em uma fonte de alimentação externa, para que haja a possibilidade do fluxo de corrente. O objeto a ser coberto é conectado no terminal negativo da fonte de alimentação, de forma que os íons metálicos sejam reduzidos para os átomos do suporte condutor, formando o depósito na superfície (Gamburg; Zangari, 2015).

A eletrodeposição de metais ocorre através de uma série de fenômenos interfaciais, envolvendo a formação de uma nova fase eletroquímica e o seu crescimento (Lisboa; Barin, 2009). O crescente uso da eletrodeposição deve-se, também, a vantagens apresentadas pelo método, quando comparadas a técnicas comumente aplicadas, tais vantagens são: instrumentação de baixo custo, possibilidade de obtenção de depósitos em diferentes formas, microestrutura e composição química da eletrodeposição, espessura desejada e taxa de crescimento elevada (Lincot, 2005).

A composição e a microestrutura do eletrodepositado podem ser controladas por alguns parâmetros. Densidade de corrente aplicada, temperatura, concentração das espécies eletrolíticas, condutividade da solução, condutividade da camada, tipo de sal utilizado e diferença de potencial são alguns dos fatores que interferem diretamente nas características físicas e químicas do metal a ser eletrodepositado (Dini, 1993). Alguns desses parâmetros serão discutidos mais detalhadamente a seguir.

- **Densidade de Corrente:** influencia na taxa de deposição do metal. É a medida mais prática para taxa de qualquer processo eletroquímico, desde que seu valor seja prontamente determinado a partir de um amperímetro que consiga ler e a área do eletrodo seja conhecida. A densidade de corrente é, normalmente, tida como uniforme na superfície. Entretanto qualquer superfície real, possui propriedades heterogêneas, e o processo começa em locais que possuem maior energia, chamados de centro ativos. Como consequência disto, a densidade de corrente, inicialmente, se dá de forma não uniforme e sua distribuição tende a variar durante a eletrodeposição.
- **Temperatura:** é um dos fatores mais importantes, a faixa de funcionamento está entre 15° e 70° C, em alguns casos chegando a 99°. Temperaturas elevadas aumentam a solubilidade e a condutividade elétrica, porém aceleram a evaporação e a corrosão do processo. Uma baixa temperatura proporciona

uma queda na densidade de corrente e, consecutivamente, na taxa de eletrodeposição.

- **Material e Superfície:** influencia no processo de deposição, principalmente, na etapa inicial. Isso ocorre devido ao fato de que a taxa de nucleação no substrato difere da que foi recém-depositada. Uma superfície polida suavemente tem pouca influência na eletrodeposição, tendo em consideração que o ataque químico aumenta tais influências. O tipo de material determina o tipo de tratamento superficial necessário para a remoção de filmes ou contaminantes, promovendo uma boa adesão do depositado.
- **Concentração de Íons Reativos:** Ao realizar eletrodeposição a partir de soluções diluídas, obtém-se bons resultados com recobrimentos mais refinados a uma menor taxa de deposição. Cátions e ânions presentes na solução que não participam das reações também podem influenciar no processo de eletrodeposição devido à adsorção ao substrato, à variação da força iônica e à condutividade da solução.
- **pH da Solução:** O pH determina o equilíbrio da massa eletroquímica e a concentração relativa de vários componentes formados por espécies eletroativas. É importante, também, devido à sua influência na evolução do hidrogênio (efeito que ocorre durante a deposição dos metais, formação de bolhas) e na precipitação de hidróxidos (Gamburg; Zangari, 2015).

A Figura 4 mostra a sequência de eventos que ocorre durante a eletrodeposição de um metal.

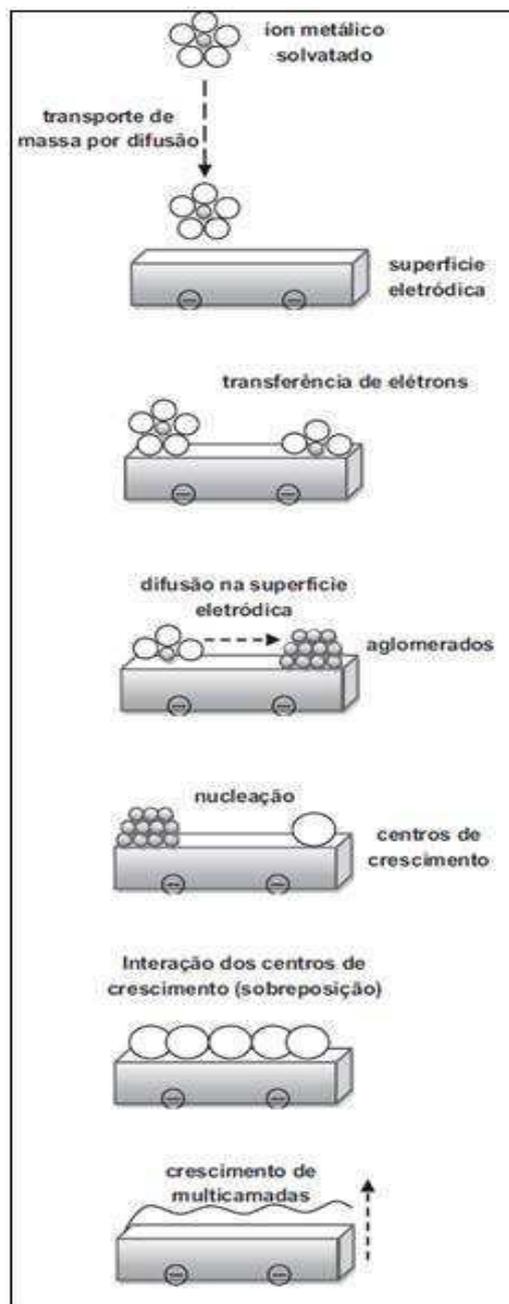


Figura 4 - Algumas etapas do processo de eletrodeposição (Lisboa, 2009).

### 2.3.1 Morfologia da Eletrodeposição

Os materiais eletrodepositados apresentam variações em sua aparência, podendo ser planos e brilhantes, rugosos, pulverulentos, granulares e dendríticos. Dentre os fenômenos que provocam o aparecimento de diferentes morfologias, destacam-se a amplificação da rugosidade superficial, o aparecimento de dendritas e depósitos na forma de pó (Ponte, [s.d.]).

- **Amplificação da Rugosidade Superficial**

É um fenômeno observado na deposição de metais a partir de soluções puras de seus sais. Torna-se mais intensa com o aumento da taxa de deposição e a diminuição da concentração dos íons na solução. Estas são algumas das condições que levam o processo de eletrodeposição ao controle por transporte de massa, pois aproxima da condição de densidade de corrente limite (Ponte, [s.d.]).

Existem razões para que uma deposição seja mais rápida nas elevações do que em reentrâncias, pois existe uma região difusional menor entre a superfície de deposição e o plano externo da camada de difusão e, também, que nas elevações, as condições de difusão são mais próximas da difusão esférica, que é sempre maior que a linear, influenciado pelo maior campo difusional (Ponte, [s.d.]).

- **Aparecimento de Dendritos**

Algumas regras influenciam o aparecimento de dendritas, dentre elas estão: a) o crescimento que exige um tempo de indução; b) deve-se exceder um determinado sobrepotencial crítico a fim de se provocar o crescimento delas; c) a densidade de corrente crítica, para o crescimento das dendritas, está relacionada diretamente a concentração dos íons a serem depositados; d) a incidência de dendritas aumenta com o aumento da densidade de corrente total; e) crescem a uma velocidade constante, dependente do sobrepotencial; f) a taxa a qual as dendritas crescem, a um determinado potencial diferem, porém existe uma velocidade limite de propagação (Ponte, [s.d.]).

A causa para o surgimento destas dendritas está relacionada a formação de um campo difusional dos íons a serem depositados, favorecendo o desenvolvimento da morfologia dendrítica na direção das maiores concentrações (Ponte, [s.d.]).

- **Depósitos na Forma de Pó**

Diferem dos depósitos visíveis de dendritas devido a um grande grau de dispersão que faz com que o eletrodo se torne preto tão rápido quanto se inicie

da deposição do metal na forma pulverulenta. Apresentam uma baixíssima aderência, podendo ser removido facilmente (Ponte, [s.d.]).

O crescimento do depósito do metal, sob controle por transporte de massa, ocorre numa região de maior gradiente de concentração das espécies depositadas (Ponte, [s.d.]).

Porém existem algumas diferenças entre os três tipos de depósitos, são elas:

- a) **Amplificação da rugosidade superficial:** inicia tão rápido quanto apareça um gradiente de concentração na superfície do eletrodo;
- b) **Dendritas:** iniciam seu desenvolvimento abaixo da corrente limite de difusão;
- c) **Obtenção de pó:** só é conseguida sob condições de corrente limite para o processo de deposição (Ponte, [s.d.]).

### 2.3.2 Antimônio (Sb)

O antimônio (Sb) é um semi-metal e o quarto elemento do grupo 15 da tabela periódica (antigo grupo 5A). Possui quatro estados de oxidação  $Sb(+5)$ ,  $Sb(+3)$ ,  $Sb(0)$ , e  $Sb(-3)$  (Ungureanu et al., 2015). Porém os estados de oxidação  $Sb(+5)$  e o  $Sb(+3)$  são os mais encontrados em amostras ambientais, geológicas e biológicas (Ungureanu et al., 2015; Vardar Sezgin; Gökçel; Dilgin, 2015). O antimônio e seus compostos apresentam várias propriedades que podem ser utilizados em diversas aplicações. Cerca de 60% do antimônio extraído são utilizados em retardantes de chama e 20% utilizado em ligas. Os outros 20% restantes são empregados em semicondutores, placas de baterias, equipamentos de transmissão de energia, chapas e tubagens e em pigmentos para tintas (Ungureanu et al., 2015). Estudos mostram, também, aplicações como transdutor em biossensores, devido a propriedades como: relação quase linear entre força eletro motriz (f.e.m.) e pH (de 2 a 12), leituras reprodutíveis e estáveis, fácil fabricação, baixo custo e baixa resistência (Chan, 2012).

Uma das formas do antimônio ser eletrodepositado é através do sal tartarato de potássio e antimônio hidratado cuja fórmula química é  $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot xH_2O$  e possui massa molecular de 613,83 g/mol. Este sal é um composto de antimônio bem conhecido e solúvel em água (Britton; Jackson, 1969). A Figura 5 mostra a fórmula estrutural deste sal.

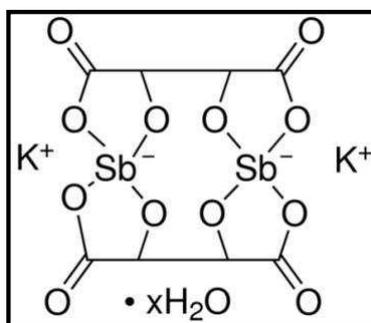


Figura 5 - Fórmula estrutural do tartarato de potássio e antimônio (III) hidratado (Sigma Audrich, 2015)

### 2.3.3 Célula Eletroquímica e Eletrodos

Célula eletroquímica pode ser definida como um sistema composto por 2 ou mais eletrodos que dão condições para que ocorra uma reação eletroquímica e que a mesma seja mensurada (Lima, 2011).

Os eletrodos estudados neste trabalho podem ser compostos por dois materiais distintos: o aço inox ou fenolito com cobre na superfície, ambos recobertos por antimônio/óxido de antimônio e membranas de polímeros naturais (quando empregados nos biossensores). Eles são classificados como:

**Eletrodo de Trabalho:** é o eletrodo que obtém a resposta vinda do analito alvo. É nele que se dá todo o tratamento na superfície, ou seja, é onde as enzimas a serem utilizadas nos biossensores serão imobilizadas para que possam reagir com o analito desejado.

**Eletrodo de Referência:** é o que possui potencial constante, independente da concentração do analito alvo. Este potencial serve de parâmetro para o potencial que será medido no eletrodo de trabalho (LIMA, 2011).

A Figura 6 mostra uma representação esquemática da célula eletroquímica como ela é montada neste trabalho, sem o recipiente contendo a solução com eletrólito.



Figura 6: Representação esquemática de uma célula eletroquímica

### 2.3 Eletrocorrosão

Eletrocorrosão ou eletroerosão trata-se de um processo baseado em princípios de remoção por efeitos térmicos, que ocorre em decorrência do carregamento elétrico não estacionário entre dois materiais condutores de eletricidade em um meio fluido (FILHO, 2011).

O processo consiste na retirada de material da peça (cátodo) utilizando descargas elétricas como principal meio de usinagem. Esta técnica é caracterizada pela resistência do material à condução de eletricidade. O sistema montado consiste de quatro elementos fundamentais (FILHO, 2011):

- Eletrodo (ânodo): Fita metálica (aço ou cobre);
- Meio dielétrico: Solução de ácido clorídrico (33% v/v);
- Peça (cátodo): Fita metálica (aço ou cobre);
- Eletricidade: gerada por uma fonte de alimentação de laboratório.

## 2.4 Rugosidade

Segundo a norma DIN 4762 (1989), define-se rugosidade como: “O conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície”.

Os parâmetros de rugosidade são valores numéricos que resultam de integrações ou de cálculos matemáticos do perfil de amostras superficiais, portanto são sujeitas a diversos erros de medição e interpretação (“Rugosidade”, 2014). Dentre os aspectos que a rugosidade pode influenciar, alguns merecem destaques, como: resistência que a superfície oferece ao escoamento de fluidos e lubrificantes, qualidade de aderência, aparência e resistência ao desgaste (REITZ et al., 2009).

Muitos perfis de rugosidade são obtidos através de instrumentos que necessitem entrar em contato com superfície da amostra e fazendo com que seja praticamente impossível não ocorrer danos na superfície, comprometendo a amostra, pois o perfil analisado será diferente do que foi registrado pelo equipamento (“Rugosidade”, 2014). Para tanto, existem outros métodos para se realizar este tipo de análise, sem o contato físico, realizado através de análise ótica, utilizando o microscópio eletrônico de varredura que é uma ferramenta capaz de fornecer os perfis de altura, sem danificar a superfície de interesse, devido as condições da amostra e do aparelho.

Como resultados da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, são emitidas radiações que, quando captadas corretamente, fornecem informações sobre a topografia da superfície. À medida que o feixe de elétrons primário percorre a amostra, eles sofrem modificações de acordo com a superfície e os elétrons secundários fornecem a imagem da topografia da superfície da amostra (ALVES, 2011).

Contudo, os MEV's não substituem os rugosímetros e os perfilômetros, tratam-se mais de um complemento para a análise, realizada por esses equipamentos, sendo mais utilizados para uso em laboratório e, ainda são limitados por uma distância focal específica que dependendo do perfil da amostra (perfis muito irregulares) a análise pode ser comprometida (“Rugosidade”, 2014).

### 2.4.1 Parâmetros de Rugosidade

Para avaliar a rugosidade superficial, pode-se escolher vários parâmetros:  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_t$  e  $R_m$ . Porém, apenas dois serão destacados nesta dissertação, pois são os que puderam ser obtidos através do equipamento de microscopia eletrônica de varredura em que foram realizadas as análises, são eles o  $R_a$  e o  $R_z$  (PACHALY, 2009).

- **$R_a$  (Rugosidade aritmética ou média)**

A rugosidade  $R_a$  é denominada de rugosidade média, ou seja, é o desvio médio de um perfil de sua linha média (“Rugosidade”, 2014). Pelo fato de se tratar de um valor médio de rugosidade, o  $R_a$  não é afetado significativamente devido a uma ocorrência de um pico ou vale (REITZ et al., 2009). A Figura 7 ilustra a definição de  $R_a$ .

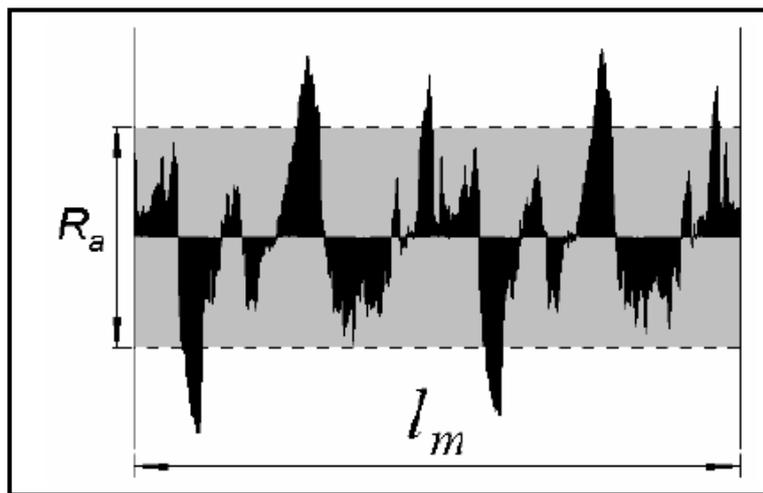


Figura 7 - Ilustração do parâmetro de rugosidade  $R_a$  (“Rugosidade”, 2014).

- $R_z$

O outro parâmetro de rugosidade a ser detalhado é o  $R_z$ , que é a distância média entre os 5 (cinco) picos mais altos e os 5 (cinco) vales mais profundos, dentro de um comprimento medido. A Figura 8 ilustra a definição de  $R_z$ .

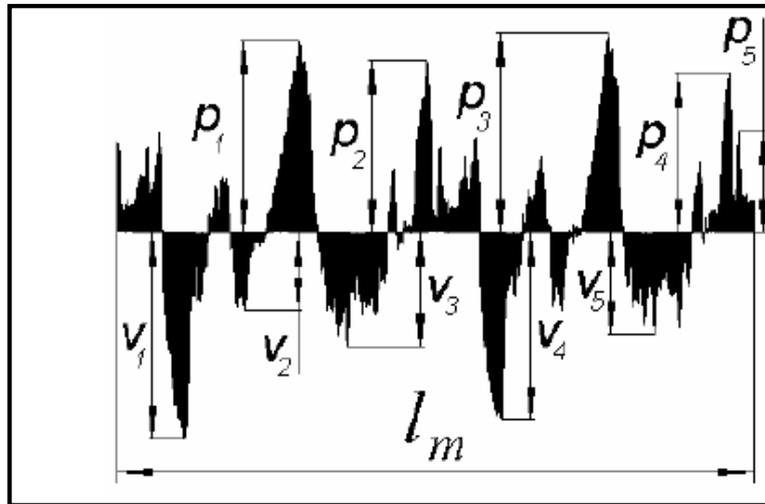


Figura 8 - Ilustração do parâmetro de rugosidade  $R_z$  ("Rugosidade", 2014).

O  $R_z$ , isoladamente, possui uma maior sensibilidade a mudanças na superfície se comparado ao  $R_a$ , pois são comparadas e analisadas apenas as alturas máximas do perfil e não a média entre eles.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Local da Pesquisa

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste - CERTBIO, vinculado a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

### 3.2 Reagentes, Materiais e Equipamentos

- Fitas de aço inoxidável – ASTM 301;
- Placas de circuito impresso (fenolito com cobre na superfície);
- Tartarato de Potássio e Antimônio (+3) hidratado –  $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot xH_2O$  – PM = 613.83 g/mol – **Sigma Aldrich**;
- Ácido Clorídrico P. A. (HCl) – **Isofar**;
- Água Destilada;
- Coletor Universal – **J. Prolab**;
- Vidrarias de laboratório: Béquero, vidro de relógio, bastão, pipeta;
- Capela de Exaustão;
- Cronômetro;
- Balança analítica digital;
- Fonte de alimentação de laboratório (*Laboratory power supply*).

### 3.3 Preparação dos Eletrodos

#### 3.3.1 Tratamento Superficial do Suporte Metálico

Para confecção dos suportes metálicos dos transdutores, foram utilizados dois tipos de metais: o cobre – FR4 (fenolito com cobre na superfície) e o aço inox (ASTM 301). Um fluxograma dos tratamentos superficiais realizados é mostrado na Figura 9.

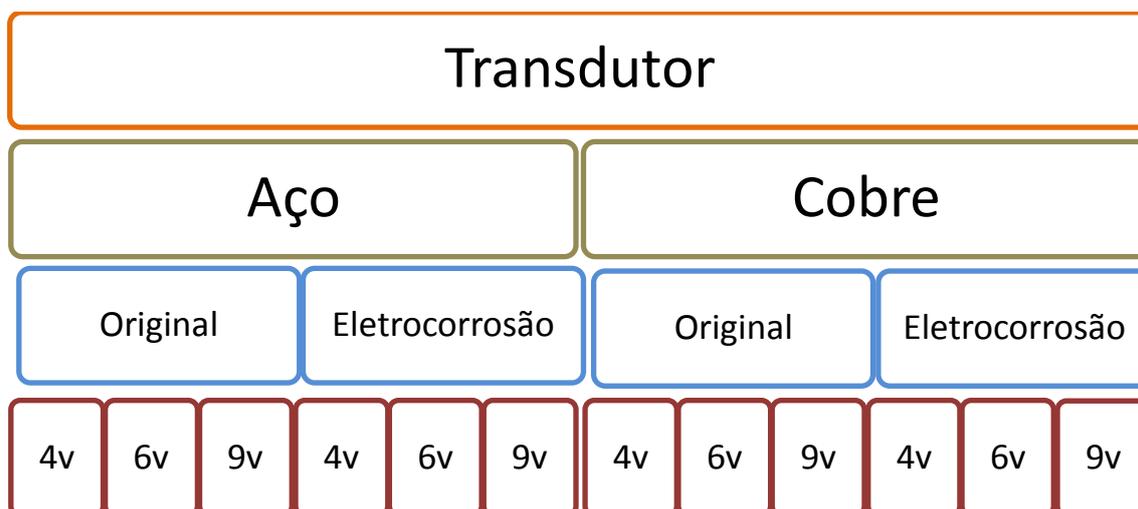


Figura 9 - Fluxograma representativo do tratamento superficial dos eletrodos metálicos

Em algumas fitas metálicas foram realizadas a eletrocorrosão e em outras foram mantidas a superfície original. Para cada tipo de superfície foi realizado uma eletrodeposição, variando o potencial em 4 volts, 6 volts e 9 volts. A distância escolhida foi de 5 cm entre o cátodo e o ânodo.

### 3.3.2 Eletrodeposição

Inicialmente preparou-se uma solução de tartarato de potássio e antimônio hidratado ( $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot xH_2O$ ). Para esta solução foram dissolvidos 9,2075 g do sal em 150 ml de água destilada, obtendo uma concentração aproximada de 0,10 M.

Para realização da eletrodeposição, os eletrodos foram submetidos a potenciais de 4,0 volts, 6,0 volts e 9,0 volts, fornecidos pela fonte.

Superfícies de aço inox e de cobre foram cortadas nos tamanhos de aproximadamente 5 mm de largura por 50 mm de comprimento. Em seguida, um comprimento de aproximadamente 20 mm dessas superfícies foi mergulhado na solução de tartarato de potássio e antimônio (III) hidratado. Por meio da fonte de alimentação aplicou-se a diferença de potencial nos valores de 4,0 volts, 6,0 volts e 9,0 volts nestas superfícies metálicas por um período de 5 minutos, para que houvesse a eletrodeposição do antimônio (Sb). Após a retirada do eletrodo, o mesmo foi lavado em água destilada e colocado ao ar livre em temperatura ambiente, para que houvesse oxidação espontânea do antimônio (formação de

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) (Adaptado de: Tymecki; Rozum; Koncki, 2006). Procedimento realizado tanto para os eletrodos referência quanto para os de trabalho.

A Figura 10 mostra a realização da eletrodeposição e a Figura 11 mostra a fita depois de realizada a eletrodeposição.

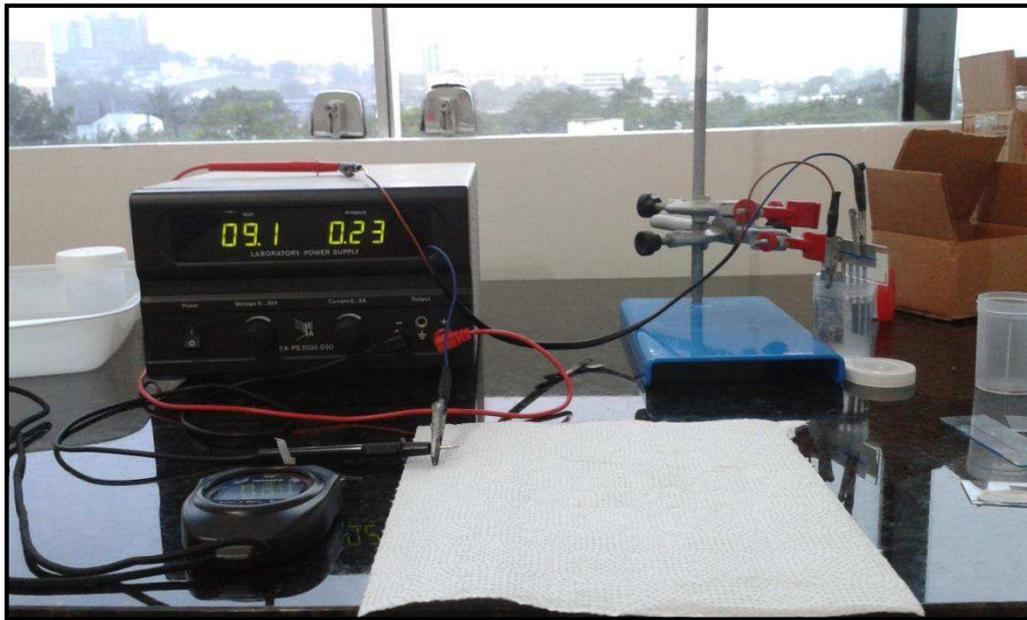


Figura 10 - Eletrodeposição do óxido de antimônio sobre o aço inox



Figura 11 - Eletrodeposição na fita de aço inox

### **3.5 Caracterizações Físico-químicas e Morfológicas dos Eletrodos**

#### **3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A caracterização por MEV foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura fabricado pela empresa Phenom, modelo PRO - X, com magnificação máxima de 45000x e com câmera CCD de luz óptica colorida.

Foram obtidas imagens com magnificações de 1000x, 3000x e 7000x e utilizou-se uma tensão de aceleração do feixe de elétrons de 10kV, para que fosse possível visualizar o recobrimento da superfície do suporte, a morfologia e o tamanho das partículas formadas na eletrodeposição, além da rugosidade das superfícies com e sem eletrocorrosão. (adaptado de: Prayoga; Mulyasuryani, A.; Prasetyawan, 2014).

#### **3.5.2 Difração de Raios X (DRX)**

A caracterização por difração de raios X foi realizada pelo equipamento de marca Shimadzu, modelo XRD – 7000.

Foram obtidos difratogramas do antimônio depositado nas três variações de eletrodeposição para que fosse comprovado a presença efetiva do antimônio e do óxido de antimônio no suporte metálico. Utilizou-se a radiação  $K\alpha$  do cobre (1,5418 Å), com uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA examinados com ângulo de incidência fixo em 5 graus em intervalo de  $2\theta$  entre 25,0 e 80,0 graus numa velocidade de 2°/minuto. Os detalhes das medidas de raios X foram obtidos pelo método de Rietveld, através do programa General System Analyzer Structure (GSAS).

#### **3.5.3 Análise pelo Método Gravimétrico**

Realizou-se esta análise para que fosse verificado a perda de massa devido à eletrocorrosão das fitas metálicas e, também, calcular a perda de espessura média por unidade de tempo (PEM), sendo esse um parâmetro

representativo obtido mediante uma equação matemática (equação 2), considerando que ocorra uma perda de espessura uniforme.

$$PEM = \frac{m}{A \rho t} \quad (2)$$

Onde:

m = massa perdida (mg);

A = área da face imersa (mm<sup>2</sup>);

ρ = densidade (mg/mm<sup>3</sup>)

t = tempo (min)

Para realização do ensaio foram coletadas 24 fitas de aço inox e 24 fitas de fenolito com cobre na superfície e todas pesadas em balança analítica para conhecimento da massa inicial de cada fita. Em seguida, as mesmas foram parcialmente mergulhadas, uma após a outra, em recipientes contendo solução de ácido clorídrico a 33 % v/v e submetidas a duas variações de potencial e a três variações de tempo, como mostrado na Tabela 2 (adaptado de: SILVA et al., 2015).

Tabela 2: Variações de ddp e tempo na eletrocorrosão

Eletrodo	Descrição da Corrosão	Eletrodo	Descrição da Corrosão	Eletrodo	Descrição da Corrosão
Aço 1	1 minuto + 4 V	Aço 9	1 minuto + 4 V	Aço 15	1 minuto + 4 V
Aço 2	2 minutos + 4 V	Aço 10	2 minutos + 4 V	Aço 16	2 minutos + 4 V
Aço 3	3 minutos + 4 V	Aço 11	3 minutos + 4 V	Aço 17	3 minutos + 4 V
Aço 4	1 minuto + 2 V	Aço 12	1 minuto + 2 V	Aço 18	1 minuto + 2 V
Aço 5	3 minutos + 2 V	Aço 13	2 minutos + 2 V	Aço 19	2 minutos + 2 V
Aço 6	2 minutos + 2 V	Aço 14	3 minutos + 2 V	Aço 20	3 minutos + 2 V
<b>Cobre 1</b>	<b>1 minuto + 4 V</b>	<b>Cobre 9</b>	<b>1 minuto + 4 V</b>	<b>Cobre 15</b>	<b>1 minuto + 4 V</b>
Cobre 2	2 minutos + 4 V	Cobre 10	2 minutos + 4 V	Cobre 16	2 minutos + 4 V
Cobre 3	3 minutos + 4 V	Cobre 11	3 minutos + 4 V	Cobre 17	3 minutos + 4 V
Cobre 4	1 minuto + 2 V	Cobre 12	1 minuto + 2 V	Cobre 18	1 minuto + 2 V
Cobre 5	3 minutos + 2 V	Cobre 13	2 minutos + 2 V	Cobre 19	2 minutos + 2 V
Cobre 6	2 minutos + 2 V	Cobre 14	3 minutos + 2 V	Cobre 20	3 minutos + 2 V

Após esta etapa, as fitas foram novamente pesadas para verificação da perda de massa devido à eletrocorrosão. Em seguida, realizou-se eletrodeposição de antimônio utilizando potenciais de 9, 6 e 4 volts por um tempo de 5 minutos, posteriormente, as fitas foram pesadas novamente para conhecimento da quantidade de massa de antimônio eletrodepositado em cada fita.

As fitas que não foram utilizadas na eletrocorrosão (seis de cada metal) foram pesadas para determinação da massa inicial e, novamente, pesadas após a realização da eletrodeposição do antimônio (nas mesmas condições descritas no parágrafo anterior), para determinação da massa de antimônio eletrodepositada. A forma como os pares foram dispostos para realização das eletrodeposições está demonstrada na Tabela 3:

Tabela 3: Disposição das fitas metálicas na eletrodeposição

Eletrodo	Ânodo	Cátodo	Eletrodo	Ânodo	Cátodo	Eletrodo	Ânodo	Cátodo
<b>Aço 7</b>	Aço	Aço	<b>AA6</b>	Aço	Aço	<b>AA4</b>	Aço	Aço
<b>Cobre 7</b>	Cobre	Cobre	<b>AC6</b>	Aço	Cobre	<b>AC4</b>	Aço	Cobre
<b>Cobre 8</b>	Aço	Cobre	<b>CC6</b>	Cobre	Cobre	<b>CC4</b>	Cobre	Cobre
<b>Aço 8</b>	Cobre	Aço	<b>CA6</b>	Cobre	Aço	<b>CA4</b>	Cobre	Aço

### 3.5.5 Determinação da Rugosidade

A rugosidade média ( $R_a$ ) e a média dos valores encontrados em cinco áreas formadas por picos e vales ( $R_z$ ) das superfícies metálicas foram determinadas por meio do equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV), da marca Phenom, modelo PRO – X. Foi utilizado o aplicativo 3D Roughness Reconstruction, presente no próprio equipamento.

Foram utilizadas 7 amostras de aço inox e 7 amostras de cobre. A rugosidade foi analisada para se verificar qual dos dois metais possui maior resistência a eletrocorrosão e para comparar qual dos parâmetros que foram utilizados na confecção dos eletrodos possui o melhor resultado. Para a realização das análises, foram traçadas as duas diagonais, formando um “X”, na imagem obtida, ferramenta que o próprio aplicativo do possui para o cálculo da rugosidade média no traçado da reta e então foi calculada a média entre os

valores obtidos. A Figura 12 ilustra como foram traçadas as diagonais na imagem.

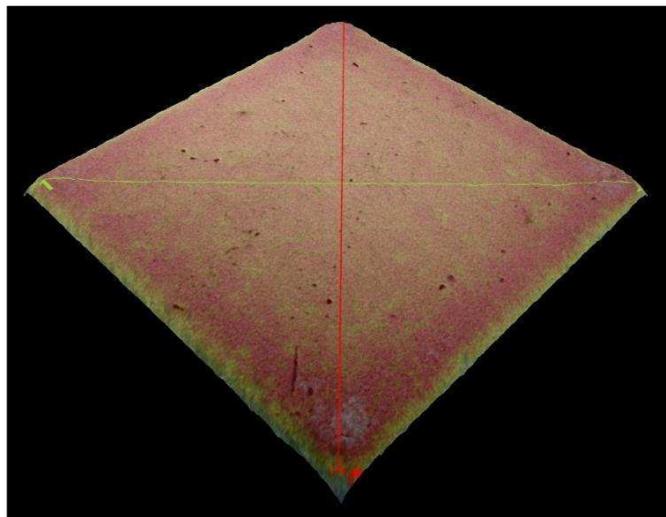


Figura 12 - Diagonais traçadas na imagem para cálculo da rugosidade

- **Ensaio de Retilidade**

Para complementar o estudo da rugosidade, foi realizado também testes de retilidade das superfícies das fitas metálicas sem que tenham sofrido o ataque de corrosão. Foi utilizada apenas 1 amostra de aço e 1 amostra de cobre, pois todas as amostras pertenciam ao mesmo lote de material. Para realização do teste, foi utilizado o equipamento de medição por coordenadas do fabricante Mitutoyo e modelo Crysta-Apex S 574. As medidas foram realizadas em 40 pontos. Foi utilizado uma velocidade de varredura de 5,00 mm/s em varredura em 20 mm de amostra de cada lado da placa. Foi aplicada a tolerância de 0,01 mm.

### 3.5.6 Teste de Adesão

Realizou-se um teste de adesão do Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos suportes metálicos tanto com as fitas que sofreram eletrocorrosão quanto com as que não sofreram, no intuito de observar qual dos suportes obtém uma maior aderência do antimônio em sua superfície. Trata-se de um teste simples que consiste em colar um pedaço de fita adesiva em cima da camada de Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e retirá-la em

seguida, quantificando a quantidade de material da camada que saiu junto com a fita. Esse teste é conhecido por *strip test* e é bastante usado para caracterizar adesão de camadas. Este teste foi adaptado da norma internacional ASTM D3359-09e2 – Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

Realizou-se o teste da seguinte forma: após a eletrodeposição, foram cortados pedaços de fitas adesivas de tamanhos aleatórios e, posteriormente, pesadas. Em seguida, colou-se as fitas adesivas perpendicularmente às fitas metálicas, para que a área utilizada fosse a mesma para todas as amostras ou para que fosse minimizado a diferença de área entre elas. A Figura 13 mostra a posição das fitas adesivas em relação as amostras.

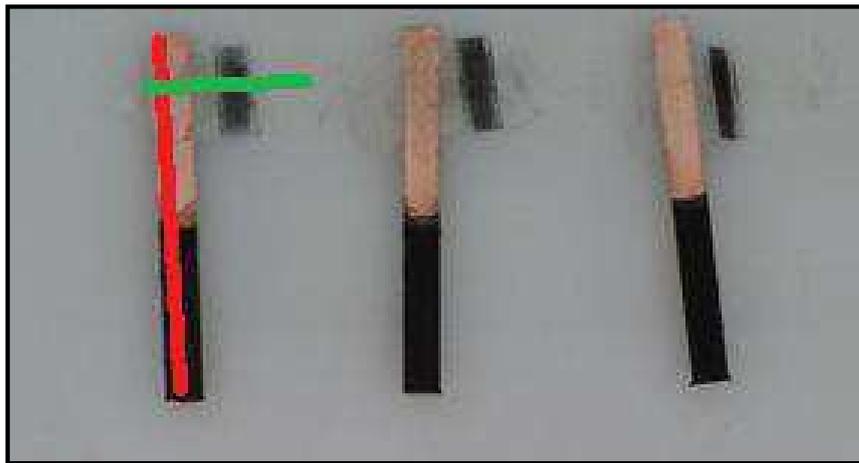


Figura 13: Posição da fita adesiva (linha verde) com relação a amostra (linha vermelha)

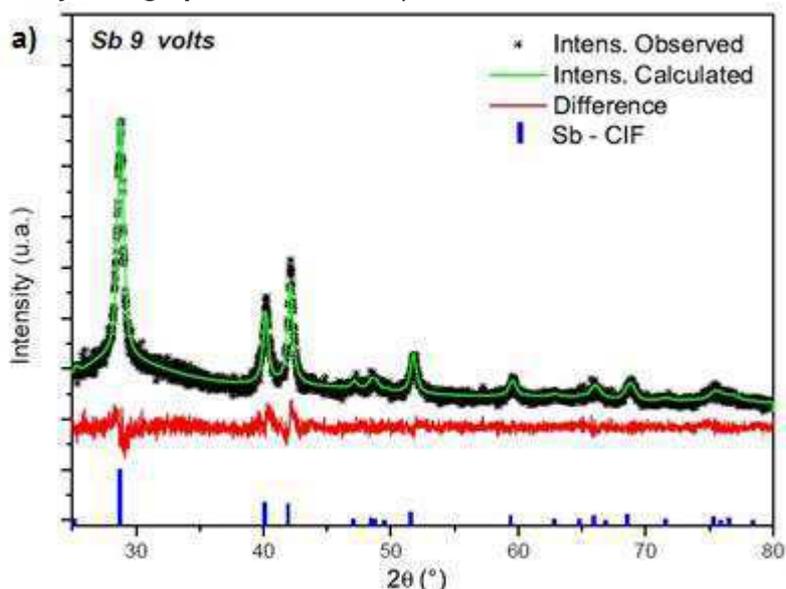
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Difratoograma de Raios X

Os depositados de coloração preta, formados nas eletrodeposições (4 volts, 6 volts e 9 volts), foram submetidos à caracterização por difração de raios x, para que fosse possível observar a presença de Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, após a realização das caracterizações só foi possível identificar a presença apenas do antimônio metálico, que apresenta simetria romboédrica, grupo espacial R-3m, de acordo com Barrett, 1963. Porém, não foi possível observar a presença do Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, possivelmente devido à camada deste elemento ser extremamente fina.

Ficou comprovado, também, através dos difratogramas, que os três potenciais utilizados não influenciam na fase cristalina presente a ser depositada, visto que as três amostras apresentaram os mesmos padrões de difração, apenas com variações nas intensidades relativas dos picos, como pode ser observado nas Figuras 14a), 14b) e 14c).

BARRETT, C. S.; CUCKA, P.; HAEFNER, K. The crystal structure of antimony at 4.2, 78 and 298° K. *Acta Crystallographica*, v. 16, n. 6, p. 451-453, 1963.



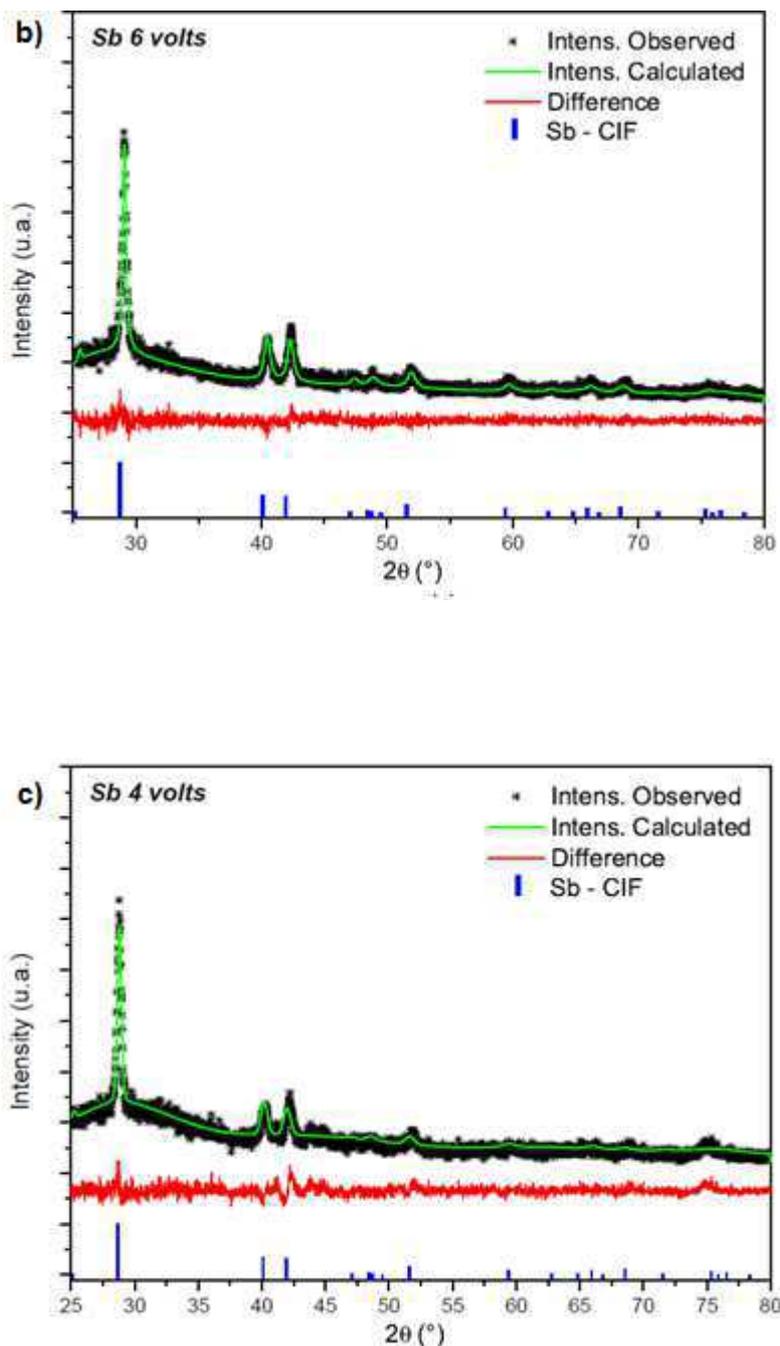


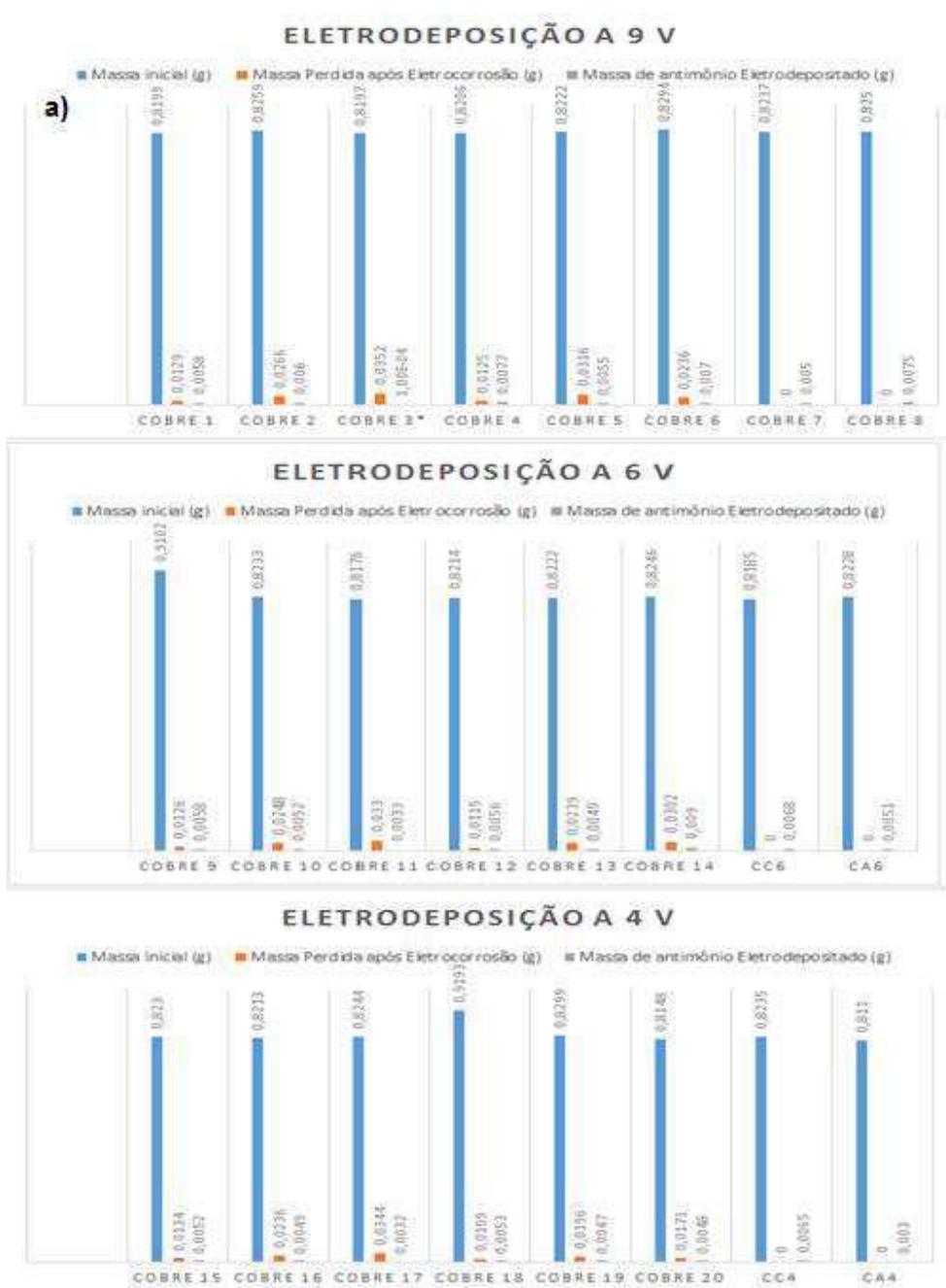
Figura 14 - Difrações de raios-X realizadas para verificar a existência Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) 9 V b) 6 V e c) 4 V

A partir dos resultados de DRX, foram obtidos refinamentos da estrutura cristalina através do Método Rietveld com auxílio do programa GSAS. Nos difratogramas da Figura 14 são possíveis observar o ajuste entre o difratograma observado (medida obtida do difratômetro - asteriscos), o padrão de DRX

calculado via Refinamento Rietveld (linha verde) e a diferença entre ambos usando os programas GSAS II (linha vermelha).

#### **4.2 Análise pelo Método Gravimétrico**

Esta análise serviu para comparar a quantidade de antimônio eletrodespositado nas diversas situações utilizadas (adaptado de: SILVA et al., 2015). Depois da realização da pesagem inicial, das pesagens após as eletrocorrosões e das eletrodeposições realizadas conforme o item 3.5.3, os resultados obtidos podem ser conferidos nas Figura 15a) e 15b).



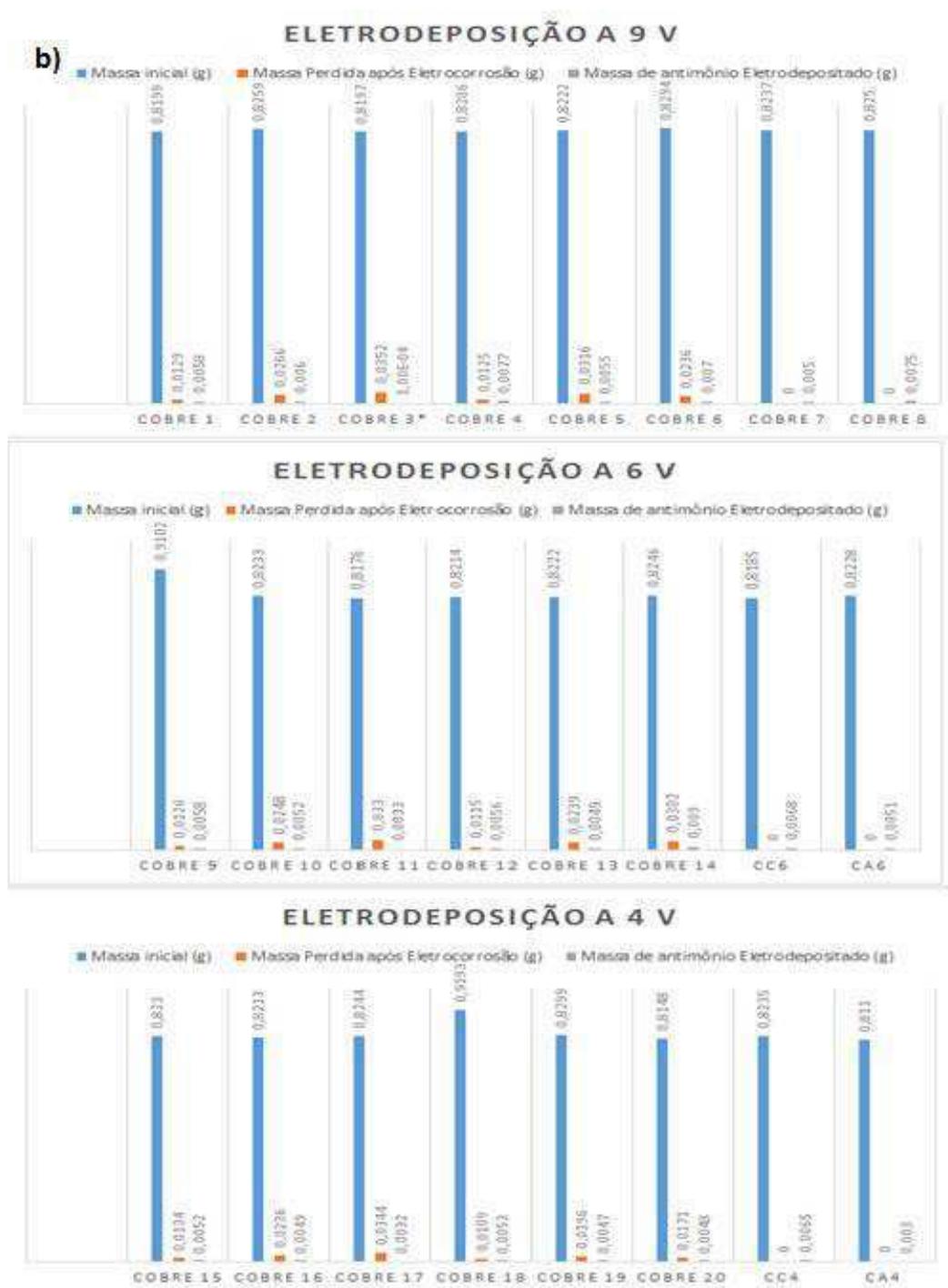


Figura 15: Gráficos com dados obtidos através da análise pelo método gravimétrico a) aço e b) cobre

De posse dos valores da Figura 15, observa-se que ocorre uma maior perda de massa do cobre presente na superfície das fitas de fenolito em comparação com o aço inox, indicando uma maior corrosão, havendo casos em que a parte imersa da fita foi quase que completamente corroída. Foi observado,

com a execução dos experimentos, que a corrosão acontece de forma mais intensa exatamente na região em que é tocada pela lâmina da solução a qual separa o meio interno do meio externo a solução.

Com relação à eletrodeposição, é possível observar que o aço permite uma maior massa de antimônio depositado em sua superfície, se comparado ao cobre, seja após a eletrocorrosão ou não.

Dentre as fitas do aço, observou-se que as amostras que sofreram eletrocorrosão obtiveram uma maior quantidade de  $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$  aderido nas superfícies, em sua maioria, quando comparadas com as fitas de superfície não atacada. Sugerindo que, para o aço, as amostras que sofreram eletrocorrosão provavelmente terão melhor desempenho, devido à maior quantidade de antimônio na superfície.

Dentre as fitas de cobre, houve variação nos valores obtidos entre as fitas com tratamento superficial e as sem tratamento, impedindo uma avaliação mais correta. Um exemplo trata-se da fita codificada como “Cobre 3”, a qual a área submetida a eletrocorrosão foi praticamente toda corroída.

Pode-se observar, ainda, que as fitas de aço inox, de uma maneira geral, permitem uma maior cobertura da eletrodeposição do  $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$  quando comparadas ao cobre, podendo indicar uma melhor capacidade de transmissão dos sinais biológicos produzidos pela catálise entre a enzima e o analito. Esta melhor cobertura, possivelmente se dá devido a eletrodeposição no aço ser mais lenta, devido a sua menor condutividade, fazendo com que o antimônio se deposite de forma mais ordenada no aço.

Com os dados obtidos a partir da eletrocorrosão e com auxílio da equação (2) é possível se obter os valores da PEM e, também, o percentual de redução da espessura do suporte metálico, conforme pode ser visto na Figura 15. Para tais cálculos foram admitidos os valores de  $\rho_{\text{aço}} = 8,0$  e  $\rho_{\text{Cu}} = 8,9$  para as densidades do aço e do cobre, respectivamente.

Tabela 4: Valores obtidos para e após cálculo do PEM

<b>Eletrodo</b>	<b>Largura x Comprimento Submerso (mm)</b>	<b>Área Submersa (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>PEM* (mm/min)</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>% de redução</b>	
<b>Aço 1</b>	5,58 x 34,8	194,184	0,0057	0,08	7,125	
<b>Aço 2</b>	5,20 x 31,00	161,2	0,0068		17	
<b>Aço 3</b>	5,47 x 30,60	167,382	0,0044		16,5	
<b>Aço 4</b>	5,32 x 33,05	175,826	0,0038		4,75	
<b>Aço 5</b>	5,20 x 31,35	163,02	0,0025		9,375	
<b>Aço 6</b>	5,15 x 31,2	160,68	0,0027		6,75	
<b>Aço 9</b>	5,4 x 24,64	133,056	0,0067		8,375	
<b>Aço 10</b>	5,2 x 24,86	129,272	0,00396		9,9	
<b>Aço 11</b>	5,15 x 25,64	132,046	0,0045		16,875	
<b>Aço 12</b>	5,24 x 25,96	136,0304	0,0047		5,875	
<b>Aço 13</b>	5,43 x 26,4	143,352	0,00392		9,8	
<b>Aço 14</b>	5,08 x 25,82	131,1656	0,00378		14,175	
<b>Aço 15</b>	5,4 x 25,86	139,644	0,0078		9,75	
<b>Aço 16</b>	5,15 x 29,52	152,028	0,0045		11,25	
<b>Aço 17</b>	5,21 x 26,17	136,3457	0,0041		15,375	
<b>Aço 18</b>	5,27 x 25,9	136,493	0,0046		5,75	
<b>Aço 19</b>	5,22 x 28,27	147,5694	0,003		7,5	
<b>Aço 20</b>	5,44 x 26,41	143,6704	0,0029		10,875	
<b>Eletrodo</b>	<b>Largura x Comprimento Submerso (mm)</b>	<b>Área Submersa (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>PEM* (mm/min)</b>		<b>Espessura (mm)</b>	<b>% de redução</b>
<b>Cobre 1</b>	4,9 x 26,66	130,634	0,011		0,036	30,55
<b>Cobre 2</b>	4,9 x 29,10	142,59	0,0105	58,33		
<b>Cobre 3</b>	4,9 x 29,03	142,247	0,0092	76,66		
<b>Cobre 4</b>	5,2 x 30,65	159,38	0,0088	24,44		
<b>Cobre 5</b>	4,93 x 29,12	143,5616	0,0082	68,33		
<b>Cobre 6</b>	5,00 x 30,3	151,5	0,0087	48,33		
<b>Cobre 9</b>	5,07 x 27,7	140,439	0,01	27,78		
<b>Cobre10</b>	5,05 x 25,91	130,8455	0,0106	58,89		
<b>Cobre 11</b>	4,97 x 26,48	131,6056	0,0094	78,33		
<b>Cobre 12</b>	5,03 x 27,45	138,0735	0,0093	25,83		
<b>Cobre 13</b>	5,05 x 26,02	131,401	0,0102	56,66		
<b>Cobre 14</b>	5,03 x 25,69	129,2207	0,0087	72,5		
<b>Cobre 15</b>	5,07 x 25,64	129,9948	0,0116	32,22		
<b>Cobre 16</b>	5 x 22,96	114,8	0,0115	63,89		
<b>Cobre 17</b>	5 x 23,83	119,15	0,0108	90		
<b>Cobre 18</b>	5,12 x 25,27	129,3824	0,0094	26,11		
<b>Cobre 19</b>	5,02 x 25,88	129,9176	0,0085	47,22		
<b>Cobre 20</b>	4,97 x 23,01	114,3597	0,0056	46,66		

A partir dos dados contidos na Tabela 4, pode-se observar que, em média, as fitas de cobre, quando comparadas com as de aço, apresentaram uma maior perda de espessura por minuto e, conseqüentemente, também um maior percentual na redução da espessura inicial, o que dificulta a realização da eletrodeposição, pois a presença do metal é bem menor, e em alguns casos, chegando a desaparecer e restar apenas a placa de fenolito, a qual serve como um suporte para a fita de cobre.

### 4.3 Análise da Rugosidade

A partir da realização da análise de rugosidade nas superfícies do cobre presente na placa de fenolito e do aço inox, pôde-se construir a Tabela 5, a qual contém os valores médios de  $R_a$  e de  $R_z$ . Valores que foram obtidos a partir das médias dos valores medidos pelas duas diagonais da imagem gerada pelo MEV.

Tabela 5: Parâmetros de rugosidade obtidos para as fitas metálicas

Suporte Metálico	Nº	Condições de Corrosão	Rugosidade*	
			$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )
Aço	1	1 minuto + 4 V	2,94	14,83
	2	2 minutos + 4 V	3,02	16,585
	3	3 minutos + 4 V	2,21	12,64
	4	1 minuto + 2 V	2,64	13,68
	5	3 minutos + 2 V	2,865	16,21
	6	2 minutos + 2 V	2,235	13,095
	7/8	Sem Corrosão	1,935	8,705
	Cobre	1	1 minuto + 4 V	4,59
2		2 minutos + 4 V	1,98	11,805
3		3 minutos + 4 V	3,3	16,28
4		1 minuto + 2 V	2,255	10,79
5		3 minutos + 2 V	2,895	11,715
6		2 minutos + 2 V	2,24	9,565
7/8		Sem Corrosão	3,01	14,365

Observa-se que para os dois tipos de metal ocorreram comportamentos diferentes. Para o grupo do aço, houve um aumento na média da rugosidade superficial ( $R_a$ ), em comparação com a rugosidade da superfície original do metal, sendo evidenciada através dos números mostrados na Tabela 5. Para o

grupo do cobre, foi possível observar que ocorreu uma diminuição na média da rugosidade, em comparação com a rugosidade inicial da superfície do metal. Foi evidenciado aumento em apenas em dois tipos de amostra (Cobre 1 e Cobre 3).

Também é possível verificar que para o aço, o procedimento de 4 volts durante 2 minutos (Aço 2), foi o que mostrou uma maior rugosidade com o valor de  $3,02 \mu\text{M}$ , enquanto que para o grupo do cobre, o procedimento que apresentou maior média de rugosidade foi o de 4 volts durante 1 minuto, com valor de  $4,59 \mu\text{M}$ , pode-se dizer que este fato ocorreu devido a que com tempos mais longos, parte da área do cobre que recobria o fenolito foi totalmente corroída enquanto que para 1 minuto isto não ocorreu.

A partir da Tabela 5 foram construídos quatro gráficos em colunas, dois para o aço inox e dois para o cobre, mostrados nas Figuras 16a e 16b e na Figuras 17a e 17b, respectivamente.

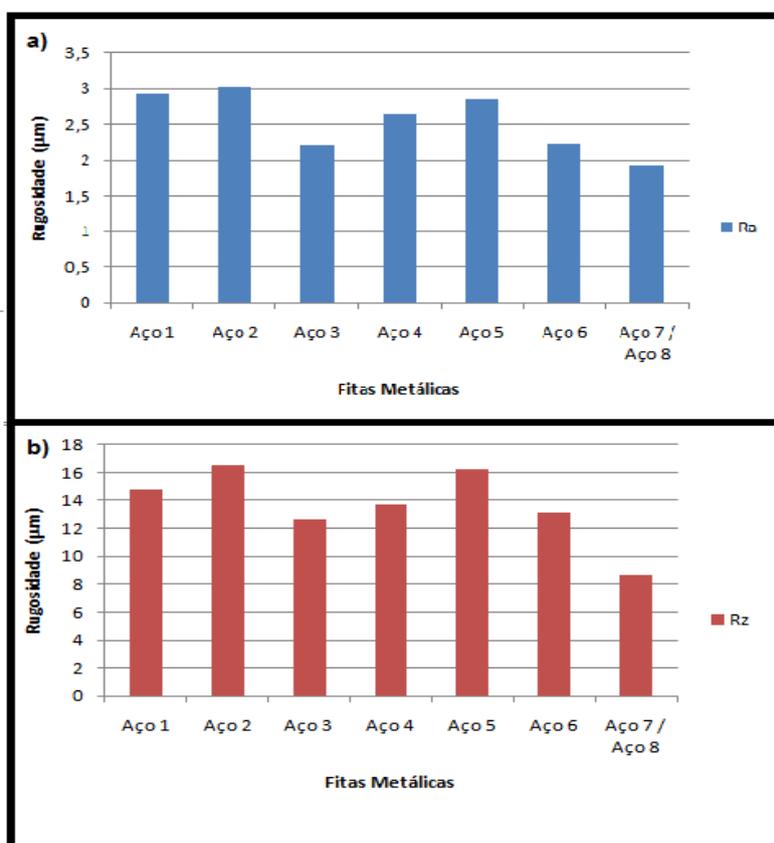


Figura 16 – a) Gráfico obtido para  $R_a$  e b)  $R_z$  do aço inox

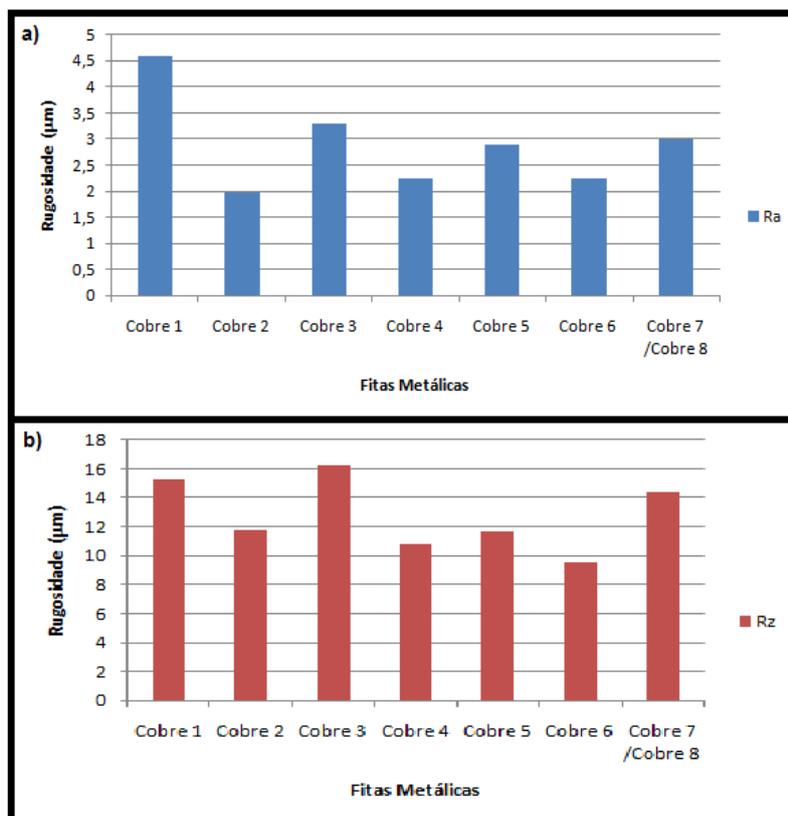


Figura 17 – a) Gráfico obtido para  $R_a$  e b)  $R_z$  do cobre

Após analisar os quatro gráficos, percebe-se que há uma maior variação nos gráficos das Figuras 17a e 17b, ou seja, uma maior variação na rugosidade, comprovando que o cobre é mais sensível a eletrocorrosão e que devido a essa sensibilidade sua superfície é mais facilmente danificada.

Observa-se, também, que as eletrocorrosões utilizando um potencial de 4 V (numerações 1, 2 e 3) proporcionaram maiores variações na rugosidade, quando comparada às eletrocorrosões com potencial de 2 V (numerações 4, 5 e 6). Uma variação muito alta na rugosidade pode ser um dos fatores que contribuem para diminuição da aderência da eletrodeposição do  $Sb/Sb_2O_3$  na superfície metálica, devido a menor área de contato entre as partículas eletrodepositadas e a superfície do metal.

A partir dos resultados, também pode ser observado que não houve uma ordem lógica de aumento ou de diminuição nas médias das rugosidades  $R_a$  e  $R_z$ , com o aumento do tempo e da diferença de potencial utilizados na eletrocorrosão.

### 4.3.1 Ensaio de Retilidade

De acordo com os resultados obtidos dos perfis de retilidade, constata-se que ambos os suportes metálicos (cobre e aço inox) possuem rugosidade aceitável dentro do limite de tolerância nominal definido (0,01 mm), visto que todos os pontos marcados na varredura estão dentro dos limites superiores e inferiores estabelecidos (linha verde), como pode ser observado na Figura 18 e Figura 19.

Observa-se que as duas curvas apresentam pontos fora dos limites da tolerância (pontos vermelhos), possivelmente isso deve ter ocorrido devido a algum risco na superfície das amostras.

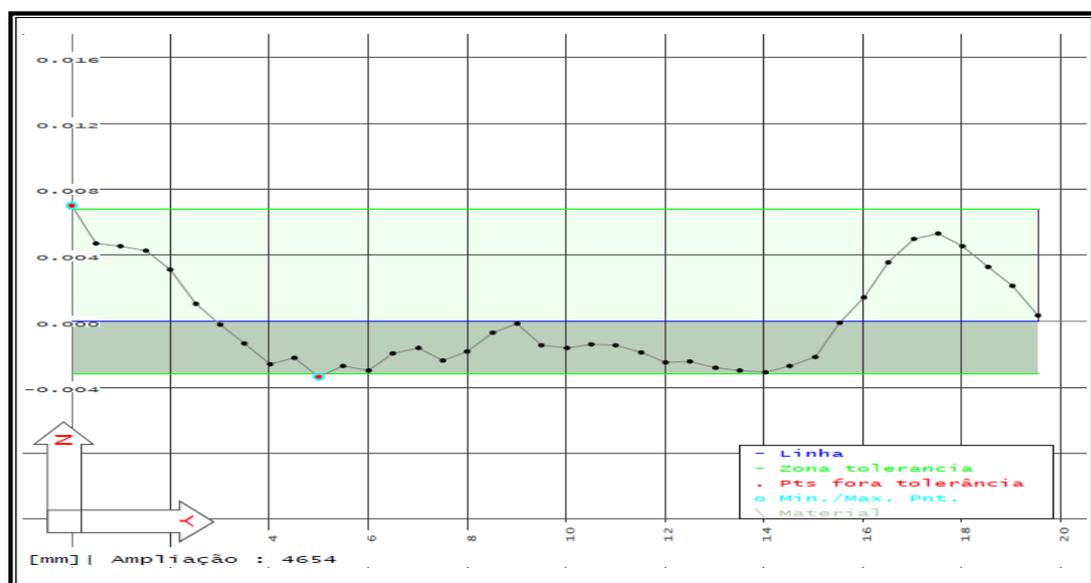


Figura 18 - Rugosidade do aço inox

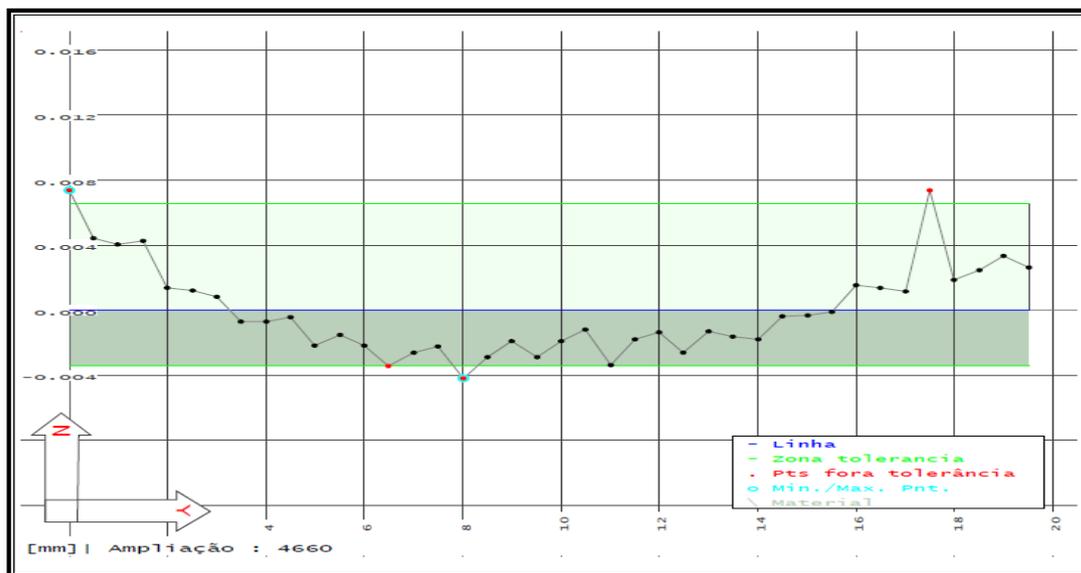


Figura 19 - Rugosidade do cobre

Através dos perfis traçados observa-se que o cobre presente na placa de fenolito apresenta um maior número de picos e vales, se comparado a fita de aço, mostrando que este apresenta uma superfície mais rugosa, corroborando com a análise que foi mostrada nos gráficos de rugosidade média, obtidos via microscópio eletrônico de varredura (Figuras 16a e 17a).

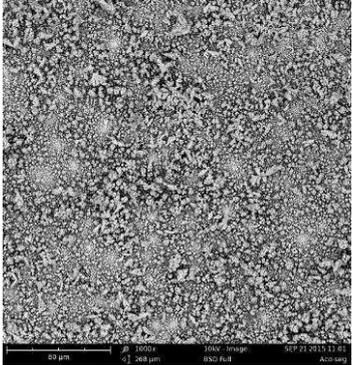
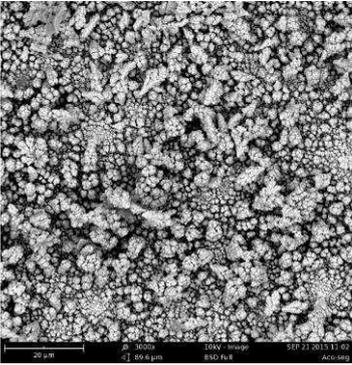
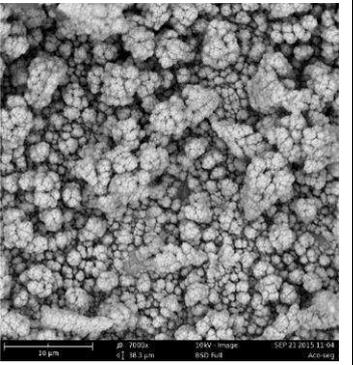
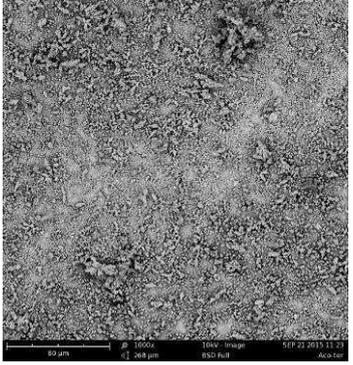
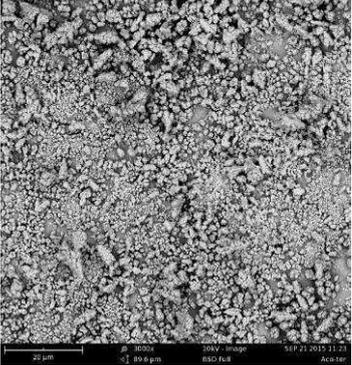
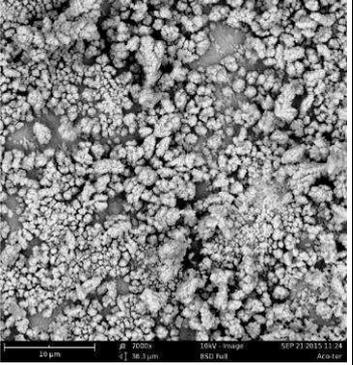
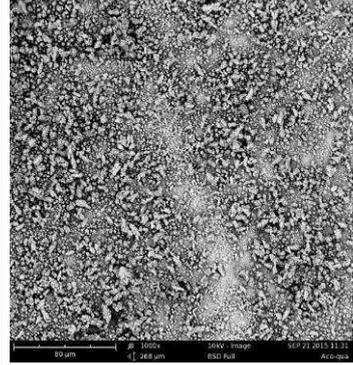
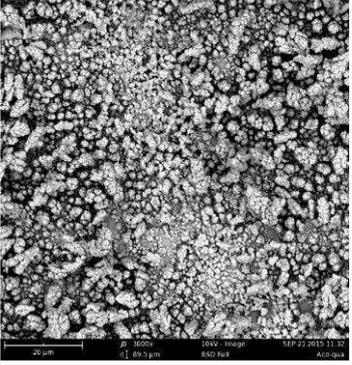
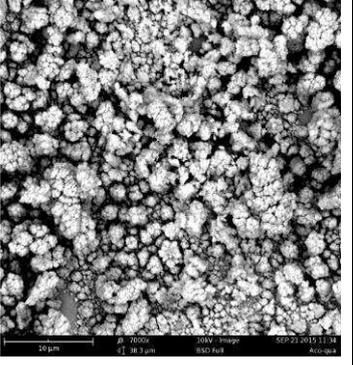
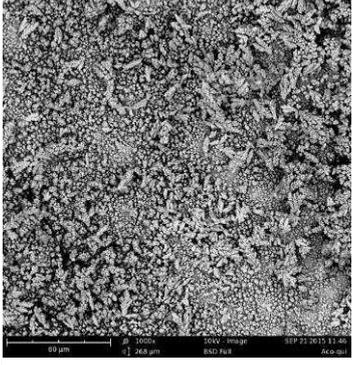
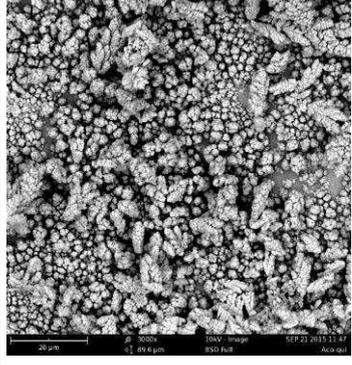
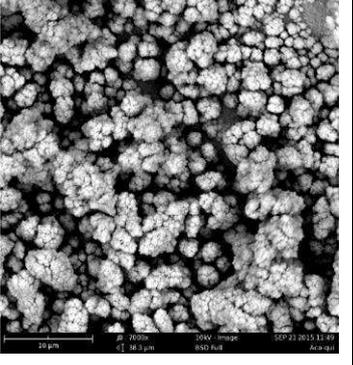
#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

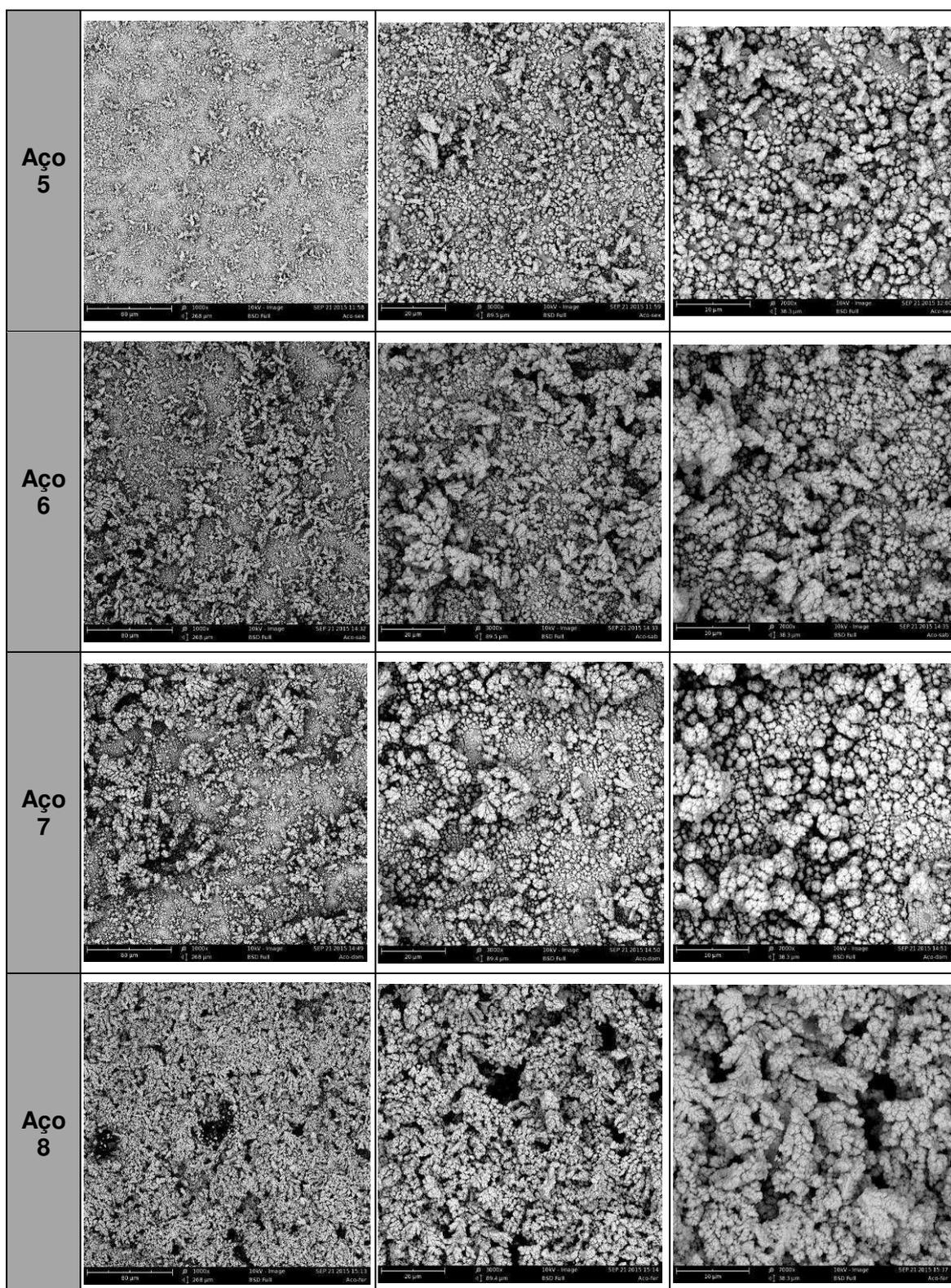
Com a finalidade de verificar o formato, os tamanhos dos grãos de  $Sb/Sb_2O_3$  eletrodepositado e as possíveis diferenças entre os tipos de eletrodeposição (4, 6 e 9 volts), foram obtidas imagens via microscópio eletrônico de varredura.

Como dito anteriormente, depósitos formados pela eletrodeposição apresentam variações na sua aparência externa, podendo ser rugosos, granulares, dendríticos, pulverulentos, planos e brilhantes (Ponte, [s.d.]). As morfologias superficiais obtidas nesta dissertação podem ser observadas nas imagens das Tabelas 6, 7, 8, 9, 10 e 11.

- **Eletrodeposição a 9 volts**

Tabela 6: Imagens obtidas pelo MEV das fitas de aço com eletrodeposição de 9 volts

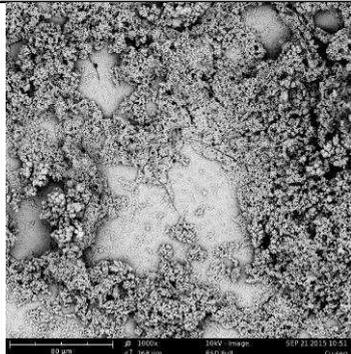
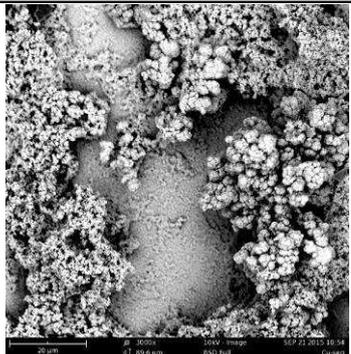
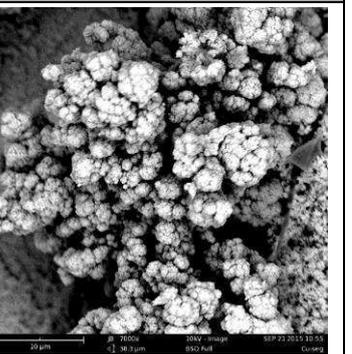
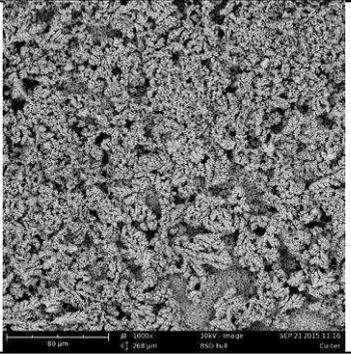
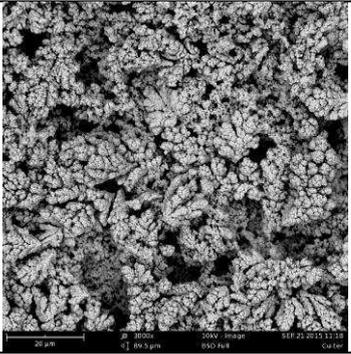
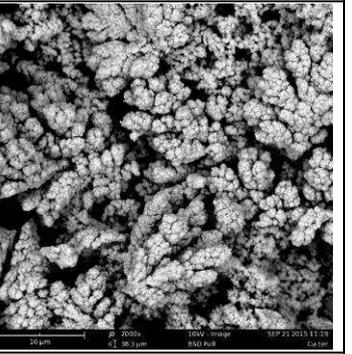
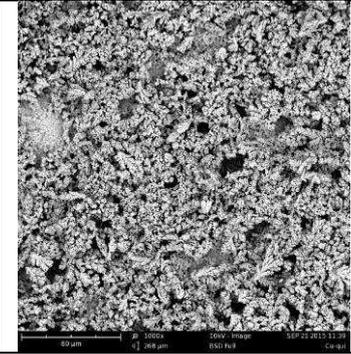
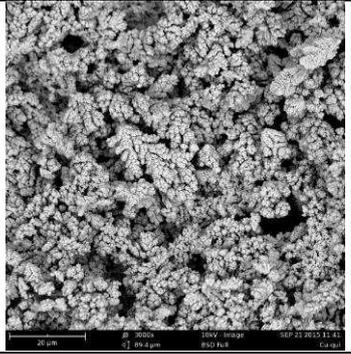
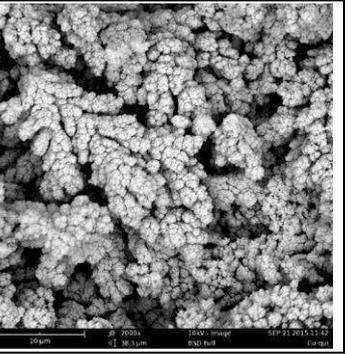
Fita	Aumento de 1000x	Aumento de 3000x	Aumento de 7000x
Aço 1			
Aço 2			
Aço 3			
Aço 4			

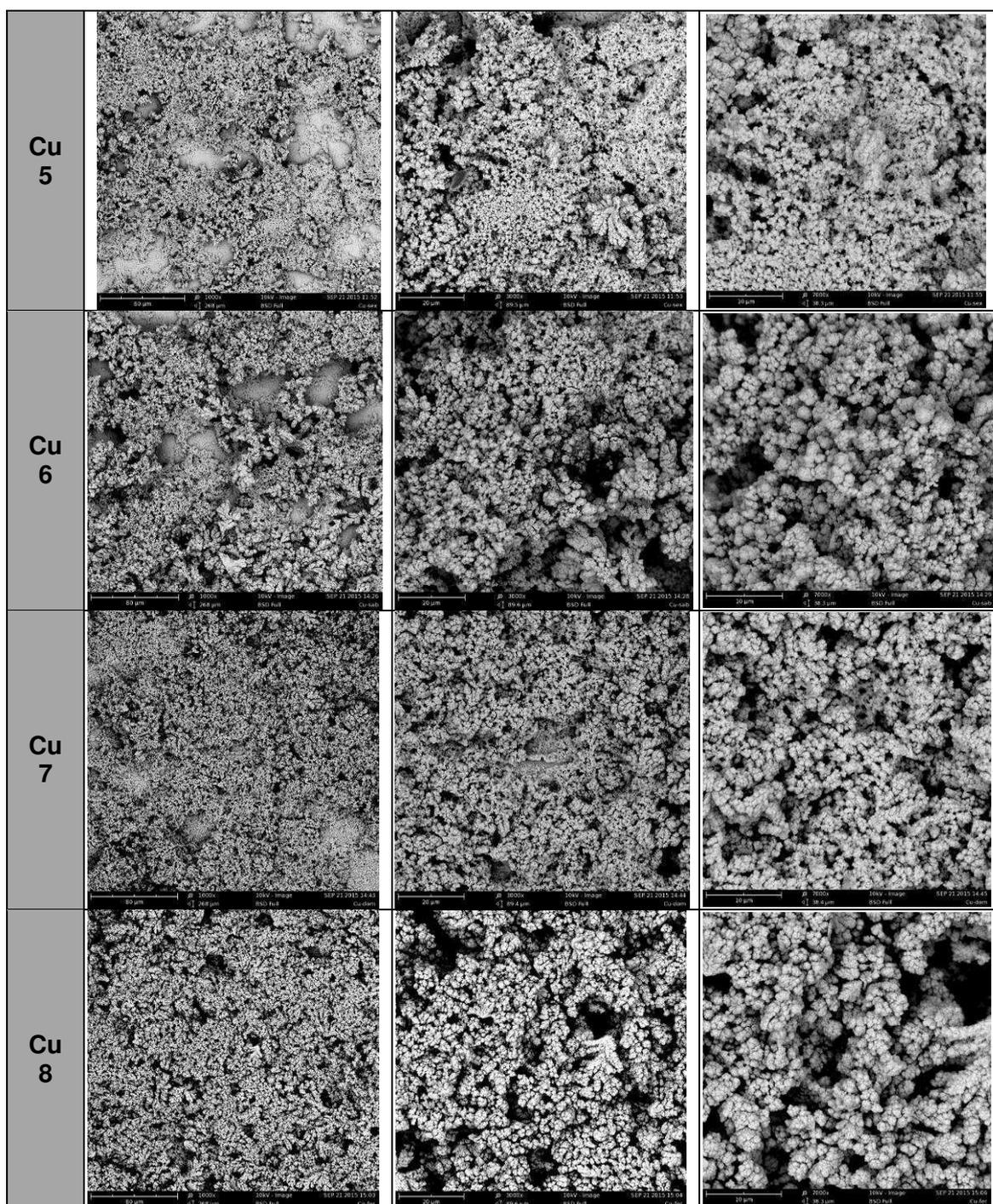


Pode-se observar nas imagens de MEV, da Tabela 6, que a eletrodeposição do  $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$  ocorre com densificações de diferentes tamanhos. Porém, existe um recobrimento da fita metálica na sua totalidade, representando

o que pode ser um fator importante para condução dos sinais elétricos produzidos pela reação catalítica entre o biorreceptor (enzima) e o analito alvo. Observa-se, também, que a morfologia do crescimento destas sobreposições se assemelha a pequenas esferas, menores que  $10\ \mu\text{m}$ . Apenas no aço 8 é que ocorre uma modificação na morfologia, possivelmente por ter sido utilizado o cobre no ânodo ao invés do aço na hora da eletrodeposição, havendo uma maior sobreposição de camadas depositadas, possivelmente, devido a sua maior condutividade.

Tabela 7: Imagens obtidas pelo MEV da eletrodeposição de 9 volts na fita de cobre

Fita	Aumento de 1000x	Aumento de 3000x	Aumento de 7000x
Cu 1			
Cu 2			
Cu 3	----	----	----
Cu 4			

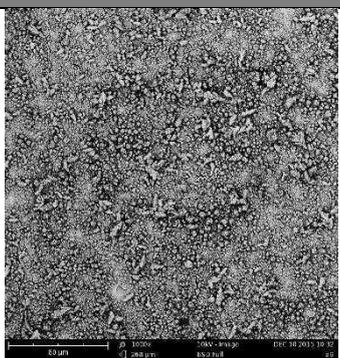
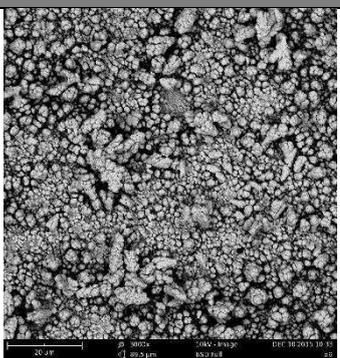
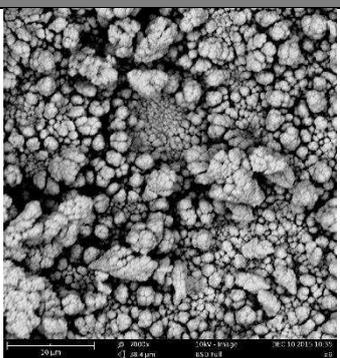
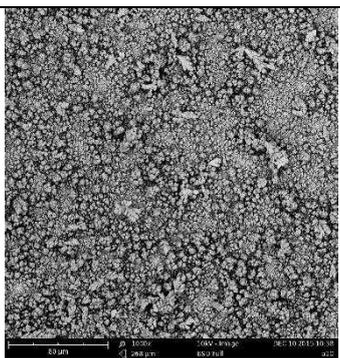
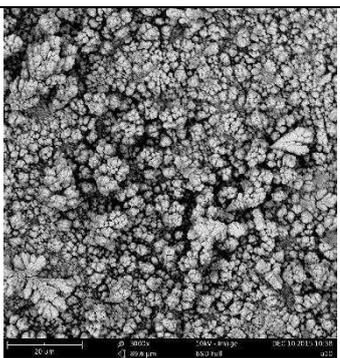
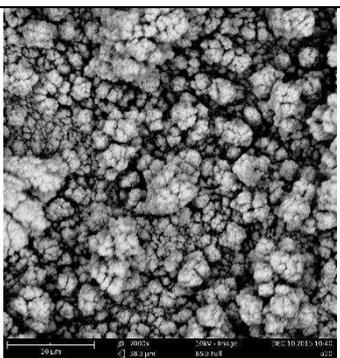
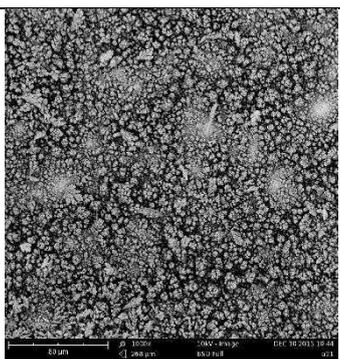
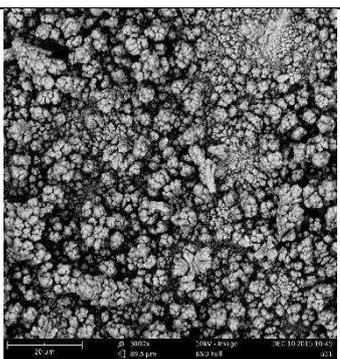
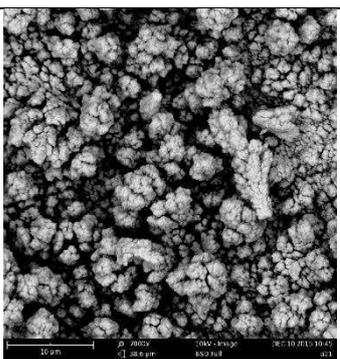


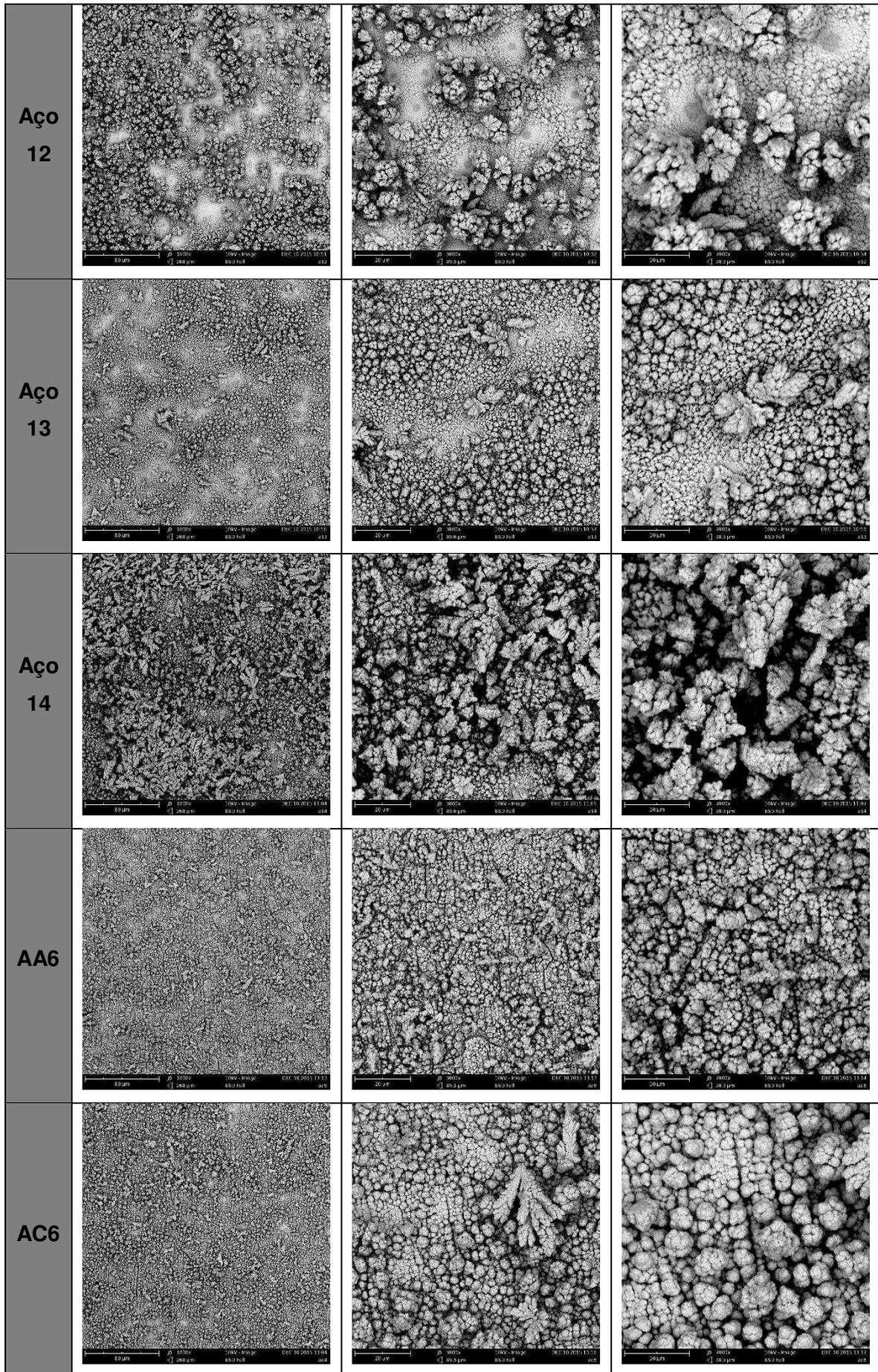
Ao analisar as imagens da Tabela 7 percebe-se que as partículas de  $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$  são pequenas, porém elas crescem de forma bem mais sobrepostas que no aço, o que pode contribuir para existência de espaços vazios entre os aglomerados, influenciando na condutividade dos sinais. A sobreposição deste crescimento, assemelha-se a um crescimento direcionado dessas partículas.

Ao comparar as duas morfologias, vemos as diferenças entre ambas, as fitas de aço estão recobertas mais uniformemente se comparadas as de cobre, que apresentam partículas de menor tamanho mais bem distribuídas sobre a superfície metálica. Ocorre uma pequena semelhança entre as eletrodeposições apenas no aço 8, onde a formação das partículas está parecida com as que ocorrem na superfície do cobre. Esta diferença pode ter sido influência da montagem do processo de eletrodeposição onde foi colocada a fita de cobre no ânodo e a fita de aço no cátodo, ao invés de serem fitas do mesmo metal.

- **Eletrodeposição 6 volts**

Tabela 8: Imagens obtidas por MEV das fitas de aço com eletrodeposição de 6 volts

Fita	1000x	3000x	7000x
Aço 9			
Aço 10			
Aço 11			

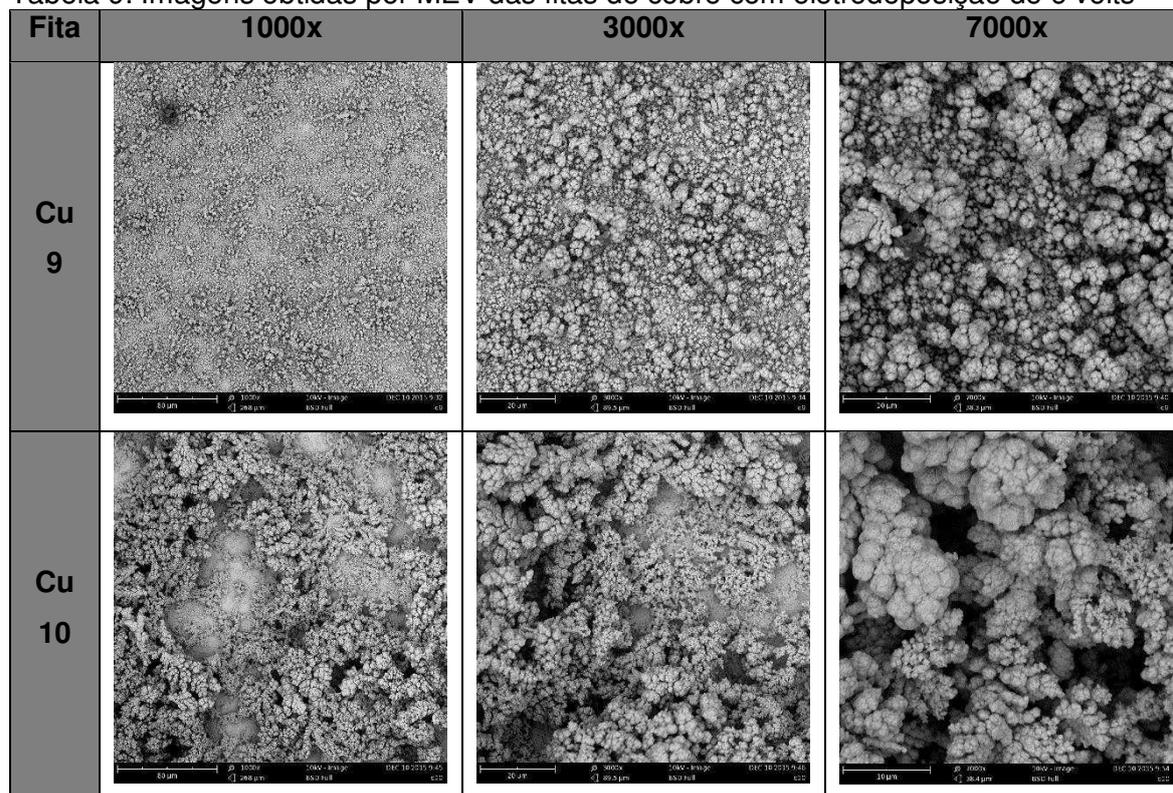


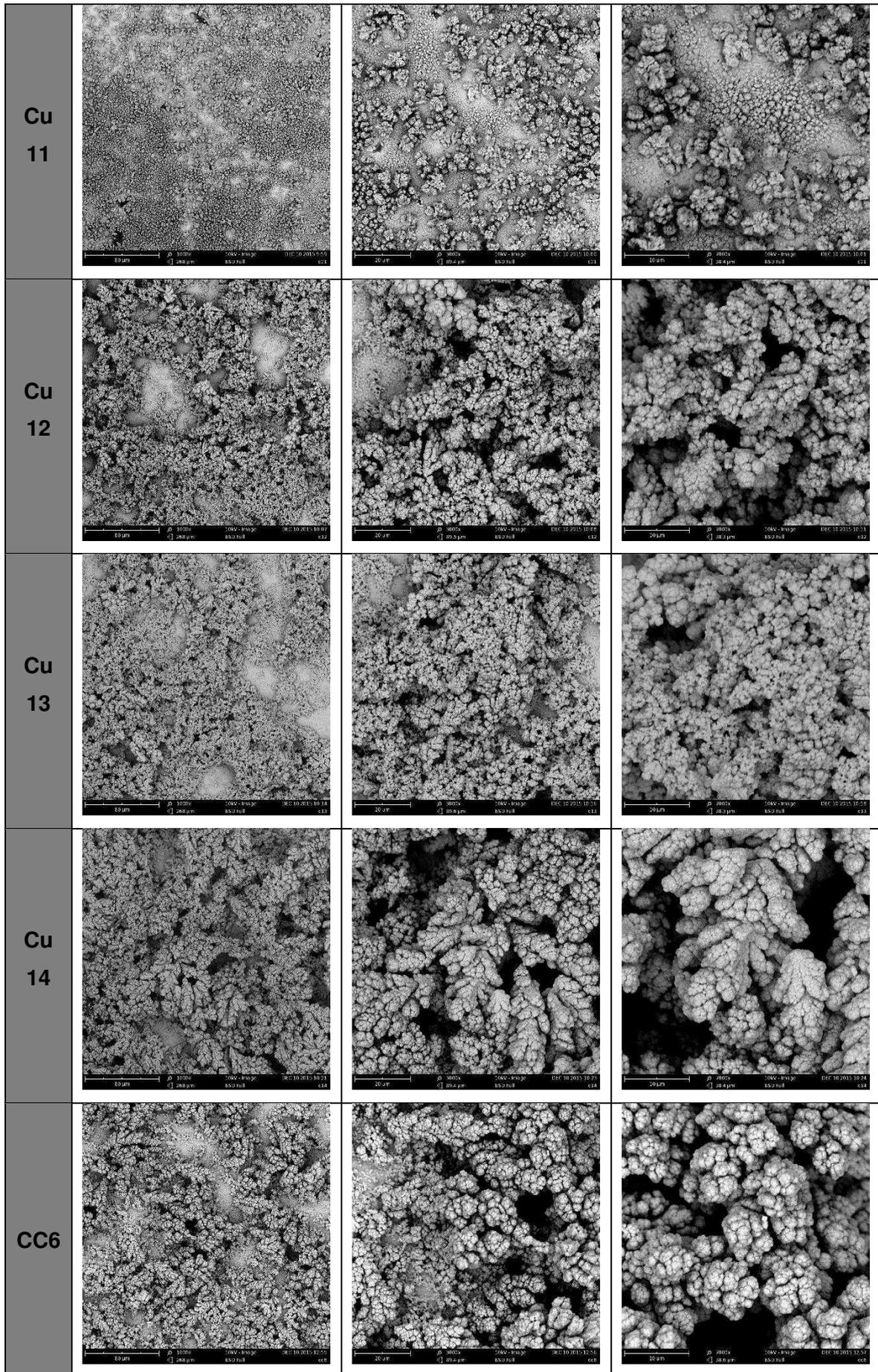
Ao observar as imagens da Tabela 8, é possível ver que não existem diferenças consideráveis com relação a morfologia do metal eletrodepositado e a distribuição das partículas na superfície do do aço inox, quando comparado com as imagens contidas na Tabela 6 (eletrodeposição a 9 volts). O eletrodepositado mantém a mesma aparência, ou seja, uma sobreposição de partículas formando uma única “esfera”.

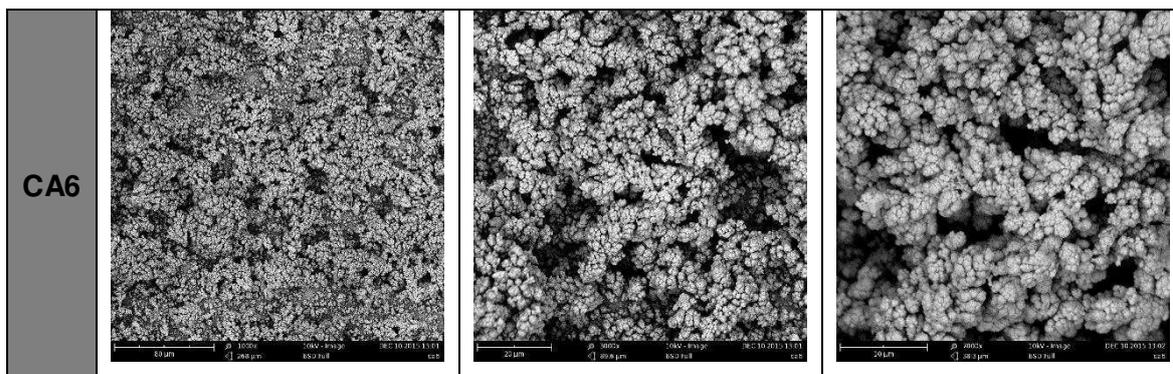
As amostras que apresentaram um perfil um pouco diferente das demais foram as do aço 12 (1 min + 2 v) e do aço 14 (3 min + 2 v), ambas apresentaram aglomerações do depositado em pontos espaçados da superfície e não de uma forma homogênea. Esse maior espaçamento pode influenciar na condução dos sinais captados pelos biossensores.

Com relação as duas superfícies que não passaram pelo processo de eletrocorrosão, AA6 (aço-aço) e AC6 (aço-cobre), é perceptível uma pequena diferença entre as sobreposições dos depositados. O AA6 apresenta sobreposições menores que os do AC6, porém os do AC6 aparentam uma maior coalescência. Ambos apresentam morfologia similar, apenas no AC6 aparecem depositados com formatos dendríticos, em poucas quantidades.

Tabela 9: Imagens obtidas por MEV das fitas de cobre com eletrodeposição de 6 volts







Ao observar as imagens da Tabela 9, quando comparamos com as amostras de aço que sofreram os mesmos procedimentos (Tabela 8), nota-se diferença na morfologia do depositado, porém quando comparados com as amostras de cobre da Tabela 7 percebe-se que existe semelhança entre eles, não havendo variação considerável quando se alterou a corrente na eletrodeposição.

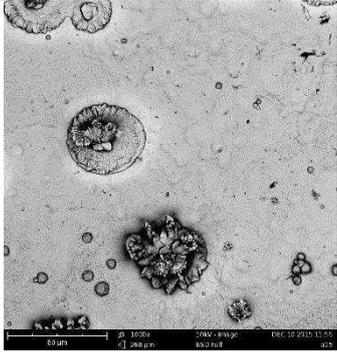
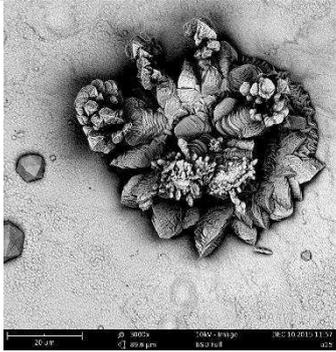
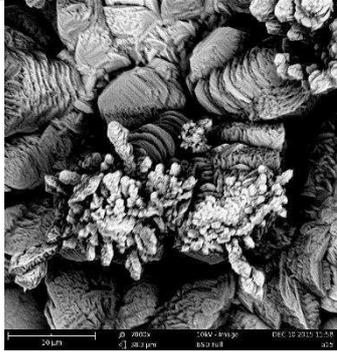
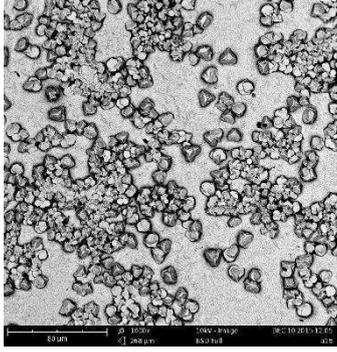
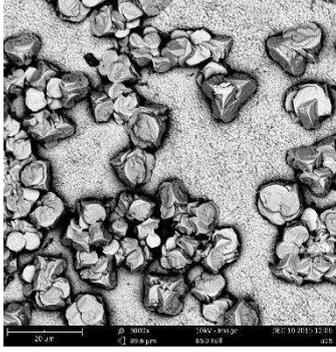
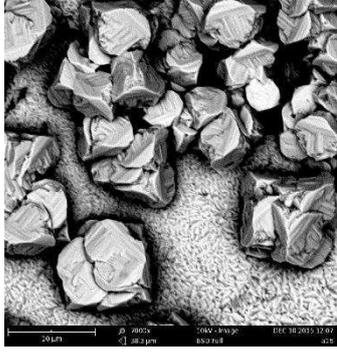
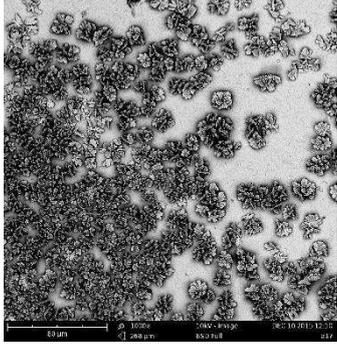
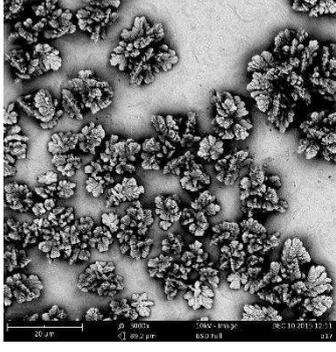
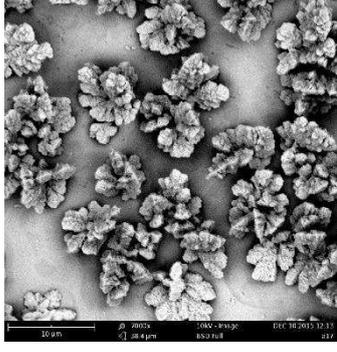
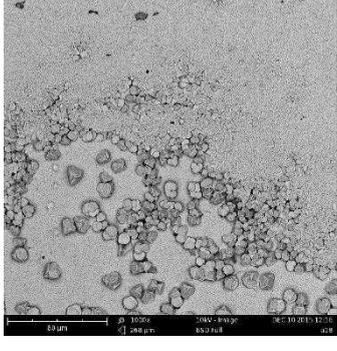
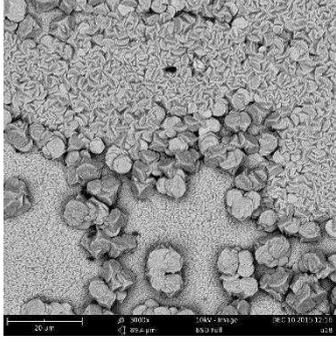
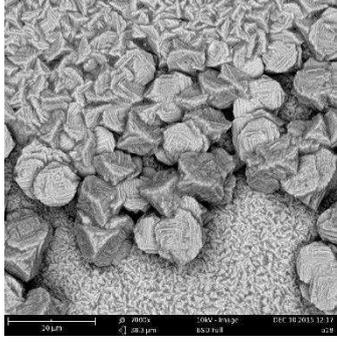
Pode ser observado, também, que as amostras que passaram pelo processo de corrosão de 2 volts, independentemente do tempo, apresentaram um melhor recobrimento da superfície quando comparadas com as amostras que passaram pela eletrocorrosão a 4 volts, estas apresentaram um menor recobrimento. Isto pode ter ocorrido devido a maior corrosão sofrida pelas amostras.

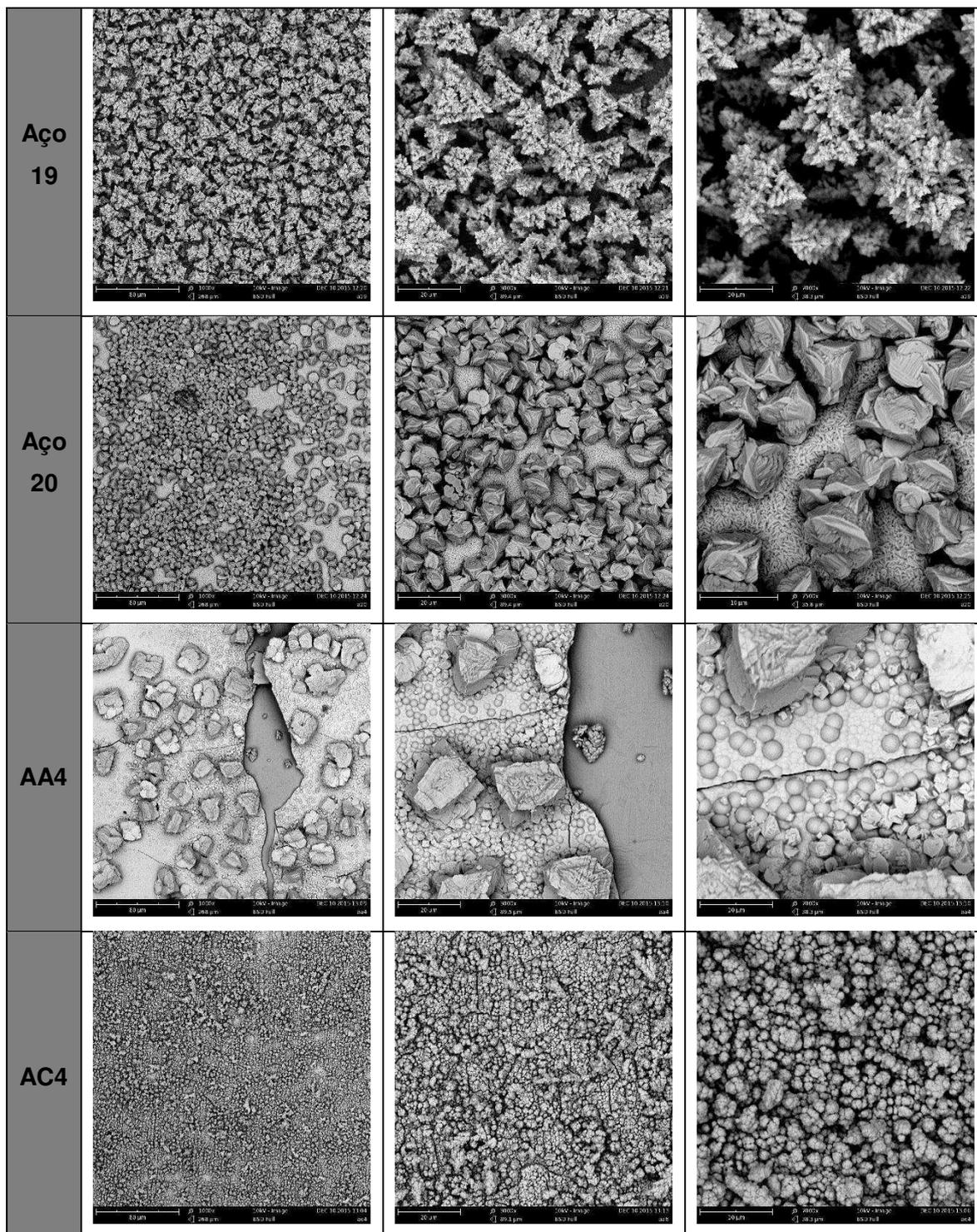
Ao comparar as duas amostras que não passaram pelo processo de eletrocorrosão, (CC6 e CA6), não é percebido grande diferença entre as duas amostras.

Quando se compara os tipos de superfície, percebe-se que as amostras de aço inox apresentam maior uniformidade na morfologia do depositado do que na das amostras de cobre. Essa diferença pode estar diretamente ligada ao fato da condutividade do aço ser menor que a do cobre, o que permite um crescimento menos acelerado do  $Sb/Sb_2O_3$  na superfície do aço, proporcionando uma melhor distribuição quando comparado ao cobre, que por ser melhor condutor proporciona um crescimento mais desordenado.

- Eletrodeposição 4 volts

Tabela 10: Imagens obtidas por MEV das fitas de aço com eletrodeposição de 4 volts

Fita	1000x	3000x	7000x
Aço 15			
Aço 16			
Aço 17			
Aço 18			



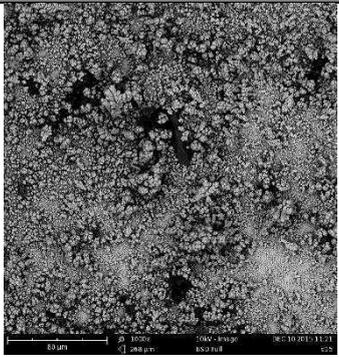
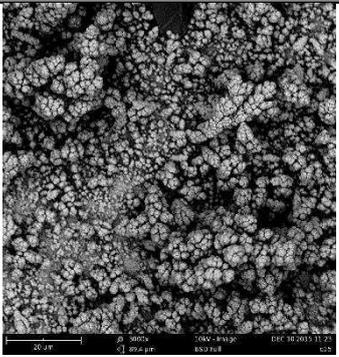
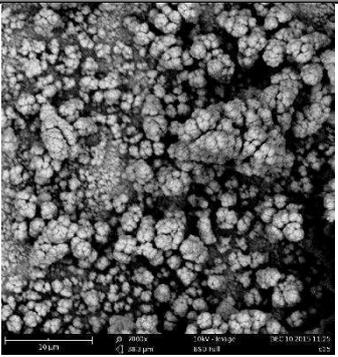
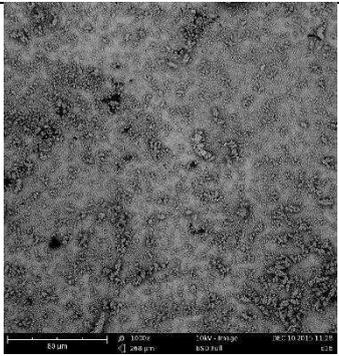
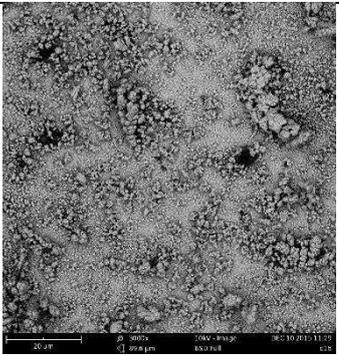
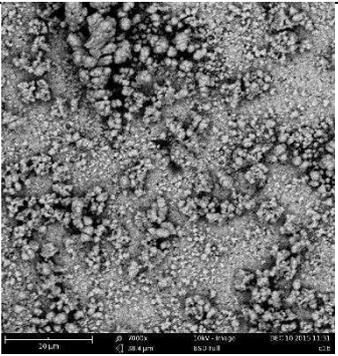
Ao observar a Tabela 10 podemos observar que dentre todas as imagens obtidas nesta dissertação, esta tabela é a que apresenta imagens das amostras com uma morfologia mais diferente de todas as outras, excetuando-se pela amostra AC4, que houve uma maior densificação das esferas. Na amostra Aço

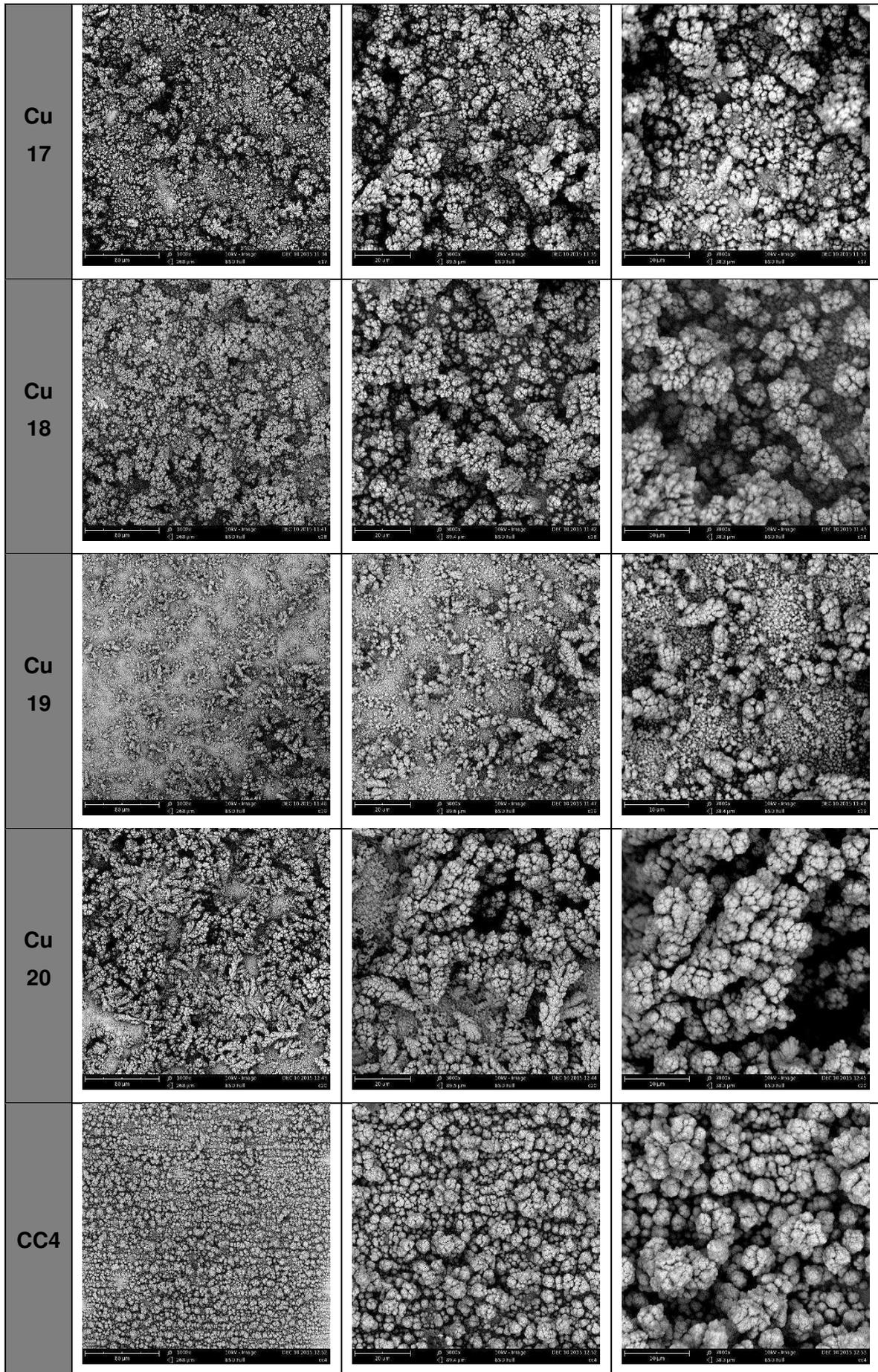
19 (2 min + 2 volts) a imagem nos mostra um depositado com sobreposições em formato piramidal.

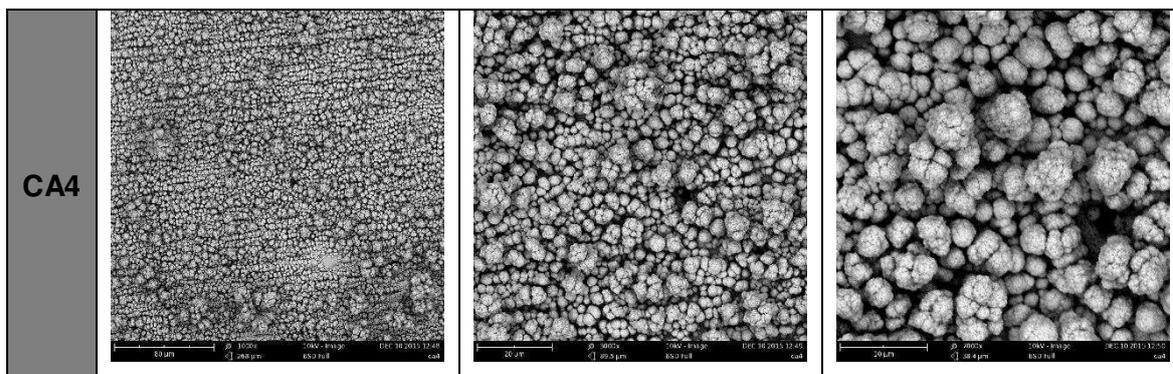
As imagens de outras amostras mostram depositados que possuem uma morfologia mais regular (Aço 16, Aço 18, Aço 20 e AA4), com secções retas, próximas de um plano. Possivelmente o depositado tomou esse formato devido ao baixo potencial imposto as amostras, o que tornou o processo de eletrodeposição lento, proporcionando um crescimento mais ordenado do Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositado no metal.

E ainda, as amostras Aço 15 e Aço 17, que obtiveram uma morfologia mais diferente de todas, em ambas as amostras o depositado cresceu apenas em pontos espalhados na superfície do metal, possivelmente devido a áreas que foram mais atacadas pela eletrocorrosão.

Tabela 11: Imagens obtidas por MEV das fitas de cobre com eletrodeposição de 4 volts

Fita	1000x	3000x	7000x
Cu 15			
Cu 16			





As imagens da Tabela 11 nos permite observar que a morfologia do depositado apresentou maiores densificações de antimônio nas amostras Cu 15, Cu 18 CC4 e CA4 e sobreposições com tamanhos mais uniformes que nos potenciais anteriores. Possivelmente, essa maior uniformidade seja devido ao menor potencial imposto nesse grupo, permitindo que o processo de eletrodeposição ocorresse mais lentamente.

A morfologia da amostra Cu 20, se mostrou bastante semelhante as que estavam sendo formadas nas amostras de cobre, com os potenciais de 9 e 6 volts.

As demais amostras deste grupo também apresentaram morfologias semelhante as demais, porém houve crescimento das sobreposições em lugares espaçados, o que pode influenciar na transmissão dos sinais.

#### 4.5 Teste de Adesividade (*Strip Test*)

Para a realização deste teste foram selecionados os suportes metálicos que obtiveram maior massa de Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pertencente a cada grupo de eletrocorrosão e, também, selecionado os eletrodos que não sofreram eletrocorrosão. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 12.

**Tabela 12:** Resultados obtidos no teste de adesividade (*Strip Test*)

Fita	Procedimento	Peso da Fita (g)	Fita + Sb/Sb2O3 (g)	Massa Sb/Sb2O3 aderida (g)
A1	1 min + 4 V (9V)	0,0159	0,0179	0,002
A4	1 min + 2 V (9V)	0,0169	0,0188	0,0019
A10	2 min + 4 V (6V)	0,0134	0,015	0,0016
A14	3 min + 2V (6V)	0,0122	0,0128	0,0006
A16	2 min + 4V (4V)	0,0116	0,0116	0
A19	2 min + 2V (4V)	0,0122	0,0126	0,0004
AA9	Eletrodeposição (9V)	0,016	0,0172	0,0012
AA6	Eletrodeposição (6V)	0,0158	0,017	0,0012
AA4	Eletrodeposição (4V)	0,0133	0,0143	0,001
C2	2 min + 4V (9V)	0,0145	0,016	0,0015
C4	1 min + 2V (9V)	0,017	0,0185	0,0015
C9	1 min + 4 V (6V)	0,014	0,0153	0,0013
C14	3 min + 2V (6V)	0,0126	0,0136	0,001
C15	1 min + 4V (4V)	0,0117	0,0128	0,0011
C18	1 min + 2V (4V)	0,0131	0,0139	0,0008
CC9	Eletrodeposição (9V)	0,0145	0,0156	0,0011
CC6	Eletrodeposição (6V)	0,0155	0,0165	0,001
CC4	Eletrodeposição (4V)	0,0165	0,0181	0,0016

Por meio dos dados obtidos no teste e expostos na Tabela 12, pode-se construir gráfico mostrado na Figura 20, para melhor visualização.

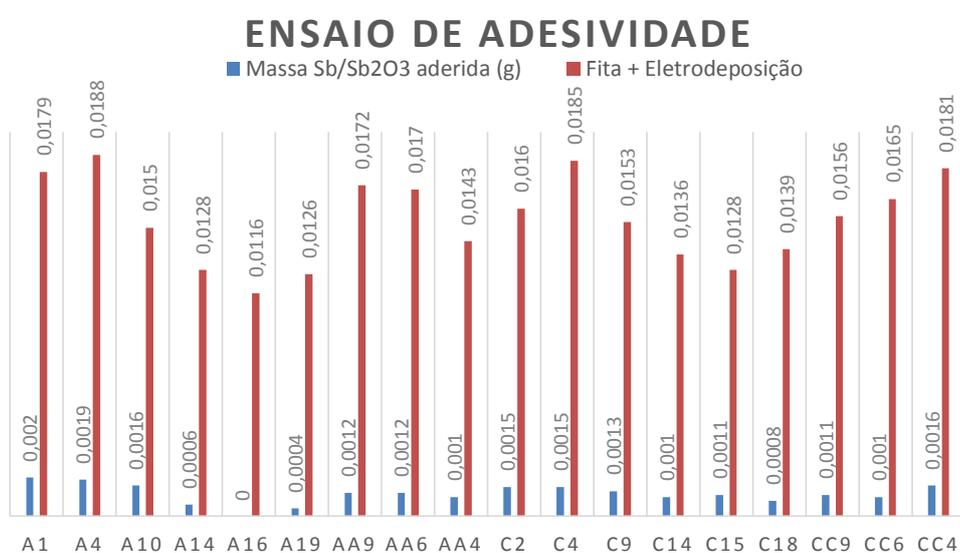


Figura 20 - Gráfico com os valores obtidos pelo teste de adesividade

Observa-se que a diferença de potencial aplicada às fitas metálicas no valor de 2 volts, se comparadas as fitas que passaram pela eletrocorrosão a 4 volts, obtiveram menor massa aderida à fita adesiva, ou seja, pode-se dizer que existe uma maior aderência do  $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$  quando a fita é submetida a uma tensão de 2 volts.

O eletrodo A16 aparece com o valor de 0,0 g pois não houve eletrodeposição do antimônio na superfície do metal, conforme pode ser visto na Figura 21. Apesar da imagem apresentar um recobrimento da cor preta, na amostra percebe-se um recobrimento com coloração diferente dos demais. Uma cor mais esbranquiçada no meio da amostra, onde deveria estar com a coloração preta. Fato este que aconteceu em grande parte das eletrodeposições a 4 volts, nas amostras de aço.

Figura 21: Teste de adesividade realizado nas fitas de aço inox.



Com relação as amostras que não passaram pelo processo de eletrocorrosão, todas apresentaram resultados semelhantes entre si. Não sendo possível obter uma conclusão de qual metal possui a melhor adesão na superfície.

Quando se compara os tipos de metais corroídos, observa-se que, na média, as fitas de aço apresentam uma menor adesão quando comparadas as de cobre, porém as amostras que, isoladamente, apresentaram menor massa no adesivo e, por consequência, maior adesão na superfície metálica foram as amostras de aço submetidas a eletrocorrosão com potencial de 2 volts.

Ao comparar as amostras que sofreram o processo de eletrocorrosão, com as que não sofreram tal processo, percebe-se, pela média, que as amostras que não passaram pelo processo de eletrocorrosão apresentam uma maior adesão do depositado na superfície dos metais, possivelmente devido a menor rugosidade da superfície, o que proporciona uma maior área de contato das partículas de Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a superfície do metal.

## 5 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o método usado para obtenção do óxido de antimônio por Tymecki (2006), não pôde ser confirmado através da caracterização por difração de raios X, possivelmente pela camada do óxido ser delgada.

De acordo com a análise realizada pelo método gravimétrico, conclui-se que o cobre é mais sensível a eletrocorrosão que o aço inox, pois apresentou uma maior perda de espessura média, em alguns casos chegando a ser totalmente corroída.

Com a análise dos resultados obtidos após os ensaios de rugosidade em conjunto com o teste de retilineidade, pode-se concluir que, no geral, a superfície do cobre que recobre o fenolito apresenta uma maior rugosidade, quando comparada a superfície das fitas de aço inox, o que pode proporcionar uma menor adesão do  $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$  depositado na superfície da fita de cobre.

No geral, as imagens de MEV mostraram que foi possível obter diferentes tipos de morfologia do depositado na superfície do metal e ainda foi possível observar que na maioria das amostras quase toda a superfície das fitas, seja as de aço inox seja as de cobre, estavam recobertas com o  $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$ , porém com grânulos e aglomerados de diferentes tamanhos, o que pode influenciar diretamente na condução dos sinais transmitidos por esses eletrodos.

De acordo com as classificações das morfologias pode-se dizer que houve a formação de depósitos na forma de pó, pois o eletrodo tornou-se de cor preta tão rapidamente quanto se iniciou a deposição do metal e estes depósitos apresentaram uma baixíssima aderência na superfície das fitas metálicas podendo ser removidos facilmente.

Após a realização do teste de adesividade (*strip test*) não se foi possível obter uma conclusão exata sobre esta propriedade nas fitas, pois na média as fitas de cobre apresentaram uma menor quantidade de massa aderida à fita adesiva. Porém quando se analisa os suportes isoladamente, o que possuiu menor massa aderida na fita adesiva foi de aço inox, submetido a uma eletrocorrosão com potencial de corrente de 2 volts durante 2 minutos e uma eletrodeposição com potencial de corrente de 4 volts.

Finalmente, pode-se concluir que dentre os dois metais escolhidos para realização destes tratamentos superficiais e levando em consideração apenas essa característica e a metodologia utilizada, o aço inox seria a melhor opção para o uso em biossensores, por apresentar uma maior resistência a corrosão, maior cobertura do Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a amostra com maior adesão do depositado em sua superfície.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALVES, M. L. **Reconhecimento da rugosidade em imagens monocromáticas por meio de análise de textura.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE, 2011.

STANDARD, A. S. T. M. D3359-09e2. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. **ASTM International**, 2009.

B. NASCIMENTO, V.; ANGNES, L. Eletrodos Fabricados por “Silk-Screen”. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 614 – 629, 1998.

BAHADIR, E. B.; SEZGINTÜRK, M. K. Electrochemical biosensors for hormone analyses. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 68, p. 62–71, jun. 2015.

BARRETT, C. S.; CUCKA, P.; HAEFNER, K. The crystal structure of antimony at 4.2, 78 and 298° K. **Acta Crystallographica**, v. 16, n. 6, p. 451-453, 1963.

BRITTON, H. T. S.; JACKSON, P. Structure of potassium antimony tartrate. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 31, n. 1965, p. 2958–2962, 1969.

CALIL, S. S.; SILVA, P. R. Q. DA. Biossensores : estrutura , funcionamento e aplicabilidade. p. 1–20, 2011.

CHAN, K. M. Quantitative Chemistry Experimental Technique (I): pH Measurement by Antimony Electrode. **Innovative School-level - XXXIV**, n. August, p. 75–88, ago. 2012.

CHEN, M. et al. Development of glucose amperometric biosensor based on a novel attractive enzyme immobilization matrix: Amino derivative of thiacalix[4]arene. **Analytica Chimica Acta**, v. 687, n. 2, p. 177–183, 2011.

DIAMOND, D. **Principles of Chemical and Biological Sensors.** Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

DINI, J. W. **Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates.** Reprint ed. Livermore, California: Noyes Publications, 1993.

FILHO, J. M. C. **Processos especiais de usinagem Eletroerosão.** Disponível em:

<[http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/crichigno/materiais/Processos\\_especiais.pdf](http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/crichigno/materiais/Processos_especiais.pdf)>. Acesso em: 23 set. 2015.

FILHO, O. F.; CAPELATO, D. M. Biossensores. **Química Nova**, p. 12, jan. 1992.

FURTADO, R. F. et al. **Aplicações de biossensores na análise da qualidade de alimentos.** **Documentos**, 117. Fortaleza: [s.n.].

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. Introduction to Electrodeposition: Basic Terms and Fundamental Concepts. In: **Theory and Practice of Metal Electrodeposition.** 1ª. ed. Nova Iorque: Springer Science, 2015. v. 1p. 1–24.

HARPER, A.; ANDERSON, M. R. Electrochemical glucose sensors-developments using electrostatic assembly and carbon nanotubes for biosensor construction. **Sensors**, v. 10, n. 9, p. 8248–8274, 2010.

ILES, R.; KALLICHURN, H. What will be the Future Development of

Electrochemical Biosensors for the Detection and Quantification of Biomarkers? **Bioengineering & Biomedical Sci**, v. 2, n. 4, p. 1–5, 2012.

IUPAC. **Electrochemical Biosensors: Recommended Definitions and Classification** International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Grã Bretanha: [s.n.].

KASSANOS, P. et al. Towards the development of an electrochemical biosensor for hCGbeta detection. **Physiological measurement**, v. 29, n. 6, p. S241–54, jun. 2008.

KILLARD, A. J.; SMYTH, M. R. Creatinine biosensors: Principles and designs. **Trends in Biotechnology**, v. 18, n. 00, p. 433–437, 2000.

LEE, J. O. et al. Aptamers as molecular recognition elements for electrical nanobiosensors. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 390, p. 1023–1032, 2008.

LIMA, R. M. M. DE. **Desenvolvimento de Protótipos Biossensores Eletroquímicos para Avaliação de Níveis Glicêmicos e Sequências Nucleotídicas**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

LINCOT, D. Electrodeposition of semiconductors. **Thin Solid Films**, v. 487, n. 1–2, p. 40–48, 2005.

LISBOA, A.; BARIN, C. S. Eletrodeposição de Ligas Metálicas Nobres para Fabricação de Jóias e Jóias Folheadas. **Artigo Original**, v. 8, n. 1, p. 27–33, 2009.

LONG, F. et al. Recent Progress in Optical Biosensors for Environmental Applications. In: RINKEN, T. (Ed.). **State of the Art in Biosensors: Environmental and Medical Applications**. 1ª. ed. Rijeka: InTech, 2013. v. 1p. 3–28.

LOWE, C. R. **Overview of Biosensor and Bioarray Technologies. Handbook of Biosensors and Biochips**. 1. ed. Cambridge, UK: Wiley, 2008.

MALHOTRA, B. D.; TURNER, A. P. F. **Advances in Biosensors: Perspectives in Biosensors**. 1ª. ed. Stamford: JAY Press INC., 2003.

MONOŠÍK, R.; STREĎANSKÝ, M.; ŠTURDÍK, E. Biosensors - classification, characterization and new trends. **Acta Chimica Slovaca**, v. 5, n. 1, p. 109–120, abr. 2012.

PACHALY, R. **Análise da rugosidade superficial do esmalte humano exposto ou não à ação de agente clareador após escovação com diferentes dentífricos**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2009.

PATHAK, P.; KATIYAR, V. K.; GIRI, S. Cancer Research - Nanoparticles, Nanobiosensors and Their Use in Cancer Research. **Cancer Research**, v. 3, p. 1–14, 2007.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6 A, p. 1012–1021, 2002.

PERUMAL, V.; HASHIM, U. Advances in biosensors: Principle, architecture and applications. **Journal of Applied Biomedicine**, v. 12, n. 1, p. 1–15, 2014.

PONTE, H. DE A. **Fundamentos da Eletrodeposição: Introdução**. Disponível em: <<http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Fundamentos da Eletrodeposicao.pdf>>. Acesso em: 28 dez. 2015.

PRAYOGA, I. .; MULYASURYANI, A.; PRASETYAWAN, S. Construction and Characterization of Conductometric Biosensor for Determination of the Diazinon Concentration. **Makara J. Sci.**, v. 18, n. 1, p. 26–30, 2014.

PUNDIR, C. S.; YADAV, S.; KUMAR, A. Creatinine sensors. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 50, p. 42–52, 2013.

REITZ, F. J. et al. Aplicando o MSA na medição da rugosidade superficial. **Banas Qualidade**, p. 118 – 125, set. 2009.

ROSATTO, S. S. **Desenvolvimento de um Biossensor Amperométrico para Fenol a Base de Peroxidase e Sílica Modificada**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2000.

**Rugosidade**. Disponível em: <[http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/.../09\\_Capitulo\\_3\\_-\\_Rugosidade.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/.../09_Capitulo_3_-_Rugosidade.pdf)>. Acesso em: 5 out. 2015.

SHANTILATHA, P.; VARMA, S.; MITRA, C. K. Designing a Simple Biosensor. In: MALHOTRA, B. D.; TURNER, A. P. F. (Eds.). . **Advances in Biosensors: Perspectives in Biosensors**. Stamford: JAY Press INC., 2003. p. 2.

SILVA, M. V. F. et al. CORROSÃO DO AÇO-CARBONO: UMA ABORDAGEM DO COTIDIANO NO ENSINO DE QUÍMICA. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 293–296, 2015.

**Site Sigma Audrich**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/244791?lang=pt&region=BR>>. Acesso em: 30 jul. 2015.

SOUZA, M. DE F. B. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS APLICADOS À ELETROANÁLISE: UMA BREVE ABORDAGEM. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 1997.

TURNER, A. P. F. Biosensors. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 5, p. 49–53, 1994.

TYMECKI, L.; ROZUM, B.; KONCKI, R. A Very Simple Biosensing System for Educational Purposes. In: **Chem. Anal. (Warsaw)**. Varsóvia: [s.n.]. v. 51p. 977–985.

UNGUREANU, G. et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 326–342, 2015.

VARDAR SEZGIN, H.; GÖKÇEL, H. İ.; DILGIN, Y. Adsorptive anodic stripping voltammetric determination of antimony(III) on a glassy carbon electrode using rivastigmine as a new chemical receptor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 209, p. 686–694, mar. 2015.

WANG, J. Electrochemical biosensors: Towards point-of-care cancer diagnostics. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 10, p. 1887–1892, abr. 2006.

ZHANG, S.; WRIGHT, G.; YANG, Y. Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. **Biosensors & bioelectronics**, v. 15, p. 273–282, 2000.