



Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ
Curso de Química com Atribuições Tecnológicas

Leandro Vitor da Silva

**Desenvolvimento de modelo teórico-experimental otimizado para
eletrodeposição de Pb, Zn e Cd em microeletrodo modificado com filme de
bismuto**

Rio de Janeiro, RJ

2022

Leandro Vitor da Silva

**Desenvolvimento de modelo teórico-experimental otimizado para
eletrodeposição de Pb, Zn e Cd em microeletrodo modificado com filme de
bismuto**

Trabalho de conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a conclusão da graduação em Química com Atribuições Tecnológicas

Orientadores:

Profa. Dra. Maiara Oliveira Salles

Prof. Dr. Daniel Grasseschi

Rio de Janeiro, RJ

2022

Leandro Vitor da Silva

**Desenvolvimento de modelo teórico-experimental otimizado para
eletrodeposição de Pb, Zn e Cd em microeletrodo modificado com filme de
bismuto**

Trabalho de conclusão do curso de
Química com Atribuições Tecnológicas do
Instituto de Química, Centro de Ciências
Matemáticas e da Natureza, Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos para a conclusão da graduação
em Química com Atribuições Tecnológicas

Orientadores:

Profa. Dra. Maiara Oliveira Salles

Prof. Dr. Daniel Grasseschi

COMISSÃO EXAMINADORA:

Carla Santana Santos – Ruhr University Bochum

Sérgio de Paula Machado – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Aqueles com sonhos não dormem para os tornar realidade.

2022

AGRADECIMENTOS

Sou eternamente grato ao amor, paciência e dedicação dos meus pais, Lenilda e Manoel, que possibilitaram esta conquista com sua luta diária, fornecendo todo o alicerce para eu realizar meu sonho, com carinho e atenção nos momentos de maior necessidade, zelando pela minha saúde física e mental e assegurando toda a estrutura necessária, amo vocês pais. Sou grato a minha companheira para a vida toda, Larissa, obrigado ao destino por me permitir viver um amor tão intenso ao lado desta pessoa incrível, que com suas palavras acalentadoras me acalma nas crises, se importa muito com meu bem-estar, me trata com ternura e carinho e me recarrega de energia todo final de semana com seu amor e afeto, permitindo suportar a rotina corrida da semana, te amo Lala. Apesar de ser filho único, encontrei meus irmãos ao longo da vida, sou grato ao destino por alinhar meu caminho com a trajetória destas pessoas, no ensino fundamental com meu irmão Felipe, e no início da graduação com meus outros irmãos Foos e Gabriela, a minha gratidão a vocês permeia o nosso convívio diário e vem à tona nos momentos do “Eu amo vocês”. Sou grato aos meus orientadores, Maiara e Daniel, que depositaram confiança, energia e determinação em mim, vide todas as reuniões semanais que realizamos em mais de dois anos de trabalho, toda a paciência, dedicação, atenção e tempo depositados em cada revisão de um resumo, poster e deste presente trabalho, me impulsionando para um novo patamar como profissional. Sou grato aos meus amigos do Instituto de Química, Adriana, Guilherme, Julia, Juliana, Malu e Tatiana, que estiveram comigo e foram ótimas companhias nas disciplinas da graduação, nos almoços e no transporte para casa, cada conversa foi no mínimo uma terapia, como preciosos minutos de lazer. Sou grato ao grupo de pesquisa do LabITAn, com pessoas profissionais, integras e amorosas, tenho a agradecer em especial à Carol, sem sua paciência não teria realizado os experimentos deste trabalho, obrigado por ser tão amável. A TODOS aqui citados e aos outros que não tive linhas para citar ou desenvolver, a tia Nina, tia Leci, minha avó, a minha mais nova família, dona Edilene, Duda e seu Rosan, sou grato por serem pessoas tão amáveis e atenciosas comigo, cada pessoa na minha vida foi importantíssima para formar cada traço da minha existência, se hoje sou quem sou, garanto que de vocês veio a referência de força, respeito, coragem, determinação, paciência, amor e integridade, que estão em falta nas pessoas hoje em dia, mas que está presente em todos vocês, obrigado a todos, do fundo do meu coração.

RESUMO

Silva, Leandro Vitor da; Grasseschi, Daniel; Salles, Maiara Oliveira. **Desenvolvimento de modelo teórico-experimental otimizado para eletrodeposição de Pb, Zn e Cd em microeletrodo modificado com filme de bismuto.** Rio de Janeiro, 2022, p.130. Trabalho de conclusão de curso – Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Técnicas eletroanalíticas veem sendo muito utilizadas para determinação de metais, devido a sensibilidade, baixos limites de detecção e seletividade obtidos com instrumentação de baixo custo e análises rápidas. Nesse contexto, eletrodos modificados com bismuto têm sido empregados como uma alternativa mais amigável ao meio ambiente e por apresentar alta sensibilidade. Nesse sentido, foram desenvolvidos modelos teóricos e experimentais para investigar a interação de metais potencialmente tóxicos, comumente analisados pela voltametria de redissolução anódica, como chumbo, cádmio e zinco, com filme de bismuto. Para o modelo teórico, baseado na Teoria do funcional de densidade, foram construídos clusters de Bi onde foi avaliada a adsorção dos analitos. O modelo experimental foi obtido a partir da metodologia da voltametria de redissolução otimizada com planejamento de Plackett & Burman e planejamento fatorial completo. A correlação do modelo teórico com os dados experimentais obtidos pela metodologia otimizada, demonstrou que quanto menor for o tamanho de partícula formada pelo analito durante a etapa de eletrodeposição (Pb<Cd<Zn) maior será a sensibilidade, repetibilidade da altura de pico e menores serão seus os limites de detecção e quantificação, devido a maior uniformidade em sua eletrodeposição. O modelo teórico-experimental se mostrou robusto e eficaz, permitindo a quantificação de Pb em amostras reais de bijutérias.

Palavras-chave: Filme de bismuto; Teoria do Funcional de Densidade; Planejamento de experimentos; Plackett & Burman; Chumbo; Cádmio; Zinco; Bijuteria.

ABSTRACT

Silva, Leandro Vitor da; Grasseschi, Daniel; Salles, Maiara Oliveira. **Development of theoretical-experimental model optimized for electrodeposition of Pb, Zn e Cd on microelectrode modified with bismuth film.** Rio de Janeiro, 2022, p.130. Trabalho de conclusão de curso – Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Electroanalytical techniques have been widely used for metal determination due to their sensitivity, low detection limits, and selectivity obtained with low-cost instrumentation and rapid analysis. In this context, electrodes modified with bismuth have been used as a more environmentally friendly alternative because of their high sensitivity. In this sense, theoretical and experimental models were developed to investigate the interaction of potentially toxic metals, commonly analyzed by anodic stripping voltammetry, such as lead, cadmium, and zinc, with bismuth film. Based on the density functional theory, Bi clusters were constructed for the theoretical model where the adsorption of analytes was evaluated. The experimental model was obtained from the methodology of optimized redissolution voltammetry with Plackett & Burman design and full factorial design. The correlation of the theoretical model with the experimental data obtained by the optimized methodology demonstrated that the smaller the particle size formed by the analyte during the electrodeposition step (Pb<Cd<Zn), the greater the sensitivity, repeatability of the peak height and smaller the limits of detection and quantification will be, due to the greater uniformity in its electrodeposition. The theoretical-experimental model proved to be robust and effective, allowing the quantification of Pb in real samples of low-cost jewelry.

Keywords: Bismuth film; Density Functional Theory; Experiment planning; Plackett & Burman; Lead; Cadmium; Zinc; Low-cost Jewelry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A) Rampa de potencial vs tempo na CV; B) Voltamograma cíclico obtido para ferricianeto $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, vs. Ag/AgCl KCl sat.; C) Rampa de potencial vs tempo para ASV; D) Voltamograma obtido para $\text{Bi}^{3+} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, vs. Ag/AgCl, tampão acetato (pH=4,75).	23
Figura 2: A) Gráfico de potencial (V) vs. Tempo (s) da técnica ASV. Representação da estrutura atômica da eletrodeposição dos analitos sobre o filme de bismuto nas etapas de: B) pré-concentração; C) pré-redissolução; D) Redissolução.....	24
Figura 3: A) Varredura de potencial como onda quadrada; B) Voltamogramas da varredura direta (I_1), varredura de retorno (I_2) e a somatória dos sinais (I_R).	25
Figura 4: Representação da estrutura atômica da eletrodeposição do filme de bismuto e analitos com o preparo, A) <i>ex situ</i> e B) <i>in situ</i>	27
Figura 5: Curvas de distribuição de espécies de cádmio (A), antimônio (B), chumbo (C) e zinco (D), com ligante OH^-	30
Figura 6: Espaço de variáveis representado para um planejamento de composição central de 3 fatores, com visão tridimensional e em perspectiva.	34
Figura 7: Representação da formação das bandas de valência e condução em sistemas com muitos átomos.	40
Figura 8: DOS das proximidades nível Fermi do <i>bulk</i> da estrutura cristalina do bismuto (HOFMANN, 2006).....	41
Figura 9: Diagrama dos níveis de energia dos orbitais de fronteira do eletrodo e espécies em solução.....	42
Figura 10: Diagrama de fases para estrutura cristalina do bismuto (CHEN et al., 2016).	44
Figura 11: Representação da célula primitiva (A) e célula unitária (B) da estrutura cristalina do bismuto.....	44
Figura 12: A) Representação dos planos da família {111} na célula primitiva da estrutura cristalina do bismuto. B) Vista da superior do plano (111).	45
Figura 13: Metodologia e parâmetros empregados na SWASV-CV utilizada nas análises com o filme de bismuto.	48
Figura 14: A) Cluster com 24 átomos Bi em uma monocamada ($\text{Bi}_{24\text{m}}$); B) Cluster com 54 átomos Bi em uma monocamada ($\text{Bi}_{54\text{m}}$); C) Cluster com 96 átomos Bi em	

uma monocamada (Bi96m); D) Vista lateral e superior do cluster com 169 átomos Bi em bicamada (Bi169d).	51
Figura 15: Sítio com uma ligação na borda do cluster (L1B); Sítio com uma ligação na região inferior ao cluster (L1I); Sítio com uma ligação na parte superior do cluster (L1S); Sítio com duas ligações na parte superior do cluster (L2S); Sítio com três ligações na parte superior do cluster (L3S).	52
Figura 16: Voltamograma cíclico de ferricianeto de potássio 0,1 mol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ , vs. Ag/AgCl KCl sat., utilizando: A) macroeletrodo; B) microeletrodo. Parâmetros: $V_{scan} = 100 \text{ mV s}^{-1}$; <i>Step</i> de potencial = 2,44 mV.....	55
Figura 17: Voltamogramas obtidos dos ensaios 15, 18 e 22, da modelagem com planejamento completo de composição central e pontos axiais. As condições experimentais utilizadas nos ensaios estão descritas na Tabela 10.	63
Figura 18: Superfícies de resposta para a média do sinal analítico de Zn, Cd e Pb(A), e para o sinal individual de Zn (B), Cd (C) e Pb (D). Parâmetros das superfícies em A, C e D: $T_{dep} \text{ (s)} = \{90,450\}$; Amplitude (mV)= {40, 120}; $f \text{ (Hz)} = 40$, <i>step</i> (mV)= 16. Parâmetros da superfície em B: $T_{dep} \text{ (s)} = \{90,450\}$; Amplitude (mV)= {40, 120}; $f \text{ (Hz)} = 30$, <i>step</i> (mV)= 20.....	64
Figura 19: Voltamogramas das curvas analíticas de Zn, Cd e Pb, para as concentrações de 1,00, 0,75, 0,50, 0,25 e 0,10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e o branco. Parâmetros: Ativação com CV: $N_{scan} = 3$; $V_{scan} = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Deposição do filme de bismuto: $T_{dep_filme} = 180 \text{ s}$; $E_{dep_filme} = -0,3 \text{ V}$; $\text{pH}_{filme} = 3$. Deposição dos analitos: $E_{dep_M} = -1,4 \text{ V}$; $\text{pH}_M = 4,75$; $T_{dep_M} = 180 \text{ s}$. SW: $A_{mp} = 110 \text{ mV}$; $f = 37 \text{ Hz}$; <i>step</i> de potencial = 16 mV.....	66
Figura 20: Curva analítica de Zn, Cd e Pb utilizando A) altura do pico e B) área do pico como sinal analítico.	66
Figura 21: Voltamograma vermelho obtido da análise da amostra de corrente prata com SWASV com WE modificado com filme de bismuto <i>ex situ</i> . Voltamogramas da curva de adição de padrão construída com adição de padrão de nitrato de chumbo ($r^2=0,9997$). Parâmetros: Ativação com CV: $N_{scan} = 3$; $V_{scan} = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Deposição do filme de bismuto: $T_{dep_filme} = 180 \text{ s}$; $E_{dep_filme} = -0,3 \text{ V}$; $\text{pH}_{filme} = 3$. Deposição dos analitos: $E_{dep_M} = -1,4 \text{ V}$; $\text{pH}_M = 4,75$; $T_{dep_M} = 180 \text{ s}$. SW: $A_{mp} = 110 \text{ mV}$; $f = 37 \text{ Hz}$; <i>step</i> de potencial = 16 mV.....	70

Figura 22: DOS das proximidades nível Fermi: A) do <i>bulk</i> da estrutura cristalina do bismuto (HOFMANN, 2006); B) do Cluster Bi _{54m} . C) DOS e PDOS do cluster Bi _{54m} utilizando a base LANL2DZdp.....	72
Figura 23: Sistema molecular com o cluster Bi _{24m} e um átomo de Pb adsorvido: I) no sítio L1I; II) no sítio L1S. A) Estrutura antes da otimização, B) Estrutura após a otimização.	74
Figura 24: Sistemas com o cluster Bi _{96m} e um átomo de Pb: A) estrutura otimizada; B) HOMO resultante da otimização. Sítios de adsorção: I) L1S; II) L2S; III) L3S.....	75
Figura 25: Sistemas otimizados com cluster Bi _{169d} e um átomo de Pb no Sítio L3S, A) Vista lateral, B) Vista superior.....	76
Figura 26: Sistemas não otimizados com clusters Bi _{96m} e três átomos de Pb adsorvidos no sítio L3S em A) posições adjacentes e B) posições não adjacentes.	78
Figura 27: Migração dos átomos de Pb adsorvidos em: 2 sítios (I) e 3 sítios (II) adjacentes, 7 sítios não adjacentes (III). Sistemas não otimizados (A) e otimizados (B).	79
Figura 28: Clusters Bi _{96m} , com indicação da vacância na bicamada.....	81
Figura 29: Substituição de: I) um átomo de Bi por um de Pb; II) dez átomos de Bi por átomos de Pb. A) Estrutura otimizada, B) HOMO resultante da otimização.	82
Figura 30: Sistema com o cluster Bi _{96m} e três clusters de três átomos de Zn cada: A) Estrutura não otimizada; B) Estrutura otimizada; C) HOMO.	86
Figura 31: A) Diagrama de fases Bi-Zn (GANDOVA, 2016); B) Diagrama de fases Bi-Pb (MINIĆ et al., 2019).....	87
Figura 32: A) Célula cúbica de face centrada da estrutura cristalina de zinco; B) Bulk da estrutura cristalina; C) Representação piramidal da estrutura cristalina de zinco.	88
Figura 33: Estrutura não otimizada da interação do cluster Bi _{96m} com: A) o defeito do clusters Zn _{20Pir} ; B) a superfície do cluster Zn _{20Pir}	89
Figura 34: Sistema com o cluster Bi _{96m} e três clusters de três átomos de Cd cada: A) Estrutura não otimizada; B) Estrutura otimizada; C) HOMO.	94
Figura 35: Estrutura otimizada da interação do cluster Bi _{169dm} com a superfície de três cluster Cd _{10Pir} , A) Vista lateral e B) Vista superior.	97

Figura 36: MEV do; A) Filme de bismuto (Bi(III) 2 mg L ⁻¹); B) Co-deposição de Pb; C) Co-deposição de Cd; D) Co-deposição de Cd e Pb. KBr 0,1 mol L ⁻¹ e tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ pH=4,5 (GRINCIENE et al., 2009).....	99
Figura 37: A) SWASV de Zn, Cd e Pb com concentrações entre 0,100 e 16,00 µM, utilizando os parâmetros otimizados. Região dos picos de cada analito: B) Zn; C) Cd; D) Pb. Parâmetros: Ativação com CV: N _{scan} = 3; V _{scan} = 50 mV s ⁻¹ . Deposição do filme de bismuto: T _{dep_filme} = 180 s; E _{dep_filme} = -0,3 V; pH _{filme} = 3. Deposição dos analitos: E _{dep_M} = -1,4 V; pH _M = 4,75; T _{dep_M} = 180 s. SW: A _{mp} = 110 mV; f = 37 Hz; step de potencial = 16 mV.....	102
Figura S1: A) Voltamogramas comparando a aplicação da SWASV com e sem ativação do filme de bismuto com etapa de CV (V _{scan} = 50 mV; N _{scan} = 3). B) Voltamogramas do estudo univariado dos parâmetros V _{scan} e N _{scan} da etapa CV. Condições experimentais: [Bi ³⁺] = 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [Pb ²⁺] = [Cd ²⁺] = [Zn ²⁺] = 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ . Deposição do filme de bismuto: T _{dep_filme} = 180 s; E _{dep_filme} = -1,4 V; pH _{filme} = 3. Deposição dos analitos: E _{dep_M} = -1,4 V; pH _M = 4,75. Varredura: A _{mp} = 80 mV; f = 25 Hz; step de potencial= 10 mV.	117
Figura S2: Matriz de superfícies de resposta para o modelo do sinal médio dos analitos, correlações entre frequência (X ₃) e Step de potencial (X ₄). Eixo x: X ₁ (T _{dep}); Eixo y: X ₂ (Amplitude); Eixo z: Corrente teórica (nA).	119
Figura S3: Matriz de superfícies de resposta para o modelo do sinal analítico de zinco, correlações entre frequência (X ₃) e Step de potencial (X ₄). Eixo x: X ₁ (T _{dep}); Eixo y: X ₂ (Amplitude); Eixo z: Corrente teórica (nA).	120
Figura S4: Matriz de superfícies de resposta para o modelo do sinal analítico de cádmio, correlações entre frequência (X ₃) e Step de potencial (X ₄). Eixo x: X ₁ (T _{dep}); Eixo y: X ₂ (Amplitude); Eixo z: Corrente teórica (nA).	121
Figura S5: Matriz de superfícies de resposta para o modelo do sinal analítico de chumbo, correlações entre frequência (X ₃) e Step de potencial (X ₄). Eixo x: X ₁ (T _{dep}); Eixo y: X ₂ (Amplitude); Eixo z: Corrente teórica (nA).	122
Figura S6: Orbital HOMO dos sistemas com 3 átomos de Pb adsorvidos em posições: A) Não adjacentes; B) Adjacentes.....	123
Figura S7: Curvas de progressão de E _{ADS} e E _{OT} com acréscimo de átomos de chumbo adsorvidos em sítios não adjacentes do cluster Bi ₉₆ m.	123

Figura S8: Orbitais ocupados do sistema otimizado com 7 átomos de Pb adsorvidos em posições não adjacentes do cluster Bi96m, com respectivo potencial de oxidação.	124
Figura S9: Sistemas otimizados (A) com cluster Bi96m com respectivo orbital HOMO (B) para Zn adsorvido nos sítios I) L1I; II) L2S; III) L3S.	126
Figura S10: Curva de energia para otimização de estrutura da interação entre o cluster Bi96m e o defeito do cluster Zn20Pir, com estrutura ilustrada para os pontos destacados na curva.	127
Figura S11: Estrutura não otimizada da interação do cluster Bi169dm com: I) o defeito do clusters Zn20Pir; II) a superfície do cluster Zn20Pir.....	128
Figura S12: Sistemas otimizados (A) com cluster Bi96m com respectivo orbital HOMO (B) para Cd adsorvido nos sítios I) L1I; II) L1S; III) L3S.	129
Figura S13: Estrutura otimizada da interação do cluster Bi169d com a superfície do cluster Cd20Pir.....	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constante de formação dos complexos com o ligante hidróxido com Cd(II), Sb(III), Pb(II) e Zn(II), a 25 °C (VOGEL, 1988).....	29
Tabela 2: Lista de geradores do planejamento de <i>screening</i> de P&B para o respectivo número de fatores. Os caracteres (+) e (-) dos gerados simbolizam os níveis associados de cada fator (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).	32
Tabela 3: Matriz de planejamento do planejamento de Plackett & Burman de até 11 fatores (n=12).....	33
Tabela 4: Valores de α corresponde ao número de fatores (k) do planejamento.....	34
Tabela 5: Matriz de planejamento para o planejamento 2^4 com pontos axiais e composição central.	36
Tabela 6: Faixa de trabalho de todos os parâmetros investigados nos planejamentos de <i>screening</i> e de otimização da metodologia experimental para SWASV. Parâmetros da ativação do filme de bismuto com CV: $N_{scan}= 3$; $V_{scan} = 50 \text{ mV s}^{-1}$	49
Tabela 7: Dados de concentração (C _{FeCN63-}) e coeficiente de difusão de ferricianeto (D _{FeCN63-} , e corrente limite de voltamograma a partir de microeletrodo (I _L) (CUSSLER, 1984).....	56
Tabela 8: Matriz de experimentos do planejamento de <i>screening</i> , baseado no gerador do planejamento de P&B com k=11, para os parâmetros da SWASV.	58
Tabela 9: Matriz de experimentos do planejamento de <i>screening</i> , baseado no gerador com k=7 do planejamento de P&B para os parâmetros da CV-SWASV.	59
Tabela 10: Matriz de experimentos do planejamento completo com composição central e pontos axiais (k=4), para os fatores da SWASV, com respectiva resposta dos analitos e a média da resposta para cada ensaio.	62
Tabela 11: Níveis otimizados dos parâmetros estudados com as superfícies de resposta.....	65
Tabela 12: LOD's e LOQs de cada analito utilizando a área de pico e altura de pico como sinal analítico.....	67
Tabela 13: Desvio padrão relativo do sinal analítico de cada analito, utilizando altura de pico e a área de pico de análises de 6 soluções padrões com Zn, Cd e Pb, com concentração de $0,500 \mu\text{mol L}^{-1}$	68

Tabela 14: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com um átomo de Pb ligado aos clusters Bi24m, Bi54m e Bi96m, nos sítios L1B, L1I, L1S, L2S e L3S.....	74
Tabela 15: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com os clusters Bi96m e Bi169d, com um átomo de Pb adsorvido no sítio L3S.	77
Tabela 16: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com o cluster Bi96m com até 7 átomos de Pb adsorvidos em posições adjacentes e não-adjacentes.	80
Tabela 17: Resultados obtidos para E_{HOMO} e E_{OT} , para os sistemas com um e dez átomos de Pb adsorvidos em vacâncias do cluster Bi96m.	82
Tabela 18: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com um átomo de Zn ligado ao cluster Bi96m.	84
Tabela 19: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com o cluster Bi96m com até 7 átomos de Zn adsorvidos em posições adjacentes e não-adjacentes.	85
Tabela 20: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com o cluster Bi96m com 1 e 3 clusters de 3 átomos de Zn.	86
Tabela 21: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com o cluster Bi96m com a superfície e o defeito do cluster Zn20Pir.	89
Tabela 22: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação dos sistemas com o cluster Bi96m e Bi169d com a superfície e o defeito do cluster Zn20Pir.....	90
Tabela 23: Resultados da energia dos orbitais HOMO (E_{HOMO}), do potencial de oxidação teórico vs. Ag/AgCl (E_{OT}) e energia de adsorção (E_{ADS}), dos sistemas com o cluster Bi96m com: A) 3 átomos de Cd em sítios adjacentes; B) 3 átomos de Cd em sítios não-adjacentes; C) 3 clusters de 3 átomos de Cd em sítios não adjacentes...	94
Tabela 24: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação dos sistemas com o cluster Bi96m com a superfície e o defeito do cluster Cd20Pir.	95
Tabela 25: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação dos sistemas com o cluster Bi96m e Bi169d com a superfície do cluster Cd20Pir.	96
Tabela 26: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação dos sistemas com o cluster Bi169d com a superfície do cluster Cd20Pir e três clusters Cd10Pir.	97

Tabela 27: Resumo dos resultados teóricos dos sistemas com os clusters de Bi e os analitos.....	100
Tabela S1: Matriz do modelo do planejamento fatorial completo com composição central para 4 fatores.	116
Tabela S2: Coeficientes dos modelos teóricos do sinal analítico de Zn, Cd, Pb e a média do sinal.	118
Tabela S3: Orbitais ocupados de mais alta energia dos sistemas otimizados com átomos de Pb adsorvidos em posições não adjacentes no cluster Bi96m.	125
Tabela S4: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação de um átomo de Zn no sítio L3S com os clusters Bi96m e Bi169d.	127
Tabela S5: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com um átomo de Cd ligado ao cluster Bi96m, nos sítios L1B, L1I, L1S, L2S e L3S.	128
Tabela S6: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com o cluster Bi96m com até 6 átomos de Cd adsorvidos em posições adjacentes e não-adjacentes.	129
Tabela S7: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação de um átomo de Cd no sítio L3S com os clusters Bi96m e Bi169d.	130

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ASV - Voltametria de redissolução anódica (Anodic Stripping Voltammetry)
- SW – Onda quadrada (Square wave)
- CSV – Voltametria de redissolução catódica (Cathodic Stripping Voltammetry)
- AdSV – Voltametria de redissolução adsortiva (Adsorptive Stripping Voltammetry)
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electronic Microscopy)
- EDS – Espectrocopia de raios-X por dispersão de energia (Energy dispersive spectroscopy)
- CV – Voltametria cíclica (Cyclic Voltammetry)
- P&B - Plackett & Burman
- PFCCC - Planejamento Fatorial Completo com Composição Central
- LOD – Limite de detecção (Limit of detection)
- LOQ – Limite de quantificação (Limit of quantification)
- Bi24m – Clusters de bismuto com uma bicamada de 24 átomos
- Bi54m – Clusters de bismuto com uma bicamada de 54 átomos
- Bi96m – Clusters de bismuto com uma bicamada de 96 átomos
- Bi169d – Clusters de bismuto com duas bicamada de 169 átomos
- Zn20Pir – Cluster de zinco em formato piramidal com 20 átomos
- Cd20Pir– Cluster de cádmio em formato piramidal com 20 átomos
- Cd10Pir– Cluster de cádmio em formato piramidal com 10 átomos
- E_{OXI} – Potencial de oxidação experimental
- E_{OT} – Potencial de oxidação teórico
- E_{ADS} – Energia de adsorção
- E_{HOMO} – Energia do orbital ocupado de maior energia (HOMO)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVO.....	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1. VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA (ASV).....	22
3.1.1. TÉCNICA.....	22
3.1.2. ELETRODO MODIFICADO COM FILME DE BISMUTO.....	26
3.1.3. PRÉ-SELEÇÃO DE ANALITOS.....	28
3.1.4. OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	30
3.2. MODELO TEÓRICO COMPUTACIONAL	37
3.2.1. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)	37
3.2.2. TEORIA DE BANDAS E DENSIDADE DE ESTADOS	39
3.2.3. REDISSOLUÇÃO ANÓDICA E MODELO TEÓRICO.....	41
3.3. ESTRUTURA CRISTALINA DE FILMES FINOS DE BISMUTO	43
4. PARTE EXPERIMENTAL	47
4.1. REAGENTES	47
4.2. INSTRUMENTAÇÃO	47
4.3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	47
4.3.1. PARÂMETROS EXPERIMENTAIS SWASV	47
4.3.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA: FERRICIANETO DE POTÁSSIO.....	49
4.3.3. ABERTURA E PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE BIJUTERIA.....	49
5. PARTE DE METODOLOGIA TEÓRICA	50
5.1. METODOLOGIA DE CÁLCULO E CONFECÇÃO DE SISTEMAS	50
5.2. CLUSTERS DE BISMUTO.....	50
5.3. SÍTIOS DE ADSORÇÃO	51
5.4. POTENCIAL DE OXIDAÇÃO TEÓRICO.....	53

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1. MODELAGEM E DADOS EXPERIMENTAIS	54
6.1.1. OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL	54
6.1.2. CRITÉRIOS DE DESEMPENHO ANALÍTICO	65
6.1.3. DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE BIJUTERIA.....	69
6.2. MODELO TEÓRICO	70
6.2.1. CLUSTER DE BISMUTO	70
6.2.2. SISTEMAS CLUSTER - CHUMBO	73
6.2.2.1. CLUSTERS DE Bi EM MONOCAMADA - CHUMBO	73
6.2.2.2. CLUSTER Bi EM DUPLA CAMADA - CHUMBO.....	76
6.2.2.3. SISTEMAS COM MAIS ÁTOMOS DE CHUMBO	77
6.2.2.4. ADSORÇÃO DE ESPÉCIES EM DEFEITOS.....	81
6.2.3. SISTEMAS CLUSTER - ZINCO.....	83
6.2.3.1. CLUSTER Bi EM MONOCAMADA - ZINCO	83
6.2.3.2. ADSORÇÃO DE ESPÉCIES E FORMAÇÃO DE CLUSTERS	84
6.2.3.3. CLUSTER BICAMADA - ZINCO.....	90
6.2.4. SISTEMAS CLUSTER - CÁDMIO.....	92
6.2.4.1. CLUSTER Bi EM MONOCAMADA - CÁDMIO	92
6.2.4.2. ADSORÇÃO DE ESPÉCIES E FORMAÇÃO DE CLUSTERS	93
6.2.4.3. CLUSTER Bi EM DUPLA CAMADA - CÁDMIO	96
6.3. CORRELAÇÃO ENTRE DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS	98
7. CONCLUSÃO	104
8. PERSPECTIVAS FUTURAS	107
9. REFERÊNCIAS	108
ANEXO.....	116

1. INTRODUÇÃO

As análises quantitativas de elementos potencialmente tóxicos têm ganhado muita atenção, visto que esses elementos podem prejudicar a saúde de pessoas e animais quando encontrados em concentrações suficientemente altas em seus organismos (KHALILI et al., 2019). A intoxicação por elementos como o antimônio, arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio, zinco, dentre outros, trazem complicações a saúde de indivíduos, causando efeitos nocivos como dores, vômitos, náuseas, e dependendo da gravidade da intoxicação podendo vir a ter hemorragia, danos a órgãos (como rim, fígado, pulmão etc.) e dano ao sistema nervoso e reprodutor do indivíduo (KHALILI et al., 2019; POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999). Nesse sentido, é de extrema importância o desenvolvimento de metodologias experimentais baratas e rápidas, capazes de quantificar esses elementos com precisão e exatidão satisfatórias. A grande vantagem de metodologias robustas de baixo custo, é sua implementação em regiões mais críticas, onde o aporte financeiro é reduzido, dessa forma, viabiliza-se análises rápidas e confiáveis, preservando a saúde da população destas regiões.

As técnicas eletroanalíticas surgem como ótima alternativa para resolução destes problemas, devido ao seu baixo custo de instrumentação (comparada a outras técnicas analíticas), alta sensibilidade, rapidez de análise, em alguns casos podem ser implementadas sem o tratamento prévio da amostra, além da miniaturização da instrumentação, o que torna viável a análise no local de amostragem em algumas circunstâncias (MELONI, 2016; MIRCESKI et al., 2019; MISHRA et al., 2020). As diversas vertentes destas técnicas surgem da combinação das condições de análise e da instrumentação utilizada, por exemplo, o modo de varredura de potencial (varredura linear, de pulso diferencial, de onda quadrada), faixa de potencial, tipo de eletrodo de trabalho (ouro, carbono, platina, etc.), modificações em eletrodos, etc.

Modificações no eletrodo de trabalho são muito utilizadas, buscando o aumento da sensibilidade e da seletividade da técnica. Essas modificações podem ser realizadas no próprio material do eletrodo (BERNARDELLI et al., 2011a), ou podem ser realizadas após a construção do eletrodo, modificando apenas a superfície, como na deposição de filmes (WYGANT; LAMBERT, 2022), adsorção de moléculas ou

nanomateriais (WU et al., 2020), dentre outros, também sendo viável a combinação destas modificações (BERNARDELLI et al., 2011a; JENNER; BUTT, 2018). Os filmes metálicos têm sido muito utilizados, pela fácil empregabilidade, baixo custo e o aumento da sensibilidade. Nesse sentido, o mercúrio ganhou destaque nos primórdios das técnicas eletroanalíticas, pela sua ampla janela de potencial e sua característica química de formar amalgamas com outros metais (WYGANT; LAMBERT, 2022). Porém, devido sua toxicidade elevada, o mercúrio vem sendo substituído por outros elementos, com performance eletroquímica semelhante e com menor ou nenhuma toxicidade (WYGANT; LAMBERT, 2022). As modificações com filme de bismuto têm apresentado bons resultados nas análises de metais como Zn, Cd, Pb, Cu (THANH et al., 2019), Sb (SU et al., 2014) e Ni (KOROLCZUK; RUTYNA; TYSZCZUK, 2010).

Embora as técnicas eletroanalíticas possuam diversas vantagens do ponto de vista experimental e prático, como resultados comparáveis a outras técnicas analíticas (MUNOZ et al., 2007) como a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), a combinação errônea das condições experimentais pode inviabilizar a análise química, mesmo em sistemas conhecidos. Dessa forma, é necessária uma etapa de avaliação prévia das condições experimentais: qual conjunto de eletrodos utilizar; modo de varredura de potencial; modificações nos eletrodos; faixa de potencial; quais analitos podem ser estudados; possíveis espécies eletroativas que podem interferir. Por isso, um estudo completo das condições de análise deve ser realizado, visando a otimização dos parâmetros da metodologia. A metodologia é otimizada para se obter as condições que apresentem a melhor sensibilidade para os analitos, melhor repetibilidade do sinal analítico e maior robustez (HANRAHAN; LU, 2006).

Devido ao grande número de parâmetros das técnicas eletroanalíticas, comumente são realizados estudos de otimização univariada (LI et al., 2021b; NGUYEN et al., 2021), todavia, essa forma de estudo é menos responsiva às interações que ocorrem entre as variáveis do sistema. Atualmente, os estudos multivariados vêm ganhando espaço no âmbito das técnicas eletroanalíticas, como os planejamentos fatoriais e os planejamentos exploratórios (do tipo *screening*), que permitem estudar todo o espaço de variáveis a partir de condições experimentais distintas entre os ensaios, variando todos os parâmetros ao mesmo tanto,

possibilitando a avaliação da importância destes parâmetros, além de suas interações em alguns casos (ESPADA-BELLIDO; GALINDO-RIAÑO; GARCÍA-VARGAS, 2009).

Além da otimização da metodologia, é preciso avaliar quais analitos podem ser analisados em determinada condição experimental, dessa forma, se faz necessário uma busca na literatura por trabalhos que tenham analisado os elementos ou compostos de interesse anteriormente, em condições semelhantes. Todavia, na ausência de modelos experimentais, será investido tempo e dinheiro para investigar a viabilidade da análise, neste viés, as simulações computacionais, também chamadas de análise *in silico*, são forte aliadas e podem auxiliar na tomada de decisão de quais elementos podem ser estudados com precisão e exatidão satisfatórias (GROZOVSKI et al., 2014). Vale destacar que não se observou trabalhos com foco no estudo da interação atômica entre o filme de bismuto e os analitos depositados na etapa de pré-concentração em buscas na literatura.

Dessa forma, o presente trabalho estudou a técnica de voltametria de redissolução anódica do ponto de vista da análise *in silico* (método computacional) e experimental. Os resultados do modelo teórico foram correlacionados aos critérios de desempenho analítico da metodologia otimizada, e assimilou-se como as características da eletrodeposição de cada analito estudado influencia sua sensibilidade, linearidade e limites de detecção e quantificação na técnica analítica. Para tal, foram utilizados sistemas baseados na interação entre clusters de bismuto para investigar a interações de Pb, Cd e Zn na superfície do eletrodo de trabalho após a modificação com o filme, e empregados os planejamentos de Plackett & Burman e o planejamento fatorial completo com composição central (PFCCC) para realizar a otimização completa dos parâmetros experimentais da metodologia. A metodologia otimizada foi empregada para quantificar Pb em amostras de bijuteria.

2. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é investigar como ocorre a eletrodeposição de metais potencialmente tóxicos sobre o filme de bismuto, da perspectiva experimental e da simulação molecular. A partir da técnica analítica de voltametria de redissolução anódica, foi construído um modelo empírico para avaliar as melhores condições experimentais. O modelo teórico foi baseado na teoria do funcional de densidade e clusters de Bi para simular a interação dos analitos com o filme de bismuto. Dessa forma, destacam-se os seguintes objetivos específicos para o desenvolvimento do trabalho:

- Avaliar os parâmetros da metodologia experimental a partir de planejamentos de *screening*;
- Desenvolver modelo empírico e otimizar os parâmetros da metodologia experimental;
- Avaliar a sensibilidade, repetibilidade e limite de detecção e quantificação de cada analito com as condições otimizadas;
- Aplicar a metodologia otimizada em uma situação real de análise;
- Construir sistemas finitos para simular a superfície cristalina do filme de bismuto;
- Investigar a interação dos analitos com a superfície do filme e a formação de partículas;
- Correlacionar os critérios de desempenho analítico com as características da eletrodeposição de cada analito;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA (ASV)

3.1.1. TÉCNICA

A voltametria de redissolução anódica (ASV, *Anodic Stripping Voltammetry*) é uma técnica eletroanalítica com conceitos semelhantes às outras voltametrias, utilizando a mesma instrumentação básica, um potenciostato e um conjunto de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo). Uma grande diferença da ASV em relação a voltametria cíclica (CV, *Cyclic Voltammetry*) é a forma como o potencial é aplicado na célula, na CV há uma varredura direta seguido de uma varredura reversa, ou seja, o potencial da célula é varrido de um valor E_1 para E_2 em um intervalo de tempo Δt , e retorna para o valor E_1 após o mesmo intervalo de tempo Δt , pode-se medir a corrente catódica ou anódica na varredura direta, a depender de quais processos eletroquímicos irão ocorrer na superfície eletródica.

Na ASV existem duas grandes diferenças: (i) há uma etapa de pré-concentração, onde é aplicado um potencial constante para acumular as espécies sobre a superfície do eletrodo de trabalho; (ii) após a etapa de pré-concentração ocorre apenas uma varredura no sentido positivo do potencial (ABOLLINO; GIACOMINO; MALANDRINO, 2018; WYGANT; LAMBERT, 2022). A forma como o potencial é operado com o tempo nas técnicas CV e ASV estão ilustrados nas Figura 1 A e C, respectivamente. Devido a estas características, os voltamogramas obtidos na CV e na ASV são bastante distintos, sendo observado os picos catódico e anódico na CV e apenas os picos anódicos na ASV, ilustrados na Figura 1 B e D, respectivamente.

Durante a etapa de pré-concentração, com a aplicação do potencial de deposição (E_{dep}), ocorre a migração de espécies do seio da solução para a superfície do eletrodo, o E_{dep} deve ter um valor de 0,3 a 0,4 V mais negativo que o potencial de redução das espécies estudadas, para garantir que ocorra a eletrodeposição dos analitos no eletrodo (ABOLLINO; GIACOMINO; MALANDRINO, 2018), este processo está ilustrado na Figura 2 B. Neste E_{dep} , as espécies são reduzidas e depositadas sobre o eletrodo de trabalho como espécies sem carga (M^0), enriquecendo a superfície com o analito e diminuindo a sua concentração no meio.

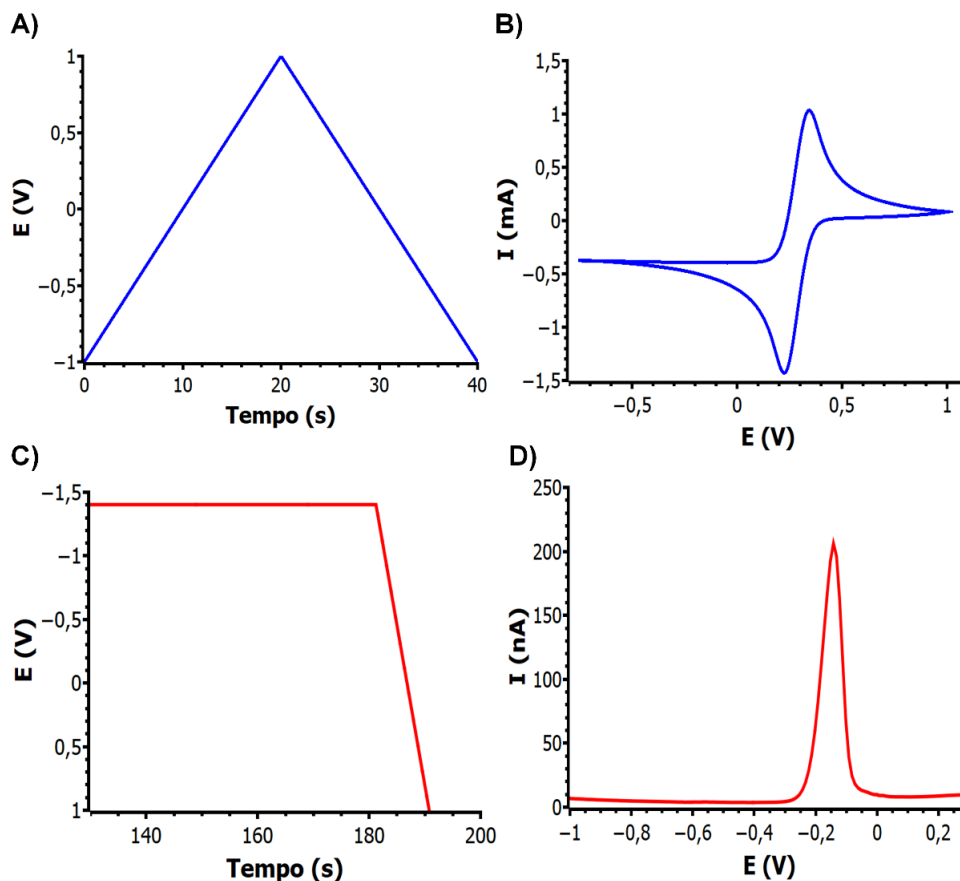


Figura 1: A) Rampa de potencial vs tempo na CV; B) Voltamograma cíclico obtido para ferricianeto $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, vs. Ag/AgCl KCl sat.; C) Rampa de potencial vs tempo para ASV; D) Voltamograma obtido para Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, vs. Ag/AgCl, tampão acetato (pH=4,75).

Na etapa de redissolução, as espécies depositadas anteriormente (ilustrado na Figura 2 C), são oxidadas em ordem crescente em relação aos seus respectivos potenciais de redução (do mais negativo para o mais positivo), processo ilustrado na Figura 2 D para a redissolução do zinco no potencial de $-1,0 \text{ V}$. além disso, a oxidação dessas espécies ocorre pela sua migração da superfície do eletrodo para o seio da solução, que é facilitado pelo gradiente de concentração. A forma como os analitos se depositam sobre o eletrodo de trabalho influencia diretamente o perfil dos picos observados no voltamograma, uma vez que a deposição mais uniforme no eletrodo facilita o processo de redissolução. Ambos os processos, de pré-concentração e redissolução, estão ilustrados na Figura 2.

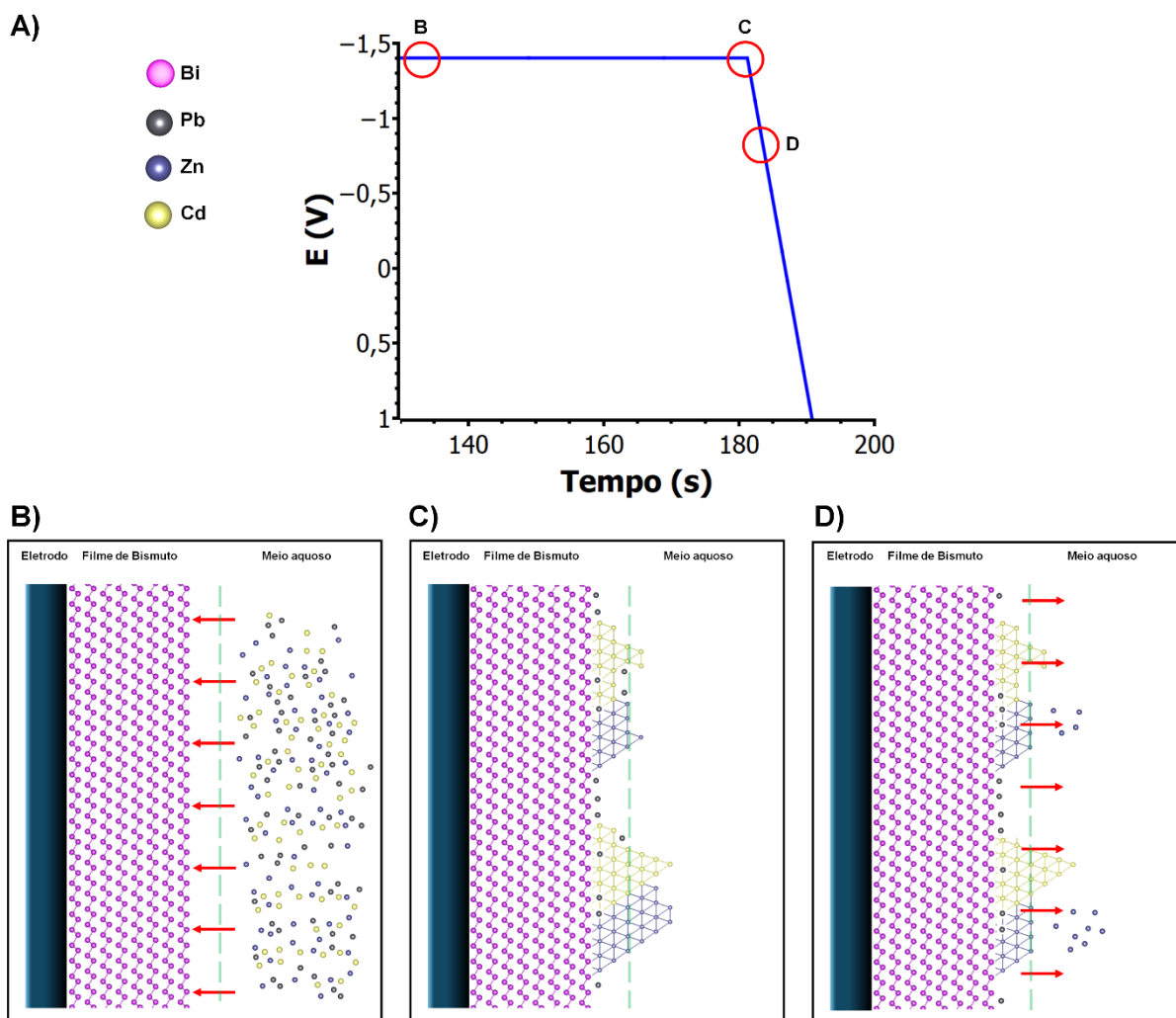


Figura 2: A) Gráfico de potencial (V) vs. Tempo (s) da técnica ASV. Representação da estrutura atômica da eletrodeposição dos analitos sobre o filme de bismuto nas etapas de: B) pré-concentração; C) pré-redissolução; D) Redissolução.

Na etapa de pré-concentração das espécies, o tempo em que se aplica o potencial de deposição (tempo de deposição, t_{dep}) possui uma relação diretamente proporcional com o sinal de corrente (BAHINTING et al., 2021; NGUYEN et al., 2021). Quanto maior t_{dep} , maior o número de espécies depositadas sobre a superfície do eletrodo, gerando um sinal de corrente de maior magnitude na etapa de redissolução. Em muitos sistemas, este parâmetro da técnica leva a menores valores de limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), viabilizando a determinação de metais e semimetais com concentração de nanomolar ($nmol L^{-1}$) (BARÓN-JAIMEZ; JOYA; BARBA-ORTEGA, 2013; OLIVEIRA SALLES et al., 2009; WYGANT; LAMBERT,

2022), dessa forma, com um valor elevado de t_{dep} é necessária uma pequena quantidade de amostra para quantificação dos analitos desejados.

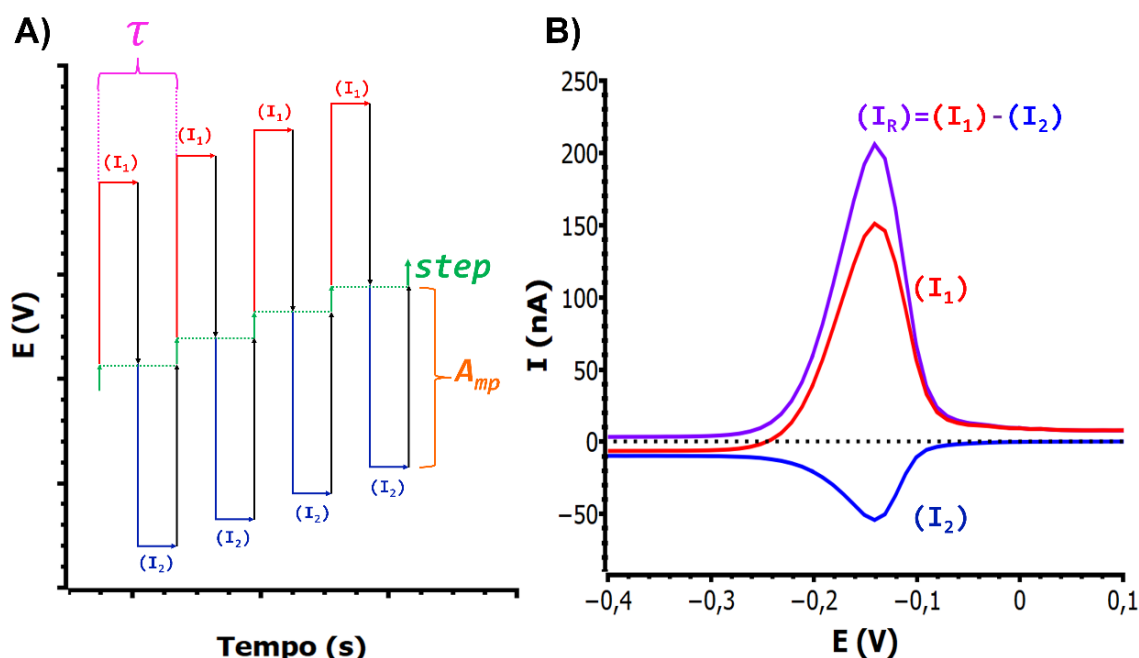


Figura 3: A) Varredura de potencial como onda quadrada; B) Voltamogramas da varredura direta (I_1), varredura de retorno (I_2) e a somatória dos sinais (I_R).

A varredura de potencial pode ser realizada com o módulo de varredura linear (LS, *Linear Sweep*), como pode-se utilizar a varredura de onda quadrada (SW, *Square Wave*) ou pulso diferencial (DP, *Differential Pulse*), a SW tem sido comumente empregada com a ASV (DAL BORGIO et al., 2015; HAMZA et al., 2021; LI et al., 2021a; OLIVEIRA SALLES et al., 2009), embora haja trabalhos utilizando os demais modos de varreduras (ÖNAL; ALTUNKAYNAK; LEVENT, 2021; PADILLA; SERRANO; DÍAZ-CRUZ, 2021; VARDAR SEZGIN; DILGIN; GÖKÇEL, 2021). Na varredura do tipo onda quadrada, o potencial é modulado como uma onda, variando o potencial da célula a partir da oscilação de potencial com uma amplitude fixa e uma frequência de oscilação. A varredura se inicia com um aumento no potencial, que é mantido por meio período da onda ($\frac{\tau}{2}$), seguido de um decréscimo de potencial, tanto o aumento quanto o decréscimo possuem o mesmo valor de amplitude, retornando ao potencial inicial. Em seguida, ocorre o processo inverso, com um decréscimo de potencial, mantendo-o por meio período da onda, seguido de um novo aumento, ao fim de todo período de

oscilação é aplicado um degrau, ou *step*, de potencial, todo o processo está ilustrado na Figura 3 A, onde a velocidade de oscilação da onda quadrada é controlada pela sua frequência de oscilação (f , em Hz), que corresponde ao inverso do período ($\frac{1}{\tau}$) entre dois *steps* de potencial. Devido a amplitude positiva e negativa na modulação do potencial, processos catódicos e anódicos são observados, dessa forma, a corrente é medida durante o ápice e o vale de potencial, originando um voltamograma com corrente negativa (I_2) e corrente positiva (I_1), onde a corrente total é proveniente da subtração de I_1 e I_2 , ilustrado na Figura 3 B.

3.1.2. ELETRODO MODIFICADO COM FILME DE BISMUTO

Uma alternativa para aumentar a sensibilidade e seletividade das técnicas eletroanalíticas é a modificação da superfície do eletrodo de trabalho, que pode ser realizada pela derivatização, recobrimento com polímero, funcionalização e modificações com interações eletrostáticas na superfície do eletrodo (MURRAY, 1980). Na ASV comumente são implementados filmes compostos por metais ou semimetais para modificação de eletrodos. O mercúrio foi utilizado de maneira ampla como filme em aplicações da ASV, principalmente nos primeiros anos de desenvolvimento da técnica, devido a sua ótima performance nas análises eletroquímicas e sua capacidade de formação de amalgamas com metais e semimetais, como Pb, Cd, Zn, Cu, Bi, dentre outros (ABOLLINO; GIACOMINO; MALANDRINO, 2018). Todavia, a utilização de mercúrio tem diminuído nos últimos anos devido a sua toxicidade, por isso há uma busca por potenciais substitutos ao mercúrio que apresentem características e performance eletroquímica semelhante, com menor ou nenhuma toxicidade e mais amigáveis ao meio ambiente, como por exemplo Au, Ag, Bi, Ga e Sn (WYGANT; LAMBERT, 2022).

Nesse sentido, o filme de Bi tem sido muito utilizado como substituto ao filme de mercúrio na análise de metais, como o Pb, Cd e Zn. Além de ser um semimetal que apresenta baixíssima toxicidade, o bismuto também é capaz de formar partículas com esses metais através de intermetálicos sobre o eletrodo de trabalho, semelhante às amalgamas (SONG; CHEN, 2018). Os eletrodos modificados com esse filme apresentam excelente performance eletroquímica com baixo ruído, alta definição dos picos e alta reprodutibilidade nas técnicas de redissolução. O bismuto também é

facilmente empregado em modificações de eletrodos, tanto eletrodos porosos como carbono (BERNARDELLI et al., 2011), quanto em eletrodos metálicos como o ouro (WYGANT; LAMBERT, 2022).

A princípio, existem três formas de preparar um eletrodo modificado com bismuto: I) na modificação realizada *in situ*, o filme é preparado dentro do sistema de análise, o bismuto é depositado junto aos analitos (ABOLLINO; GIACOMINO; MALANDRINO, 2018); II) na modificação realizada *ex situ*, o filme é preparado fora do sistema de análise, sendo depositado separadamente, e em seguida o eletrodo modificado é inserido no sistema para deposição dos analitos sobre o filme (ABOLLINO; GIACOMINO; MALANDRINO, 2018); III) na modificação por incorporação do bismuto, como no eletrodo de pasta de carbono, ou semelhantes, o componente a ser agregado no eletrodo é previamente preparado com bismuto, como a impregnação de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ na pasta de carbono (BERNARDELLI et al., 2011). As principais diferenças da organização da estrutura atômica do filme eletrodepositado *in situ* e *ex situ* estão destacadas na Figura 4.

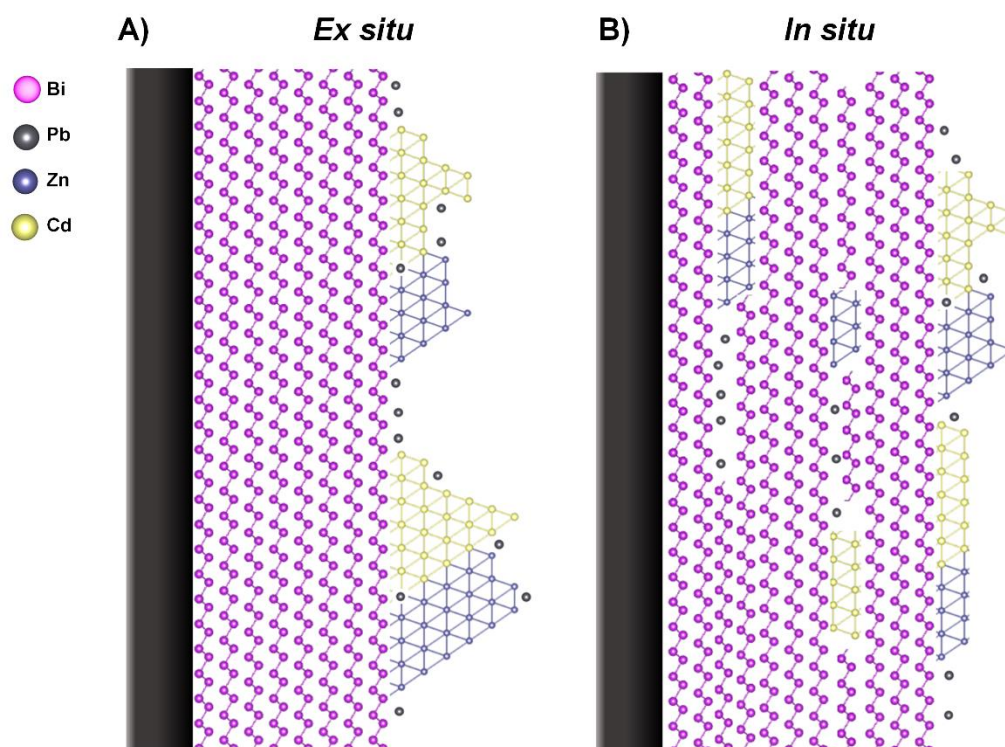


Figura 4: Representação da estrutura atômica da eletrodeposição do filme de bismuto e analitos com o preparo, A) *ex situ* e B) *in situ*.

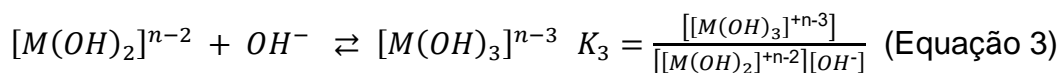
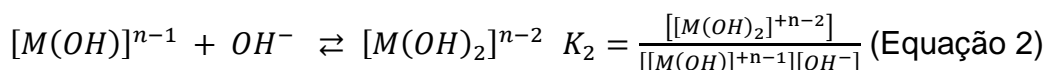
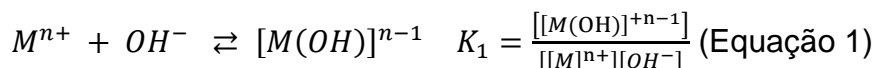
Bernardelli J. e colaboradores (BERNARDELLI et al., 2011c) investigaram as características morfológicas e eletroquímicas na técnica voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV, *Differential pulse anodic stripping voltammetry*) de três modificações com bismuto realizadas em eletrodo de carbono: I) filme de bismuto com eletrodeposição *ex situ*; II) compósito de carbono com 2% de Bi metálico; III) eletrodo de carbono com compósito com 2% de Bi metálico com filme de bismuto com eletrodeposição *ex situ*. O trabalho demonstrou que a camada de compósito diminuiu a sensibilidade da técnica, porém a introdução do filme de bismuto em ambos os eletrodos (com e sem compósito) aumentou a sensibilidade e diminuiu o limite de detecção da técnica. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstram que o filme bismuto se deposita de forma não uniforme sobre a superfície do eletrodo, e as análises com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS, *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) estimaram que entre C, O e Bi, os átomos de bismuto correspondem de 59 a 71% dos átomos da superfície desses eletrodos. Essas características apontam, que a eletrodeposição promove um recobrimento significativo da superfície do eletrodo de trabalho, mas não atinge um recobrimento total.

3.1.3. PRÉ-SELEÇÃO DE ANALITOS

Com a técnica definida, é necessário escolher os analitos que serão estudados, para realizar esta seleção, inicialmente, buscou-se avaliar o comportamento dos elementos pré-selecionados (Cd, Sb, Pb e Zn) com a variação do valor do pH, isto é, como o aumento da concentração de OH^- no meio influencia cada analito na formação dos respectivos hidróxidos (REHACEK et al., 2008). Para avaliar a viabilidade de análise destes elementos, foi considerada inicialmente a extensão da formação dos complexos com OH^- a partir do analito livre no meio e dos subsequentes complexos formados, considerando as constantes de formação parciais (K_1, K_2, \dots, K_n), como mostrado nas Equações 1-3 (REHACEK et al., 2008).

A discussão em torno desse tratamento se dá com os gráficos de distribuição de espécies, que ilustram o comportamento das frações de espécies (α) com a mudança da concentração do ligante, no caso do sistema estudado, qual a fração de

cada espécie química que o analito estará para um dado valor de pH (REHACEK et al., 2008). As equações das frações de espécies são determinadas considerando todos os equilíbrios químicos cujo metal esteja envolvido no meio, de maneira que a soma de todas as frações de espécie do metal sempre deve ser igual a 1 (DEAN, 1999; REHACEK et al., 2008; VOGEL, 1988). A Equação 4 é a expressão do α para a espécie M^{n+} .



$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M^{n+}]}{[M^{n+}] + \beta_1[M^{n+}][OH^-] + \beta_2[M^{n+}][OH^-]^2 + \dots + \beta_n[M^{n+}][OH^-]^n} \quad (\text{Equação 4})$$

As constantes β são a multiplicação de todas as constantes das etapas anteriores (por exemplo, $\beta_2 = K_1K_2$). Foi realizado um levantamento de dados para avaliar quais analitos apresentam comportamento semelhante em meio ácido, estando em forma de cátions em meio aquoso para aplicação da ASV; Cd^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} foram avaliados. Buscou-se na literatura as constantes de formação desses metais com o ligante OH^- (Tabela 1) e se expressou a fração de espécies de cada analito com a variação de pH (Figura 5) (DEAN, 1999; REHACEK et al., 2008).

Tabela 1: Constante de formação dos complexos com o ligante hidróxido com $Cd(II)$, $Sb(III)$, $Pb(II)$ e $Zn(II)$, a 25 °C (VOGEL, 1988).

Elemento	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Cd (II)	4,17	8,33	9,02	8,62
Sb (III)	-	24,3	36,7	38,3
Pb (II)	7,82	10,85	14,58	-
Zn (II)	4,4	11,3	14,14	17,66

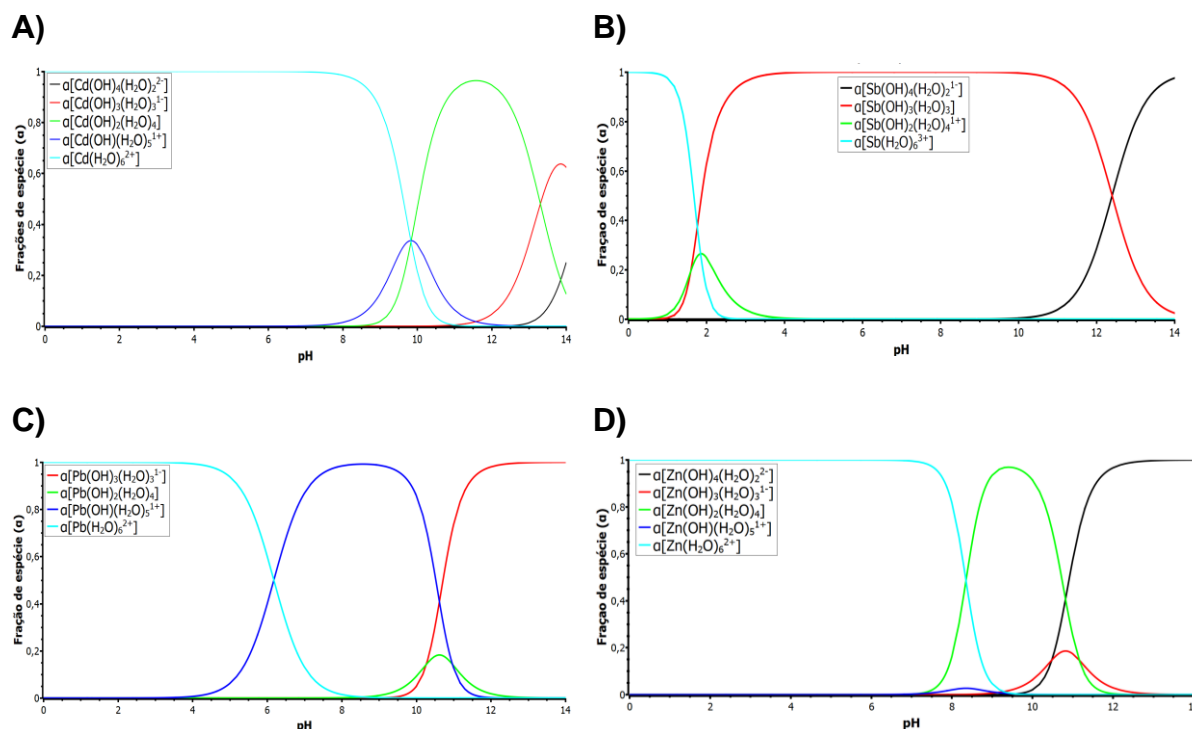


Figura 5: Curvas de distribuição de espécies de cádmio (A), antimônio (B), chumbo (C) e zinco (D), com ligante OH⁻.

Nas Figura 5 A, B, C e D, observa-se que na faixa de pH entre 0 e 4, todos os analitos, menos o antimônio, estão em suas respectivas formas de aqua complexos. No caso de chumbo, acima do pH = 4 há a formação de sua espécie monosubstituída, mas em baixa quantidade. Dessa forma, estabeleceu-se a partir das curvas de especiação e de diversos trabalhos da literatura, que a faixa de pH adotada no presente trabalho seria entre 3,0 e 4,7, a fim de desenvolver a metodologia para analisar Pb, Cd e Zn, desconsiderando o Sb. O valor de pH = 4,7 como limite superior foi adotado devido aos trabalhos na literatura empregando o tampão acetato com pH = 4,75 para a determinação simultânea de Pb, Cd e Zn utilizando a técnica ASV com eletrodo modificado com filme de bismuto (BEDIN et al., 2018; BERNARDELLI et al., 2011; WANG, 2005).

3.1.4. OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Uma metodologia experimental possui diversas variáveis que influenciam seu resultado. Essas variáveis podem ser fatores qualitativos ou quantitativos do sistema/processo, e a busca pelas condições ideais para a realização do experimento

pode proporcionar o aumento do sinal analítico, a redução de custo de uma análise, o rendimento de um processo/reação, dentre outras categorias de resposta, visando a sua maximização ou minimização. Para tal, a seleção dos fatores mais importantes deve ser realizada inicialmente para minimizar o número total de análises para a conclusão da otimização. Dessa forma, são utilizados planejamentos do tipo *screening* que tem ênfase na análise exploratória dos fatores do sistema e quais destes apresentam uma maior significância para a resposta estudada.

Dentre os planejamentos do tipo *screening* estão o Fatorial completo, Fatorial fracionário e o saturado de Plackett & Burman (P&B), todos têm o mesmo intuito, selecionar as variáveis mais importantes da metodologia, todavia, o número de variáveis indica qual destes é o mais adequado para o problema tratado. Entre dois e quatro fatores recomenda-se o planejamento fatorial completo, com quatro e cinco fatores recomenda-se o planejamento fatorial fracionário e para mais que seis fatores se recomenda o planejamento saturado de P&B (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; HIBBERT, 2012). Nas práticas eletroanalíticas, como a voltametria de redissolução anódica com onda quadrada (SWASV), diversos fatores (variáveis) influenciam o sinal de corrente, como a amplitude e *step* de potencial, a frequência da onda quadrada, potencial de deposição e valor de pH do meio. Ademais, este número de fatores considera apenas a técnica de análise, todavia, fatores relacionados ao preparo dos eletrodos também influenciam o sinal analítico, como em eletrodos modificados. Neste caso, o potencial e tempo de deposição do filme, responsáveis pela espessura e morfologia da superfície, além disso, se necessário, deve-se considerar etapas de ativação ou condicionamento do filme.

Na implementação de eletrodo modificado com filme de bismuto na ASV um número elevado de fatores pode influenciar o sinal analítico, sendo necessário um planejamento do tipo *screening*, como o saturado de P&B, o mais adequado para esse número de fatores. No planejamento saturado de P&B, o número de ensaios é bastante reduzido em comparação aos outros planejamentos do tipo *screening*, e por isso não é possível calcular os efeitos de interação entre os fatores, somente sua significância individual para a resposta, dessa forma, a utilização deste planejamento parte do princípio de que não há interação entre as variáveis do sistema (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Neste planejamento a matriz de experimentos

com o número de ensaios (n) é construída a partir de uma combinação de níveis prescrita por um gerador do planejamento, indicados na Tabela 2.

Tabela 2: Lista de geradores do planejamento de *screening* de P&B para o respectivo número de fatores. Os caracteres (+) e (-) dos gerados simbolizam os níveis associados de cada fator (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Fatores (k)	Ensaio (n)	Gerador
Até 7	8	+++--
Até 11	12	++-++--+-
Até 15	16	++++-++--
Até 19	20	++-+++-+--
Até 23	24	++++-++--
Até 35	36	-+++-+--+++-+--

O número de fatores do sistema (k) define o número de ensaios (n) previsto pelo planejamento, onde n é maior ou igual a 8 e é um número inteiro múltiplo de 4 (8, 12, 16, ...). Como o menor valor possível para n é 8, isto corresponde a um planejamento para até 7 fatores. No caso de 8 fatores serão realizados 12 ensaios, sempre será utilizado um múltiplo acima obrigatoriamente (ex: para k=7, temos n=8; para k=8, temos n=12). Dessa forma, cada fator corresponde a uma coluna da matriz de planejamento, onde os ensaios extras (pois n > k) são utilizados para estimar erros aleatórios, uma vez que seus níveis não estão associados a nenhum fator do sistema. Qualquer variável que apresentar uma significância menor que a de um erro aleatório, não será considerada como um fator importante para a resposta (HIBBERT, 2012).

A matriz de planejamento (Tabela 3) é montada a partir do gerador definido na Tabela 2, onde cada linha da Tabela 3, é oriunda da repetição e translação do gerador definido anteriormente (as cores de cada nível indicam a translação e repetição do gerador). Após a completa translação da linha, o último ensaio é definido com uma linha com níveis totalmente negativos, que impede que seja realizada a duplicata de algum dos ensaios anteriores, completando a matriz de planejamento de maneira que os fatores são estudados no nível positivo e negativo o mesmo número de vezes. Na Tabela 3 estão indicadas a repetição e a translação da linha para o planejamento com n=12.

Tabela 3: Matriz de planejamento do planejamento de Plackett & Burman de até 11 fatores (n=12).

Ensaio	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
1	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-
2	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+
3	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+
4	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-
5	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+
6	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+
7	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+
8	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-
9	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-
10	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-
11	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A partir da matriz de planejamento são associados os fatores do sistema sendo então construída a matriz de experimentos com os valores respectivos de cada variável (potencial, frequência, concentração etc.), onde os ensaios podem ser finalmente realizados. Após a realização dos ensaios em ordem aleatória e avaliação dos efeitos principais, os fatores mais importantes são selecionados e são encaminhados para a etapa de otimização, utilizando planejamentos do tipo modelagem, sendo elaborados modelos matemáticos teóricos para expressar a resposta estudada em relação aos fatores do sistema. Os modelos mais empregados para a etapa de otimização são: Planejamento fatorial completo com composição central (PFCCC), planejamento *Box Behenken* e planejamento de *Doehlert*.

O PFCCC tem sido utilizado em otimizações de metodologias envolvendo técnicas eletroanalíticas (ESPADA-BELLIDO; GALINDO-RIAÑO; GARCÍA-VARGAS, 2009), pois utiliza os conceitos do planejamento completo com pontos centrais e planejamento em estrela. Esse planejamento tem um número reduzido de experimentos, é de fácil implementação (pois todas as variáveis são estudadas com o mesmo número de níveis) e tem a capacidade de estudar o centro, os vértices e as faces do cubo do espaço de variáveis (ilustrado na Figura 6 para um planejamento com três variáveis) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; HIBBERT, 2012).

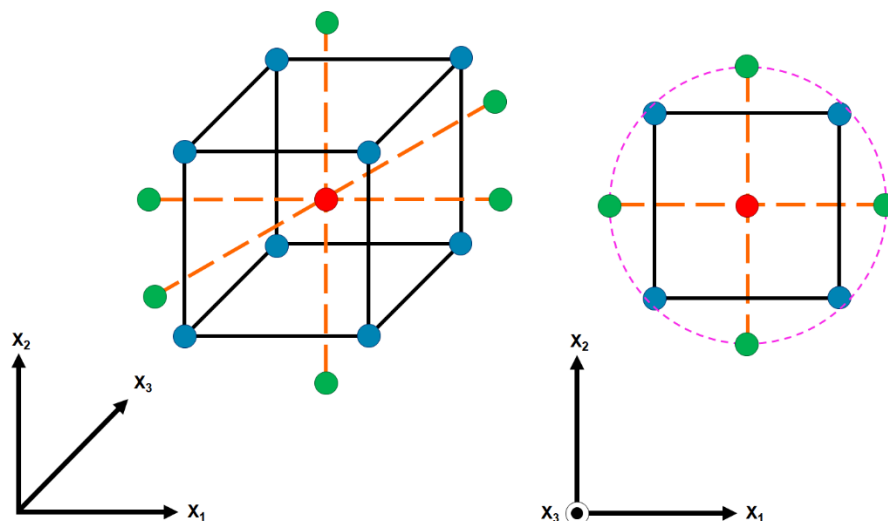


Figura 6: Espaço de variáveis representado para um planejamento de composição central de 3 fatores, com visão tridimensional e em perspectiva.

Os pontos no espaço de variáveis envolvem além dos níveis (+1) e (-1), presentes no planejamento fatorial completo, os pontos centrais (C) com nível (0) e os pontos axiais (A) com nível (+ α) e (- α), onde $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$ e k é o número de fatores. Considerando os níveis (+ α), (+1), (0), (-1) e (- α), todos os fatores são estudados em 5 níveis compreendidos dentro de um espaço de variáveis circular. Nos pontos axiais do planejamento apenas um fator assume o nível de α , enquanto os outros permanecem no nível central. Os valores de α para o respectivo número de variáveis são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de α corresponde ao número de fatores (k) do planejamento.

k	Valor de α
2	1,41
3	1,68
4	2,00
5	2,38

A partir dos valores de α para k fatores, a matriz de planejamento pode ser construída, o número mínimo de experimentos é de $2^k + 2k + N_c$, sendo 2^k experimentos do planejamento fatorial completo, $2k$ por cada ponto axial e N_c pontos

centrais, que geralmente são feitos em triplicata, agregando uma ótima adequação do centro do modelo com os dados experimentais (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Com isto, o PFCCC com 4 fatores e triplicada do ponto central necessita de um total de 27 experimentos (Tabela 5).

Diferente do planejamento do tipo *screening*, os planejamentos de modelagem permitem o cálculo de modelos matemáticos baseados nos resultados experimentais e, portanto, não podem ser utilizados para avaliar a significância dos fatores e seus efeitos de interação, sendo crucial a filtragem na etapa de *screening*. A partir das respostas obtidas, são calculados os coeficientes de até a enésima ordem e os coeficientes quadráticos, fornecendo pelo modelo previsto pela Equação 5.

Estes coeficientes são calculados a partir da regressão linear entre a matriz do modelo e a resposta medida nos experimentos, gerando assim, um modelo matemático descrito pelos coeficientes e os níveis dos fatores. A matriz do modelo se baseia nos efeitos principais (derivados diretamente de cada fator), o efeito quadrático de cada fator e de todas as combinações de produtos entre os fatores, considerando os produtos de segunda, terceira, quarta e enésima ordem. Com todos os coeficientes calculados, são construídas as superfícies de resposta para todas as combinações pertinentes do modelo. No apêndice a Tabela S1 mostra a matriz do modelo para o planejamento exemplificado com 4 variáveis. Em um espaço tridimensional só é possível avaliar o espaço de variáveis para dois fatores (pois um dos eixos é a resposta estudada), dessa forma, são construídas diversas superfícies que fixam os outros $k-2$ fatores do modelo, podendo estar em níveis distintos. Para a avaliação de ajuste do modelo com os dados experimentais, é necessário realizar a comparação direta com o experimento realizado e a previsão do modelo, onde somente a região com bom ajuste pode ser utilizada para indicar a região com as melhores condições experimentais para maximizar ou minimizar a(s) resposta(s) de interesse.

Tabela 5: Matriz de planejamento para o planejamento 2^4 com pontos axiais e composição central.

Matriz de planejamento				
Ensaio	X1	X2	X3	X4
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17 (A)	-2	0	0	0
18 (A)	2	0	0	0
19 (A)	0	-2	0	0
20 (A)	0	2	0	0
21 (A)	0	0	-2	0
22 (A)	0	0	2	0
23 (A)	0	0	0	-2
24 (A)	0	0	0	2
25 (C)	0	0	0	0
26 (C)	0	0	0	0
27 (C)	0	0	0	0

$$y = b_0 + \sum_a b_a x_a + \sum_a b_{aa} x_a^2 + \sum_a \sum_b b_a b_b x_a x_b + \dots \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: y é a resposta teórica do modelo; b_0 , b_a , b_c e etc, são coeficientes; x_a , x_b e etc, são os fatores (descrito por seus níveis).

3.2. MODELO TEÓRICO COMPUTACIONAL

3.2.1. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

No início da mecânica quântica, a equação de Schrödinger foi desenvolvida para estudar sistemas atômicos a partir da função de onda. Alguns métodos foram desenvolvidos para resolver-se a equação de Schrödinger, principalmente buscando a resolução de problemas de muitos corpos, como o a aproximação de Born-Oppenheimer, o determinante de Slater, o método Hartree-Fock, a equação de Hartree-Fock-Roothaan, dentre outros (ATKINS; FRIEDMAN, 2011; GRIFFITHS, 2013; LEVINE, 2013). Todavia, esses métodos apresentavam um grande custo computacional de cálculo para a época, devido a quantidade de informações fornecida pela função de onda em sistemas com muitos elétrons (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

Nestes métodos, há uma dependência de $3n_e$ coordenadas espaciais (x , y e z) e n_e coordenadas de spin, onde n_e é o número de elétrons do sistema de estudo. Em 1964 Pierre Hohenberg e Walter Kohn propuseram a descrição de sistemas eletrônicos a partir de uma métrica com menos coordenadas, onde a energia do estado fundamental, a função de onda e outras propriedades eletrônicas estivessem contidas dentro da função de densidade eletrônica $\rho_0(x,y,z)$, contendo apenas três coordenadas espaciais (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT, *Density-functional theory*) se fundamenta em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn. O primeiro teorema, propõe que a energia do estado fundamental e outras propriedades do estado fundamental estão relacionadas a apenas um único potencial externo, dessa forma, como a função de densidade de eletrônica ($\rho(r)$) depende diretamente do potencial externo ao sistema, ela é suficiente para descrever a energia do estado fundamental do sistema e suas propriedades. Portanto, é possível expressar a energia do estado fundamental como um funcional da densidade eletrônica ($E_0[\rho_0]$) (ARBUZNIKOV, 2007; ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

O segundo teorema essencialmente adiciona o princípio variacional em termos da densidade eletrônica ao fundamentalismo da DFT, onde o sistema é descrito por uma função de teste ($\rho'(r)$) que apresenta uma energia mais alta que a do estado fundamental ($E[\rho'] \geq E[\rho]$). A função de teste ótima, é aquela que apresenta a menor diferença entre o valor de energia para o sistema de teste e a energia do sistema real.

A partir destes teoremas, são desenvolvidos funcionais capazes de expressar a menor energia possível para o sistema de teste. O funcional de troca e correlação (E_{xc} , *Exchange correlation functional*) compreende a diferença de energia cinética entre o sistema de teste (T_s) e o sistema real (T), além da energia potencial elétron-núcleo (V_{ee}) e elétron-elétron (J) (ARBUZNIKOV, 2007; ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

$$E_{xc} = (V_{ee} - J) + (T - T_s) \quad (\text{Equação 6})$$

Nesse sentido, a determinação de E_{xc} se torna o problema central da DFT moderna, sendo necessário a construção de funcionais cada vez mais complexos para poder representar corretamente as interações atômicas e eletrônicas. Os chamados “funcionais puros” foram criados para adicionar parâmetros que tornassem as interações do sistema de teste mais próximo do sistema real, funcionais como: LDA (*Local Density Approximation*), que adiciona a interação de spin aos cálculos, e descreve o funcional de troca como uma integral em um local do espaço; GGA (*Generalized Gradient Approximation*), que não utiliza apenas a densidade eletrônica como parâmetro, mas também sua homogeneidade no espaço a partir de um gradiente; e GGAm (*meta Generalized Gradient Approximation*), que além do gradiente de densidade eletrônica também utiliza o laplaciano de densidade eletrônica para descrever o funcional de troca. Além disso, o funcional E_{xc} também pode ser tratado matematicamente de forma separada, como $E_{xc} = E_x + E_c$, dessa forma, o funcional de troca e o funcional de correlação podem utilizar abordagens diferentes (ARBUZNIKOV, 2007; HEYD; SCUSERIA, 2004b; HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2006a).

A partir dos funcionais puros, sistemas cada vez mais complexos exigem funcionais de troca e correlação igualmente complexos, sendo necessário considerar mais de um tipo de interação do sistema. Os chamados “funcionais híbridos” foram criados a partir dos funcionais puros, considerando funções que agreguem mais ou menos pesos aos funcionais puros dentro da expressão do E_{xc} (ARBUZNIKOV, 2007).

Muitos trabalhos com vertentes teóricas têm aplicado os fundamentos da DFT com funcionais híbridos em estudos da estrutura de bandas eletrônica, interações entre espécies, propriedades magnéticas, propriedades eletrônicas e outros parâmetros de diversos sistemas, como moléculas e sólidos (GROZOVSKI et al., 2014; RODRIGUES et al., 2021). No presente trabalho a DFT foi utilizada em nível de

teoria com o funcional híbrido HSEh1PBE (na literatura descrito como HSE06), que é menos custoso computacionalmente (quando comparado a funcionais híbridos convencionais) e apresenta resultados precisos na descrição de propriedades eletrônicas, especialmente em sistemas metálicos e com semimetais (HEYD et al., 2005; HEYD; SCUSERIA, 2004b; KRUKAU et al., 2006).

3.2.2. TEORIA DE BANDAS E DENSIDADE DE ESTADOS

Sistemas atômicos com poucos átomos, como moléculas, podem ser abordados utilizando a Teoria do Orbital Molecular (TOM) para prever propriedades químicas e físicas desses sistemas, como potencial de ionização, eletroafinidade, potencial de oxidação, propriedades magnéticas, dentre outras. A TOM expressa os orbitais do sistema a partir da combinação linear dos orbitais atômicos de todos os átomos do sistema, com sua respectiva participação para o orbital molecular resultante (GRIFFITHS, 2013; LEVINE, 2013).

A combinação de dois orbitais atômicos interagentes dá origem a dois orbitais moleculares, um orbital ligante que possui densidade eletrônica entre os núcleos atômicos, diminuindo a repulsão entre eles e a energia do sistema, e um orbital anti-ligante que não possui densidade eletrônica entre os núcleos (apresenta um nó), aumentando a repulsão entre os núcleos e conseqüentemente aumentando a energia do sistema.

Com o aumento do número de átomos do sistema, o número de orbitais atômicos também aumenta, e conseqüentemente o número de orbitais moleculares, que é o mesmo de orbitais atômicos originais. Dessa forma, em sistemas com muitos átomos o número de orbitais moleculares tende rapidamente a infinito. Apesar da energia de cada orbital individualmente ser discreta e quantizada, a combinação linear de infinitos orbitais produz orbitais moleculares, ligantes, anti-ligantes e não ligantes, com energia muito próxima e, portanto, indistinguível, gerando um contínuo de energia, conforme exemplificado na Figura 7 (GRIFFITHS, 2013; LEVINE, 2013).

Esta faixa de energia é denominada de banda, e pode ser composta por orbitais moleculares ligantes, anti-ligantes ou não-ligantes, e estes orbitais sendo a combinação linear de orbitais atômicos do tipo s, p, d ou f, ou seja, as bandas podem

ser caracterizadas pelo tipo principal de orbital atômico que a compõe. Além do caráter do orbital da banda, também podem ser categorizadas em relação ao seu preenchimento com os elétrons do sistema, podendo ser totalmente preenchidas (banda de valência), semi-preenchidas ou não-preenchidas (banda de condução) (BACCARO; GUTZ, 2018).

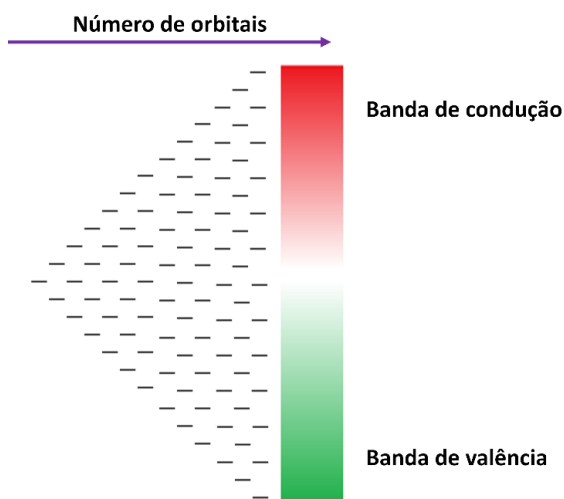


Figura 7: Representação da formação das bandas de valência e condução em sistemas com muitos átomos.

A depender da característica do material, as bandas podem ser separadas por um gap de energia (denominado *band gap*), ou haver uma sobreposição entre estas bandas, o que influencia a capacidade de transferência de elétrons entre a banda de valência e a banda de condução (BACCARO; GUTZ, 2018). Dessa forma, as propriedades condutoras de um material estão relacionadas com as características das bandas eletrônicas, que podem ser analisadas a partir da densidade de estados (DOS, *density of states*) no material, que corresponde ao número de orbitais dentro de um valor infinitesimal de energia. A DOS é, portanto, uma forma gráfica de organizar a densidade de orbitais, ocupados ou não ocupados, em relação ao nível de energia, como ilustrado na Figura 8. Observa-se no eixo x da figura que é utilizado o nível de Fermi do material como referência para o eixo, diferenciando os estados ocupados (abaixo do nível de Fermi) dos estados não ocupados (acima do nível de Fermi). As informações fornecidas pela DOS, como banda de valência, banda de condução, *band gap* etc., são características de cada material (ATKINS; FRIEDMAN, 2011; HOFMANN, 2006).

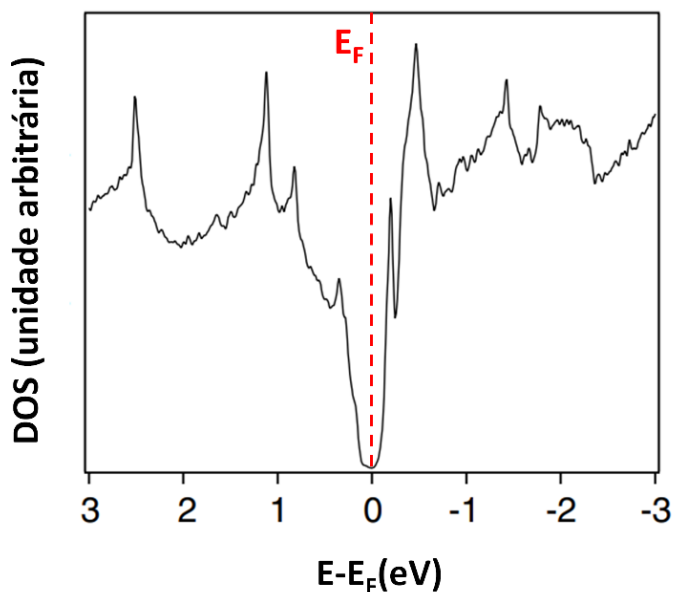


Figura 8: DOS das proximidades nível Fermi do *bulk* da estrutura cristalina do bismuto (HOFMANN, 2006).

Na Figura 8 é observado a DOS nas proximidades do nível de Fermi do *bulk* de um semimetal (bismuto), nesses materiais o *band gap* entre a banda de valência e a banda de condução é muito pequeno, não havendo sobreposição de bandas. No entanto, esta característica proporciona um controle na transferência de elétrons entre as bandas do material em determinadas circunstâncias, no caso de sólidos semicondutores como o bismuto o *band gap* é aproximadamente 47 meV (HOFMANN, 2006).

3.2.3. REDISSOLUÇÃO ANÓDICA E MODELO TEÓRICO

As reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho são provenientes do fenômeno de transferência de elétrons entre o eletrodo e as espécies em solução. Esta transferência é resultado da interação entre os orbitais de fronteira das espécies em solução e no eletrodo, onde tal interação é provocada pela mudança do potencial aplicado no eletrodo de trabalho (BARD, 2000; FAULKNER, 2001; ELAHI; CARUANA, 2013).

Ao aplicar um potencial negativo no eletrodo, elétrons são injetados nos estados da banda de condução próximos ao nível de Fermi, aumentando a repulsão

entre os elétrons de camada mais interna e conseqüentemente aumentando a energia do nível de Fermi. Analogamente, quando um potencial positivo é aplicado, elétrons são retirados dos estados da banda de valência próximos ao nível de Fermi, aumentando a carga nuclear efetiva e a atração dos núcleos atômicos pelos elétrons, diminuindo a energia de nível de Fermi (BOCKRIS, J O'M; REDDY, 1999).

Quando o potencial na célula eletroquímica é modulado durante a varredura da voltametria, o nível de Fermi do eletrodo é alterado, a redução de uma espécie em solução ocorre quando o nível de Fermi do eletrodo for maior ou igual a energia do orbital não ocupado de menor energia da espécie (*Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). A oxidação, por sua vez, ocorre quando nível de Fermi do eletrodo for menor ou igual a energia do orbital ocupado de maior energia da espécie (*Highest occupied molecular orbital*, HOMO) (BARD, 2000; FAULKNER, 2001; BOCKRIS, J O'M; REDDY, 1999; SAKATA; OHTAKE; AZUMA, 2018). Estes processos de oxidação e redução estão ilustrados na Figura 9.

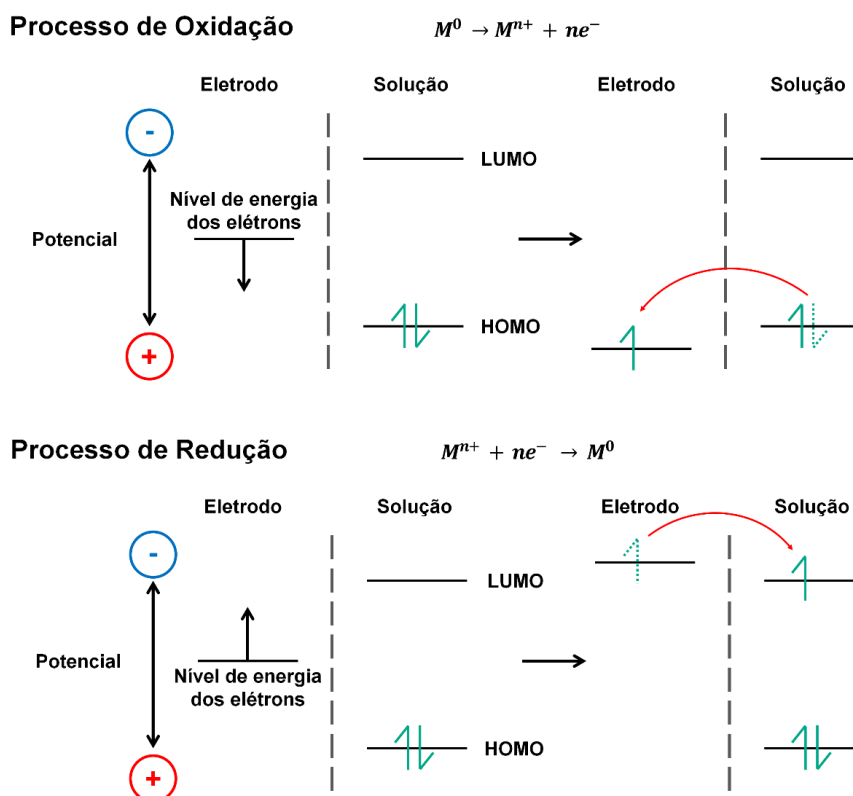


Figura 9: Diagrama dos níveis de energia dos orbitais de fronteira do eletrodo e espécies em solução.

Todavia, em relação a técnica utilizada no presente trabalho, na etapa de eletrodeposição dos analitos sobre o filme de bismuto, aplica-se um sobrepotencial

negativo no eletrodo, onde os elétrons injetados reduzem as espécies no meio, tornando os cátions (analitos) em espécies não carregadas (M^0). Com a eletrodeposição concluída, os analitos tornam-se parte do eletrodo (como o filme de bismuto), dessa forma, na etapa de varredura a corrente anódica observada é oriunda do descarregamento do eletrodo, sendo os picos anódicos provenientes da oxidação dos analitos. Como o processo de oxidação ocorre pela perda do elétron das espécies depositadas, o potencial de oxidação teórico (E_{TO}) é oriundo do HOMO. Por isso, E_{TO} será obtido do HOMO dos sistemas otimizados, uma vez que a proposta contempla o estado do sistema anterior a etapa de redissolução (varredura) (BARD, 2000; FAULKNER, 2001; BOCKRIS, J O'M; REDDY, 1999; SAKATA; OHTAKE; AZUMA, 2018).

3.3. ESTRUTURA CRISTALINA DE FILMES FINOS DE BISMUTO

O bismuto é um semimetal do grupo 15, com configuração eletrônica de [Xe] $6p^2 5d^{10} 6p^3$, possuindo três elétrons desemparelhados em sua camada de valência, sendo o íon mais comum o cátion Bi^{3+} . Sua ocorrência na natureza se dá nas formas de bismutinita (sulfeto, Bi_2S_3) e bismita (óxido, Bi_2O_3). Em condições ambientes de pressão e temperatura, os cristais de bismuto são formados em um retículo romboédrico. Na Figura 10 está ilustrado o diagrama de fases, com as respectivas estruturas cristalinas do bismuto. Observa-se a célula unitária trigonal, na região I do diagrama de fases, que forma uma estrutura lamelar. A célula unitária possui vetores primitivos a e b iguais e o vetor c diferente destes, além disso, os ângulos α e β são iguais a 90° (ângulos entre $a, c >$ e $b, c >$), e o ângulo γ é menor que 90° (ângulo entre $a, b >$) (CHEN et al., 2016; HOFMANN, 2006).

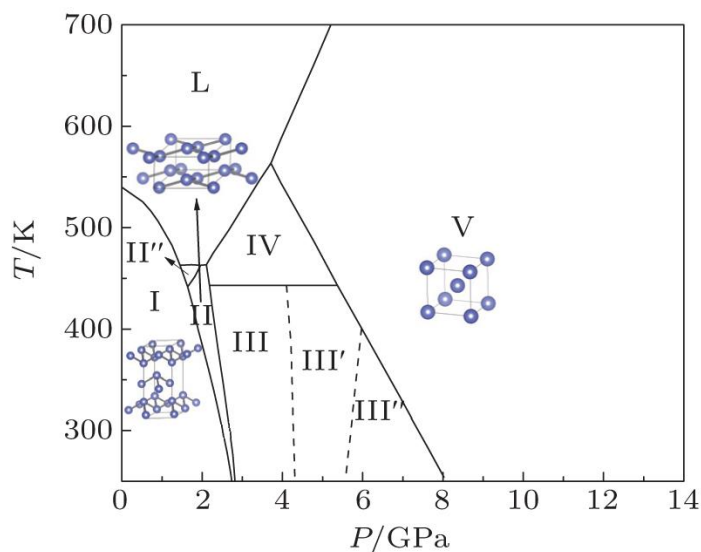


Figura 10: Diagrama de fases para estrutura cristalina do bismuto (CHEN et al., 2016).

Todavia, a estrutura cristalina também pode ser representada pela célula primitiva, cujo vetores primitivos são idênticos ($a=b=c$) e os ângulos entre eles também são idênticos e diferentes de 90° ($\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$). No caso da estrutura do bismuto, composta por dois átomos de Bi, cada átomo se liga a outros três átomos de Bi dentro da estrutura cristalina, ilustrada na Figura 11, para a célula primitiva (A) e para a célula unitária (B) (CHEN et al., 2016; HOFMANN, 2006).

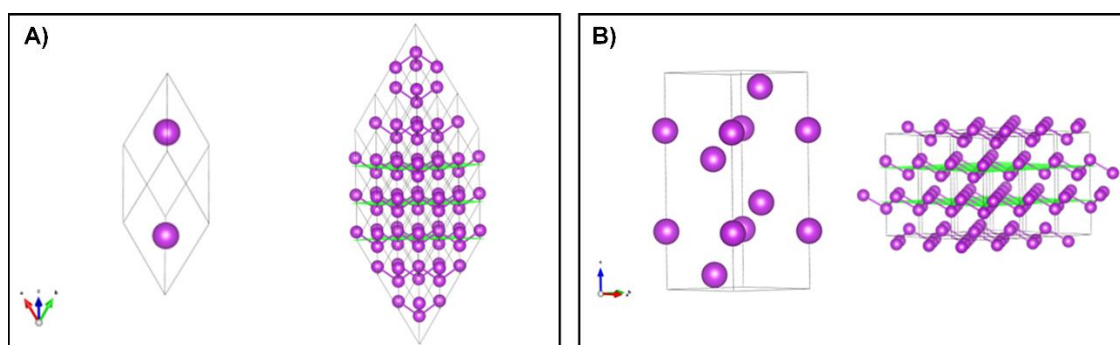


Figura 11: Representação da célula primitiva (A) e célula unitária (B) da estrutura cristalina do bismuto.

Na literatura destacam-se três planos cristalográficos estudados na estrutura do bismuto (em relação a célula primitiva): (111), (100) e (110) (HOFMANN, 2006). Cristais com características metálicas têm a direção cristalográfica $[111]$ como

preferencial para o crescimento, devido a menor energia superficial apresentada neste plano. No caso de filmes finos e quasi-cristais de bismuto, o plano cristalográfico (111) também é o preferencial para o seu crescimento (KOWALCZYK et al., 2014; NAGAO et al., 2004). Srimathy N. e Kumar A. R. caracterizaram as superfícies de filmes de bismuto e antimônio depositados em substratos de vidro utilizando a microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*), confirmando a estrutura romboédrica e a direção [111] de crescimento dos filmes (SRIMATHY; RUBAN KUMAR, 2016). Por este motivo, somente o plano cristalográfico (111) foi considerado na confecção dos clusters de bismuto.

O plano (111) da célula primitiva é paralelo as lamelas da estrutura cristalina do bismuto, ademais, com a reprodução da célula na direção dos vetores de translação primitivos, são formadas diversas lamelas na direção [111] (perpendicular ao plano (111)), compostas por átomos de Bi distribuídos em dois planos diferentes. Na Figura 12 está ilustrada a família de planos {111} e as lamelas formadas pela reprodução da célula primitiva. As lamelas da estrutura cristalina do bismuto interagem por fracas interações de van der Waals, entre um átomo de Bi da camada superior com três átomos de Bi da camada inferior (HOFMANN, 2006). Esta fraca interação entre as lamelas internas da estrutura cristalina, promovem propriedades mecânicas para o cristal, como os planos de clivagem que também estão na direção [111].

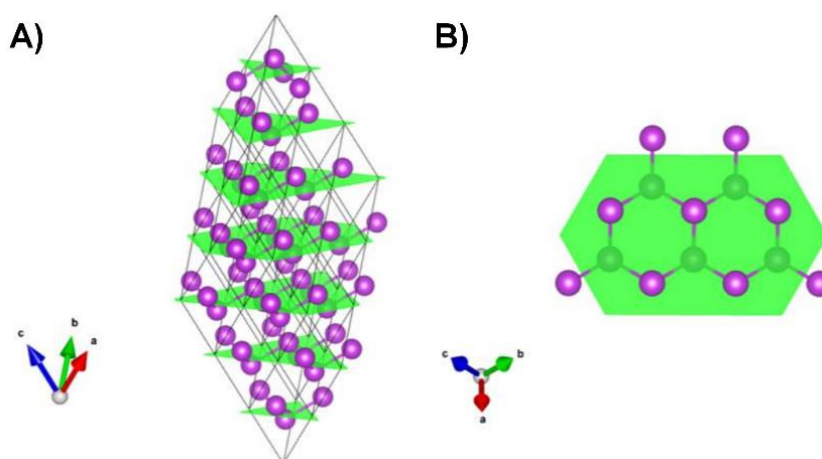


Figura 12: A) Representação dos planos da família {111} na célula primitiva da estrutura cristalina do bismuto. B) Vista da superior do plano (111).

Baseado na estrutura apresentada acima, alguns trabalhos têm desenvolvido sistemas utilizando clusters de Bi com base na superfície (111), construindo estruturas “circulares” que compõem um número limitado de hexágonos de Bi, para estudar a interação entre o filme de bismuto com espécies orgânicas (GROZOVSKI et al., 2014; IVANIŠTŠEV; NAZMUTDINOV; LUST, 2010; OH et al., 2018). Partindo da estrutura cristalina do bismuto e do plano (111), foram modelados clusters para simular esta superfície em mono e dupla camada de Bi com 24 a 169 átomos. A partir destes clusters, foram adsorvidos os analitos na forma de espécies livres (sem completar a esfera de coordenação), e na forma de clusters, para investigar a formação de aglomerados destes sobre o filme de bismuto, como assimilação com o sistema experimental após eletrodeposição dos analitos sobre o filme de bismuto. Foram extraídas a energia dos HOMO's destes sistemas de interação entre os clusters de bismuto e os analitos, com posterior conversão de unidade para potencial em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, para obtenção do potencial de oxidação teórico e comparação com os valores obtidos dos ensaios experimentais.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES

Nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich), Nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, ISOFAR), Nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, VETEC), Nitrato de bismuto penta hidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), Acetato de sódio (CH_3COONa , MERCK), Ácido acético glacial P.A. (CH_3COOH , ISOFAR), Ácido clorídrico P.A. (HCl , Dinâmica Química) e Ácido Nítrico P.A. (HNO_3 , MERCK), foram utilizados sem purificação prévia. As soluções foram feitas diluindo os respectivos sais em água deionizada (Millipore Direct-Q 3 UV Water Purification System).

4.2. INSTRUMENTAÇÃO

O potenciostato utilizado para as análises foi o modelo PGSTAT204 (Metrohm Autolab) com o software Nova 2.1.12. Para realizar as análises se utilizou um microeletrodo de fibra de carbono (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009) como eletrodo de trabalho (WE, *Working Electrode*), eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e uma agulha de aço inox como contra-eletrodo. As amostras foram submetidas a banho de ultrassom na Lavadora de Ultrassom 3 litros Q3,0/40 (Eco Sonics) e as soluções padrões e das amostras tiveram sua acidez ajustada com o pHmetro 827 pH lab (Metrohm).

4.3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.3.1. PARÂMETROS EXPERIMENTAIS SWASV

A técnica utilizada para a análise dos metais seguiu estas etapas: (i) deposição do filme de bismuto no eletrodo de trabalho (WE, *Working electrode*); (ii) secar e trocar os eletrodos para a solução contendo os analitos; (iii) voltametria cíclica; (iv) etapa de pré-concentração dos analitos; (v) varredura com onda quadrada; (vi) limpeza eletroquímica. O tempo total de cada ensaio é de aproximadamente 530 segundos. Nas análises foi empregado tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Todas as

etapas e suas respectivas condições experimentais otimizadas estão ilustradas na Figura 13.

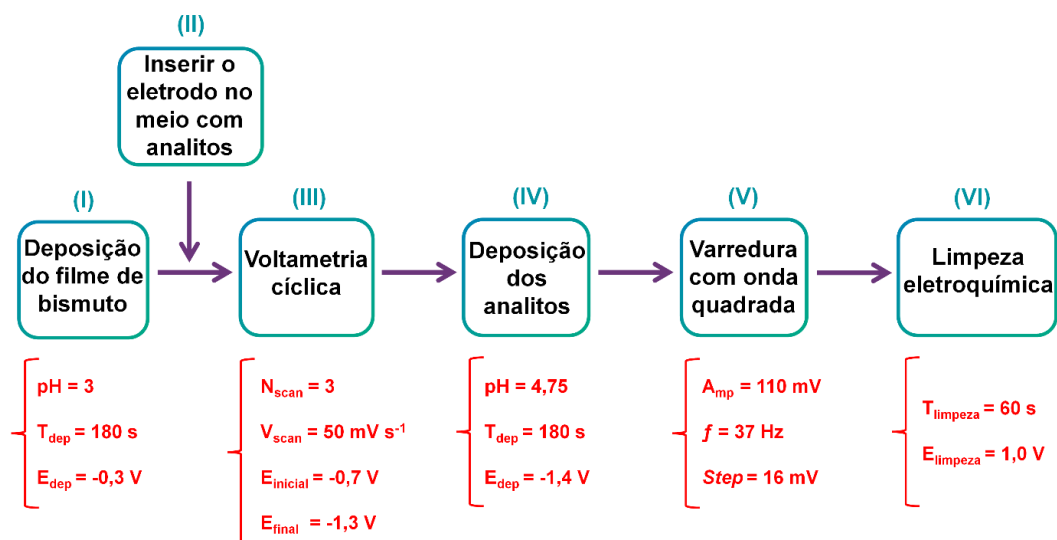


Figura 13: Metodologia e parâmetros empregados na SWASV-CV utilizada nas análises com o filme de bismuto.

Para o desenvolvimento da metodologia otimizada, todos os parâmetros da deposição e ativação do filme de bismuto (etapas I e III) foram fixados: valor de pH do meio de deposição do filme de bismuto, tempo de deposição do filme, potencial de deposição do filme, número de varreduras da CV, velocidade de varredura da CV e potenciais inicial e final da CV ($\text{pH}_{\text{dep_filme}}$, $T_{\text{dep_filme}}$, $E_{\text{dep_filme}}$, N_{scan} , V_{scan} , E_{inicial} e E_{final} , respectivamente). Além disso, alguns parâmetros da deposição dos analitos também foram fixados, como valor de pH do meio de deposição dos analito (pH_M) e potencial de deposição dos analitos (E_{dep_M}), junto aos parâmetros da limpeza eletroquímica, tempo de limpeza (T_{limpeza}) e potencial aplicado para limpeza (E_{limpeza}). Anterior à fixação destes parâmetros na metodologia, foi realizado um estudo aprofundado da influência no sinal analítico em decorrência de cada parâmetro de forma univariada e multivariada (Sessão 6.1.1). Os parâmetros experimentais foram investigados com dois planejamentos do tipo *screening* de P&B e uma metodologia de otimização com planejamento fatorial completo com composição central para 4 fatores (PFCCC), as faixas de trabalho de cada fator para o respectivo planejamento encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6: Faixa de trabalho de todos os parâmetros investigados nos planejamentos de *screening* e de otimização da metodologia experimental para SWASV. Parâmetros da ativação do filme de bismuto com CV: $N_{scan}= 3$; $V_{scan} = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Parâmetro	Planejamento		
	P&B (k=11)	P&B (k=7)	PFCCC (k=4)
T_{dep_filme} (s)	120 a 600	Fixado em 180	Fixado em 180
E_{dep_filme} (V)	- 0,5 a - 0,3	Fixado em - 0,3	Fixado em - 0,3
pH_{filme}	3,00 a 4,75	Fixado em 3,00	Fixado em 3,00
pH_M	3,00 a 4,75	3,00 a 4,75	Fixado em 4,75
E_{dep_M} (V)	- 1,6 a - 1,4	- 1,6 a - 1,4	Fixado em 1,4
T_{dep_M} (s)	120 a 300	120 a 480	90 a 450
A_{mp} (mV)	20 a 80	20 a 80	40 a 120
f (Hz)	10 a 50	10 a 80	10 a 50
$Step$ (mV)	2 a 10	2 a 20	4 a 20

4.3.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA: FERRICIANETO DE POTÁSSIO

A metodologia para voltametria cíclica com ferricianeto de potássio não envolve a modificação do eletrodo com o filme de bismuto. Para sua aplicação é necessário o mesmo conjunto de eletrodos (WE, CE e RE). A célula eletroquímica é preparada com adição de solução de ferricianeto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e como eletrólito foi utilizado KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Utilizou-se varredura linear entre os potenciais de - 1,0 a 1,0 V vs. Ag/AgCl, os parâmetros da varredura foram: $V_{scan} = 100 \text{ mV s}^{-1}$; *Step* de potencial = 2,44 mV. Os voltamogramas foram registrados e tratados com o software Nova 2.1.12.

4.3.3. ABERTURA E PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE BIJUTERIA

As amostras de bijuteria foram compradas no centro da cidade do Rio de Janeiro, duas correntes de aço inox, uma prateada e outra dourada. As amostras foram submetidas a banho de ultrassom, por 20 minutos. Pesou-se aproximadamente 0,100 g de amostra. No frasco com a amostra fora adiciona 1,000 mL de HCl $_{conc.}$ e 0,500 mL de HNO₃ $_{conc.}$, o conteúdo foi submetido a aquecimento vigoroso utilizando maçarico por 30 segundos (PAIS et al., 2018). Após a digestão total, o sobrenadante foi transferido para um bécher (carreado com solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $pH=4,75$), o valor de pH foi ajustado para aproximadamente 4,75 utilizando acetato de sódio. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 50,00 mL e avolumado com solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $pH = 4,75$.

5. PARTE DE METODOLOGIA TEÓRICA

5.1. METODOLOGIA DE CÁLCULO E CONFECÇÃO DE SISTEMAS

Os cálculos foram conduzidos em um computador doméstico com um processador AMD Ryzen 5 PRO 4650g, com 6 núcleos e 12 threads (frequência: 3.7~4.2 GHz), e 2x8 Gb de memória RAM, sistema operacional Ubuntu 20. Os softwares utilizados foram: GaussView, para confecção das estruturas atômicas e visualização da estrutura eletrônica; Gaussian 09, para realização dos cálculos de otimização e de frequência; Gabedit, para acompanhamento dos cálculos de otimização e análise das coordenadas atômicas otimizadas, distribuição eletrônica, coeficiente de participação dos orbitais atômicos, energia dos orbitais moleculares, energia do sistema e densidade de estados ocupados; Multiwfn, para leitura dos dados obtidos pelo método computacional e ajuste gráfico dos resultados; Excel, para o tratamento de dados.

A geometria otimizada do estado fundamental e o espectro vibracional foram calculados utilizando DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) com o funcional híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSEh1PBE ou HSE06) (HENDERSON et al., 2009; HEYD et al., 2005; HEYD; SCUSERIA, 2004a, 2004c; HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2006b; IZMAYLOV; SCUSERIA; FRISCH, 2006; KRUKAU et al., 2006). A escolha do funcional se baseia no fato deste apresentar melhores estimativas de parâmetros de rede e níveis de energia para materiais cristalinos. O conjunto de bases utilizado foi o LANL2DZ e LANL2DZdp, considerando seus pseudopotenciais para os elétrons de camada internas e correções relativísticas.

5.2. CLUSTERS DE BISMUTO

Em condições ambientes o Bi apresenta uma estrutura lamelar, de caráter metálico, com retículo cristalino romboédrico e grupo de espaço $R\bar{3}m$, como discutido na Sessão 3.3. Dessa forma, para simular a superfície de um microeletrodo modificado com filme de Bi, os clusters foram baseados na superfície (111) da célula primitiva, variando de 24 a 169 átomos de Bi, formando clusters bidimensionais

compostos por diversos hexágonos fundidos, foi realizada a adição de um átomo de hidrogênio ligado a cada átomo de bismuto nas bordas dos clusters.

Foram então desenvolvidos três clusters com uma monocamada, com 24, 54 e 96 átomos de Bi (Bi24m, Bi54m e Bi96m, respectivamente), e um cluster em bicamada, com 169 átomos de Bi (Bi169d). Na Figura 14 estão ilustrados os clusters desenvolvidos para os sistemas descritos, com uma monocamada (com visão superior) e com bicamada (com visão superior e de perfil).

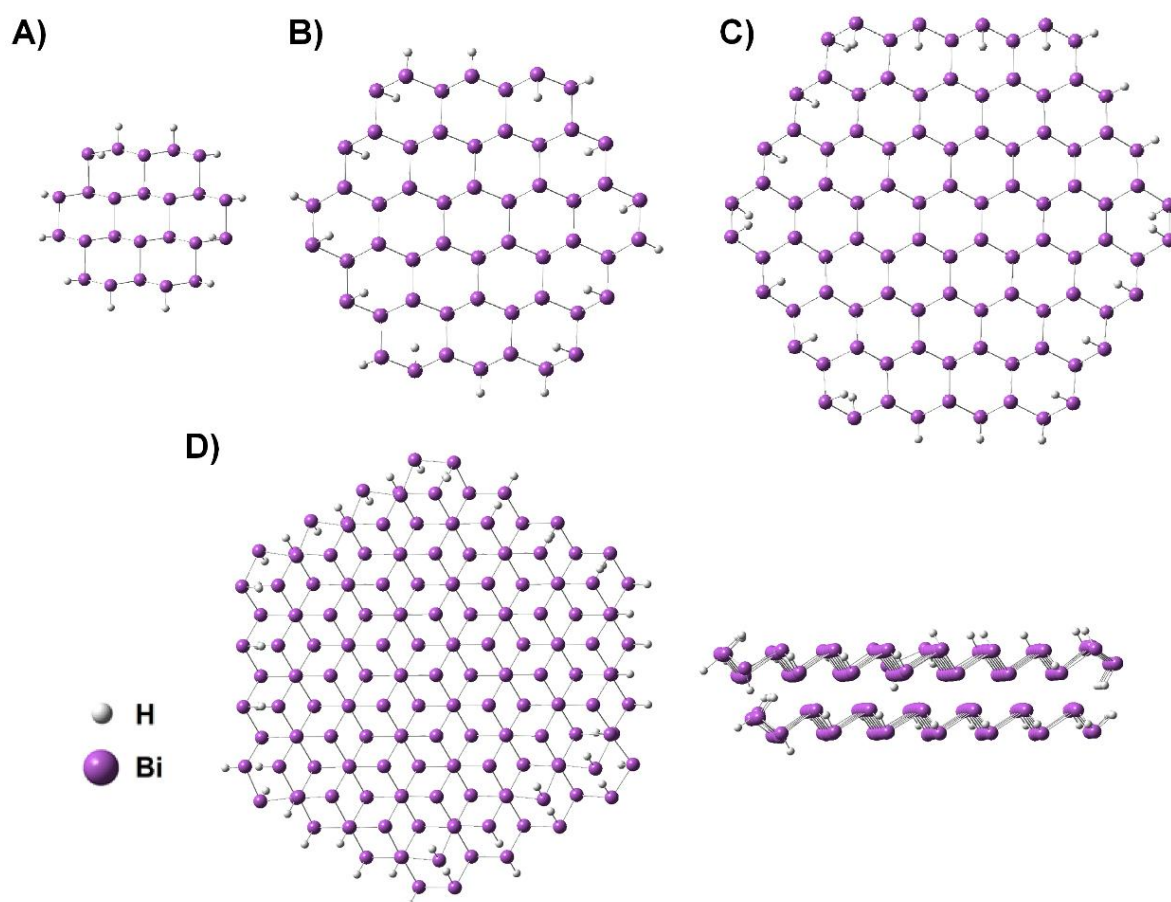


Figura 14: A) Cluster com 24 átomos Bi em uma monocamada (Bi24m); B) Cluster com 54 átomos Bi em uma monocamada (Bi54m); C) Cluster com 96 átomos Bi em uma monocamada (Bi96m); D) Vista lateral e superior do cluster com 169 átomos Bi em bicamada (Bi169d).

5.3. SÍTIOS DE ADSORÇÃO

Na ASV os analitos são depositados sobre a superfície do eletrodo durante a etapa de deposição, no caso desse trabalho, adsorvidos/depositados sobre o filme de bismuto. Nesse sentido, a análise da adsorção dos metais na superfície é crucial para

o dimensionamento do modelo, devido aos diferentes sítios de adsorção possíveis para o processo de deposição, a migração de metais sobre a superfície do filme de bismuto e possíveis interações de caráter metal-metal que possam ocorrer em função desta migração. Dessa forma, são propostos cinco sítios de adsorção para os clusters que simulam a estrutura cristalina do filme de bismuto estudado: i) o átomo metálico ligado a um átomo de Bi na borda do cluster; ii) o átomo metálico ligado um átomo de Bi posicionado na região inferior do cluster (L1I); (iii) o átomo metálico ligado a um átomo de Bi posicionado na região superior do cluster (L1S); (iv) o átomo metálico ligado a dois átomos de Bi posicionados na região superior do cluster (L2S); (v) o átomo metálico ligado a três átomos de Bi posicionados na região superior do cluster (L3S). Todos os sítios de adsorção citados estão ilustrados na Figura 15.

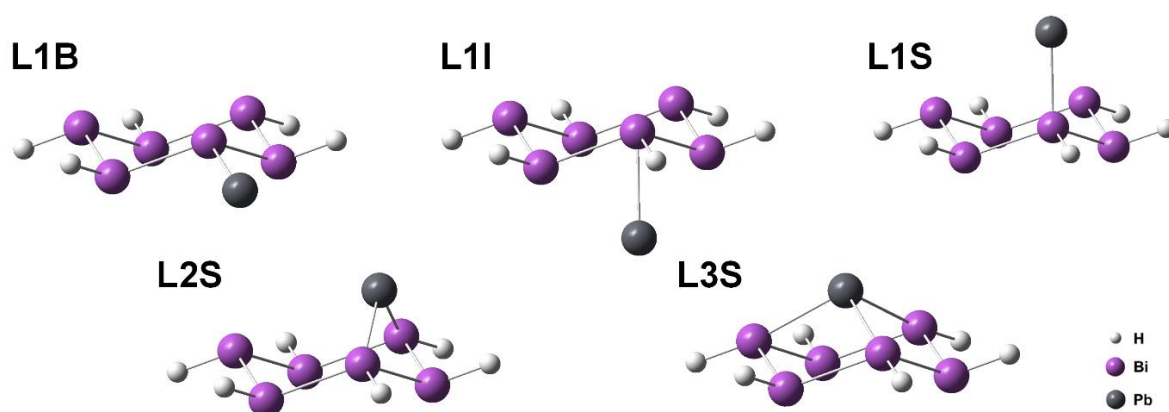


Figura 15: Sítio com uma ligação na borda do cluster (L1B); Sítio com uma ligação na região inferior ao cluster (L1I); Sítio com uma ligação na parte superior do cluster (L1S); Sítio com duas ligações na parte superior do cluster (L2S); Sítio com três ligações na parte superior do cluster (L3S).

Para avaliar os sítios de adsorção termodinamicamente mais prováveis, foi calculada a energia de adsorção (E_{ADS}) dos metais com os clusters Bi_{24m}, Bi_{54m} e Bi_{96m}. Com o cálculo de otimização da estrutura dos clusters isolados e dos metais livres, se obtém a estrutura de menor energia (mínimo global), e a partir da combinação destes sistemas otimizados, se constrói um sistema ligado entre o metal e o cluster, onde se realiza uma nova etapa de otimização desta estrutura, obtendo estrutura de menor energia para o sistema ligado (metal-cluster). A energia obtida pela otimização do sistema ligado é então comparada à energia dos sistemas isolados,

onde a diferença de energia é proveniente da junção destes sistemas, no caso estudado, esta diferença é dada pela E_{ADS} .

$$E_{ADS} = E_{Metal-cluster} - (E_{Metal_{livre}} + E_{Cluster_{isolado}}) \text{ (Equação 7)}$$

5.4. POTENCIAL DE OXIDAÇÃO TEÓRICO

Como explicado na Sessão 3.2.3 os processos de oxidação e redução que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho são provenientes da alteração do nível de Fermi do eletrodo, provocado pela mudança do potencial elétrico, na ASV esta fundamentação teórica se aplica de forma semelhante. Durante a aplicação do potencial de deposição, as espécies metálicas são depositadas sobre o filme de bismuto, tornando esses metais parte do filme sólido sobre o eletrodo de trabalho. Na etapa de redissolução, a varredura de potencial ocorre no sentido positivo, ou seja, elétrons são retirados da banda da valência do eletrodo, provocando o processo de oxidação das espécies depositadas.

A partir da otimização de cada sistema ligado estudado, se obteve a distribuição da densidade eletrônica e a energia em a.u. dos orbitais preenchidos do sistema (HOMO, HOMO-1, HOMO-2, etc). Visto os detalhes relatados da análise da etapa de redissolução, averiguou-se os orbitais preenchido de mais alta energia cuja densidade eletrônica estivesse situada sobre o(s) átomo(s) metálico(s) adsorvidos no cluster de Bi. Com esta informação, é realizada a conversão do valor de energia de a.u. para eV, em seguida convertida para o potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) e por último é convertida em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, conforme definido na Equação 8 (REISS; HELLER, 1985; XU; SCHOONEN, 2000).

$$E_{OT} = E_{Ag/AgClvsNHE} - (27,21 * E_{HOMO} + 4,5) \text{ (Equação 8)}$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. MODELAGEM E DADOS EXPERIMENTAIS

6.1.1. OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O desenvolvimento da metodologia experimental, cuja os parâmetros da técnica estão descritos na Sessão 4.3.1, exigiu uma série de etapas para se obter as melhores condições experimentais. O método envolve aplicar a voltametria de redissolução anódica com varredura de onda quadrada, para análise de Zn, Cd e Pb simultaneamente, utilizando WE de fibra de carbono, com modificação com filme de bismuto *ex situ*. Além do eletrodo de trabalho, também são necessários o eletrodo de referência (Ag/AgCl em KCl sat.) e o contra eletrodo (agulha de aço inox). Nas análises foi empregado tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ com pH = 4,75 como eletrólito.

Anteriormente as análises referentes a otimização da metodologia, o sistema eletroquímico deve ser verificado acerca de seu funcionamento. Para tanto, registra-se uma voltametria cíclica em uma solução contendo uma sonda redox de comportamento conhecido (ex. ferricianeto de potássio). O perfil voltamétrico obtido servirá para a avaliação do sistema eletroquímico e do eletrodo de trabalho. O voltamograma cíclico de um microeletrodo é diferente do perfil de um macroeletrodo, esta diferença é oriunda da dimensão dos eletrodos, pois um aumento da área eletroativa modifica a espessura da camada de difusão (CHING; DUDEK; TABET, 1994). Um microeletrodo é caracterizado por possuir dimensões menores ou semelhantes a espessura da camada de difusão. Estas propriedades proporcionam uma baixa passagem de corrente, gerando sinais analíticos na magnitude de nano ampère (nA) (CHING; DUDEK; TABET, 1994).

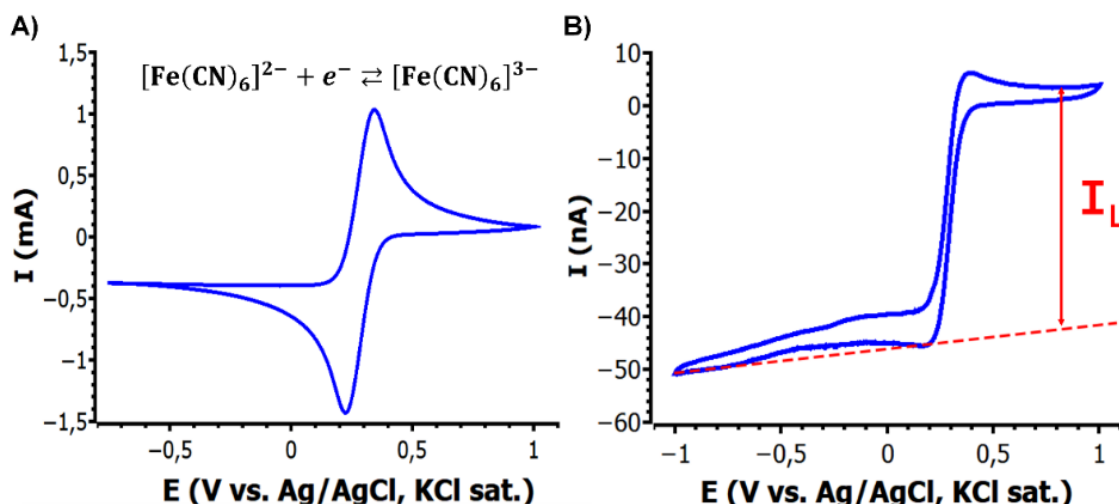


Figura 16: Voltamograma cíclico de ferricianeto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, vs. Ag/AgCl KCl sat., utilizando: A) macroeletrodo; B) microeletrodo. Parâmetros: $V_{\text{scan}} = 100 \text{ mV s}^{-1}$; Step de potencial = $2,44 \text{ mV}$.

Na Figura 16 nota-se a diferença entre os voltamogramas provenientes de um macroeletrodo (A) e de um microeletrodo (B), devido ao perfil e a magnitude de corrente. Na Figura 16 A nota-se que o voltamograma obtido a partir de um macroeletrodo apresenta processos de oxidação e redução ao longo da faixa de potencial, oriunda de uma migração planar das espécies para a superfície do eletrodo (CHING; DUDEK; TABET, 1994). No caso da Figura 16 B está uma análise de CV com o microeletrodo de fibra de carbono utilizado no presente trabalho, observa-se que o sinal de corrente medido na varredura direta (do potencial mais positivo para o negativo) coincide aproximadamente com a varredura de retorno (do potencial negativo positivo para o positivo), indicando que a extensão dos processos de oxidação e redução não são prejudicados pela difusão mássica, proporcionado pela relação entre a dimensão da área eletroativa e a cama de difusão radial do microeletrodo (CHING; DUDEK; TABET, 1994). Na Figura 16 B está destacada a corrente limite (I_L) que é utilizada para calcular as dimensões do eletrodo, onde é possível calcular o raio pela equação de Levich:

$$I_L = 4 n F D_f C r \text{ (Equação 9)}$$

Onde, I_L é corrente limite; n é o número de elétrons envolvido no processo de oxirredução; F é a constante de Faraday; D é o coeficiente de difusão da espécie no meio; C é a concentração da espécie no meio; e r é o raio do eletrodo.

O processo de oxirredução medido nos voltamogramas (indicado na Figura 16 A), observa-se que a reação envolve apenas um elétron ($n=1$). Na Tabela 7 encontram-se os outros dados necessários para realizar o cálculo das dimensões do eletrodo, seguido dos cálculos para determinar as dimensões do eletrodo.

Tabela 7: Dados de concentração ($C_{[Fe(CN)_6]^{3-}}$) e coeficiente de difusão de ferricianeto ($D_{[Fe(CN)_6]^{3-}}$), e corrente limite de voltamograma a partir de microeletrodo (I_L) (CUSSLER, 1984).

Variável	Valor
$C_{[Fe(CN)_6]^{3-}}$ (mol cm ⁻³)	0,1000 x 10 ⁻³
$D_{[Fe(CN)_6]^{3-}}$ (cm ² s ⁻¹)	0,98 x 10 ⁻⁵
I_L (A)	3,7856 x 10 ⁻⁸

$$r = \frac{I_L}{4 n F D_{[Fe(CN)_6]^{3-}} C_{[Fe(CN)_6]^{3-}}}$$

$$r = \frac{3,7856 \times 10^{-8} \text{ (A)}}{4 * 1 * 9,6485 \times 10^4 \left(\frac{\text{A.s}}{\text{mol}}\right) * 0,98 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) * 0,1000 * 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right)}$$

$$r = 1,001 \times 10^{-4} \left(\frac{1}{\frac{1}{\text{cm}}}\right) = 1,001 \mu\text{m}$$

Pode-se concluir que as dimensões do eletrodo utilizado no presente trabalho possui as características necessárias para ser considerado um microeletrodo (CHING; DUDEK; TABET, 1994). A partir deste resultado, é possível prosseguir com as análises para otimização da metodologia experimental, é importante ressaltar que a otimização da metodologia visa maximizar o sinal analítico de corrente, mas principalmente desenvolver uma metodologia para determinar simultaneamente os três analitos (Zn, Cd e Pb), para tal, é necessária uma condição experimental onde os picos anódicos não se sobreponham. O método a ser otimizado experimentalmente envolve, resumidamente, as etapas de: (I) Deposição eletroquímica do filme de

bismuto sobre o eletrodo de trabalho (*ex situ*); (II) Ativação do filme de bismuto com CV; (II) Deposição eletroquímica dos analitos sobre o eletrodo já modificado; (III) Redissolução anódica com varredura de onda quadrada; (IV) Limpeza eletroquímica do eletrodo. A metodologia está detalhada na Sessão 4.3.1.

A metodologia proposta, inicialmente, não envolvia uma etapa de ativação do filme de bismuto com CV, todavia, os testes preliminares apresentaram um aumento na intensidade do sinal de corrente dos analitos e do bismuto com a inserção da etapa de ativação, principalmente no sinal do Zn (ilustrada na Figura S1 A). Esta ativação foi proposta por (HUTTON; HOČEVAR; OGOREVC, 2005) e envolve uma etapa extra no preparo do filme de bismuto, onde após a eletrodeposição do filme e posterior imersão do eletrodo de trabalho no meio com os analitos, são realizadas varreduras de potencial em uma faixa de potencial negativo, entre -0,7 e -1,3 V. É importante ressaltar que nessa faixa de potencial não ocorre a redissolução do bismuto.

Devido a melhora significativa no sinal analítico com a adição da etapa de ativação na metodologia, decidiu-se avaliar os parâmetros envolvidos na ativação. A etapa de ativação possui 2 fatores passíveis de investigação, sendo estes o número de varreduras (N_{scan}) e a velocidade de varredura (V_{scan}), a mudança de qualquer um, N_{scan} e V_{scan} , para outra combinação, diferente da descrita na literatura ($N_{scan}= 3$ e $V_{scan}= 50$ mV), diminuiu consideravelmente o sinal analítico do Zn e Bi (ilustrada na Figura S1 B). Dessa forma, os parâmetros dessa etapa foram mantidos iguais ao da literatura.

Após os testes da etapa de ativação do filme, foi construído um planejamento do tipo *screening*, para investigar quais os fatores mais importantes a serem encaminhados para a etapa de otimização. Para tal, foi utilizado o planejamento saturado de P&B para 9 fatores (fatores provenientes da deposição do filme, dos analitos e a varredura de onda quadrada), sendo estes: tempo de deposição do filme de bismuto *ex situ* (T_{dep_filme} , s), tempo de deposição dos analitos (T_{dep_M} , s), potencial de deposição do filme (E_{dep_filme} , V), potencial de deposição dos analitos (E_{dep_M} , V), frequência de oscilação da onda quadrada (f , Hz), amplitude da onda quadrada (A_{mp} , mV), *step* de potencial (*step*, mV) e valor de pH do meio de deposição do filme (pH_{filme}) e dos analitos (pH_M). Utilizou-se o gerador de $k=11$ para construção da matriz de

planejamento (presente na Tabela 8), a matriz de experimentos só considerou as 9 primeiras colunas onde as duas restantes foram associadas a erros aleatórios.

Tabela 8: Matriz de experimentos do planejamento de *screening*, baseado no gerador do planejamento de P&B com $k=11$, para os parâmetros da SWASV.

Matriz de experimentos									
Ensaio	$T_{\text{dep_filme}} \text{ (s)}$	$E_{\text{dep_filme}} \text{ (V)}$	pH_{filme}	$T_{\text{dep_M}} \text{ (s)}$	$E_{\text{dep_M}} \text{ (V)}$	pH_M	$A_{\text{mp}} \text{ (mV)}$	$f \text{ (Hz)}$	$\text{Step} \text{ (mV)}$
1	600	-0,3	3,00	300	-1,4	4,75	20	10	2
2	600	-0,5	4,75	300	-1,4	3,00	20	10	10
3	120	-0,3	4,75	300	-1,6	3,00	20	50	2
4	600	-0,3	4,75	120	-1,6	3,00	80	10	10
5	600	-0,3	3,00	120	-1,6	4,75	20	50	10
6	600	-0,5	3,00	120	-1,4	3,00	80	50	2
7	120	-0,5	3,00	300	-1,6	4,75	80	10	10
8	120	-0,5	4,75	120	-1,4	4,75	20	50	10
9	120	-0,3	3,00	300	-1,4	3,00	80	50	10
10	600	-0,5	4,75	300	-1,6	4,75	80	50	2
11	120	-0,3	4,75	120	-1,4	4,75	80	10	2
12	120	-0,5	3,00	120	-1,6	3,00	20	10	2

Ensaio conduzidos com soluções padrão preparadas nas concentrações com $[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e solução com analitos com concentração de $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Parâmetros fixados: Ativação com CV: $N_{\text{scan}} = 3$; $V_{\text{scan}} = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Após a realização dos ensaios do planejamento, concluiu-se que, avaliar a importância dos fatores da técnica analítica e do preparo da modificação do eletrodo simultaneamente, provocou uma grande variação dos resultados, a ponto de não serem interpretáveis comparativamente, isto é, o perfil dos voltamogramas variou muito entre os ensaios. Isto decorre das diferentes condições exercidas para preparar o filme de bismuto, principalmente a mudança do valor de pH de deposição do filme. Isto acarretou uma diferença muito grande na morfologia do filme de bismuto a cada análise, gerando voltamogramas com a ausência de picos, mudança do potencial de oxidação dos analitos e variação do *background*, tornando inviável a avaliação da importância dos fatores estudados. A partir dos resultados do planejamento de P&B ($k=11$), optou-se por fixar os fatores de deposição do filme em: $T_{\text{dep_filme}} = 180 \text{ s}$; $E_{\text{dep_filme}} = -0,3 \text{ V}$; $\text{pH}_{\text{filme}} = 3$, para proporcionar uma modificação mais reprodutível do

eletrodo de trabalho em todos os ensaios, gerando um filme com morfologia e espessura semelhantes.

Em seguida, elaborou-se outro planejamento de P&B com $k=7$, desta vez com os 6 fatores restantes, para a etapa de eletrodeposição dos analitos e a varredura de onda quadrada, seguindo a matriz de experimentos mostrada na Tabela 9. Vale ressaltar que a faixa de trabalho estudada para os fatores T_{dep_M} , f e $step$ foi alterada, o nível superior (+1) destes fatores foi alterado devido ao comportamento observado nos voltamogramas do planejamento de P&B ($k=11$) anterior. O nível superior foi definido como 480 s para T_{dep_M} para diminuir o tempo de análise (anteriormente 600 s), 80 Hz para f (anteriormente 50 Hz) e 20 mV para o $step$ de potencial (anteriormente 10 mV), o aumento destes dois últimos é devido a melhora no sinal dos analitos nos ensaios com estas condições.

Tabela 9: Matriz de experimentos do planejamento de *screening*, baseado no gerador com $k=7$ do planejamento de P&B para os parâmetros da CV-SWASV.

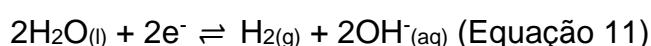
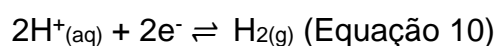
Matriz de experimentos						
Ensaio	T_{dep_M} (s)	E_{dep_M} (V)	pH _M	A_{mp} (mV)	f (Hz)	Step (mV)
1	480	-1,4	4,75	20	80	2
2	480	-1,4	3,00	80	20	2
3	480	-1,6	4,75	20	20	20
4	120	-1,4	3,00	20	80	20
5	480	-1,6	3,00	80	80	20
6	120	-1,6	4,75	80	80	2
7	120	-1,4	4,75	80	20	20
8	120	-1,6	3,00	20	20	2

Ensaio conduzidos com soluções padrão preparadas nas concentrações com $[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e solução com analitos com concentração de $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Parâmetros fixados: Ativação com CV: $N_{\text{scan}} = 3$; $V_{\text{scan}} = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Deposição do filme de bismuto: $T_{\text{dep_filme}} = 180 \text{ s}$; $E_{\text{dep_filme}} = -0,3 \text{ V}$; $\text{pH}_{\text{filme}} = 3$.

Assim como no planejamento P&B anterior, os voltamogramas gerados dos ensaios deste novo planejamento, foram muito distintos e com problemas semelhantes. Além do perfil do voltamograma variar (background, número de picos,

mudando do E_{OXI} dos analitos), também se observou que a magnitude de corrente aumentou drasticamente em alguns ensaios.

Os ensaios com o potencial de deposição de -1,6 V apresentaram uma corrente de deposição dos metais muito divergente da observada em outros ensaios, provavelmente pela evolução de hidrogênio devido ao potencial muito negativo, sendo este fenômeno dificultador da pré-concentração dos metais. Com a aplicação de um potencial muito negativo na célula eletroquímica, há a formação de bolhas pela evolução de gás hidrogênio (H_2), oriundo da redução de H^+ e da água no meio, descrito nas Equações 10 e 11. Essas bolhas podem diminuir a camada de difusão da superfície do eletrodo, pois são formadas regiões onde os analitos tem mais dificuldade de interagir com superfície, diminuindo a área eletroativa do eletrodo (BORRILL et al., 2019).



Além da evolução de hidrogênio, o valor de pH do meio contendo os analitos também influenciou fortemente o perfil dos voltamogramas (variou-se de 3,00 a 4,75), onde o aumento da acidez proporcionou uma modificação significativa no E_{OXI} dos picos e diminuição do número de picos observados, provavelmente devido a formação de intermetálicos. Desta forma, foram fixados os fatores correlacionados a deposição dos analitos, E_{dep_M} (-1,4 V) e pH_M (4,75).

Após todos os ensaios destes testes preliminares e os planejamentos de *screening*, com a fixação dos fatores relacionados a deposição do filme de bismuto, ativação do filme e deposição dos analitos, restaram apenas 4 fatores da metodologia, relacionados apenas a SWASV: T_{dep_M} , f , A_{mp} e *step* de potencial (BAHINTING et al., 2021), para a escolha da faixa de trabalho correta, revisitou-se todos os dados obtidos anteriormente e foi constatado uma melhora acentuada na separação dos picos dos analitos, com as condições de frequência de oscilação da onda quadrada (f) mais baixa e amplitude da onda quadrada (A_{mp}) mais alta. Estes parâmetros tiveram sua de trabalho alterada para: f entre 10 e 50 Hz e amplitude de 40 a 120 mV. A partir destas observações acerca das interações de frequência e amplitude, foi construída a matriz de experimentos baseada na Tabela 5 presente na Sessão 3.1.4, para o planejamento fatorial completo com composição central (PFCCC) para os 4 fatores. A matriz de

experimentos e os sinais pico de corrente em nano ampère, para a média dos sinais e o sinal individual dos analitos, para cada ensaio, estão na Tabela 10.

Os resultados obtidos dos ensaios realizados para modelagem foram concisos, passíveis de serem interpretáveis, uma vez que os voltamogramas apresentaram perfis semelhantes, ilustrados na Figura 17. O desvio padrão entre o potencial de oxidação experimental dos picos de cada analito foi de 0,048, 0,034, 0,031 e 0,093 V, para Zn, Cd, Pb e Bi, respectivamente, indicando que não houve grande variação dos potenciais de pico, devido a uma boa faixa experimental de estudo. Nestes voltamogramas observa-se que a faixa de E_{oxi} para os analitos é de: zinco, entre -1,20 e -0,87 V; cádmio entre -0,85 e -0,70 V; e chumbo, entre -0,65 e -0,47 V.

Dentre os três analitos, o Zn além de apresentar uma faixa de potencial mais ampla, há uma variação do potencial de pico mais expressiva entre os ensaios 15, 18 e 22, destacados na Figura 17. Esta mudança de potencial de pico pode estar correlacionada com o aumento do pH local. Como discutido anteriormente, a evolução de hidrogênio ocorre em sistemas eletroquímicos quando há a aplicação de um potencial muito negativo na célula. Nos ensaios do PFCCC empregou-se o $E_{dep_M} = -1,4$ V, mesmo sendo um potencial menos negativo como o utilizado no planejamento de P&B com $k=7$ (Tabela 9, $E_{dep_M} = -1,6$ V), ainda pode haver a ocorrência deste fenômeno de formação de H_2 em menor intensidade.

Nas Equações 10 e 11, observa-se que a formação de H_2 é proveniente do consumo de H^+ pela sua redução e também a formação de OH^- pela redução da água, gerando o aumento do pH local (meio mais alcalino). O aumentando o T_{dep_M} empregado com este valor de E_{dep_M} , aumenta a intensidade do fenômeno de evolução de H_2 o que contribui para mudança do pH local, aumentando a alcalinidade na superfície do eletrodo, alterando as frações de espécies dos analitos e as interações que ocorrem sobre o filme de bismuto, mudando o potencial de pico durante a etapa de redissolução (BORRILL et al., 2019).

Dessa forma, comparando os três voltamogramas e as condições dos experimentos, pode-se atribuir a mudança do potencial de pico do Zn e de Cd ao T_{dep_M} , uma vez que seu aumento entre os ensaios 15 ($T_{dep} = 180$ s), 22 ($T_{dep} = 270$ s) e 18 ($T_{dep} = 450$ s) promoveria o deslocando do potencial de pico para valores menos

negativos de forma diretamente proporcional, sendo mais evidente para o Zn, gerando leve variação para o Cd e não sendo a mudança expressiva para o Pb.

Tabela 10: Matriz de experimentos do planejamento completo com composição central e pontos axiais ($k=4$), para os fatores da SWASV, com respectiva resposta dos analitos e a média da resposta para cada ensaio.

Matriz de experimentos					Pico de corrente (nA)			
Ensaio	T_{dep_M} (s)	A_{mp} (mV)	f (Hz)	Step (mV)	Zn	Cd	Pb	Média
1	180	60	20	8	0,345	1,011	1,447	0,934
2	360	60	20	8	1,190	1,653	4,317	2,386
3	180	100	20	8	0,164	1,065	1,711	0,980
4	360	100	20	8	0,829	3,504	8,669	4,334
5	180	60	40	8	0,415	0,701	0,541	0,552
6	360	60	40	8	2,332	6,507	18,394	9,078
7	180	100	40	8	1,185	3,348	6,868	3,800
8	360	100	40	8	1,226	2,429	6,059	3,238
9	180	60	20	16	0,997	3,190	5,030	3,072
10	360	60	20	16	1,996	3,595	10,817	5,469
11	180	100	20	16	0,785	1,423	1,224	1,144
12	360	100	20	16	1,851	5,267	12,800	6,639
13	180	60	40	16	1,652	3,081	4,409	3,047
14	360	60	40	16	1,254	4,465	6,743	4,154
15	180	100	40	16	2,334	9,671	15,709	9,238
16	360	100	40	16	1,729	3,493	6,154	3,792
17 (A)	90	80	30	12	0,906	2,124	2,627	1,886
18 (A)	450	80	30	12	2,849	4,897	7,781	5,176
19 (A)	270	40	30	12	0,445	0,856	4,099	1,800
20 (A)	270	120	30	12	3,153	12,014	25,680	13,616
21 (A)	270	80	10	12	0,208	0,963	2,633	1,268
22 (A)	270	80	50	12	2,374	6,894	16,270	8,513
23 (A)	270	80	30	4	0,558	0,925	1,865	1,116
24 (A)	270	80	30	20	3,660	7,630	14,443	8,578
25 (C)	270	80	30	12	1,949	5,644	10,237	5,943
26 (C)	270	80	30	12	2,127	3,851	9,454	5,144
27 (C)	270	80	30	12	2,045	3,423	8,390	4,619

(A) ponto axial e (C) ponto central. Ensaios conduzidos com soluções padrão preparadas nas concentrações com $[Bi^{3+}] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e solução com analitos com concentração de $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Parâmetros fixados: Ativação com CV: $N_{scan} = 3$; $V_{scan} = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Deposição do filme de bismuto: $T_{dep_filme} = 180 \text{ s}$; $E_{dep_filme} = -0,3 \text{ V}$; $pH_{filme} = 3$. Deposição dos analitos: $E_{dep_M} = -1,4 \text{ V}$; $pH_M = 4,75$.

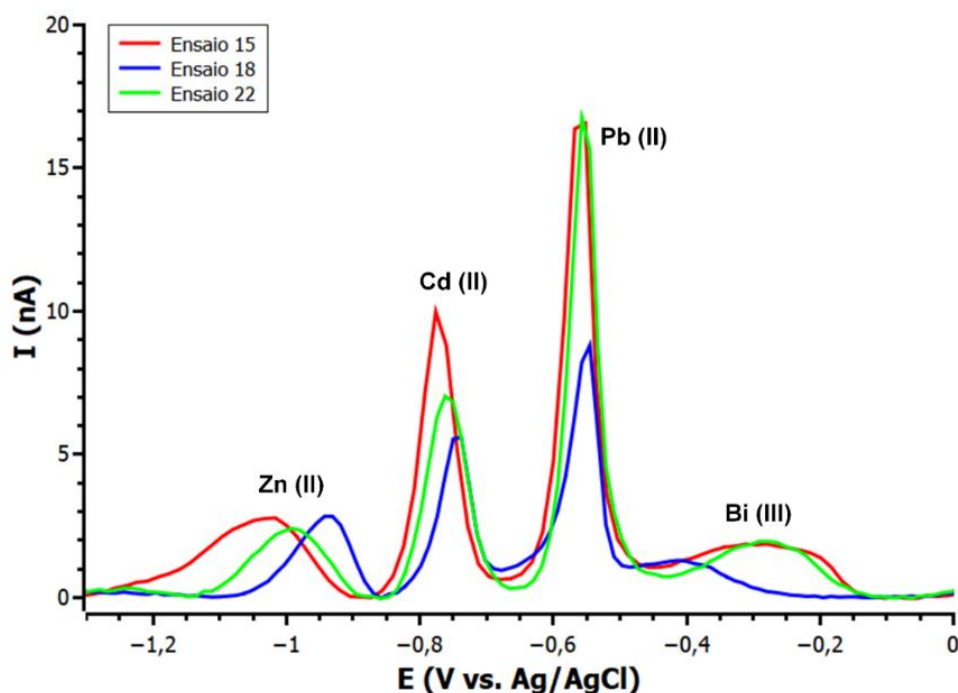


Figura 17: Voltamogramas obtidos dos ensaios 15, 18 e 22, da modelagem com planejamento completo de composição central e pontos axiais. As condições experimentais utilizadas nos ensaios estão descritas na Tabela 10.

A partir dos dados coletados dos voltamogramas dos ensaios do planejamento experimental, foram desenvolvidos 4 modelos empíricos para expressar os sinais observados, individualmente e pela média dos sinais dos analitos. Os modelos empíricos foram baseados na expressão da Equação 5 para o planejamento completo para 4 fatores com composição central, e os coeficientes de cada um dos modelos estão listados na Tabela S2. Foram construídas 100 superfícies de resposta, 25 para cada modelo (média dos sinais e sinais de pico de corrente individual de cada analito), representadas na Figura S2 a Figura S5. Estas superfícies são oriundas da combinação entre os fatores estudados no planejamento fatorial, sendo as superfícies geradas dentro do espaço de variáveis empregado nos ensaios experimentais (faixa das condições experimentais estudadas no planejamento). Cada superfície foi construída fixando um nível para os fatores frequência (X_3) e *step* de potencial (X_4), e colocando os fatores tempo de deposição (X_1) e amplitude (X_2) nos eixos x e y, além disso, a resposta do planejamento, altura de pico de corrente previsto pelo modelo, é representado pelo valor do eixo z destas superfícies.

Para a escolha da melhor superfície de resposta foram empregados dois parâmetros, o ajuste entre a previsão do modelo e o observado experimentalmente, e a magnitude de corrente teórica prevista pela superfície de resposta. Dentre as 100 superfícies geradas pelo planejamento fatorial, as compreendidas na região com frequência (f) entre 20 e 40 Hz e $step$ de potencial entre 12 e 20 mV, apresentaram a melhor relação entre ajuste do modelo empírico aos dados experimentais e magnitude da resposta de corrente. Desta forma, 5 principais combinações foram avaliadas com profundidade: $f = 40$ e $step = 16$; $f = 30$ e $step = 16$; $f = 20$ e $step = 16$; $f = 30$ e $step = 20$; $f = 30$ e $step = 12$ (f em Hz e $step$ em mV). A partir da avaliação destes resultados (destas 5 combinações, em cada um dos quatro modelos empíricos), selecionou-se a superfície com maior resposta de corrente para cada modelo (resposta média e individual dos três analitos), as superfícies selecionadas estão nas Figura 18 A a D, estas superfícies foram utilizadas para prever a condição ótima da metodologia.

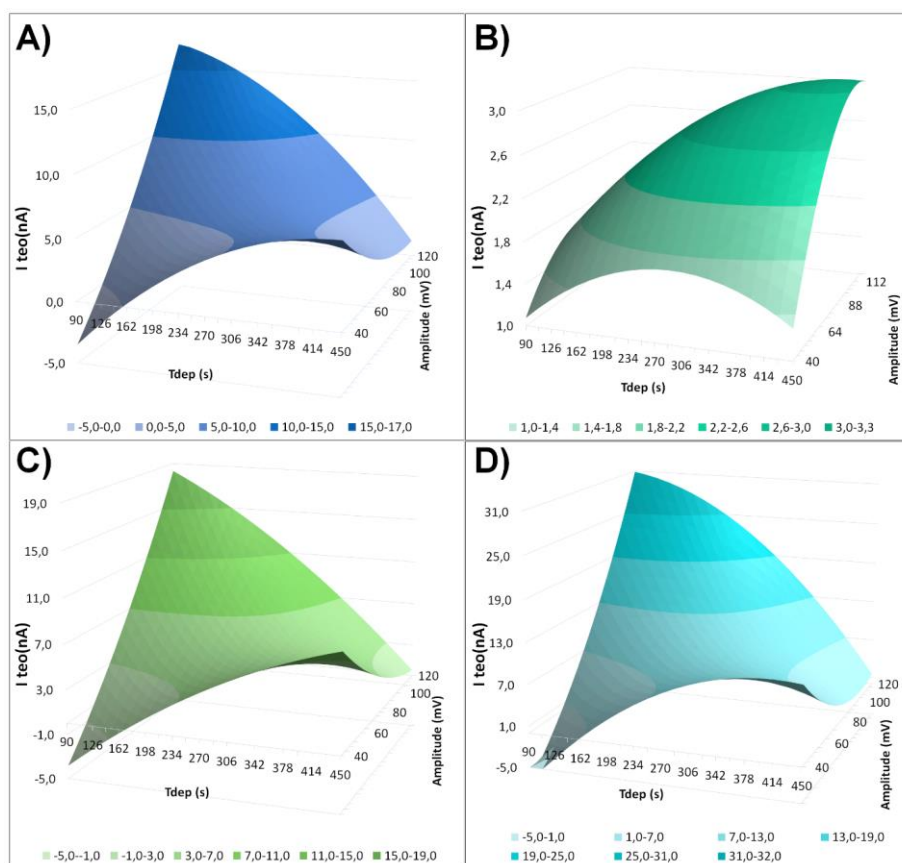


Figura 18: Superfícies de resposta para a média do sinal analítico de Zn, Cd e Pb(A), e para o sinal individual de Zn (B), Cd (C) e Pb (D). Parâmetros das superfícies em A, C e D: T_{dep} (s)= {90,450}; Amplitude (mV)= {40, 120}; f (Hz)= 40, $step$ (mV)= 16. Parâmetros da superfície em B: T_{dep} (s)= {90,450}; Amplitude (mV)= {40, 120}; f (Hz)= 30, $step$ (mV)= 20.

Os níveis selecionados de todos os fatores foram organizados na Tabela 11, e a média dos níveis de todos os modelos foi obtida. A escolha da melhor região de cada modelo evitou as regiões das bordas das superfícies (combinações dos pontos axiais de T_{dep} e Amplitude), visto que a previsão do modelo nas bordas possui menor ajuste. A partir da média das condições experimentais de cada modelo, foi realizado um ajuste destes valores para condições mais próximas do empregado experimentalmente durante os ensaios de otimização, como A_{mp} de 114 para 110 mV, e $step$ de potencial de 17 para 16 mV. Dessa forma, os parâmetros da técnica otimizada foram: $T_{dep_filme} = 180$ s; $E_{dep_filme} = -0,3$ V; $pH_{filme} = 3$; $N_{scan} = 3$; $V_{scan} = 50$ mV s⁻¹; $T_{dep_M} = 180$ s; $E_{dep_M} = -1,4$ V; $pH_M = 4,75$; $A_{mp} = 110$ mV; $f = 37$ Hz; $step = 16$ mV.

Tabela 11: Níveis otimizados dos parâmetros estudados com as superfícies de resposta.

Modelo	Variável			
	T_{dep_M} (s)	A_{mp} (mV)	f (Hz)	$Step$ (mV)
-				
Média	108	116	40	16
Zn	396	108	30	20
Cd	108	116	40	16
Pb	108	116	40	16
Valor médio	180	114	37,5	17

6.1.2. CRITÉRIOS DE DESEMPENHO ANALÍTICO

Com a condição experimental otimizada, foram realizados ensaios para determinar o LOD e LOQ de cada analito, além da repetibilidade do método, para tal, construiu-se a curva analítica simultânea dos padrões de Zn, Cd e Pb com concentração entre 0,100 e 1,000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão acetato/ácido acético pH = 4,75 e foram realizadas 10 análises para medir o branco nos potenciais de oxidação de cada um dos metais. Os dados obtidos foram tratados a partir de duas métricas, utilizando a altura e a área dos picos. Dessa forma, foram construídas duas curvas analíticas para cada analito, a fim de avaliar a resposta de melhor sensibilidade para

a análise simultânea. Na Figura 19 estão os voltamogramas da curva analítica, variando as concentrações entre 0,100 e 1,000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e na Figura 20 são as curvas analíticas para os dois sinais analíticos destacados anteriormente.

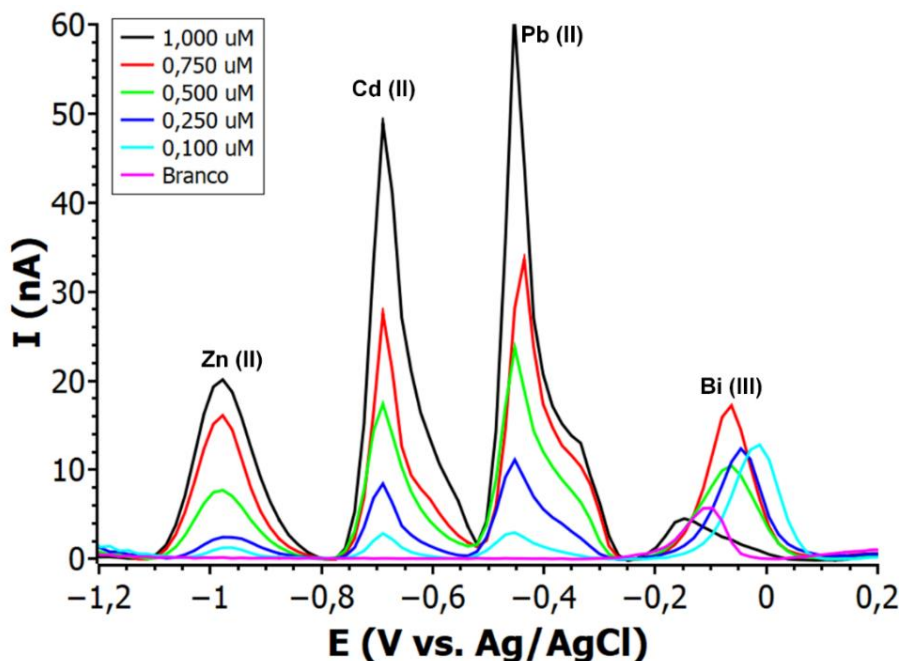


Figura 19: Voltamogramas das curvas analíticas de Zn, Cd e Pb, para as concentrações de 1,00, 0,75, 0,50, 0,25 e 0,10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e o branco. Parâmetros: Ativação com CV: $N_{\text{scan}}=3$; $V_{\text{scan}}=50\text{ mV s}^{-1}$. Deposição do filme de bismuto: $T_{\text{dep_filme}}=180\text{ s}$; $E_{\text{dep_filme}}=-0,3\text{ V}$; $\text{pH}_{\text{filme}}=3$. Deposição dos analitos: $E_{\text{dep_M}}=-1,4\text{ V}$; $\text{pH}_{\text{M}}=4,75$; $T_{\text{dep_M}}=180\text{ s}$. SW: $A_{\text{mp}}=110\text{ mV}$; $f=37\text{ Hz}$; step de potencial = 16 mV.

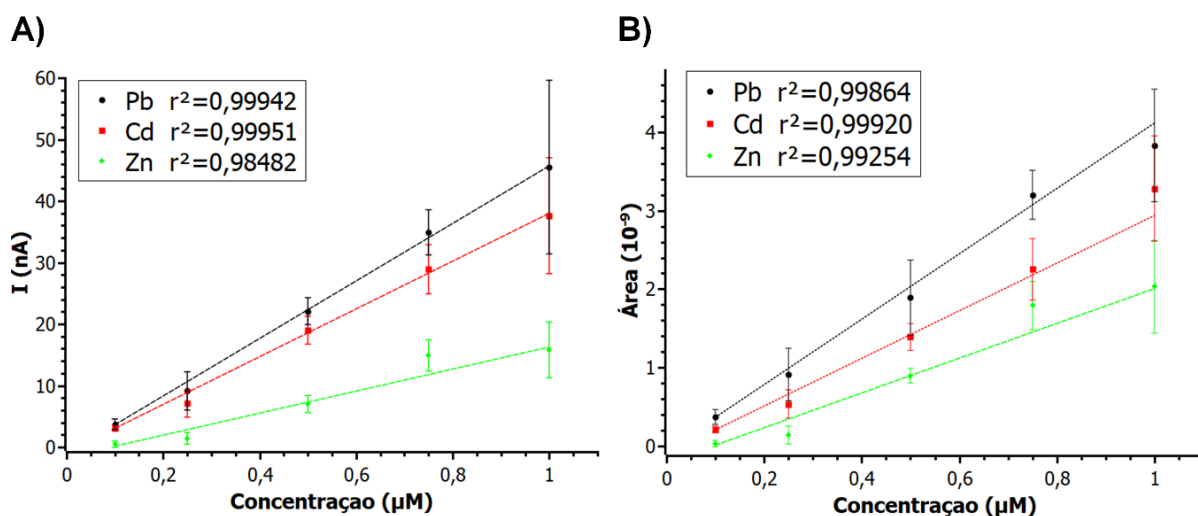


Figura 20: Curva analítica de Zn, Cd e Pb utilizando A) altura do pico e B) área do pico como sinal analítico.

Observa-se que a utilização da área do pico proporciona um melhor ajuste linear para os três analitos (todos com r^2 maiores que 0,99), apesar da diminuição do r^2 de Pb e Cd, o ajuste do sinal de Zn melhorou consideravelmente. As curvas analíticas possuem inclinação de 0,04674 (Pb), 0,03882 (Cd) e 0,01790 (Zn) utilizando a altura de pico, e 0,004164 (Pb), 0,003033 (Cd) e 0,002215 (Zn) utilizando a área de pico. Dessa forma, em ambos os casos, tanto empregando a altura como a área de pico, há uma maior sensibilidade proveniente dos sinais analíticos do chumbo, com o zinco apresentando a menor sensibilidade na metodologia (ordem de sensibilidade do sinal: Pb > Cd > Zn). Para os três analitos, o desvio padrão de cada ponto (barras de erro da Figura 20) aumenta consideravelmente no último ponto, utilizando a altura ou a área de pico como sinal analítico, no entanto esse aumento é menos pronunciado para a área do pico.

Na Tabela 12, observa-se que os LOD's e LOQ's são significativamente menores quando utilizada a área dos picos como sinal analítico, sendo aproximadamente 10 vezes mais sensível. Como os picos apresentam um alargamento da base (faixa de E_{oxi} para dos analitos é de: zinco, entre -1,10 e -0,85 V; cádmio entre -0,75 e -0,57 V; e chumbo, entre -0,57 e -0,27 V), abrangendo uma faixa de potencial, principalmente em concentrações mais elevadas (com a formação de ombros no sinal do Pb), se torna necessário considerar a área do pico. Uma hipótese para o alargamento dos picos é a formação de intermetálicos, que se torna mais pronunciada com o aumento da concentração.

Tabela 12: LOD's e LOQs de cada analito utilizando a área de pico e altura de pico como sinal analítico.

Sinal analítico	Parâmetro	Analito		
		Zn	Cd	Pb
Área de pico	LOD (nM)	0,388	0,245	0,062
	LOQ (nM)	1,294	0,816	0,206
Altura de pico	LOD (nM)	3,487	1,712	0,687
	LOQ (nM)	11,623	5,705	2,290

Nota-se tanto para o sinal analítico em altura de pico e área de pico, os limites apresentados para a detecção de Pb são os menores dentre os três, sendo os limites para o Zn o maior de todos. Após determinar a melhor forma de avaliar o sinal analítico, avaliou-se os critérios para repetibilidade do método, para tal, realizou-se 6 análises com os padrões em concentrações de $0,500 \mu\text{mol L}^{-1}$, nas condições otimizadas. Foram medidas a altura de pico e a área dos picos, gerando a média destes resultados e o desvio padrão, além do valor relativo do desvio padrão em relação ao valor da média (este último descrito na Tabela 13).

Tabela 13: Desvio padrão relativo do sinal analítico de cada analito, utilizando altura de pico e a área de pico de análises de 6 soluções padrões com Zn, Cd e Pb, com concentração de $0,500 \mu\text{mol L}^{-1}$.

	I (nA)			Área (10^{-10})		
	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb
Desvio padrão relativo	18%	11%	10%	19%	13%	21%

Nestes resultados, as medidas utilizando a área do pico apresentaram uma repetibilidade menor, visto que o desvio padrão (valor relativo) fora maior que em relação as medidas utilizando a altura de pico, destaca-se que a diferença entre os valores relativos do desvio padrão, varia pouco para Zn e Cd, todavia varia de 10 para 21% no caso do Pb (entre os dois tipos de sinal). Além disso, em relação as medidas do pico de corrente, há uma correlação de decréscimo do desvio padrão (relativo) comparando Zn, Cd e Pb, nesta ordem. Dessa forma conclui-se que, a partir dos voltamogramas obtidos para o estudo da linearidade, sensibilidade e repetibilidade, empregar a altura de pico como sinal analítico diminuí o ajuste linear das três curvas analíticas e diminui a sensibilidade do método, todavia aumenta sua repetibilidade. No caso de empregar a área do pico como sinal analítico há um aumento na linearidade geral do método e na sensibilidade (menores valores de LOD e LOQ), todavia há a diminuição da repetibilidade. Ademais, concluindo a parte experimental, os limites observados da faixa de potencial para os analitos durante todos os ensaios foi de: zinco, entre -1,20 e -0,85 V; cádmio entre -0,85 e -0,57 V; e chumbo, entre -0,65 e -

0,27 V. Esses dados foram utilizados nas próximas sessões para o desenvolvimento do modelo teórico.

6.1.3. DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE BIJUTERIA

Com os parâmetros da técnica otimizados e os critérios de desempenho analítico estabelecidos, empregou-se a metodologia de análise em um problema real. Para tal, foram selecionadas amostras de bijuteria, duas correntes descritas pelo fabricante como aço inox, uma de cor prateada e outra dourada. O interesse por estas amostras é derivado pelo controle previsto na legislação de dois dos três analitos estudados, chumbo e cádmio, uma vez que este tipo de material de uso cotidiano por muitas pessoas, é mantido em contato com a pele por longos períodos, e como o suor é levemente ácido, com valor de pH aproximadamente de 4,9 (HERRMANN; MANDOL, 1955), é capaz de corroer parcialmente ligas metálicas (como o latão, composto por zinco e cobre), aumentando a absorção de metais potencialmente tóxicos contidos nestas bijuterias. A legislação vigente prevê um valor máximo de 300 µg e 100 µg de Pb e Cd respectivamente por grama de bijuteria, enquanto a quantidade de Zn não é regulada (BRASIL, 2021).

Realizou-se a abertura total e o pré-tratamento das amostras seguindo o procedimento descrito na Sessão 4.3.3, e foram analisadas utilizando a metodologia otimizada para a SWASV descrita na Sessão 6.1.1. O procedimento envolve a abertura ácida das amostras utilizando água régia, que é uma mistura ácida com proporção de 2:1 de HCl_{conc.} e HNO_{3 conc.}, com posterior ajuste de acidez com acetato de sódio e diluição com solução tampão de acetato 0,1 mol L⁻¹ com pH = 4,75, este procedimento foi realizado para gerar uma matriz semelhante a empregada na otimização da metodologia. Na Figura 21 observa-se o voltamograma obtido da amostra de corrente prateada, onde identificou-se o sinal de chumbo com a adição de padrão de nitrato de chumbo. Para quantificação construiu-se a curva de adição de padrão, com regressão linear ($r^2=0,9997$ para corrente prata e $r^2=0,9992$ para corrente dourada) e extrapolação para determinação Pb. Empregou-se a área do pico para a quantificação e foi encontrada uma concentração de 56,90 µg g⁻¹ na corrente dourada e 290,31 µg g⁻¹ de Pb na corrente prateada, a concentração Cd estava abaixo do LOD em ambas as amostras. Mesmo em uma matriz distinta da empregada na otimização

a metodologia (meio aquoso), concesso cloreto (proveniente do HCl conc.) foi possível quantificar o Pb com as condições do modelo desenvolvido, indicando ser uma metodologia robusta.

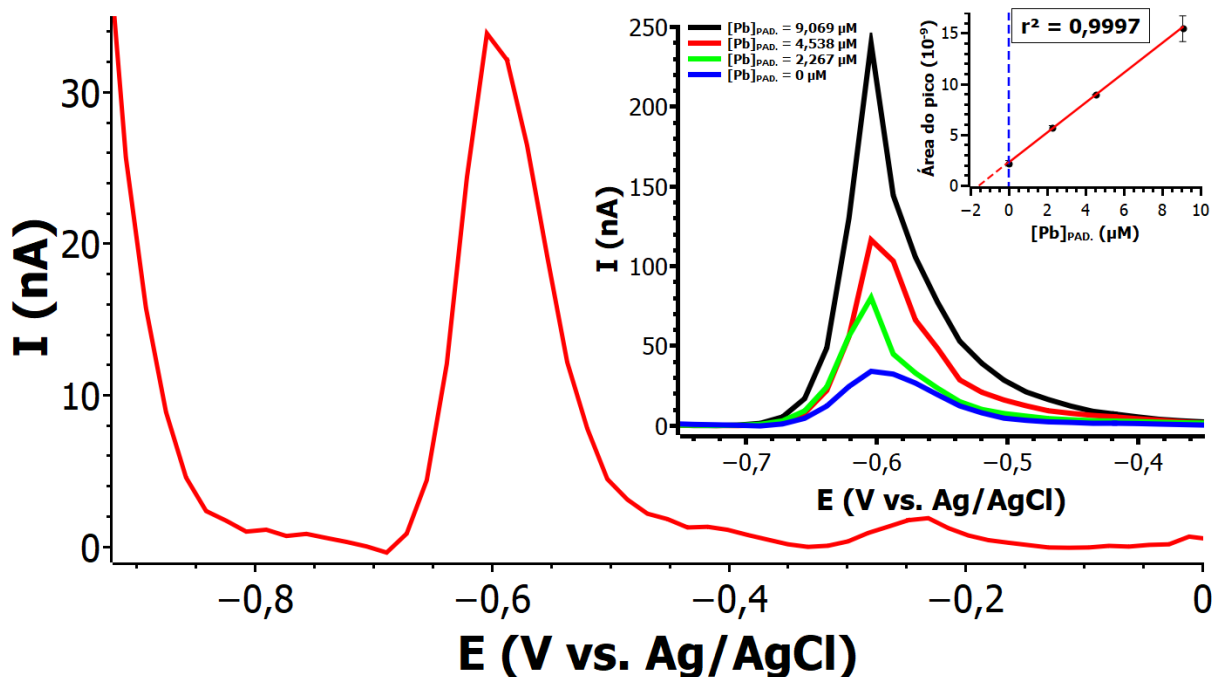


Figura 21: Voltamograma vermelho obtido da análise da amostra de corrente prata com SWASV com WE modificado com filme de bismuto *ex situ*. Voltamogramas da curva de adição de padrão construída com adição de padrão de nitrato de chumbo ($r^2=0,9997$). Parâmetros: Ativação com CV: $N_{scan}=3$; $V_{scan}=50 \text{ mV s}^{-1}$. Deposição do filme de bismuto: $T_{dep_filme}=180 \text{ s}$; $E_{dep_filme}=-0,3 \text{ V}$; $pH_{filme}=3$. Deposição dos analitos: $E_{dep_M}=-1,4 \text{ V}$; $pH_M=4,75$; $T_{dep_M}=180 \text{ s}$. SW: $A_{mp}=110 \text{ mV}$; $f=37 \text{ Hz}$; *step* de potencial = 16 mV.

6.2. MODELO TEÓRICO

6.2.1. CLUSTER DE BISMUTO

Para o desenvolvimento do modelo teórico, foram construídos inicialmente os clusters com átomos de bismuto, para simular a superfície do filme sobre o microeletrodo de fibra de carbono, na Sessão 5.2 foi descrito como seria representado o plano (111) de sua estrutura cristalina, que é a direção cristalográfica de crescimento do filme. Para tal, foram elaborados clusters em mono e bicamada de até 169 átomos de Bi, utilizando hexágonos de bismuto ligados em sequência, semelhante ao grafeno. O aumento gradual do número de átomos de Bi teve o intuito de estudar a interação dos analitos com a borda do cluster, onde é previsto a diminuição da interação dos

analitos com os átomos de Bi da borda, conforme aumenta-se o cluster de Bi. Além disso, o aumento do sistema também promove uma simulação mais condizente com o sistema experimental, uma vez que o sistema molecular deve permitir a adsorção do máximo de espécies possíveis na superfície. A valência dos átomos de Bi posicionados nas bordas dos clusters foi preenchida ligando-se um átomo de hidrogênio a cada átomo de Bi.

Os clusters foram otimizados para estrutura de menor energia, utilizando o funcional HSEh1PBE e a base LANL2DZ. Foram obtidas propriedades acerca da densidade de estados ocupados proveniente dessas estruturas otimizadas para comparação com resultados de referência. Nas Figura 22 A e B, estão as DOS's nas proximidades do nível de Fermi (E_F) obtidas por Hofmann (HOFMANN, 2006) e partir dos cálculos teóricos do cluster Bi_{54m} com a metodologia deste trabalho, respectivamente. Observa-se o mesmo perfil entre as duas imagens, havendo um grande declínio na densidade de estados na região do nível de Fermi, seguindo o perfil previsto para um semicondutor. A resolução obtida é menor, devido os parâmetros de precisão adotados e o programa utilizado, todavia, oferece robustez suficiente para elaboração dos sistemas com outros átomos.

Além da comparação com DOS de referência, observa-se na Figura 22.C a utilização da base LANL2DZdp, na otimização do cluster Bi_{54m}. Diferente da base LANL2DZ (utilizada em todos os cálculos desse trabalho), a base LANL2DZdp emprega orbitais d na descrição do conjunto de funções dos átomos de bismuto. Dessa forma, avalia-se a necessidade de utilizar os orbitais d, verificando sua contribuição para a estrutura eletrônica nas proximidades do nível de Fermi (E_F). Na figura, observa-se que os orbitais d só apresentam grande participação no DOS em estados não ocupados de alta energia, acima de 5 eV, além disso, a densidade de estados na região das bandas de valência e condução, próximo ao nível de Fermi (linha tracejada na Figura 22 C), possuem caráter s e p, sendo a contribuição dos orbitais d muito pequena. Portanto, a utilização da base LANL2DZdp foi desconsiderada, uma vez que os orbitais d não contribuem fortemente para os orbitais de fronteira e aumentam o tempo de cálculo devido a utilização de conjunto de bases mais complexas.

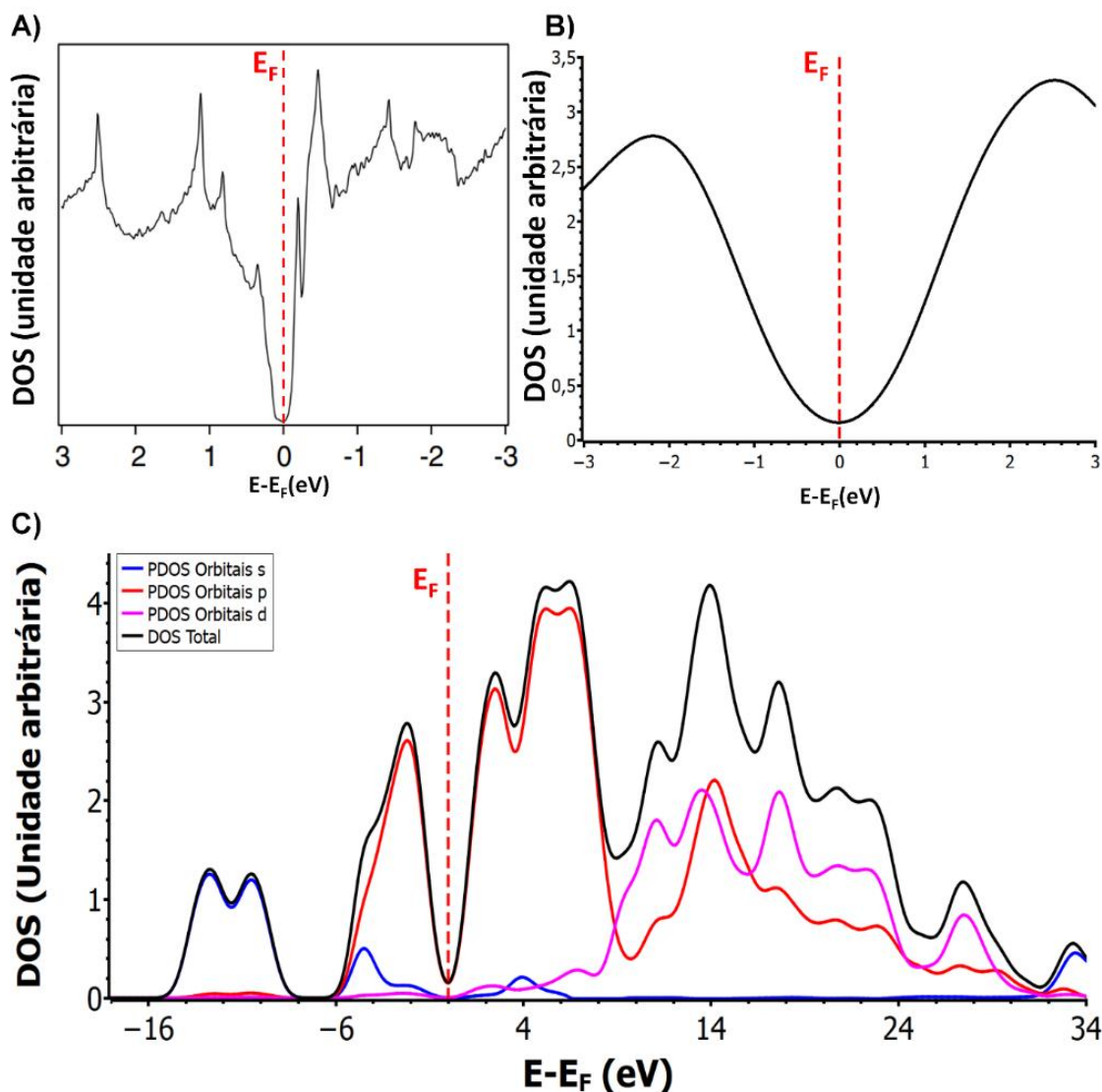


Figura 22: DOS das proximidades nível Fermi: A) do *bulk* da estrutura cristalina do bismuto (HOFMANN, 2006); B) do Cluster Bi54m. C) DOS e PDOS do cluster Bi54m utilizando a base LANL2DZdp.

Os sistemas estudados no presente trabalho, abordaram a interação dos clusters de Bi com os analitos a partir de sua forma livre e forma de clusters. Estes sistemas de interação foram avaliados em relação a sua energia de adsorção (E_{ADS}) e seu potencial de oxidação teórico (E_{OT}). Para uma E_{ADS} negativa, o processo de adsorção é termodinamicamente favorável e no inverso, não ocorre o processo de adsorção. No caso do E_{OT} , observa-se o HOMO do sistema, sua densidade eletrônica sobre os analitos, e a partir de sua energia calcula-se o potencial, este valor de E_{OT} será confrontado com os valores observados na sessão experimental para cada

analito. Um valor mais próximo da faixa experimental de E_{OXI} do analito indica que o sistema de interação é mais condizente com o observado experimentalmente.

6.2.2. SISTEMAS CLUSTER - CHUMBO

6.2.2.1. CLUSTERS DE Bi EM MONOCAMADA - CHUMBO

Os cálculos desta etapa foram conduzidos ligando individualmente um átomo de Pb aos clusters em monocamada de Bi (Bi24m, Bi54m e Bi96m) já otimizados, onde foram testadas as interações dos átomos de Pb com todos os sítios de adsorção propostos (Figura 15), totalizando 15 cálculos, cujos resultados estão resumidos na Tabela 14. Os cálculos foram conduzidos mantendo as coordenadas atômicas dos átomos de Bi congeladas, somente o átomo de Pb teve movimento livre.

Ao contrário do esperado, o aumento do número de átomos de Bi nos clusters não proporcionou uma mudança significativa na E_{ADS} . Quando comparamos a adsorção de Pb em um mesmo sítio entre os clusters Bi24m e Bi96m, se obtém uma diferença de energia de apenas 0,077 eV no sítio L1B e 0,061 eV no sítio L3S. Todavia, durante as otimizações dos sistemas com Pb nos sítios L1I e L1S, notou-se a migração do átomo de Pb para o sítio L2S, formando uma nova ligação do Pb com outro átomo de Bi no cluster, ilustrado na Figura 23. Isto implica em uma maior similaridade dos dados obtidos entre esses três sítios, uma vez que, as coordenadas atômicas do átomo de Pb convergem para mesma posição, não importando o local de origem desse átomo. Esta semelhança nos dados é enfatizada nos cálculos com clusters de mais átomos de Bi, onde a diferença de energia da E_{ADS} entre os sítios L1I, L1S e L2S diminuí com o aumento do cluster. Esta diferença na adsorção varia de 0,071 eV para os cálculos com o cluster Bi24m até 0,005 eV para os cálculos com o cluster Bi96m, onde a diminuição na diferença da E_{ADS} é provocada pela diminuição da interação do átomo de Pb com a borda do cluster, tornando a superfície mais uniforme em relação as interações com os analitos.

Tabela 14: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com um átomo de Pb ligado aos clusters Bi₂₄m, Bi₅₄m e Bi₉₆m, nos sítios L1B, L1I, L1S, L2S e L3S.

Cluster	Sítio	Resultados		
		$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{OT}} / \text{Ag/AgCl}$	$E_{\text{ADS}} / \text{eV}$
Bi ₂₄ m	L1B	-4,409	0,131	13,203
	L1I	-3,962	-0,316	-1,656
	L1S	-4,007	-0,271	-1,727
	L2S	-4,020	-0,258	-1,700
	L3S	-4,020	-0,258	-1,723
Bi ₅₄ m	L1B	-4,384	0,106	13,198
	L1I	-4,034	-0,244	-1,819
	L1S	-4,019	-0,259	-1,772
	L2S	-4,059	-0,219	-1,806
	L3S	-4,054	-0,224	-1,656
Bi ₉₆ m	L1B	-4,300	0,022	13,126
	L1I	-4,074	-0,204	-1,841
	L1S	-4,052	-0,226	-1,835
	L2S	-4,052	-0,226	-1,836
	L3S	-4,037	-0,241	-1,662

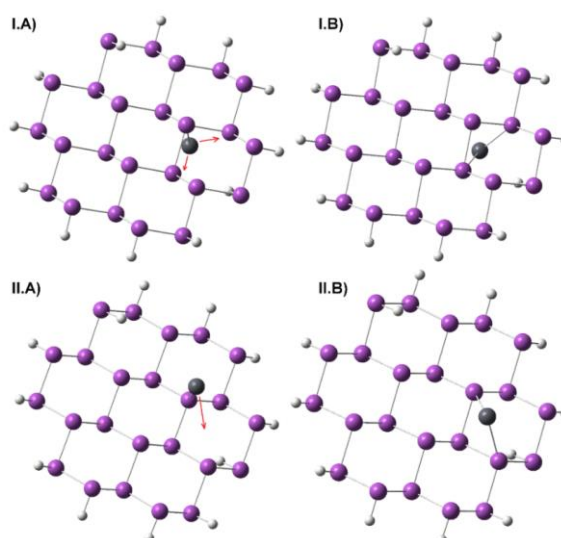


Figura 23: Sistema molecular com o cluster Bi₂₄m e um átomo de Pb adsorvido: I) no sítio L1I; II) no sítio L1S. A) Estrutura antes da otimização, B) Estrutura após a otimização.

Também se observou que entre os sistemas ligados estudados, apenas aqueles em que o átomo de Pb foi adsorvido na borda (L1B), apresentaram valores positivos para E_{ADS} e o E_{OT} . Conseqüentemente, nos sistemas onde o átomo de Pb fora adsorvido em sítios localizados na superfície planar perfeita do cluster (L1I, L1S, L2S e L3S), valores negativos para E_{ADS} e E_{OT} foram obtidos. Os valores da E_{ADS} sugerem que os sítios termodinamicamente mais prováveis para adsorção de Pb estejam localizados no plano basal do filme de Bi, e que a adsorção em defeitos na superfície, como nas bordas dos cluster, não é benéfico para o processo de adsorção e oxidação de Pb.

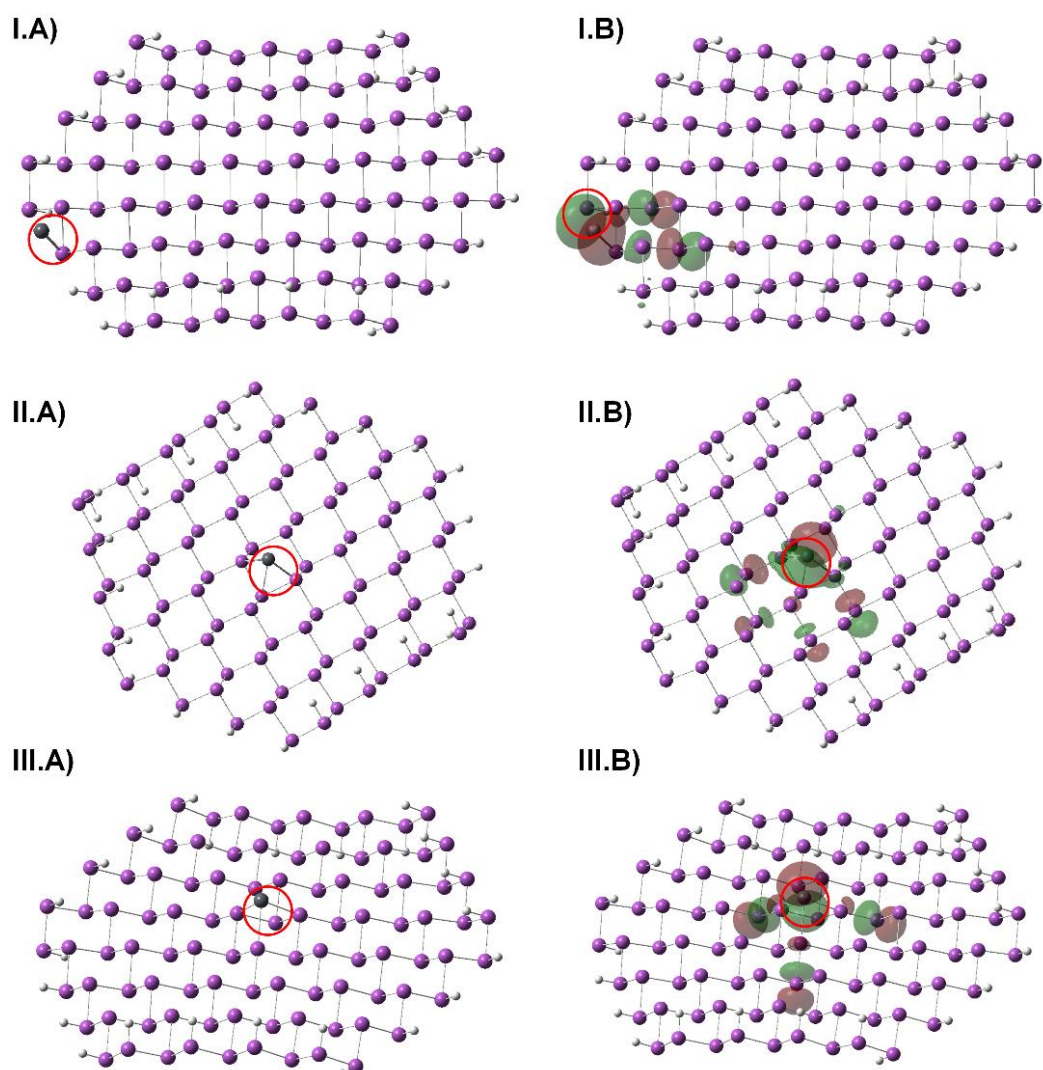


Figura 24: Sistemas com o cluster Bi96m e um átomo de Pb: A) estrutura otimizada; B) HOMO resultante da otimização. Sítios de adsorção: I) L1S; II) L2S; III) L3S.

Além disso, considerando a discussão proposta na Sessão 5.4, os E_{OT} foram calculados a partir da energia do HOMO. Para cada sistema otimizado foi conferido se a densidade eletrônica do HOMO se localizava sobre o átomo de Pb, o que se comprovou verdadeiro, permitindo a comparação com os resultados experimentais. Na Figura 24 estão os orbitais HOMO dos cálculos utilizando o cluster Bi96m com átomos de Pb nos sítios L1B, L2S e L3S, cuja energia foi utilizada para calcular os valores de E_{OT} . A partir dos resultados apresentados, os cálculos seguintes a estas análises prévias foram conduzidas utilizando o cluster Bi96m posicionando os átomos de Pb nos sítios L3S, este sítio foi escolhido por apresentar o menor E_{OT} .

6.2.2.2. CLUSTER Bi EM DUPLA CAMADA - CHUMBO

Para os cálculos de otimização dos sistemas com os clusters em bicamada, o átomo de Pb foi posicionado no sítio L3S no centro do cluster Bi169d. As coordenadas atômicas dos átomos de Bi do cluster foram congeladas mantendo o átomo de Pb livre sobre a superfície. Não foi observada a migração do átomo de Pb pela superfície do cluster para outro sítio de adsorção, como L2S, permanecendo adsorvido no sítio L3S. Na Figura 25 está o sistema otimizado com o cluster Bi169d em duas perspectivas, lateral e superior. A partir dos sistemas otimizados os valores de E_{ADS} e o E_{OT} foram obtidos e comparados com os dados obtidos dos sistemas com cluster Bi96m com monocamada (Tabela 15).

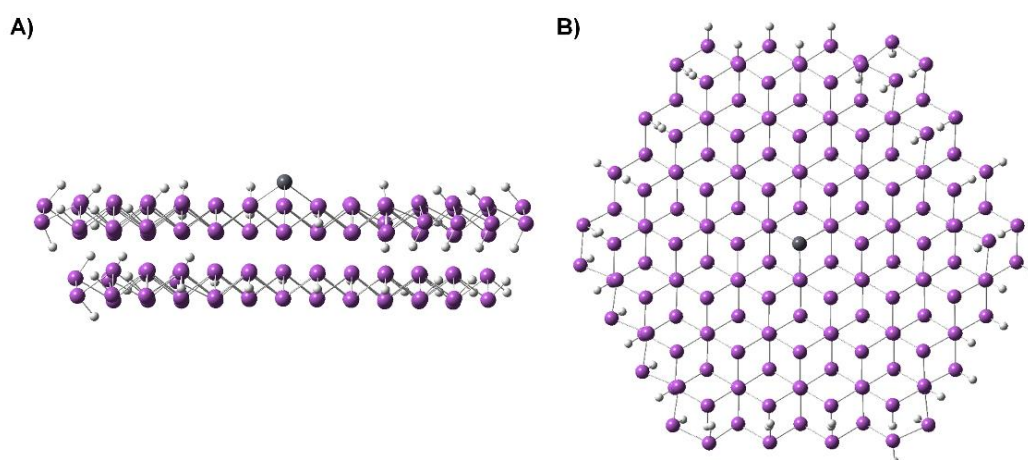


Figura 25: Sistemas otimizados com cluster Bi169d e um átomo de Pb no Sítio L3S, A) Vista lateral, B) Vista superior.

Tabela 15: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com os clusters Bi96m e Bi169d, com um átomo de Pb adsorvido no sítio L3S.

Cluster	Resultados		
	$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{OT}} / \text{Ag/AgCl}$	$E_{\text{ADS}} / \text{eV}$
Bi96m	-4,037	-0,241	-1,662
Bi169d	-4,145	-0,133	-1,857

Os resultados indicam que o Pb não apresenta uma forte interação com as camadas mais interna dos clusters, devido a pequena diferença (0,195 eV) na E_{ADS} entre a adsorção de Pb com os clusters com uma e duas camadas. Além disso, também foi observado o aumento no valor de E_{OT} com o aumento no número de lamelas de Bi, indicando que a interação com as lamelas internas não é benéfica para o processo de oxidação do Pb durante a etapa de redissolução da ASV. Dessa forma, visando um menor custo computacional optou-se por utilizar apenas os clusters em monocamada para os cálculos seguintes.

6.2.2.3. SISTEMAS COM MAIS ÁTOMOS DE CHUMBO

Com os dados gerados nos cálculos anteriores, obteve-se as condições adequadas para desenvolver sistemas com mais átomos de Pb adsorvidos na superfície. Utilizou-se o cluster Bi96m adsorvendo gradativamente os átomos de Pb na superfície, para tal, o input de cada etapa de adição partiu do sistema não otimizado. Todos os cálculos foram conduzidos congelando as coordenadas atômicas dos átomos de Bi do cluster e mantendo o movimento livre dos átomos de Pb sobre a superfície, adsorvidos inicialmente no sítio L3S. Considerando apenas um lado da superfície do cluster Bi96m, é possível adsorver até 37 espécies de Pb com adsorção em sítios L3S distintos, onde os átomos de Pb poderiam ser adsorvidos em posições adjacentes ou não-adjacentes. Na Figura 26 estão ilustrados dois sistemas, um com átomos de Pb em posições adjacentes (A) e o outro em posições não adjacentes (B).

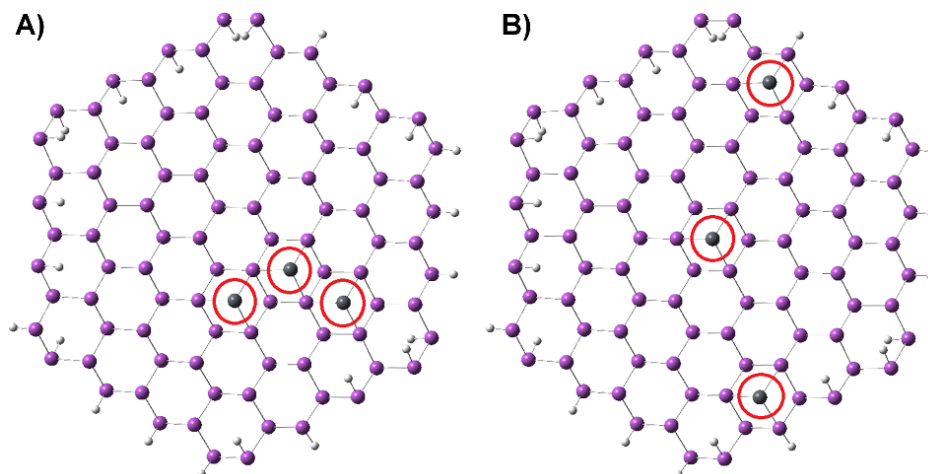


Figura 26: Sistemas não otimizados com clusters Bi96m e três átomos de Pb adsorvidos no sítio L3S em A) posições adjacentes e B) posições não adjacentes.

Durante a otimização desses sistemas houve a migração dos átomos de Pb sobre a superfície do clusters, sendo a direção de migração distinta para cada tipo de sistema. Nos sistemas com átomos adsorvidos em posições adjacentes, a migração ocorreu na direção dos próprios átomos de Pb, formando ligações do tipo Pb-Pb, onde houve a formação de um cluster de Pb sobre o cluster Bi96m, esta migração está ilustrada na Figura 27 I e II para os sistemas com 2 e 3 átomos de Pb. Em sistemas com átomos adsorvidos em posições não adjacentes, a migração aparenta ser aleatória, não sendo preferencial nem em direção à borda, nem em direção ao centro do cluster, todavia, os átomos tendem a migrar do sítio L3S para o sítio L2S, como ilustrado na Figura 27 III para o sistema com 7 átomos de Pb.

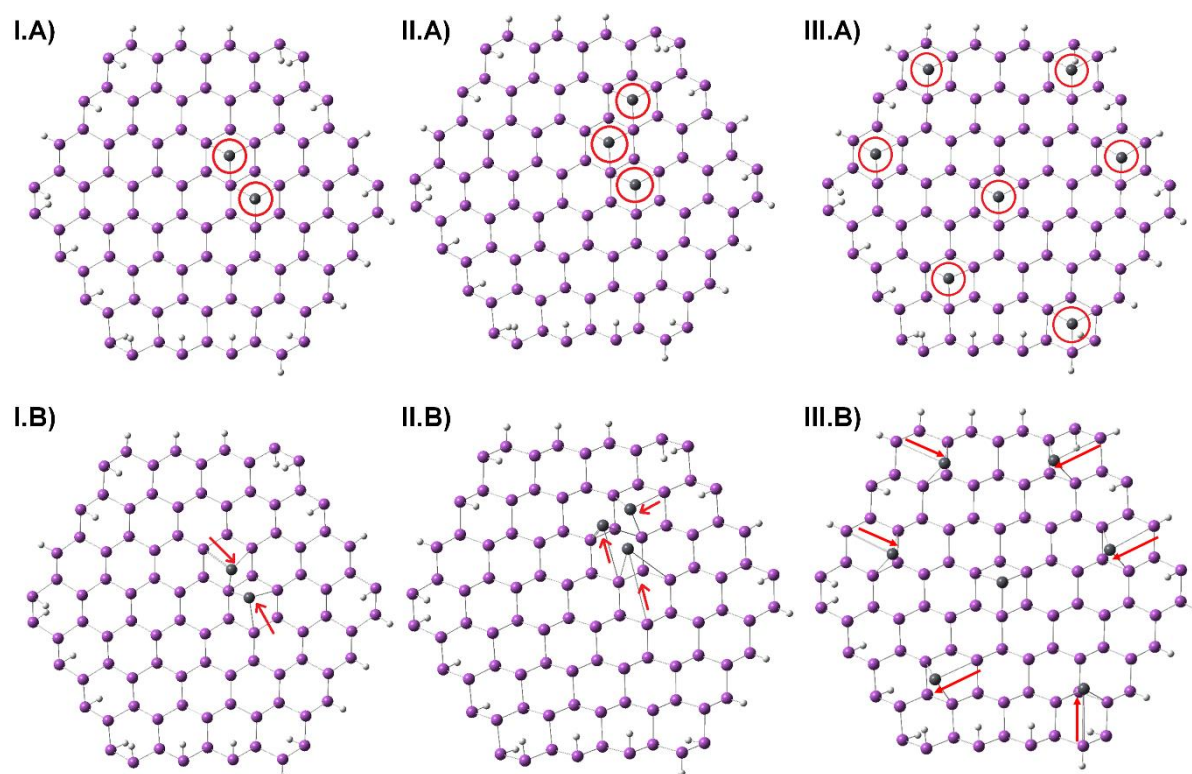


Figura 27: Migração dos átomos de Pb adsorvidos em: 2 sítios (I) e 3 sítios (II) adjacentes, 7 sítios não adjacentes (III). Sistemas não otimizados (A) e otimizados (B).

Na Tabela 16 estão os dados de E_{ADS} e E_{OT} para os cálculos de otimização dos sistemas com até 7 átomos de Pb adsorvidos em posições adjacentes e não-adjacentes. Comparando os valores de E_{ADS} e E_{OT} dos cálculos com 2 e 3 de átomos de Pb adsorvidos em posições adjacentes e não-adjacentes, nota-se um aumento na E_{ADS} com a formação dos clusters de Pb, todavia, se obtém um E_{OT} positivo o que diverge com o valor medido experimentalmente, entre -0,65 e -0,27 V, conforme discutido na Sessão 6.1.1. Na Figura S6 estão ilustrados os orbitais HOMO calculados para os sistemas com 3 átomos de Pb para os dois tipos de posições, demonstrando que a densidade eletrônica dos orbitais está localizada sobre os átomos de Pb em ambos os casos.

Tabela 16: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com o cluster Bi96m com até 7 átomos de Pb adsorvidos em posições adjacentes e não-adjacentes.

Organização dos sítios	Nº de átomos de Pb	Resultados		
		$E_{\text{HOMO}} / \text{ev}$	$E_{\text{OT}} / \text{Ag/AgCl}$	$E_{\text{ADS}} / \text{eV}$
-	1	-4,061	-0,217	-1,668
Adjacente	2	-4,300	0,022	-3,677
	3	-4,446	0,168	-9,023
	2	-3,973	-0,305	-5,225
Não adjacentes	3	-3,955	-0,323	-5,566
	4	-3,935	-0,343	-7,328
	5	-3,908	-0,370	-9,154
	6	-3,854	-0,424	-11,049
	7	-3,806	-0,472	-12,890

Nos sistemas com átomos de Pb adsorvido em posição não adjacentes, destaca-se os valores negativos obtidos para o E_{OT} e E_{ADS} , que diminuíram com o aumento do número de átomos de Pb adsorvidos, exemplificado na Figura S7. Nesses sistemas o número de orbitais ocupados de mais alta energia com o potencial de oxidação teórico dentro da faixa experimental, E_{OXI} entre -0,65 e -0,27 V, é equivalente ao número de átomos de Pb adsorvidos na superfície, onde a densidade eletrônica é distribuída pelos átomos de Pb em todos estes orbitais, na Figura S8 estão os orbitais mais internos com seus respectivos E_{OT} do sistema de interação entre o cluster Bi96m e 7 átomos de Pb em sítios não adjacentes. Para cada átomo há ao menos um orbital cujo potencial de oxidação coincide com o experimental, sugerindo que todos os átomos individuais de Pb depositados no filme de bismuto seriam oxidados na etapa de redissolução dentro da faixa experimental. Na Tabela S3 estão listados a energia e o E_{OT} dos orbitais ocupados mais internos, obtidos nos cálculos dos sistemas descritos anteriormente, os resultados obtidos nos sistemas com átomos de Pb adsorvidos em posições não adjacentes apresentam a melhor comparação entre o potencial de oxidação teórico com o valor de potencial de oxidação experimental, e apresentaram a menor E_{ADS} calculada durante os cálculos com o Pb.

6.2.2.4. ADSORÇÃO DE ESPÉCIES EM DEFEITOS

Como discutido anteriormente, o modelo também visa estudar as interações dos metais com os possíveis defeitos presentes na estrutura atômica das lamelas do filme de bismuto. Além dos defeitos considerados nas bordas dos clusters, a ausência de átomos de bismuto também deve ser considerada, pois isto gera vacâncias na estrutura onde outros átomos podem ser depositados, como os analitos eletrodepositados após a formação do filme no método experimental. Na Figura 28 é possível visualizar a representação de vacâncias no filme de bismuto.

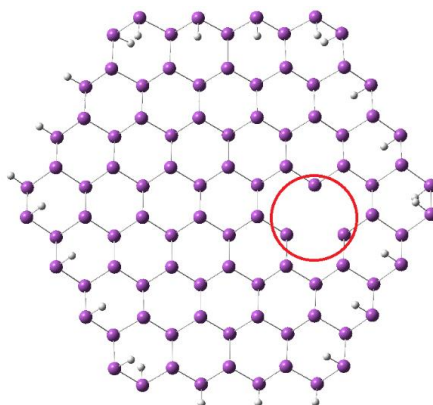


Figura 28: Clusters Bi96m, com indicação da vacância na bicamada.

Dessa forma, avaliou-se a adsorção de Pb na vacância da lamela de um e dez átomos de Pb, formando anéis de Pb adsorvido no clusters de Bi. A otimização de ambos os cálculos foi realizada sem o congelamento de nenhuma coordenada atômica. Na Figura 29 estão as geometrias otimizadas e os orbitais HOMO dos cálculos citados, seguido dos resultados de E_{OT} obtidos para estas adsorções de Pb na lamela na Tabela 17. A posição da vacância no cluster Bi96m foi selecionada de forma aleatória.

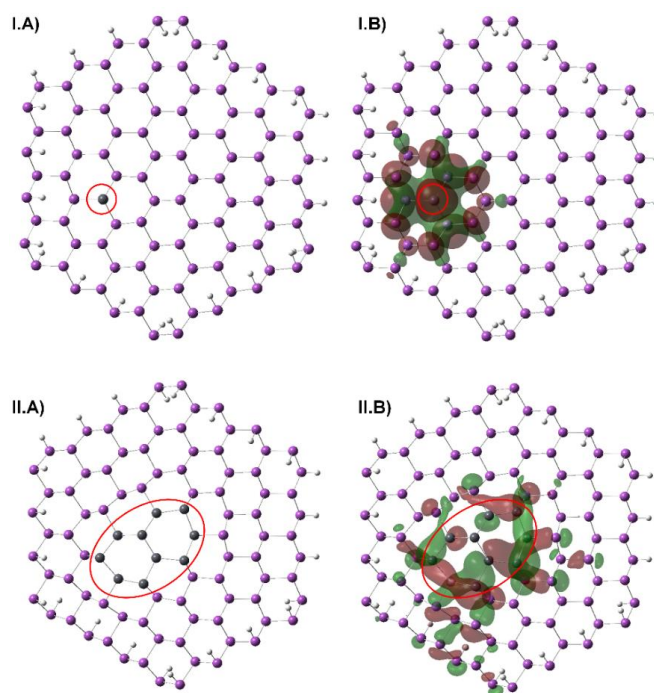


Figura 29: Substituição de: I) um átomo de Bi por um de Pb; II) dez átomos de Bi por átomos de Pb. A) Estrutura otimizada, B) HOMO resultante da otimização.

Tabela 17: Resultados obtidos para E_{HOMO} e E_{OT} , para os sistemas com um e dez átomos de Pb adsorvidos em vacâncias do cluster Bi96m.

Cluster	Nº de átomos de Pb	Resultados	
		$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{OT}} / \text{Ag/AgCl}$
	1	-5,073	0,795
	2	-5,235	0,957
Bi96m	3	-5,026	0,748
	7	-4,909	0,631
	10	-5,101	0,823

Como os átomos de Pb foram substituídos diretamente na geometria otimizada do cluster Bi96m, seria necessário a remoção dos átomos de Pb com posterior otimização dos clusters com as vacâncias formadas, além de necessitar a adição de mais átomos de hidrogênio para completar a valência dos átomos de Bi nestes novos defeitos formados. Evitando este complexo processo de avaliação, somente o E_{OT} foi

utilizado como parâmetro e a E_{ADS} não foi calculada. A partir dos dados da Tabela 17, observa-se que a substituição de átomos de Pb apresentou E_{OT} 's com valores positivos, apesar da densidade eletrônica do HOMO presente nos átomos de Pb, ou seja, este tipo de abordagem não corrobora com os dados observados experimentalmente. Dessa forma, os sistemas com adsorção de Pb no plano basal perfeito do filme de Bi apresentaram os melhores resultados para o modelo.

Em resumo aos cálculos com os átomos de Pb, o sistema que apresentou os resultados mais condizente com os experimentos é proveniente da interação do cluster Bi96m com 7 átomos de Pb adsorvidos em sítio não adjacentes (Figura 27 III). Como discutido anteriormente na Sessão 6.2.2.3, este sistema apresentou a menor E_{ADS} e um E_{OT} contido nos valores previstos experimentalmente para o HOMO e orbitais mais internos, onde a faixa experimental está compreendida entre -0,65 e -0,27 V, isto indica que o modelo teórico para o Pb é bastante representativo (representação da interação Bi-Pb com um sistema finito). O comportamento observado no modelo teórico indica que experimentalmente seria esperado uma adsorção uniforme dos átomos de Pb sobre o filme de bismuto, com tamanho de partícula menor. Além disso, os átomos de Pb não apresentaram uma forte interação com as lamelas internas do filme, indicando que a espessura do filme resultante não é um fator decisivo para a eletrodeposição do Pb. Ademais, mesmo com diferentes condições de deposição do filme de bismuto (nos ensaios realizados durante os planejamentos da otimização da metodologia experimental), o modelo teórico prevê que o pico proveniente do processo de oxidação do Pb seja observável em uma faixa de condições experimentais mais abrangente devido a maior uniformidade de deposição.

6.2.3. SISTEMAS CLUSTER - ZINCO

6.2.3.1. CLUSTER Bi EM MONOCAMADA - ZINCO

Os cálculos com átomos de Zn não foram conduzidos com os clusters Bi24m e Bi54m, devido aos resultados anteriormente discutidos para os sistemas com os átomos de Pb, dessa forma, somente sistemas com o cluster Bi96m foram construídos. Todos os sítios foram avaliados (L1I, L1S, L1B, L2S e L3S) mantendo as

coordenadas atômicas dos átomos de Bi congeladas, e os resultados estão mostrados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com um átomo de Zn ligado ao cluster Bi96m.

Cluster	Sítio	Resultados		
		$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{OT}} / \text{Ag/AgCl}$	$E_{\text{ADS}} / \text{eV}$
Bi96m	L1B	-4,723	0,445	15,733
	L1I	-5,035	0,757	-0,292
	L1S	-5,231	0,953	-0,123
	L2S	-5,034	0,756	-0,295
	L3S	-4,985	0,707	-0,287

Semelhante aos cálculos com átomos de Pb, o sítio L1B apresentou ser o termodinamicamente menos favorável, devido à alta E_{ADS} . Não ocorreu a migração de átomos de Zn para outros sítios durante a otimização do sistema. Dessa forma, os sítios que apresentaram os melhores resultados foram L1I, L2S e L3S, devido a menor E_{ADS} e E_{OT} menos positivo. Na Figura S9 estão representados os sistemas otimizados e seus respectivos orbitais HOMO. Contudo, os valores de E_{OT} obtidos para todos os sítios de adsorção foram positivos, sendo o sítio L1B o que apresentou o potencial de oxidação menos positivo, se aproximando um pouco mais da faixa experimental, contida entre -1,20 e -0,85 V. A magnitude da E_{ADS} apresentada nos cálculos com Zn é baixa, em relação ao obtido para os sistemas com Pb, os resultados indicam que provavelmente a formação de clusters de Zn seja benéfica para estabilização do sistema, gerando uma menor E_{ADS} , uma vez que os átomos de Zn apresentam uma interação fraca com o cluster de Bi.

6.2.3.2. ADSORÇÃO DE ESPÉCIES E FORMAÇÃO DE CLUSTERS

Para os sistemas considerando mais átomos de Zn sobre o clusters Bi96m utilizou-se novamente o sítio L3S como posição inicial dos cálculos, devido aos

resultados apresentados para a E_{ADS} e E_{OT} , além de ser uma posição viável para a migração dos átomos para outros sítios. Na Tabela 19 estão os dados obtidos para a adsorção de 1 a 7 átomos de Zn sobre o cluster Bi96m em sítios L3S adjacentes e não adjacentes.

Tabela 19: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com o cluster Bi96m com até 7 átomos de Zn adsorvidos em posições adjacentes e não-adjacentes.

Organização dos sítios	Nº de átomos de Zn	Resultados		
		E_{HOMO} / eV	E_{OT} / Ag/AgCl	E_{ADS} / eV
-	1	-5,022	0,744	-0,293
Adjacente	2	-4,926	0,648	-0,686
	3	-4,785	0,507	-1,115
	2	-4,998	0,720	-0,553
Não adjacentes	3	-4,967	0,689	-0,809
	4	-4,947	0,669	-1,095
	5	-4,931	0,653	-1,341
	6	-4,929	0,651	-1,598
	7	-4,927	0,649	-1,836

Como previsto anteriormente, a adsorção de átomos de Zn em sítios não adjacentes apresentou ser menos favorável que adsorção em sítios adjacentes, uma vez que a comparação direta entre a adsorção de 3 átomos Zn em sítios adjacentes e não adjacentes, apresenta uma diferença de -0,306 eletro-volts (eV) devido a formação de clusters de Zn. Além disso, o cálculo com 3 átomos de Zn em sítios adjacentes apresentou o melhor resultado para o valor de E_{OT} dentre estes cálculos.

A partir deste resultado, foi construído um sistema alocando 9 átomos de Zn em três regiões distintas do cluster Bi96m, formando 3 clusters de 3 átomos de Zn, buscando a não interação entre estes clusters de Zn. Na Figura 30 está o sistema anterior e posterior a otimização, junto a densidade eletrônica do HOMO. Na Tabela 20 estão os resultados obtidos pelo cálculo, com um comparativo direto com o cálculo anterior, com apenas 3 átomos de Zn em sítios adjacentes. Ao contrário do esperado,

a formação de mais clusters de Zn sobre o filme de Bi não apresentou um ganho expressivo na E_{ads} , gerando um aumento no E_{oxi} do sistema, tornando-o mais positivo. Por isto, nas próximas etapas do desenvolvimento do modelo somente um cluster de Zn foi considerado para a elaboração dos sistemas de estudo.

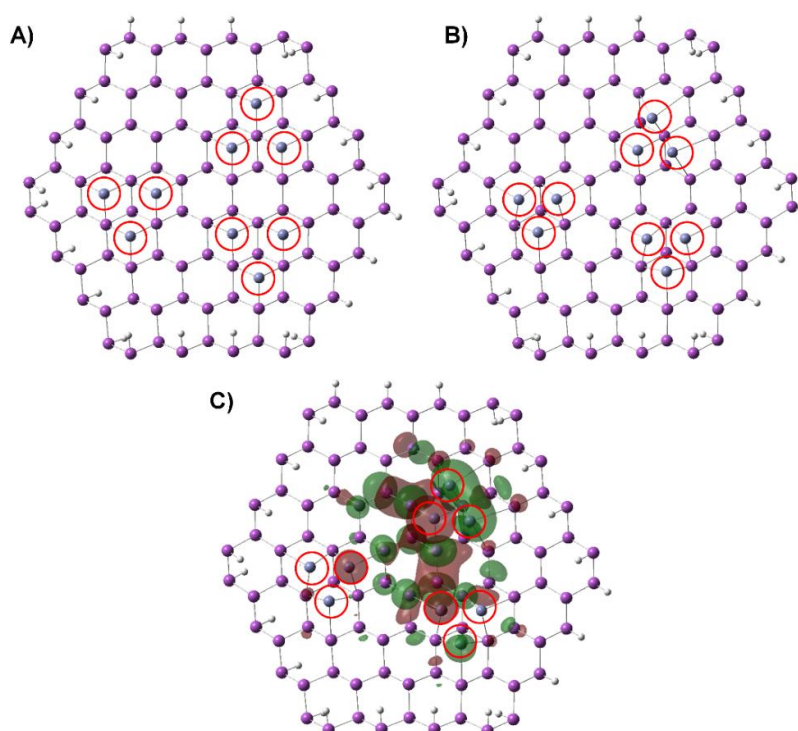


Figura 30: Sistema com o cluster Bi96m e três clusters de três átomos de Zn cada: A) Estrutura não otimizada; B) Estrutura otimizada; C) HOMO.

Tabela 20: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com o cluster Bi96m com 1 e 3 clusters de 3 átomos de Zn.

Organização dos sítios	Nº de átomos de Zn	Resultados		
		E_{HOMO} / eV	E_{OT} / Ag/AgCl	E_{ADS} / eV
Adjacente	3	-4,785	0,507	-1,115
	3x3	-4,907	0,629	-3,257

Além dos cálculos com clusters sobre a superfície, sistemas onde o Zn é adsorvido em vacâncias do filme de bismuto também devem ser considerados,

todavia, em contraste aos cálculos com Pb, os sistemas com Zn não puderam ser otimizados completamente devido a erros críticos que impediram a conclusão da otimização. A diferença entre a adsorção de Pb e Zn nas vacâncias do filme de bismuto é oriunda da diferença da configuração eletrônica e consequentemente das características de cada sistema cristalino de cada átomo. Os diagramas de fase dos sistemas binários Zn-Bi e Pb-Bi mostrados na Figura 31 demonstram que em temperatura ambiente de 27 °C (300 K), bismuto e zinco formam duas fases sólidas imiscíveis em todas as proporções, todavia, o sistema bismuto e chumbo tende a formar sistemas monofásicos entre Bi+ ϵ Pb onde Bi está presente em grande quantidade, a partir de 33% de Bi no sistema, semelhante aos sistemas estudados.

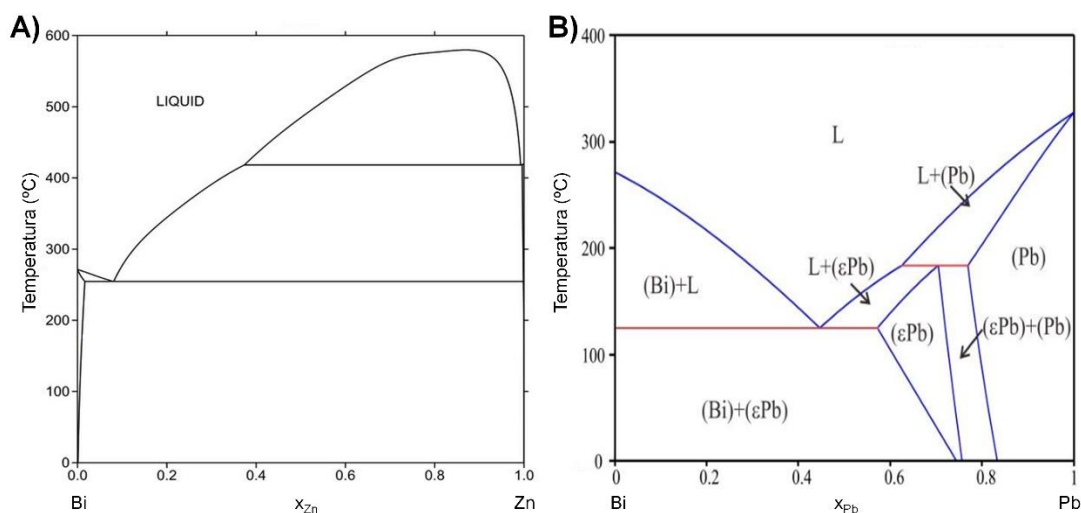


Figura 31: A) Diagrama de fases Bi-Zn (GANDOVA, 2016); B) Diagrama de fases Bi-Pb (MINIĆ et al., 2019).

Baseado nestes resultados preliminares, clusters de Zn com planos cristalográficos (111) expostos foram construídos, a fim de simular a adsorção de grandes aglomerados de zinco sobre a superfície (111) do filme de bismuto. Para representar a estrutura cristalina do Zn foi construído um cluster com estrutura da célula unitária cúbica de face centrada (FCC). Na Figura 32 está ilustrada a célula unitária e a sua reprodução ao longo do eixo x e y. Metais como Zn e Cd formam sistemas cristalinos com estrutura tridimensional, por isso, a formação dos clusters sobre a superfície do filme de bismuto não estaria limitada a nenhuma direção cristalográfica, diferente dos clusters de bismuto, que possuem uma estrutura quase bidimensional.

Elaborou-se a partir da reprodução deste sistema cristalino com Zn, um cluster em formato de pirâmide que possui internamente: (I) planos (111) expostos em todas as faces da pirâmide; (II) as características do bulk do metal; e (III) a representação dos defeitos da estrutura tridimensional a partir dos vértices da pirâmide. Todas estas características também estão apontadas na Figura 32.

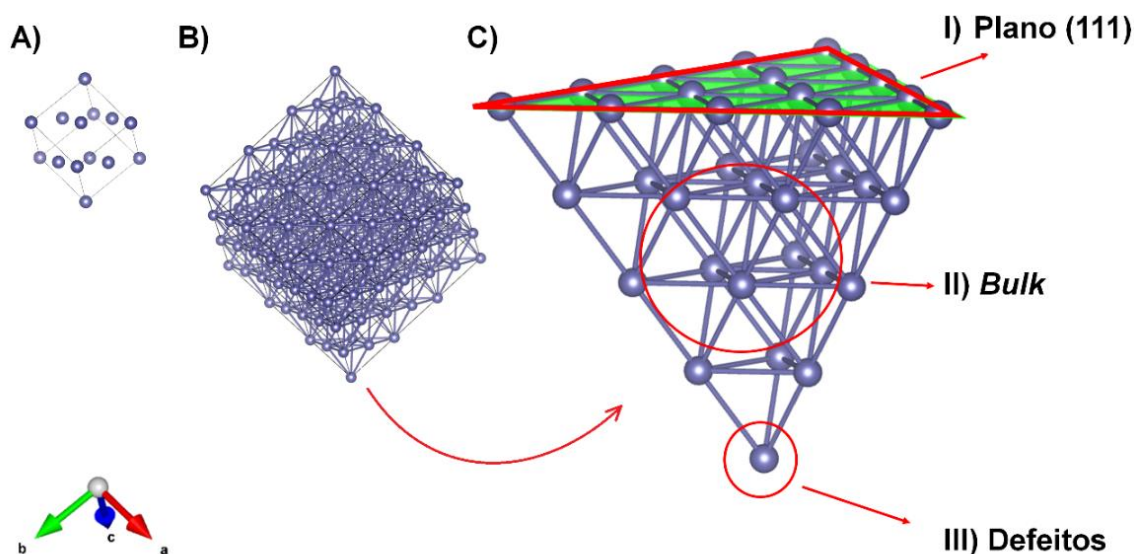


Figura 32: A) Célula cúbica de face centrada da estrutura cristalina de zinco; B) Bulk da estrutura cristalina; C) Representação piramidal da estrutura cristalina de zinco.

Este tipo de cluster vem sendo muito utilizado na literatura para representar aglomerados de metais como Pd, Au, Ni, Pt e Cu, que apresentam essa estrutura na família de planos (111) da célula unitária cúbica de face centrada (FCC) (CADI-ESSADEK; ROLDAN; DE LEEUW, 2018; GRASSESCHI et al., 2015; TAM et al., 2017), devido a preservação das propriedades dos cristais formados e sua alta simetria. O cluster pirâmide de Zn foi construído com 20 átomos (Zn20Pir), sendo otimizado isoladamente. Foram considerados dois tipos de interação entre o cluster Zn20Pir e Bi96m, sendo a interação entre ambas as superfícies (111) dos clusters, e a interação do defeito do clusters Zn20Pir com a superfície (111) do cluster Bi96m, representadas na Figura 33.

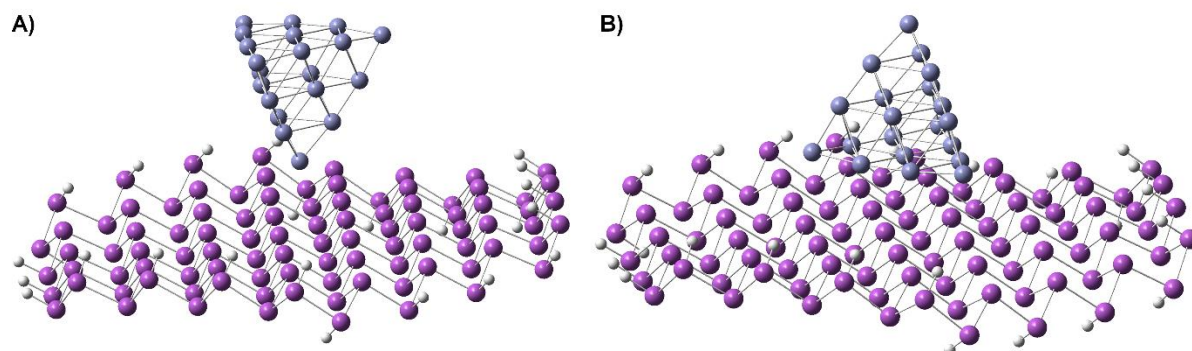


Figura 33: Estrutura não otimizada da interação do cluster Bi96m com: A) o defeito do clusters Zn20Pir; B) a superfície do cluster Zn20Pir.

Os resultados para os sistemas anteriores apresentaram uma diminuição significativa no E_{OT} em relação tanto aos sistemas com os pequenos clusters de Zn ($E_{OT} = 0,507$ V vs. Ag/AgCl), como em sistemas com a formação de pequenos clusters de Zn. Na Tabela 21 estão os valores de E_{OT} e E_{ADS} . Apesar da interação entre a superfície (111) do cluster Bi96m com o defeito do cluster Zn20Pir demonstrar um resultado mais próximo do experimental para o E_{OT} , houve a diminuição da E_{ADS} do sistema quando comparado a interação superfície-superfície entre os clusters.

Tabela 21: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com o cluster Bi96m com a superfície e o defeito do cluster Zn20Pir.

Pirâmide	Resultados		
	E_{HOMO} / eV	$E_{OT} / \text{Ag/AgCl}$	E_{ADS} / eV
Superfície	-4,592	0,314	-3,102
Defeito	-4,562	0,284	-2,628

Todavia, durante a otimização do sistema superfície-defeito com o cluster Bi96m e o cluster Zn20Pir, houve a rotação do clusters de zinco, modificando o sistema para interação superfície-superfície dos clusters, apresentado na Figura S10. Este resultado indica que a interação superfície-defeito não é benéfica para o processo de adsorção, além disso, também aponta que interação do cluster Zn20Pir

com a borda do cluster Bi96m promove a diminuição do potencial de oxidação do sistema.

6.2.3.3. CLUSTER BICAMADA - ZINCO

Foram desenvolvidos sistemas com o clusters Bi169d para estudar a interação do zinco com as lamelas internas do filme de bismuto. Inicialmente comparou-se o resultado obtido para a adsorção de um átomo de Zn no sítio L3S nos clusters Bi96m e Bi169d, resultados para o E_{OT} e a E_{ADS} estão na Tabela S4. O aumento observado na E_{ADS} com inserção do sistema em dupla camada foi de 0,008 eV, sendo praticamente o mesmo valor de E_{ADS} do sistema em monocamada, porém, o E_{OT} decaiu em 0,481 eV, chegando a 0,226V, valor este mais próximo do potencial experimental (entre -1,20 e -0,85 V), todavia ainda positivo. A partir do resultado com um átomo de Zn no sítio L3S, foram testadas as interações da superfície (111) e do defeito do cluster Zn20Pir com a superfície (111) do cluster Bi169d, sistemas ilustrados na Figura S11 com os resultados para E_{OT} e E_{ADS} na Tabela 22.

Tabela 22: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação dos sistemas com o cluster Bi96m e Bi169d com a superfície e o defeito do cluster Zn20Pir.

Cluster Bi	Cluster Zn	Resultados		
		E_{HOMO} / eV	E_{OT} / Ag/AgCl	E_{ADS} / eV
Bi96m	Superfície	-4,592	0,314	-3,102
Bi96m	Defeito	-4,562	0,284	-2,628
Bi169d	Superfície	-4,373	0,095	-2,647
Bi169d	Defeito	-4,371	0,093	-2,702

A partir dos dados da Tabela 22, observa-se que os valores obtidos para o E_{OT} nestes sistemas com dupla camada foram menos positivos, quando comparados aos sistemas com o cluster em monocamada (Bi96m), gerando uma diminuição de 0,219 V vs. Ag/AgCl para a interação superfície-superfície. Apesar disto, com a introdução da segunda lamela houve a diminuição da E_{ADS} em 0,455 eV para a interação

superfície-superfície, e o aumento de 0,074 eV para a interação superfície-defeito. Como no sistema anterior ilustrado na Figura S10, a otimização da interação superfície-defeito também convergiu para a interação superfície-superfície, ocasionada pela rotação do cluster Zn₂₀Pir durante a otimização das coordenadas atômicas, dessa forma, mesmo com a dupla camada a interação com o defeito da pirâmide não foi benéfico para o processo de adsorção.

Em suma, os sistemas envolvendo os átomos de Zn apresentaram um comportamento bastante distinto aos sistemas com os átomos de Pb. Devido a menor energia de adsorção apresentada pelos átomos de Zn nos clusters de Bi, houve a formação de aglomerados a partir de interações Zn-Zn, representados pelo cluster Zn₂₀Pir, onde observou-se uma forte interação entre os planos (111) das estruturas cristalinas do zinco e do bismuto, e dos átomos de zinco com as lamelas do filme de bismuto, indicando que uma morfologia mais regular no filme e o aumento da espessura do filme de bismuto influenciaria positivamente a eletrodeposição de Zn, isto é, um maior tempo de deposição do filme de bismuto acarretaria uma maior espessura do filme e conseqüentemente o aumento do sinal analítico do Zn. Além disso, evidenciou-se uma fraca interação entre os defeitos, tanto na estrutura cristalina do filme de bismuto (como vacâncias), como em defeitos presentes nos aglomerados de átomos de Zn (vértices do cluster Zn₂₀Pir). O modelo teórico então, indica que os átomos de Zn adsorvem de forma menos uniforme que os átomos de Pb, formando partículas sobre a estrutura cristalina do filme de Bi, nesse sentido, seu processo de eletrodeposição seria mais sensível a variações das condições experimentais, uma vez que sua adsorção depende das interações com o plano basal (111) do filme de bismuto.

Dessa forma, em condições experimentais que produzem uma deposição do filme de bismuto menos uniforme (morfologia mais heterogênea) e que diminuem a área eletroativa do eletrodo (como pela evolução de hidrogênio), tende-se a observar uma diminuição da sensibilidade do sinal analítico do Zn, pois nestas condições o crescimento das partículas de zinco é prejudicado. Em contraponto, observou-se um aumento significativo do sinal analítico de Zn na implementação da etapa de ativação do filme de bismuto com a voltametria cíclica. Por ser realizada em um potencial menos negativo que o E_{dep} (ativação entre - 1,3 e - 0,7 V, comparado a $E_{dep} = - 1,4V$) a evolução de H₂ é menos pronunciada, o que promove uma área eletroativa maior

sobre o filme (comparado a metodologia sem a etapa de ativação), o que pode ter auxiliado no processo inicial de nucleação das partículas de Zn, facilitando seu crescimento na próxima etapa da metodologia, a eletrodeposição.

Contudo, o sistema molecular que melhor representou essas condições é proveniente da interação entre o cluster Bi169d e Zn20Pir, representando as interações com as lamelas do filme de bismuto e a formação de partículas de Zn, todavia, mesmo sendo o sistema molecular termodinamicamente mais estável, com a menor E_{ADS} (dentro os estudados), seu E_{OT} , 0,095 V, é muito positivo quando comparado ao previsto experimentalmente, com valores entre -1,20 e -0,85 V (Sessão 6.1.1). Para que o valor de E_{OT} fosse mais próximo aos dados experimentais, seria necessário a utilização de um sistema molecular maior, ou utilizando cálculos com reprodução de propriedades periódicas, para aumentar a representatividade do sistema teórico.

6.2.4. SISTEMAS CLUSTER - CÁDMIO

6.2.4.1. CLUSTER Bi EM MONOCAMADA - CÁDMIO

Assim como para os cálculos com zinco, os clusters Bi24m e Bi54m não foram utilizados. Os mesmos sítios de adsorção foram avaliados para os sistemas com cádmio e o cluster Bi96m, sendo os resultados muito semelhantes aos apresentados com a adsorção de átomos de Zn. Os resultados para os sistemas de interação do cluster Bi96m com os átomos de Cd estão presentes na Tabela S5.

O cádmio é um átomo que possui a camada de valência composta por orbitais d completamente preenchidos como o zinco, e por isso esperava-se um comportamento muito similar. Os resultados apresentaram um valor positivo para o E_{OT} em todos os sítios, sendo menos positivo com a adsorção na borda, todavia, a E_{ADS} foi a mais positiva de todas. Novamente, semelhante ao zinco, os sistemas termodinamicamente mais estáveis apresentaram valores de E_{ADS} negativa com uma pequena magnitude, sendo o primeiro indício de que os átomos de Cd tendem a formar clusters, devida a fraca interação do Cd com o cluster de Bi. Dessa forma, os sítios de adsorção mais vantajosos para o processo de oxidação de Cd foram os sítios

L1I, L1S e L3S, apresentando E_{OT} e E_{ADS} com valores próximos. Na Figura S12 estão os sistemas seguidos pelos seus respectivos HOMOs.

6.2.4.2. ADSORÇÃO DE ESPÉCIES E FORMAÇÃO DE CLUSTERS

Para os sistemas com mais átomos de Cd, foram reutilizados os mesmos inputs dos cálculos com Zn e Pb, para analisar a interação dos átomos de Cd em sítios L3S adjacentes e não adjacentes. Os resultados do E_{OT} e E_{ADS} estão presentes na Tabela S6. Os átomos de Cd apresentaram uma tendência de distribuição mais uniforme na superfície, onde os sistemas com átomos adsorvidos em sítios não adjacentes demonstraram valores menos positivos para E_{OT} , com diferença de 0,153 eV entre os sistemas com 3 átomos de Cd. A formação de clusters ocorreu sem uma grande migração dos átomos de Cd, além disso, para cálculos com mais de 6 átomos de Cd os sistemas não foram otimizados completamente.

A partir dos resultados discutidos anteriormente, testou-se o sistema com 9 átomos de Cd, adsorvidos em 3 clusters de 3 átomos cada. Na Figura 34 está indicado o estado inicial do sistema (A), o estado final (B) e o HOMO (C) resultante da otimização do cálculo. Na Tabela 23, está o comparativo entre os sistemas com adsorção de 3 átomos de Cd em sítios adjacentes (A), em 3 sítios não adjacentes (B) e 3 clusters de 3 átomos de Cd em sítios não adjacentes (C). Observa-se que a formação de clusters resulta em um E_{oxi} idêntico nos sistemas (B) e (C), além disso, também se verifica um aumento não proporcional na E_{ADS} , onde seria esperado 3 vezes o valor obtido no sistema (II) (de -0,758 eV), todavia o sistema (C) gera uma E_{ADS} de -2,801 eV, sendo previsto um valor próximo de -2,27 eV.

A interação apresentada pelos átomos de Cd com o cluster de Bi assemelha-se tanto aos sistemas com Pb como aos com Zn. No caso de adsorção de 3 átomos de Cd, a adsorção não adjacente proporcionou uma diminuição do E_{OT} , indicando uma adsorção mais uniforme (como o Pb). Todavia, a formação de clusters também contribui para a diminuição da E_{ADS} e do E_{OT} , uma vez que o sistema com três clusters com três átomos de Cd, no cluster Bi96m, apresentou um potencial semelhante ao sistema com três átomos de Cd em sítios não adjacentes e a menor E_{ADS} dentre os três sistemas desses exemplos. Esta formação de cluster assemelha-se ao comportamento observado pelos átomos de Zn.

Tabela 23: Resultados da energia dos orbitais HOMO (E_{HOMO}), do potencial de oxidação teórico vs. Ag/AgCl (E_{OT}) e energia de adsorção (E_{ADS}), dos sistemas com o cluster Bi96m com: A) 3 átomos de Cd em sítios adjacentes; B) 3 átomos de Cd em sítios não-adjacentes; C) 3 clusters de 3 átomos de Cd em sítios não adjacentes.

Sistema	Organização dos sítios	Nº de átomos de Cd	Resultados		
			E_{HOMO} / eV	E_{OT} / Ag/AgCl	E_{ADS} / eV
(A)	Adjacente	3	-5,062	0,784	-0,964
(B)	Não adjacentes	3	-4,909	0,631	-0,758
(C)	Não adjacentes	3x3	-4,909	0,631	-2,801

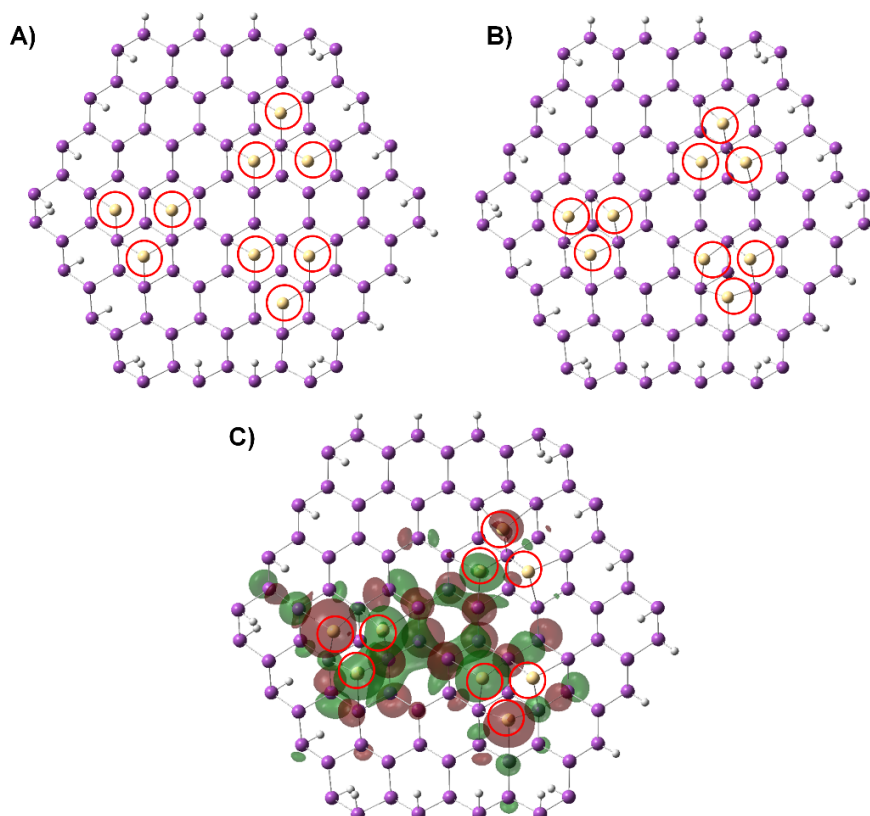


Figura 34: Sistema com o cluster Bi96m e três clusters de três átomos de Cd cada: A) Estrutura não otimizada; B) Estrutura otimizada; C) HOMO.

Com estes resultados, os sistemas Cd-Bi seguintes tiveram o intuito de abordar tanto a interação Cd-Bi como a interação Cd-Cd. Inicialmente, como no caso do zinco, foram construídos dois clusters de Cd baseados na estrutura FCC de cádmio,

ilustrado, onde sua repetição forma uma estrutura piramidal similar ao cluster de Zn utilizado, como o exemplificado para os átomos de Zn na Figura 32. Inicialmente foi construído um cluster com 20 átomos de Cd (Cd20Pir), buscando a maior simetria possível com os lados do clusters. O cluster de cádmio foi otimizado antes da construção dos sistemas com as camadas de bismuto.

Inicialmente, utilizou-se a mesma abordagem empregada com os átomos zinco, adsorvendo o cluster Cd20Pir no cluster Bi96m, considerando a interação superfície-superfície e superfície-defeito, como na Figura 33 para os cálculos com os átomos de Zn. Os resultados presentes na Tabela 24, apresentam uma grande diminuição no E_{OT} comparado aos resultados anteriores, mas ainda com valores positivos. O valor de E_{ADS} resultante é menor do que o valor obtido no sistema com 3 clusters de 3 átomos de cádmio em sítios não adjacentes, sendo ainda mais favorável termodinamicamente.

Tabela 24: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação dos sistemas com o cluster Bi96m com a superfície e o defeito do cluster Cd20Pir.

Pirâmide	Resultados		
	E_{HOMO} / ev	$E_{OT} / \text{Ag/AgCl}$	E_{ADS} / eV
Superfície	-4,607	0,329	-2,389
Defeito	-4,600	0,322	-2,368

Como nos cálculos com zinco, o sistema com a interação superfície-defeito sofreu uma distorção durante a otimização, convergindo sua simetria para o sistema que simula a interação superfície-superfície, dessa forma, gerando um resultado muito semelhante entre os cálculos, com uma pequena diminuição do E_{OT} devido a maior interação do cluster Cd20Pir com a borda do cluster Bi96m. O comportamento da distorção do cluster foi semelhante ao observado na Figura S10 para a interação entre os clusters Bi96m e Bi169d com o cluster Zn20Pir.

6.2.4.3. CLUSTER Bi EM DUPLA CAMADA - CÁDMIO

Inicialmente os cálculos com o cluster Bi169d foram conduzidos com um átomo de Cd, adsorvido no sítio L3S. Os resultados na Tabela S7 estão os valores de E_{OT} e E_{ADS} para os cálculos com átomos de Cd adsorvido no sítio L3S dos clusters Bi96m e Bi169d. Os valores apontam que a interação com as lamelas internas não promove um aumento significativo na E_{ADS} , mas apresenta uma diminuição no E_{OT} em 0,449 V vs. Ag/AgCl, sendo resultados muito semelhantes ao observados com os sistemas com zinco.

Devido as semelhanças entre os sistemas com átomos de zinco e cádmio, os cálculos entre clusters em dupla camada de Bi e o cluster em pirâmide de Cd não abrangeram a interação entre superfície e defeito, pois em casos anteriores com Zn (em cluster de mono e dupla camada) e Cd (em cluster de mono camada) observa-se a rotação do clusters em pirâmide, modificando a interação dos sistemas para superfície-superfície, além do elevado tempo de máquina necessário para realizar o cálculo com o cluster Bi169d. Na Figura S13 está sistema com o cluster Bi169d e Cd20Pir com a interação entre as superfícies dos clusters.

Na Tabela 25 estão os valores de E_{OT} e E_{ADS} dos sistemas com clusters de Bi em mono e dupla camada com o cluster Cd20Pir. Como previsto, a interação com a dupla camada promove uma pequena variação na E_{ADS} e diminuí consideravelmente o E_{oxi} , neste caso, diminuindo em 0,219 V vs. Ag/AgCl.

Tabela 25: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação dos sistemas com o cluster Bi96m e Bi169d com a superfície do cluster Cd20Pir.

Cluster Bi	Cluster Cd	Resultados		
		E_{HOMO} / eV	E_{OT} / Ag/AgCl	E_{ADS} / eV
Bi96m	Cd20Pir	-4,607	0,329	-2,389
Bi169d	Cd20Pir	-4,388	0,110	-2,313

O sistema com o cluster Bi169d e o cluster Cd20Pir promoveu o menor E_{OT} entre todos os cálculos com os átomos de Cd, indicando fortemente que a formação de clusters Cd e a interação com as camadas internas é muito benéfica para o

processo de deposição e oxidação. Todavia, diferente do comportamento do zinco, os átomos de cádmio também apresentaram o comportamento de adsorver em sítios não adjacentes, como nos sistemas com Pb. A partir disso, construiu-se o cluster Cd10Pir, que também se baseia na estrutura cristalina oriunda da repetição infinita da célula FCC, porém, com uma camada a menos que o clusters Cd20Pir, ilustrada na Figura 35. Nesse sentido, perde-se parcialmente a estrutura do bulk do cristal, mas o proposito principal é analisar a formação destes clusters em diferentes regiões do cluster Bi169d, buscando a condição teórica mais próxima do experimental, o sistema otimizado entre o cluster Bi169d e os três clusters de Cd10Pir está ilustrado na Figura 35.

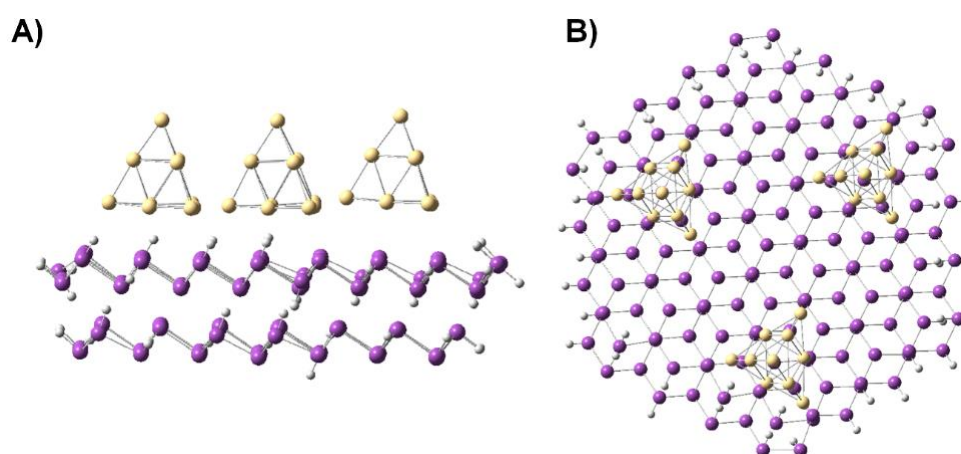


Figura 35: Estrutura otimizada da interação do cluster Bi169dm com a superfície de três cluster Cd10Pir, A) Vista lateral e B) Vista superior.

Tabela 26: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação dos sistemas com o cluster Bi169d com a superfície do cluster Cd20Pir e três clusters Cd10Pir.

Cluster Bi	Cluster Cd	Resultados		
		E_{HOMO} / eV	$E_{OT} / \text{Ag/AgCl}$	E_{ADS} / eV
Bi169d	Cd20Pir	-4,388	0,110	-2,313
Bi169d	3xCd10Pir	-4,352	0,074	-2,845

Os resultados na Tabela 26 indicam que a formação de clusters de Cd em sítios não adjacentes é benéfica para o processo de oxidação, uma vez que o E_{OT} diminuiu 0,036 eV do sistema com o clusters Cd20Pir em relação ao sistema com três clusters

Cd10Pir. Além disso, também houve a diminuição da E_{ADS} entre esses dois sistemas, ou seja, a deposição de clusters em sítios não adjacentes também é termodinamicamente mais favorável.

Este sistema molecular, com o cluster Bi169d e os três clusters Cd10Pir, apresentou a maior similaridade com os dados experimentais, sendo o termodinamicamente mais favorável (com maior magnitude de E_{ADS} dentre os outros sistemas com átomos de Cd) e com o menor E_{OT} . A faixa de potencial medida experimentalmente está contida entre -0,85 e -0,57 V (Sessão 6.1.1), que é menor que o obtido pelo resultado teórico, 0,074 V, todavia, o comportamento do analito sobre o filme influencia diretamente a representatividade do modelo, como discutido na Sessão 6.2.3 para os sistemas com os átomos de Zn. Esses resultados apontam que a eletrodeposição de Cd é intermediária entre o comportamento previsto nos modelos com os átomos de Pb (adsorção de átomos isolados) e Zn (formação de partículas). Os átomos de Cd se comportam formando partículas como o zinco, mas o modelo prevê a formação de partículas menores distribuídas pelo filme de Bi.

Dessa forma, o modelo teórico prevê que os átomos de Cd são adsorvidos em sítios não adjacentes, seguido da formação das interações Cd-Cd, promovendo o crescimento das partículas de Cd. Semelhante ao caso dos sistemas com os átomos de Zn. Para que o modelo com átomos de Cd pudesse contemplar um dado teórico mais condizente com a faixa experimental, seria necessário utilizar sistemas com mais átomos ou cálculos que reproduzissem as propriedades atômicas de forma periódica. Todavia, com estes resultados, o modelo indica que as análises voltamétricas com este analito devem apresentar uma sensibilidade intermediária entre a observada para Pb e Zn, uma vez que, a eletrodeposição de Cd é afetada pela uniformidade do filme de bismuto, todavia, em menor magnitude que a prevista para os átomos de Zn.

6.3. CORRELAÇÃO ENTRE DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

Na Sessão 6.1.1 e 6.1.2, foram discutidos detalhes da diferença entre os analitos acerca de repetibilidade, sensibilidade do sinal analítico e da uniformidade da eletrodeposição sobre o filme de bismuto, também se discutiu como esses parâmetros estariam associados. Embora o modelo teórico tenha fornecido informações detalhadas sobre o comportamento dessas espécies sobre a estrutura do filme, e seja

possível correlacionar aos sistemas de cada analito com as análises de SWASV, utilizar mais dados experimentais (de outras técnicas) complementam as teorias propostas e aumentam seu embasamento. Nesse sentido, buscou-se na literatura imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que tenham sido obtidas em sistemas similares aos estudados no presente trabalho.

Grinciene e colaboradores (GRINCIENE et al., 2009), realizaram um estudo microscópico com MEV da superfície de um macroeletrodo de carbono vítreo (2 mm) modificado com filme de bismuto, além disso, também investigaram como Cd e Pb se comportam sobre o filme com uma codeposição. Neste trabalho, utilizaram o meio com tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{pH} = 4,5$ e $\text{KBr } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a concentração de Bi^{3+} foi de $9,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e a concentração de Pb e Cd de $2,4$ e $4,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. A eletrodeposição ocorreu com $E_{\text{dep}} = -1,0 \text{ V (Ag/AgCl)}$ e $T_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$. Na Figura 36 estão imagens de MEV: da superfície do eletrodo modificado com o filme de bismuto (A); da eletrododeposição de Pb com o filme de Bi (B); da eletrodeposição de Cd com o filme de Bi (C); e da eletrodeposição de Pb e Cd com o filme de Bi.

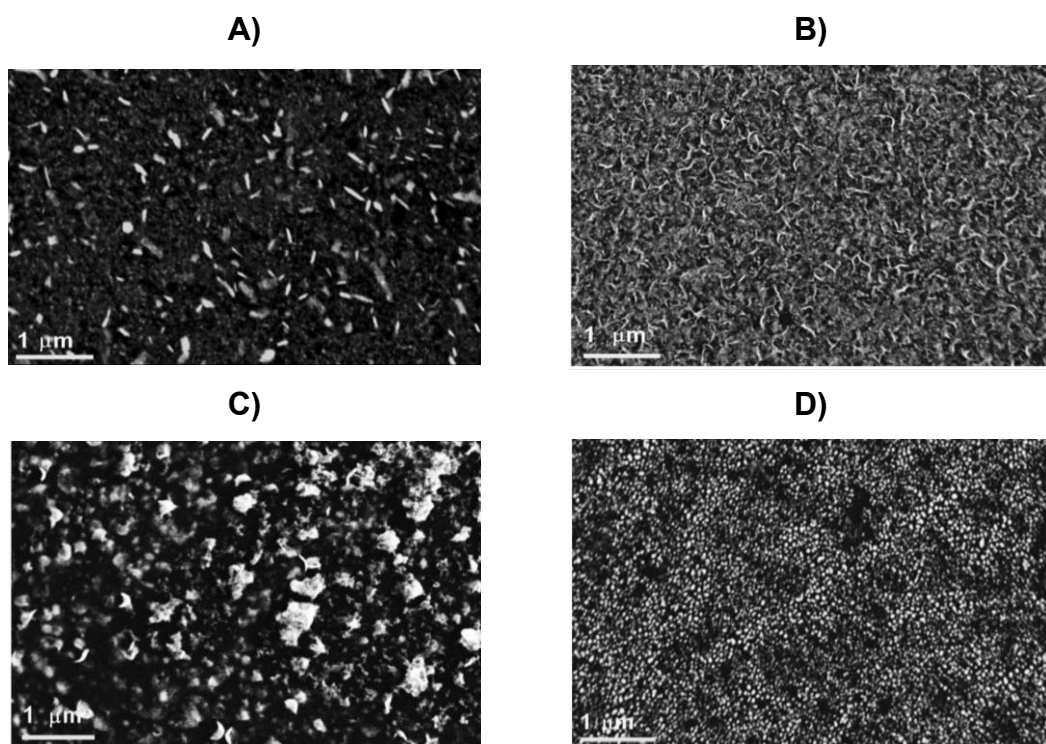


Figura 36: MEV do; A) Filme de bismuto ($\text{Bi(III)} 2 \text{ mg L}^{-1}$); B) Co-deposição de Pb; C) Co-deposição de Cd; D) Co-deposição de Cd e Pb. $\text{KBr } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH}=4,5$ (GRINCIENE et al., 2009).

Na Figura 36 A é perceptível que a deposição do filme de Bi não é uniforme e não recobre completamente a superfície do eletrodo, sendo formados partículas de tamanhos diferentes em regiões aleatórias da superfície (os cristais de bismuto são as regiões claras da imagem). Nas Figura 36 B e C, observa-se uma diferença nítida na morfologia da superfície resultante, no caso da eletrodeposição de Pb (B) há uma deposição muito mais uniforme quando comparada a eletrodeposição de Cd (C), visto que grandes partículas são formadas, também de forma aleatória sobre a superfície. No caso da Figura 36 D, há novamente uma superfície uniformemente recoberta, indicando que não há a formação de dois complexos bimetálicos, Bi-Pb competindo com Bi-Cd, mas sim de complexos multimetálicos, Bi-Pb-Cd.

Tabela 27: Resumo dos resultados teóricos dos sistemas com os clusters de Bi e os analitos.

Cluster Bi	Analito (Pb, Zn e Cd)	Dados		
		E_{Ads} / eV	E_{OT} / Ag/AgCl	E_{oxi} / Ag/AgCl
Bi96m	7 Pb em sítios não adjacentes	-12,890	-0,472	-0,462
Bi169d	Zn20Pir Interação Superfície-Superfície	-2,647	0,095	-0,988
Bi169d	3xCd10Pir Interação Superfície-Superfície	-2,845	0,074	-0,700

Apesar do trabalho destacado não contemplar a eletrodeposição de átomos de Zn, é possível levantar correlações com o modelo teórico desenvolvido neste trabalho. Na Tabela 27 estão organizados os sistemas de cada analito estudado, termodinamicamente mais favorável e com melhor ajuste aos dados experimentais, comparando E_{oxi} e E_{OT} . Para o sistema com Pb, foi observado um E_{OT} muito semelhante ao potencial do potencial de pico experimental, com uma diferença de 0,01 V, como discutido na Sessão 6.2.2.3, este resultado foi obtido devido as

características químicas dos dois elementos (Bi-Pb), pois em um sistema finito foi possível representar esta deposição uniforme do chumbo, a morfologia resultante é semelhante por toda a superfície.

No caso dos sistemas com os átomos de Cd e Zn, o E_{OT} obtido fora distinto do previsto experimentalmente, com uma diferença de 1,083 e 0,774 V nos casos de Zn e Cd, respectivamente. Como descrito na Sessão 6.2.4.3, os átomos de Cd têm uma eletrodeposição menos uniforme quando comparado aos átomos de Pb, e têm a tendência de formar clusters (representação de partículas), semelhante aos átomos de Zn. Apresentando um comportamento intermediário, isso pode explicar o fato da diferença entre o E_{OT} e o E_{OXI} do Cd ser menor que no caso do Zn, uma vez que a representatividade do modelo é maior para sistemas mais uniformes. Constata-se que a previsão do modelo é condizente com o observável experimentalmente. Como destacado na Figura 36 B, a análise de MEV constatou que os átomos de Pb de fato possuem uma deposição mais uniforme com o filme de bismuto, quando comparado aos átomos de Cd, que embora se depositem com o filme em regiões distintas, tendem a se aglomerar em partículas. O previsto pelo modelo, para os átomos de Zn, seria observar em uma imagem de MEV a formação de cristais ainda maiores que os observados nas análises de MEV dos átomos de Cd.

Uma vez que o modelo é capaz de prever o comportamento desses analitos sobre o filme de bismuto no âmbito microscópico, diversos parâmetros podem ser discutidos sobre a análise destes utilizando a SWASV. Na Sessão Sessão 6.1.1, após a otimização da metodologia experimental, critérios de validação foram investigados acerca de sensibilidade e repetibilidade. Constatou-se que utilizar a área do pico anódico dos analitos como sinal analítico agrega à metodologia uma maior sensibilidade, gerando um LOD e LOQ menor que o calculado quando empregada a corrente de pico anódico como sinal analítico.

Estas características podem ser explicadas pelo comportamento eletroquímico dos analitos frente ao filme de bismuto. Devido a co-deposição desses metais sobre o filme, na etapa de pré-concentração, provavelmente há a formação de intermetálicos. Com a formação dessas interações, a oxidação dos analitos não ocorre em somente um potencial, mas em uma faixa de potencial, isto decorre das diferentes interações presentes nestes intermetálicos (Bi-Zn, Bi-Zn-Cd, Bi-Zn-Pb, etc). Como estas interações são distintas, a energia dos elétrons envolvidos nestas interações é

diferente (energia dos orbitais preenchidos, HOMO, HOMO-1 e etc), conseqüentemente o valor de potencial em que ocorre a oxidação do analito é diferente para cada interação que ele realiza, dessa forma, durante a varredura é observado o processo de oxidação do analito em uma faixa mais ampla de potencial, e não predominante em um pico de oxidação, ocasionando o alargamento do pico anódico. Na Figura 37 estão 10 voltamogramas, um branco e análise de 9 concentrações de uma solução preparadas com os três analitos (solução padrão) utilizando a metodologia experimental otimizada.

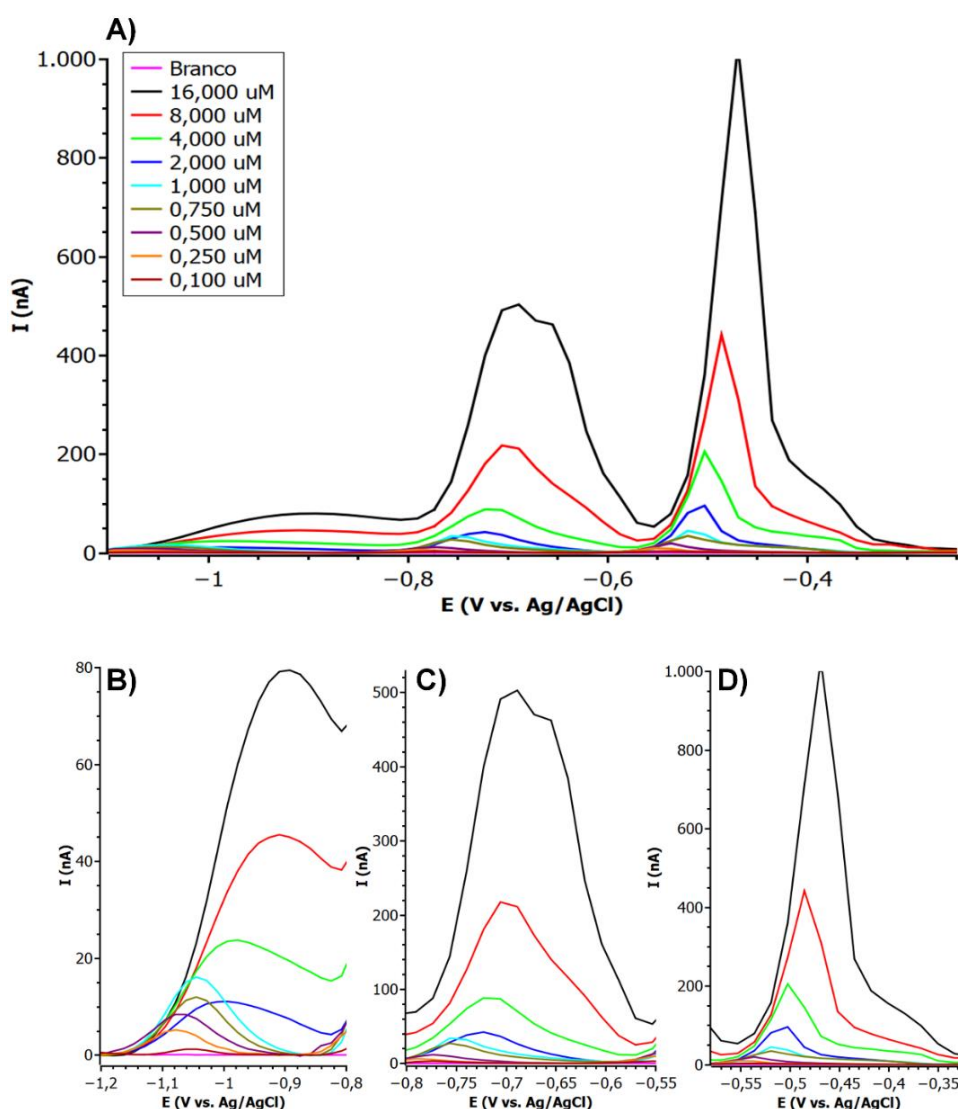


Figura 37: A) SWASV de Zn, Cd e Pb com concentrações entre 0,100 e 16,00 μM , utilizando os parâmetros otimizados. Região dos picos de cada analito: B) Zn; C) Cd; D) Pb. Parâmetros: Ativação com CV: $N_{\text{scan}} = 3$; $V_{\text{scan}} = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Deposição do filme de bismuto: $T_{\text{dep_filme}} = 180 \text{ s}$; $E_{\text{dep_filme}} = -0,3 \text{ V}$; $\text{pH}_{\text{filme}} = 3$. Deposição dos analitos: $E_{\text{dep_M}} = -1,4 \text{ V}$; $\text{pH}_{\text{M}} = 4,75$; $T_{\text{dep_M}} = 180 \text{ s}$. SW: $A_{\text{mp}} = 110 \text{ mV}$; $f = 37 \text{ Hz}$; step de potencial = 16 mV.

Na Figura 37 A nota-se que nos voltamogramas obtidos em mais alta concentração dos analitos, ocorre o alargamento dos picos anódicos. No caso do zinco (Figura 37 B), além do alargamento do pico para as análises em concentrações mais elevadas, evidencia-se uma supressão do sinal do zinco em relação à altura de pico, fato não observado nas Figura 37 C e D, do cádmio e chumbo, respectivamente. Este fenômeno deve decorrer da competição por sítios de adsorção sobre o filme de bismuto, o modelo teórico indica que a adsorção de Pb é mais favorável termodinamicamente, uma vez que a E_{ADS} é a menor entre os analitos (Tabela 27), além desta forte adsorção, seu comportamento proporciona uma deposição uniforme por todo o filme, diminuindo ainda mais a quantidade de sítios disponíveis.

No caso dos átomos de Cd, apesar de seu comportamento não apresentar uma deposição tão uniforme quanto os átomos de Pb, ele apresenta uma uniformidade maior que a dos átomos de Zn (de acordo com a previsão do modelo, com tamanho de partícula menor), ademais, a E_{ADS} do sistema molecular de Cd é menor que a apresentada pelo sistema com os átomos de Zn, sendo termodinamicamente mais favorável. Conclui-se que a adsorção em sítios sobre o filme é favorável para deposição preferencial Pb>Cd>Zn. Dessa forma, o sinal analítico da altura de pico do zinco perde sensibilidade com a presença de analitos com maior afinidade com o filme, principalmente em concentrações mais elevadas destes analitos, pois a competição pelos sítios é mais favorável para os átomos de Cd e Pb, promovendo a saturação destes sítios e conseqüentemente a formação de intermetálicos, uma vez que as interações com o filme de Bi são dificultadas nestas condições. Esta característica pode também elucidar o fato de que a menor repetibilidade da altura de pico é do sinal analítico do zinco, discutida no final da Sessão 6.1.1.

Com uma deposição muito dependente da morfologia da superfície, além disso, com a competição por sítios entre os analitos, a deposição dos átomos de Zn se torna menos reprodutível entre as análises, sendo um indicativo do maior desvio padrão associado ao seu sinal. Os resultados de desempenho analítico apontam que o Pb tem o sinal analítico mais sensível e os menores limites de detecção e quantificação, utilizando tanto a altura e a área de pico, sendo proveniente de uma eletrodeposição mais uniforme promovida por uma forte interação destes átomos com o filme de Bi, formando partículas menores que as observadas para o Cd e Zn.

7. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram desenvolvidas duas abordagens para investigar o comportamento de Zn, Cd e Pb, na superfície do filme de bismuto como modificação do eletrodo de trabalho durante a aplicação da voltametria de redissolução anódica. Uma abordagem teórica baseado em sistemas utilizando DFT, onde estudou-se a interação entre os analitos e os clusters desenvolvidos baseados no plano (111) da estrutura cristalina do bismuto; e uma abordagem experimental, através da criação de um modelo empírico, cujos parâmetros experimentais foram otimizados inicialmente utilizando o planejamento do tipo *screening* para avaliar os parâmetros mais importantes, e em seguida, os parâmetros selecionados foram otimizados com o planejamento fatorial completo com composição central (PFCCC) afim de maximizar o sinal de corrente, garantindo picos anódicos dos analitos sem sobreposição de sinal.

A implementação do planejamento de Plackett & Burman tornou a interpretação dos resultados inviável, devido as alterações drásticas das condições experimentais entre os ensaios (como valor de pH, amplitude e frequência), gerando uma morfologia do filme de bismuto distinta entre os ensaios, acarretando a deformação dos voltamogramas devido a possível formação de intermetálicos, evolução de hidrogênio e modificação do pH local na superfície do eletrodo. A adoção de uma faixa de trabalho muito abrangente em todos os fatores, tornou as condições experimentais muito distintas de um ensaio para o outro, sendo recomendado um estudo mais aprofundado do sistema para implementação de planejamentos do tipo *screening*.

Com a fixação da maioria dos parâmetros da metodologia, adotou-se o PFCCC para otimizar o tempo de deposição dos analitos, a frequência, amplitude e *step* de potencial da varredura de onda quadrada. Os ensaios realizados para otimização da metodologia indicaram que o processo de eletrodeposição que ocorre em um E_{dep} muito negativo está diretamente ligado a alterações do pH local, por consumo de H^+ e formação de OH^- , aumentando a alcalinidade na superfície do eletrodo. Este fenômeno pode estar correlacionado a mudança do potencial de pico, como observado para o Zn e Cd.

Com a metodologia otimizada avaliou-se a sensibilidade, os limites de detecção e quantificação e a repetibilidade da metodologia, utilizando duas maneiras

de se avaliar o sinal analítico, a partir da altura e área do pico, com a área de pico apresentando os melhores resultados devido ao alargamento do pico anódico dos analitos. A metodologia ainda foi testada para quantificação de Pb em amostras de bijuteria, e apresentou bons resultados em relação a resolução de pico e relação sinal e *background*, mesmo em uma matriz distinta da empregada na otimização. Os critérios de desempenho analítico indicaram que o Pb possui o sinal analítico com maior sensibilidade e com os menores valores de LOD e LOQ.

Aliado aos dados experimentais, também se desenvolveu um modelo teórico baseado na estrutura lamelar do filme de bismuto, para simular a interação deste com os analitos estudados. O modelo indica que a interação com os defeitos na estrutura cristalina do Bi, como vacâncias, não é benéfica para o processo de deposição de nenhum dos analitos, evidenciando que um filme com uma morfologia mais uniforme é benéfico para o processo de eletrodeposição. Além disso, a formação de partículas depende da interação dos analitos com a superfície do filme de bismuto, onde os átomos de Cd e Zn apresentaram fraca interação, e por isso, tenderam a formar clusters sobre o cluster de Bi, uma vez que a interação Cd-Cd e Zn-Zn é termodinamicamente mais favorável. Apesar do potencial de oxidação teórico do modelo com clusters de Bi não apresentar bom ajuste com a faixa de potencial observada para Zn e Cd, os resultados apresentados para os modelos de interação entre os clusters de Bi e os átomos de Pb isolados em sítios não adjacentes foram excelentes. O modelo foi capaz de expressar os potenciais de oxidação teórico com valores contidos na faixa experimental, também observou-se que o número de orbitais ocupados de maior energia, com este potencial teórico contido na faixa experimental, foi equivalente ao número de átomos de Pb adsorvidos no cluster de Bi. Isto é oriundo de um modelo robusto e representativo, pois a eletrodeposição do Pb ocorre de forma mais uniforme sobre o filme de Bi, dessa forma com um modelo finito é possível observar diretamente as interações atômicas de Bi e Pb. Além disso, o comportamento da eletrodeposição de Pb sobre o filme, sem a formação de aglomerados, coincidiu com os resultados observados com MEV, onde a adsorção aleatória e não organizada dos átomos de Pb foi observada, formando uma camada uniforme de partículas sobre o filme de bismuto.

Com isso, a maneira como os analitos se depositam sobre o filme de bismuto reflete na sensibilidade do sinal, nos limites de detecção e quantificação e na

repetibilidade do sinal analítico. A correlação dos dados do modelo teórico e os dados experimentais indicam que uma deposição mais uniforme, formando partículas menores, promove uma maior cobertura da superfície do filme, promovendo uma varredura mais uniforme na etapa de redissolução. Por isso, o Pb apresentou os menores valores de LOD e LOQ, maior sensibilidade e melhor repetibilidade de altura de pico, uma vez que sua deposição sobre o filme é mais favorecida, não sendo prejudicada pela competição pelos sítios de adsorção sobre a superfície de Bi. Foi demonstrado que há uma forte dependência do Zn, e em alguns casos do Cd, com condições experimentais, pois é necessário favorecer a sua nucleação e o crescimento de suas partículas sobre o filme, como foi realizado com a introdução da etapa de ativação do filme de bismuto na metodologia e com a otimização da eletrodeposição destes analitos.

Dessa forma, conclui-se que estas interações entre os analitos com o filme de bismuto, pode embasar uma discussão acerca de parâmetros de ajuste linear, sensibilidade, repetibilidade e limites, pois quanto maior o tamanho de partícula e maior for a tendência delas se formarem sobre o filme de Bi, maior será a influência dos parâmetros experimentais e das condições do sistema na eletrodeposição e na redissolução, podendo ocasionar sinais suprimidos, alargamento e/ou convolução de picos em condições experimentais não otimizadas. Isto indica que a aplicabilidade do modelo teórico pode ser abrangente, e deveria ser aplicado para investigar interações de outros analíticos como Sb, Cu, Ni etc., com o filme de bismuto. Ademais, é possível indicar com os resultados de um modelo teórico qual dos analitos de uma metodologia apresentará melhor resposta, qual pode ter o sinal suprimido, e qual precisará de uma maior atenção na etapa de otimização da metodologia, isto auxilia na tomada de decisão para elaboração de metodologias experimentais otimizadas para técnicas eletroanalíticas acerca da viabilidade de análise, diminuindo o custo e tempo investido em seu desenvolvimento.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas futuras para o trabalho no âmbito experimental são a realização de análises de MEV nas condições experimentais otimizadas, para investigar a formação de partículas de Pb, Cd e principalmente de Zn, e análises de microscopia de força atômica (AFM), para se obter imagens da topografia do filme de Bi e da eletrodeposição dos analitos com resolução atômica. Para investigar a robustez da metodologia otimizada é necessário identificar uma amostra que contenha ambos os analitos, ou realizar um estudo empregando a fortificação das amostras. Do ponto de vista das análises *in silico*, as principais perspectivas são construir sistemas mais representativos para o Cd e Zn, utilizando cálculos de reprodução de propriedades periódicas, e a confecção de sistemas para o estudo simultâneo de Pb, Cd e Zn.

9. REFERÊNCIAS

ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M. Voltammetry: Stripping Voltammetry. **Encyclopedia of Analytical Science**, 3 ed. 2018.

ARBUZNIKOV, A. V. Hybrid exchange correlation functionals and potentials: Concept elaboration. **Journal of Structural Chemistry**, v. 48, n.1, p. S1–S31, 2007.

ATKINS, P; FRIEDMAN, R. Molecular Quantum Mechanics: Computacional Chemistry. **Oxford university**. 5ª ed. 2011.

BACCARO, A.; GUTZ, I. FOTOELETROCATÁLISE EM SEMICONDUTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À NANOESCALA. **Química Nova**, v. 41, p. 326-339, 2018.

BAHINTING, S. E. D. et al. Bismuth Film-Coated Gold Ultramicroelectrode Array for Simultaneous Quantification of Pb(II) and Cd(II) by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry. **Sensors**, v. 21, n. 5, p. 1811, 2021.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. 2º Ed. **John Wiley & Sons**, 2000.

BARÓN-JAIMEZ, J.; JOYA, M. R.; BARBA-ORTEGA, J. Anodic stripping voltammetry – ASV for determination of heavy metals. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 466, n. 1. p. 012023, 2013.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 2ª ed. Campinas, **Unicamp**. 2001.

BEDIN, K. C. et al. Inexpensive bismuth-film electrode supported on pencil-lead graphite for determination of Pb(II) and Cd(II) Ions by anodic stripping voltammetry. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2018, 2018. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijac/2018/1473706/>.

BERNARDELLI, J. K. B. et al. Determination of zinc and cadmium with characterized electrodes of carbon and polyurethane modified by a bismuth film. **Materials Research**, v. 14, n. 3, p. 366–371, 2011.

BOCKRIS, J O'M; REDDY, A. K. N. Modern Electrochemistry - Volume 1. **Springer**, 2º ed. 1999.

BORRILL, A. J.; REILY, N. E.; MACPHERSON, J. V. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: a tutorial review. **Analyst**, v. 144, n. 23, p. 6834-6849, 2019.

BRASIL. Ministério da Economia, Instituto Nacional De Metrologia, Qualidade E Tecnologia-INMETRO. Portaria nº 123, de 16 de março de 2021. **Publicado no Diário Oficial da União de 22/03/2021**, Brasília, seção 1, p.91.

CADI-ESSADEK, A.; ROLDAN, A.; DE LEEUW, N. H. Stability and mobility of supported Ni_n ($n = 1-10$) clusters on ZrO₂ (111) and YSZ(111) surfaces: a density functional theory study. **Faraday Discussions**, v. 208, p. 87-104, 2018.

CHEN, H.-Y. et al. Phase transition of solid bismuth under high pressure. **Chinese Physics B**, v. 25, n. 10, p. 108103, 2016.

CHING, S.; DUDEK, R.; TABET, E. Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes. **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 7, p. 602, 1994.

DAL BORGIO, S. et al. Operation of bismuth film electrode in more acidic medium. **Electrochimica Acta**, v. 155, p. 196-200, 2015.

DAŞBAŞI, T. et al. A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 174, p. 591-596, 2015.

DEAN, J. A. Lange's Handbook of Chemistry. **McGraw-Hill**, 15ª Ed. 1999.

CUSSLER E. L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. **Cambridge university**. 1984.

ELAHI, A.; CARUANA, D. J. Plasma electrochemistry: voltammetry in a flame plasma electrolyte. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, n. 4, p. 1108-1114, 2013.

ESPADA-BELLIDO, E.; GALINDO-RIAÑO, M. D.; GARCÍA-VARGAS, M. Sensitive adsorptive stripping voltammetric method for determination of lead in water using multivariate analysis for optimization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1326-1331, 2009.

GANDOVA, V. D. Ni-Bi-Zn ternary system investigation using diffusion couples technique. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 52, n. 1, p. 113–118, 2016.

GRASSESCHI, D. et al. Unraveling the nature of Turkevich gold nanoparticles: the unexpected role of the dicarboxyketone species. **RSC Advances**, v. 5, n. 8, p. 5716–5724, 2015.

GRIFFITHS, D. J. Mecânica Quântica. **Pearson**, 2ª Ed. 2013.

GRINCIENE, G. et al. Peculiarities of electrochemical bismuth film formation in the presence of bromide and heavy metal ions. **Electroanalysis**, v. 21, n. 15, p. 1743–1749, 2009.

GROZOVSKI, V. et al. Balance of the interfacial interactions of 4,4'-bipyridine at Bi(111) surface. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 86–95, 2014.

HAMZA, A. et al. Square-Wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Trace Palladium Using 4-(2-Thiazolylazo)-Resorcinol. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 76, n. 3, p. 355–364, 2021.

HANRAHAN, G.; LU, K. Application of Factorial and Response Surface Methodology in Modern Experimental Design and Optimization. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 36, n. 3–4, p. 141–151, 2006.

HENDERSON, T. M. et al. Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties? **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 4, p. 044108, 2009.

HERRMANN, F.; MANDOL, L. Studies of Ph of Sweat Produced by Different Forms of Stimulation*. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 24, n. 3, p. 225–246, 1955.

HEYD, J. et al. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 17, p. 174101, 2005.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 16, p. 7274–7280, 2004a.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 3, p. 1187–1192, 2004b.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential (Journal of Chemical Physics (2003) 118 (8207)). **Journal of Chemical Physics**, v. 124, p. 219906, 2006a.

HIBBERT, D. B. Experimental design in chromatography: A tutorial review. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 910, p. 2-13, 2012.

HOFMANN, P. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. **Progress in Surface Science**, v. 81, n. 5, p. 191-245, 2006.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HUTTON, E. A.; HOČEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Ex situ preparation of bismuth film microelectrode for use in electrochemical stripping microanalysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, n. 1–2, p. 285–292, 2005.

IVANIŠTŠEV, V.; NAZMUTDINOV, R. R.; LUST, E. Density functional theory study of the water adsorption at Bi(111) electrode surface. **Surface Science**, v. 604, n. 21–22, p. 1919–1927, 2010.

IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. Efficient evaluation of short-range Hartree-Fock exchange in large molecules and periodic systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 10, p. 104103, 2006.

JENNER, L. P.; BUTT, J. N. Electrochemistry of surface-confined enzymes: Inspiration, insight and opportunity for sustainable biotechnology. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 8, p. 81–88, 2018.

KHALILI, F. et al. Health Risk Assessment of Dermal Exposure to Heavy Metals Content of Chemical Hair Dyes. **Iranian journal of public health**, v. 48, n. 5, p. 902–911, 2019.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

- KOROLCZUK, M.; RUTYNA, I.; TYSZCZUK, K. Adsorptive Stripping Voltammetry of Nickel at an In Situ Plated Bismuth Film Electrode. **Electroanalysis**, v. 22, n. 13, p. 1494–1498, 2010.
- KOWALCZYK, P. J. et al. STM driven modification of bismuth nanostructures. **Surface Science**, v. 621, p. 140–145, 2014.
- KRUKAU, A. V. et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 22, p. 224106, 2006.
- LEVINE; I. N. Quantum Chemistry. **Pearson**, 7^a ed. 2013.
- MELONI, G. N. Building a Microcontroller Based Potentiostat: A Inexpensive and Versatile Platform for Teaching Electrochemistry and Instrumentation. **Journal of Chemical Education**, v. 93, n. 7, p. 1320–1322, 2016.
- MINIĆ, D. et al. Experimental investigation and thermodynamic calculations of the Bi-Ni-Pb phase diagram. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 55, n. 2, p. 157–166, 2019.
- MIRCESKI, V. et al. Differential Square-Wave Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 23, p. 14904–14910, 2019.
- MISHRA, R. K. et al. Simultaneous detection of salivary Δ^9 -tetrahydrocannabinol and alcohol using a Wearable Electrochemical Ring Sensor. **Talanta**, v. 211, p. 120757, 2020.
- MUNOZ, R. A. A. et al. Electroanalysis of Crude Oil and Petroleum-Based Fuel for Trace Metals: Evaluation of Different Microwave-Assisted Sample Decompositions and Stripping Techniques. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 1, p. 295–302, 2007.
- MURRAY, R. W. Chemical Modification of Electrodes. **Accounts of Chemical Research**, v. 13, n. 5, p.135-141, 1980
- NAGAO, T. et al. Nanofilm Allotrope and Phase Transformation of Ultrathin Bi Film on Si(111)-7x7. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 10, p. 105501, 2004.
- NGUYEN, T. T. K. et al. Determination of Total Mercury in Solid Samples by Anodic Stripping Voltammetry. **Journal of Chemistry**, v. 2021, p. 1–8, 2021.

PAIS, A. et al. Determinação de cádmio em bijuterias oriundas da China. **Química Nova**, v. 41, p. 1218-1225, 2018.

PAIXÃO, T. R. L. C.; BERTOTTI, M. Métodos para fabricação de microeletrodos visando a detecção em microambientes. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1306–1314, 2009.

OH, W. et al. Atomic and Molecular Adsorption on the Bi(111) Surface: Insights into Catalytic CO₂ Reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 40, p. 23084–23090, 2018.

SALLES, M. O. et al. Bismuth Modified Gold Microelectrode for Pb(II) Determination in Wine Using Alkaline Medium. **Electroanalysis**, v. 21, n. 12, p. 1439–1442, 2009.

ÖNAL, G.; ALTUNKAYNAK, Y.; LEVENT, A. Application of BiFE for electrochemical properties and determination of loratadine by cathodic stripping voltammetry in the cationic surfactant medium. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 18, n. 12, p. 3465–3475, 2021.

PADILLA, V.; SERRANO, N.; DÍAZ-CRUZ, J. M. Determination of Trace Levels of Nickel(II) by Adsorptive Stripping Voltammetry Using a Disposable and Low-Cost Carbon Screen-Printed Electrode. **Chemosensors**, v. 9, n. 5, p. 94, 2021.

POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 838–846, 1999.

REHACEK, V. et al. Bismuth film electrodes for heavy metals determination. **Microsystem Technologies**, v. 14, n. 4, p. 491-498, 2008.

REISS, H.; HELLER, A. The Absolute Potential of the Standard Hydrogen Electrode: A New Estimate. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 20, p. 4207-4213, 1985.

RODRIGUES, C. et al. In silico Evaluation of Cucurbit[6]uril as a Potential Detector for Cocaine and Its Adulterants Lidocaine, Caffeine, and Procaine. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 800-810, 2021.

ROJAS-ROMO, C. et al. Determination of Sb(III) using an ex-situ bismuth screen-printed carbon electrode by adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**, v. 155, p. 21–27, 2016.

SAKATA, T.; OHTAKE, T.; AZUMA, M. Quantum Electrochemistry: New Aspects in Electrochemistry and Electrocatalysis. **Electrochemistry**, v. 86, n. 4, p. 158–174, 2018.

SALLES, M. O. et al. Bismuth modified gold microelectrode for Pb(II) determination in wine using alkaline medium. **Electroanalysis**, v. 21, n. 12, p. 1439–1442, 2009.

SILVA, A. L. et al. Development and application of a routine robust graphite/poly(lactic acid) composite electrode for the fast simultaneous determination of Pb²⁺ and Cd²⁺ in jewelry by square wave anodic stripping voltammetry. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 24, p. 19537–19547, 2018.

SONG, Y.; CHEN, J. Multifunctional Bismuth-Based Materials for Heavy Metal Detection and Antibiosis. **Bismuth-Advanced Applications and Defects Characterization**. IntechOpen, 2018. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/60986>.

SRIMATHY, N.; RUBAN KUMAR, A. Structural and optical characterization of thermally evaporated bismuth and antimony films for photovoltaic applications. **Superlattices and Microstructures**, v. 93, p. 1–10, 2016.

SU, J. et al. Determination of Trace Antimony by Square-Wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry at an Ex Situ Prepared Bismuth Film Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 9, p. H512–H516, 2014.

TAM, N. M. et al. Au₁₉M (M=Cr, Mn, and Fe) as magnetic copies of the golden pyramid. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 16086, 2017.

THANH, N. M. et al. Simultaneous Determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II), and Cu(II) Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Film-Modified Electrode. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, p. 1–11, 2019.

VARDAR SEZGIN, H.; DILGIN, Y.; GÖKÇEL, H. İ. Speciation of antimony in anti-leishmanial drug using two different chemical receptors and adsorptive anodic stripping

voltammetry on glassy carbon electrode. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 152, n. 2, p. 201–208, 2021.

VOGEL, A. Química analítica qualitativa. **Endeavour**, 5^oed. 1988.

WANG, J. Stripping analysis at bismuth electrodes: a review. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 17, n. 15-16, p. 1341-1346, 2005.

WU, R. et al. Multienzyme co-immobilization-based bioelectrode: Design of principles and bioelectrochemical applications. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 8, p. 2037–2050, 2020.

WYGANT, B. R.; LAMBERT, T. N. Thin Film Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry: A Mini-Review. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 2022.

XU, Y.; SCHOONEN, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. **American Mineralogist**, v. 85, n. 3–4, p. 543–556, 2000.

ANEXO

Tabela S1: Matriz do modelo do planejamento fatorial completo com composição central para 4 fatores.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	X ₁ X ₁	X ₂ X ₂	X ₃ X ₃	X ₄ X ₄	X ₁ X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₄	X ₁ X ₃ X ₄	X ₂ X ₃ X ₄	X ₁ X ₂ X ₃ X ₄
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	1	-1
4	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1
5	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	-1
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1
7	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1
10	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
14	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1
15	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17 (A)	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
18 (A)	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
19 (A)	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0
20 (A)	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0
21 (A)	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
22 (A)	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
23 (A)	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0
24 (A)	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0
25 (C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26 (C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27 (C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura S1: A) Voltamogramas comparando a aplicação da SWASV com e sem ativação do filme de bismuto com etapa de CV ($V_{\text{scan}} = 50 \text{ mV}$; $N_{\text{scan}} = 3$). B) Voltamogramas do estudo univariado dos parâmetros V_{scan} e N_{scan} da etapa CV. Condições experimentais: $[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Deposição do filme de bismuto: $T_{\text{dep_filme}} = 180 \text{ s}$; $E_{\text{dep_filme}} = -1,4 \text{ V}$; $\text{pH}_{\text{filme}} = 3$. Deposição dos analitos: $E_{\text{dep_M}} = -1,4 \text{ V}$; $\text{pH}_{\text{M}} = 4,75$. Varredura: $A_{\text{mp}} = 80 \text{ mV}$; $f = 25 \text{ Hz}$; *step* de potencial = 10 mV .

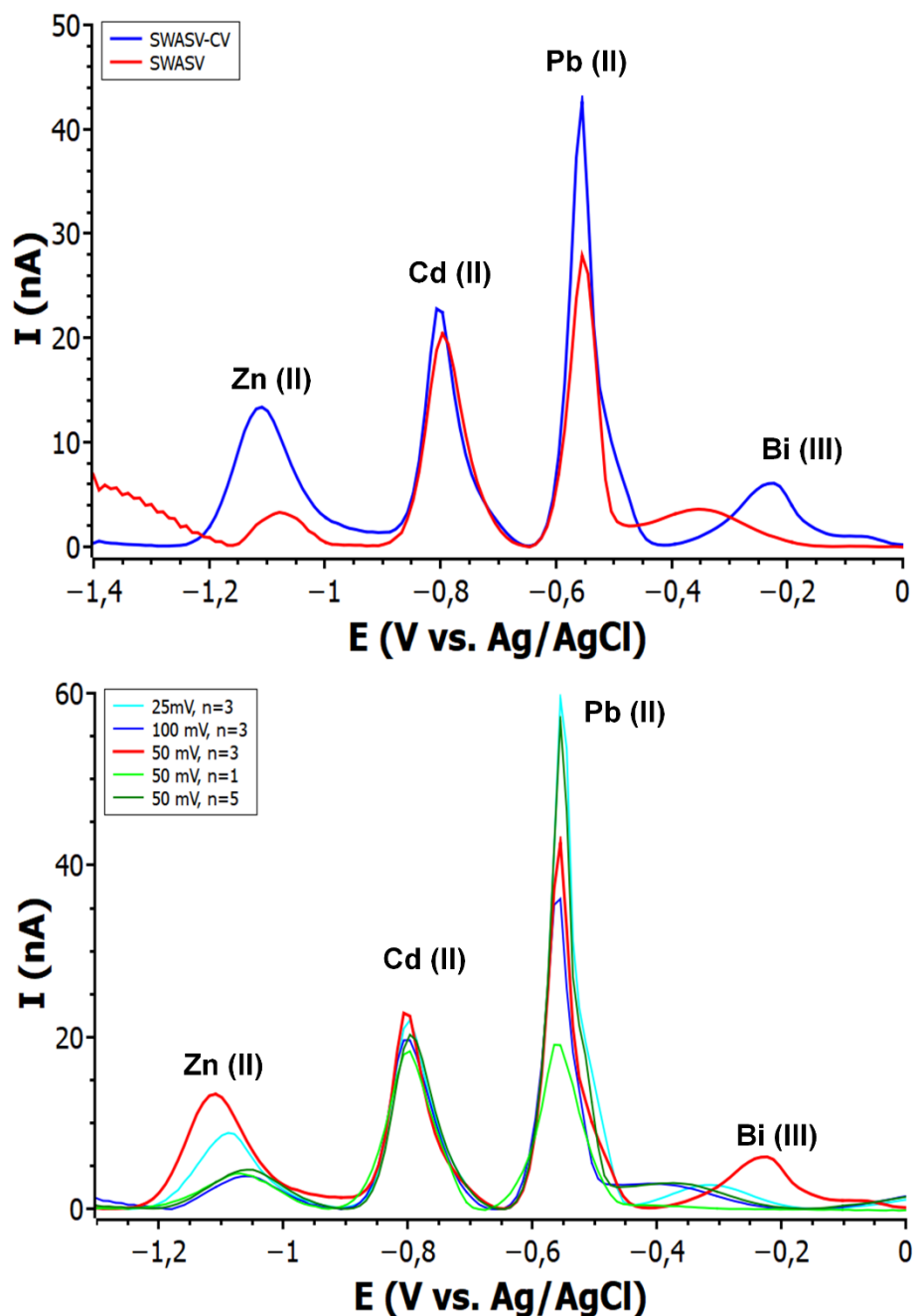


Tabela S2: Coeficientes dos modelos teóricos do sinal analítico de Zn, Cd, Pb e a média do sinal.

Coeficientes	Modelo empírico			
	Média	Zn	Cd	Pb
b0	5,24	2,04	4,31	9,36
b1	0,95	0,35	0,54	1,97
b2	1,17	0,22	1,18	2,11
b3	1,10	0,35	1,04	1,92
b4	1,09	0,46	1,14	1,67
b12	-0,67	-0,14	-0,57	-1,29
b13	-0,57	-0,16	-0,45	-1,09
b14	-0,58	-0,15	-0,53	-1,05
b23	0,13	0,11	0,15	0,12
b24	0,35	0,10	0,32	0,64
b34	-0,26	-0,08	0,09	-0,79
b11	-0,66	-0,12	-0,39	-1,45
b22	0,39	-0,14	0,34	0,97
b33	-0,32	-0,27	-0,28	-0,39
b44	-0,33	-0,07	-0,20	-0,72
b123	-1,29	-0,12	-1,22	-2,53
b124	0,23	0,12	0,05	0,53
b134	-0,96	-0,22	-0,68	-1,99
b234	0,70	0,08	0,57	1,45
b1234	0,08	0,09	-0,15	0,32

Figura S2: Matriz de superfícies de resposta para o modelo do sinal médio dos analitos, correlações entre frequência (X_3) e Step de potencial (X_4). Eixo x: X_1 (T_{dep}); Eixo y: X_2 (Amplitude); Eixo z: Corrente teórica (nA).

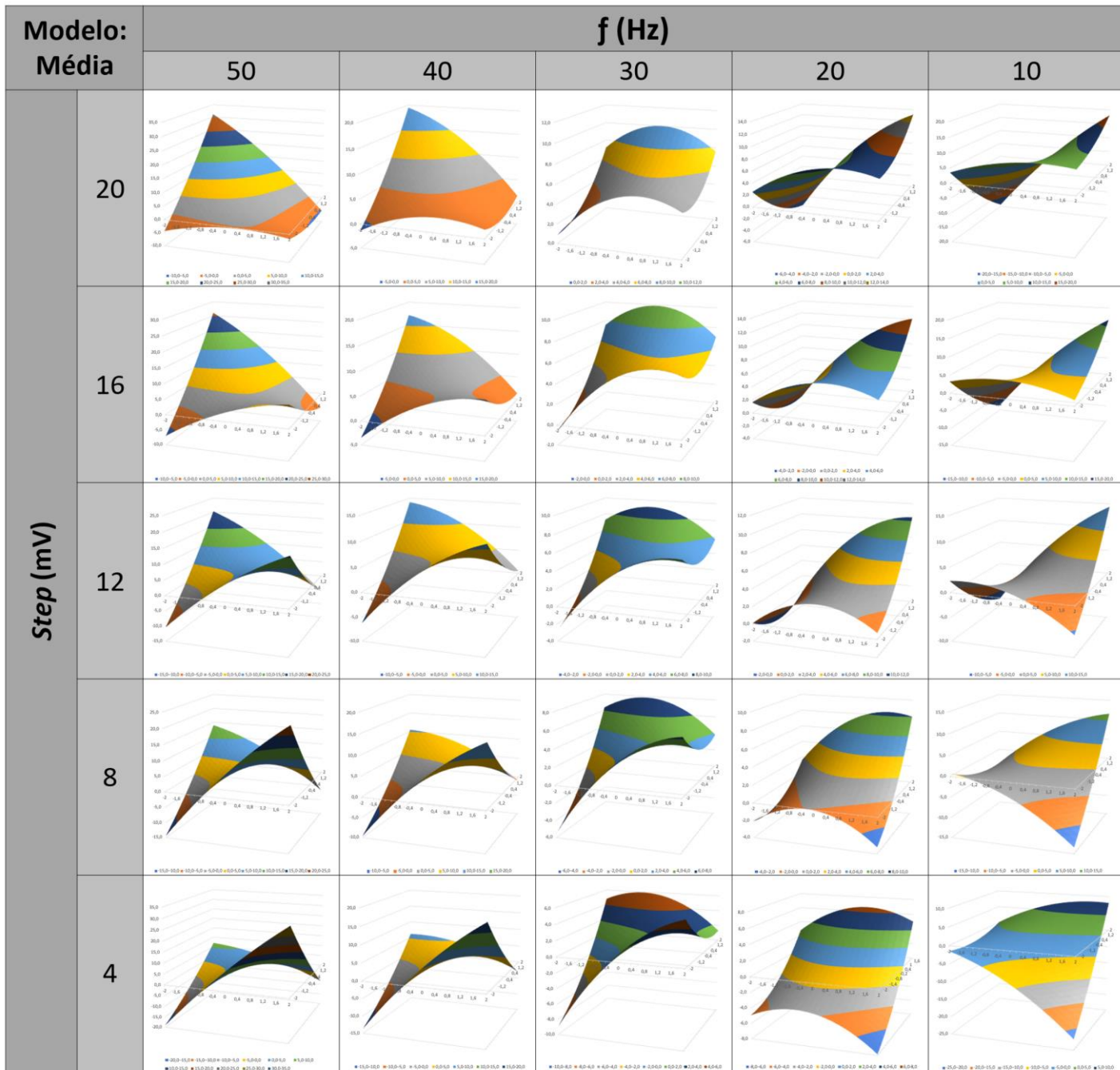


Figura S3: Matriz de superfícies de resposta para o modelo do sinal analítico de zinco, correlações entre frequência (X_3) e Step de potencial (X_4). Eixo x: X_1 (T_{dep}); Eixo y: X_2 (Amplitude); Eixo z: Corrente teórica (nA).

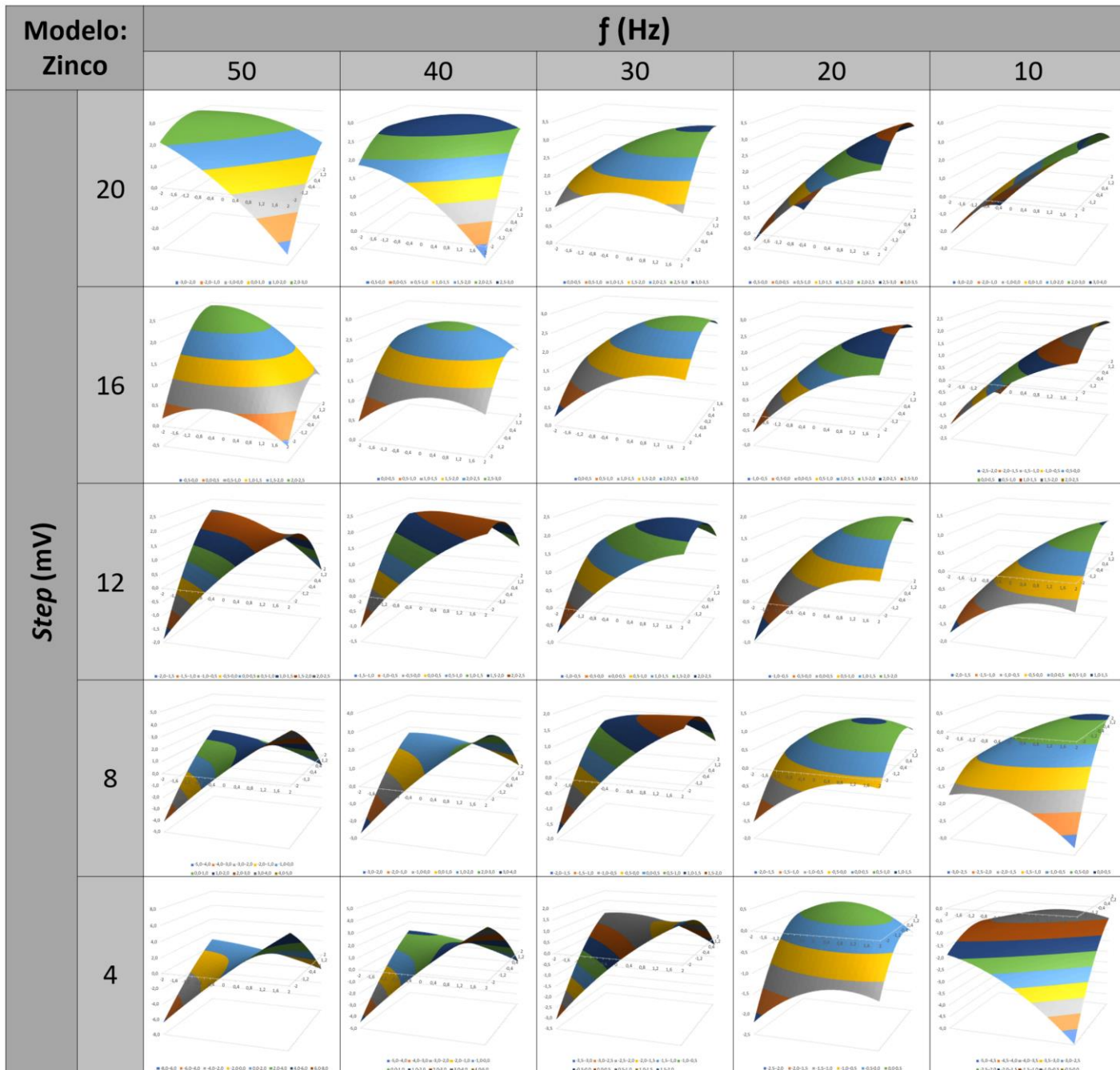


Figura S4: Matriz de superfícies de resposta para o modelo do sinal analítico de cádmio, correlações entre frequência (X_3) e Step de potencial (X_4). Eixo x: X_1 (T_{dep}); Eixo y: X_2 (Amplitude); Eixo z: Corrente teórica (nA).

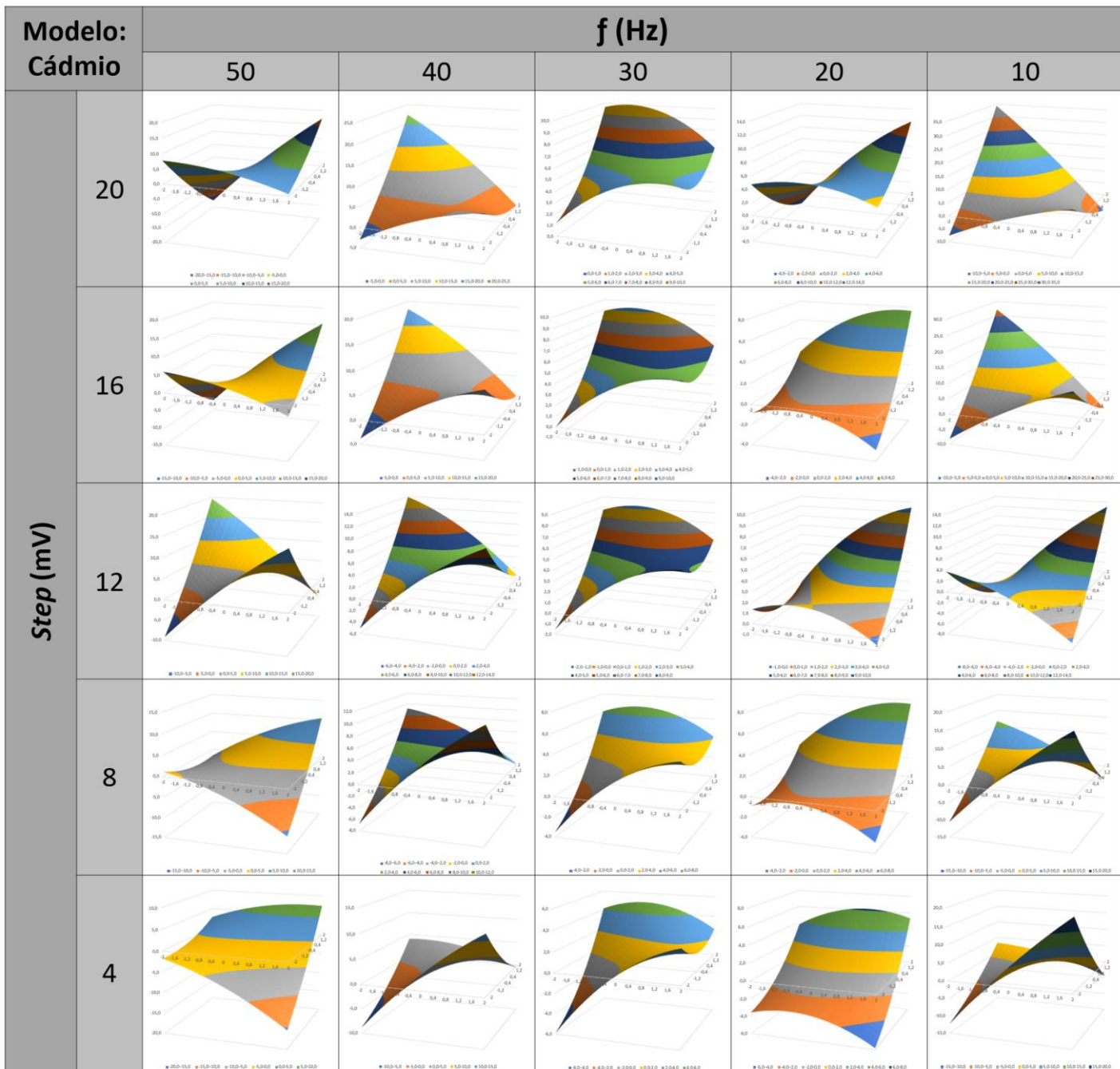


Figura S5: Matriz de superfícies de resposta para o modelo do sinal analítico de chumbo, correlações entre frequência (X_3) e *Step* de potencial (X_4). Eixo x: X_1 (T_{dep}); Eixo y: X_2 (Amplitude); Eixo z: Corrente teórica (nA).

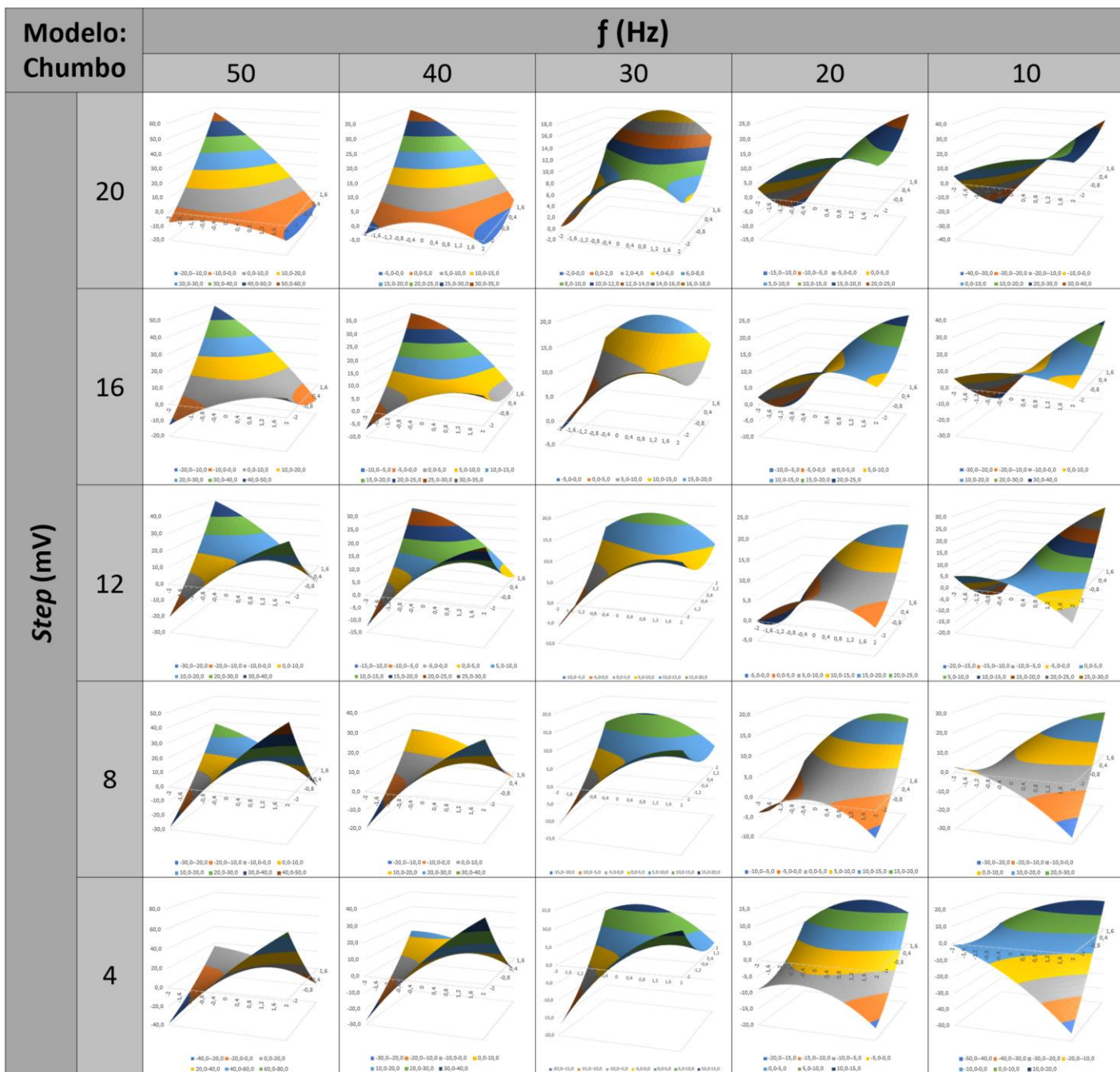


Figura S6: Orbital HOMO dos sistemas com 3 átomos de Pb adsorvidos em posições: A) Não adjacentes; B) Adjacentes.

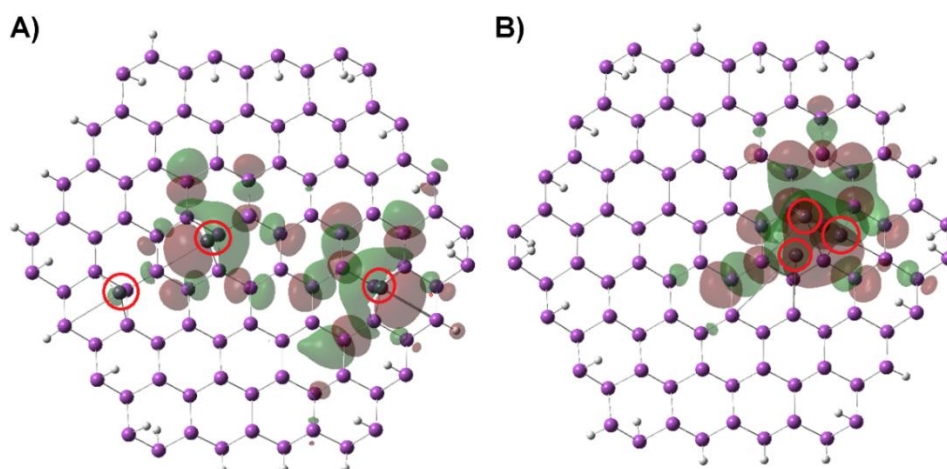


Figura S7: Curvas de progressão de E_{ADS} e E_{OT} com acréscimo de átomos de chumbo adsorvidos em sítios não adjacentes do cluster Bi96m.

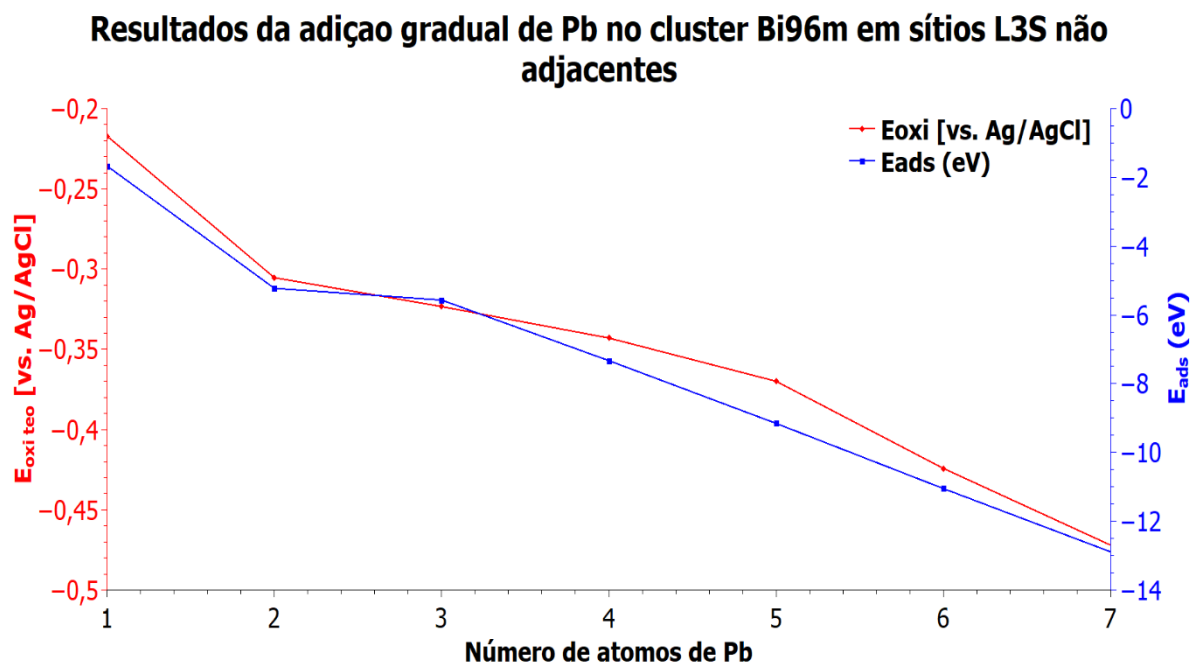


Figura S8: Orbitais ocupados do sistema otimizado com 7 átomos de Pb adsorvidos em posições não adjacentes do cluster Bi96m, com respectivo potencial de oxidação.

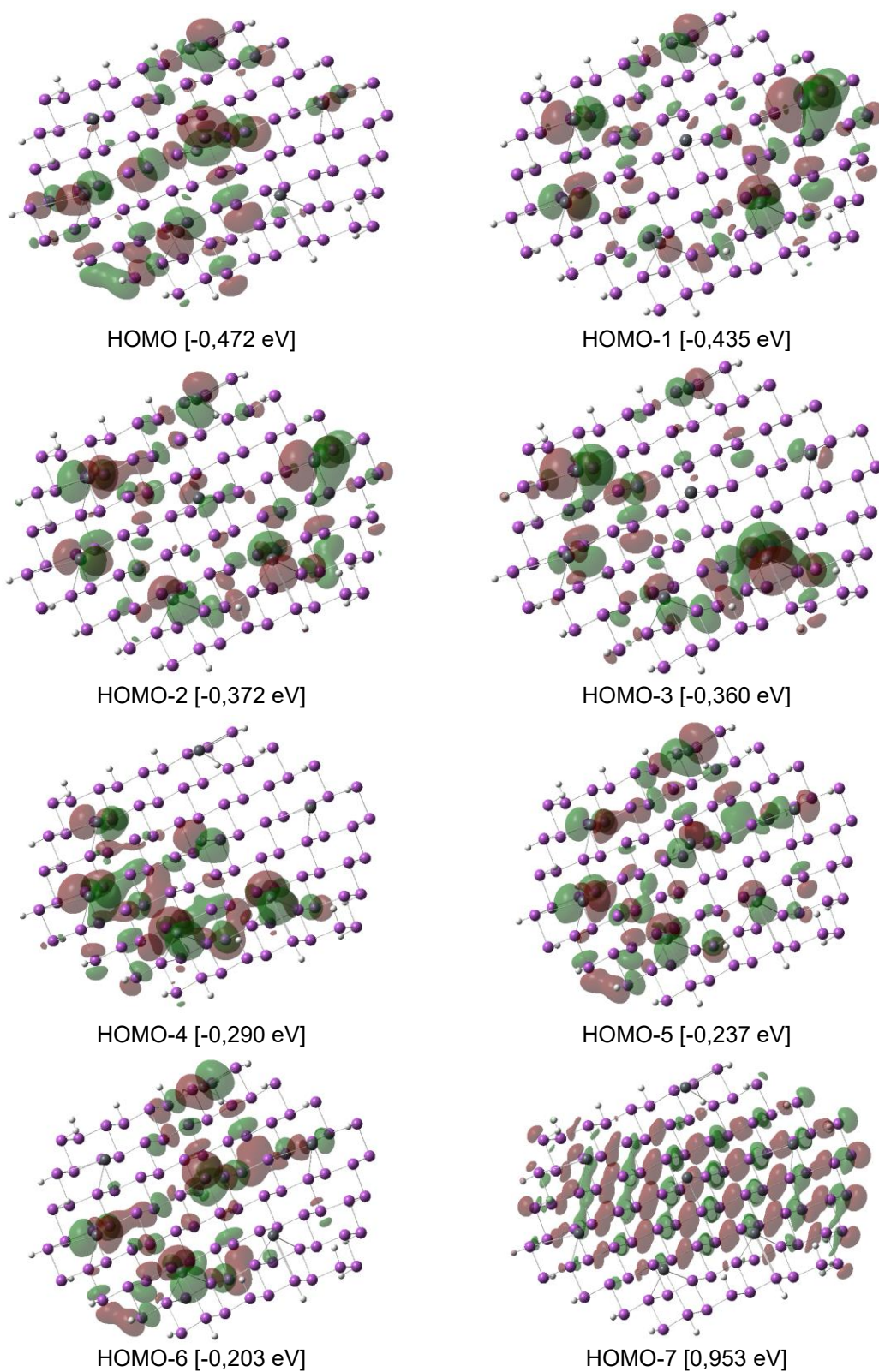


Tabela S3: Orbitais ocupados de mais alta energia dos sistemas otimizados com átomos de Pb adsorvidos em posições não adjacentes no cluster Bi96m.

Nº de átomos de Pb	Orbital	Energia (eV)	E _{OT} / Ag/AgCl
1	HOMO	-4,061	-0,217
	HOMO-1	-5,324	1,046
2	HOMO	-3,973	-0,305
	HOMO-1	-4,078	-0,200
	HOMO-2	-5,308	1,030
3	HOMO	-3,955	-0,323
	HOMO-1	-4,022	-0,256
	HOMO-2	-4,046	-0,232
	HOMO-3	-5,274	0,996
4	HOMO	-3,935	-0,343
	HOMO-1	-3,987	-0,291
	HOMO-2	-4,008	-0,270
	HOMO-3	-4,049	-0,229
	HOMO-4	-5,283	1,005
5	HOMO	-3,908	-0,370
	HOMO-1	-3,946	-0,332
	HOMO-2	-3,972	-0,306
	HOMO-3	-4,008	-0,270
	HOMO-4	-4,092	-0,186
	HOMO-5	-5,279	1,001
6	HOMO	-3,854	-0,424
	HOMO-1	-3,861	-0,417
	HOMO-2	-3,930	-0,348
	HOMO-3	-3,970	-0,308
	HOMO-4	-4,012	-0,266
	HOMO-5	-4,042	-0,236
	HOMO-6	-5,258	0,980
7	HOMO	-3,806	-0,472
	HOMO-1	-3,843	-0,435
	HOMO-2	-3,906	-0,372
	HOMO-3	-3,918	-0,360
	HOMO-4	-3,988	-0,290
	HOMO-5	-4,041	-0,237
	HOMO-6	-4,075	-0,203
	HOMO-7	-5,231	0,953

Figura S9: Sistemas otimizados (A) com cluster Bi96m com respectivo orbital HOMO (B) para Zn adsorvido nos sítios I) L1I; II) L2S; III) L3S.

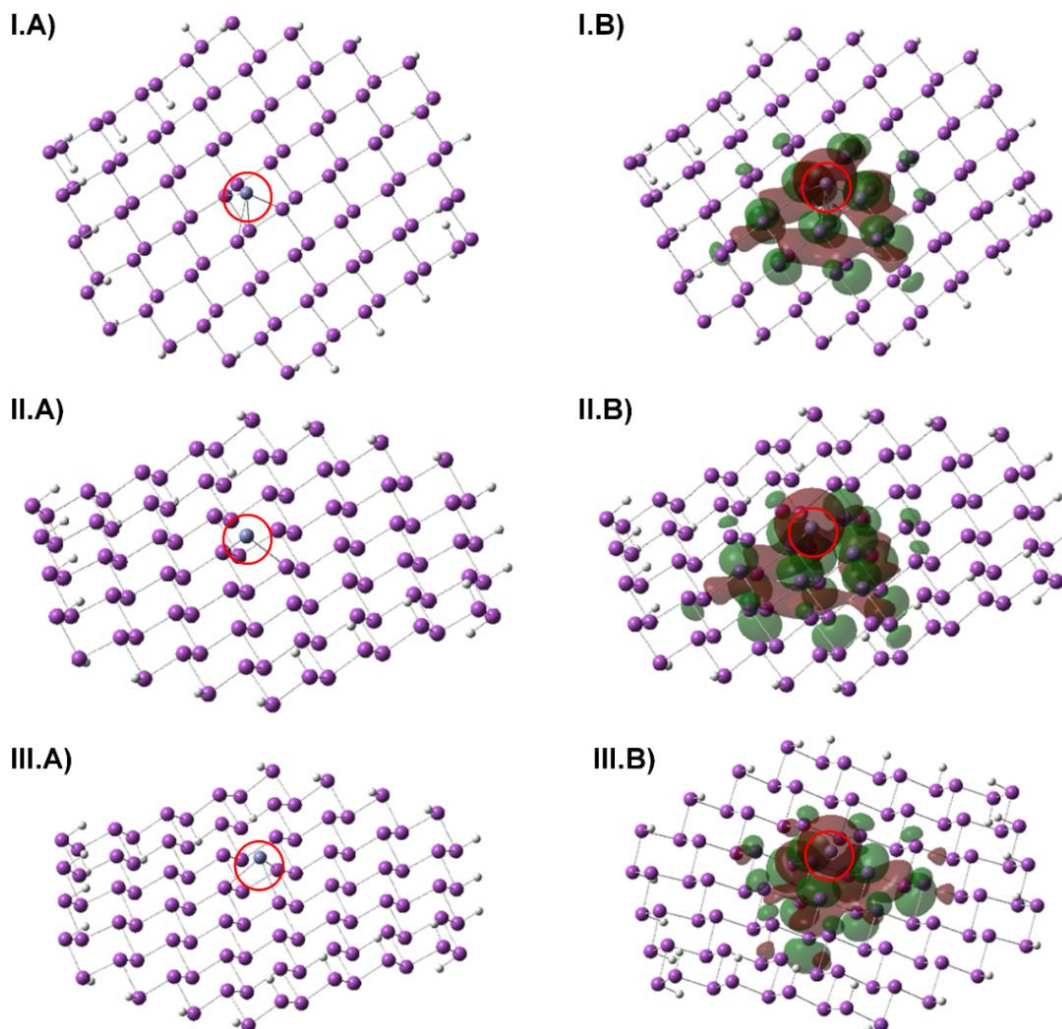


Figura S10: Curva de energia para otimização de estrutura da interação entre o cluster Bi96m e o defeito do cluster Zn20Pir, com estrutura ilustrada para os pontos destacados na curva.

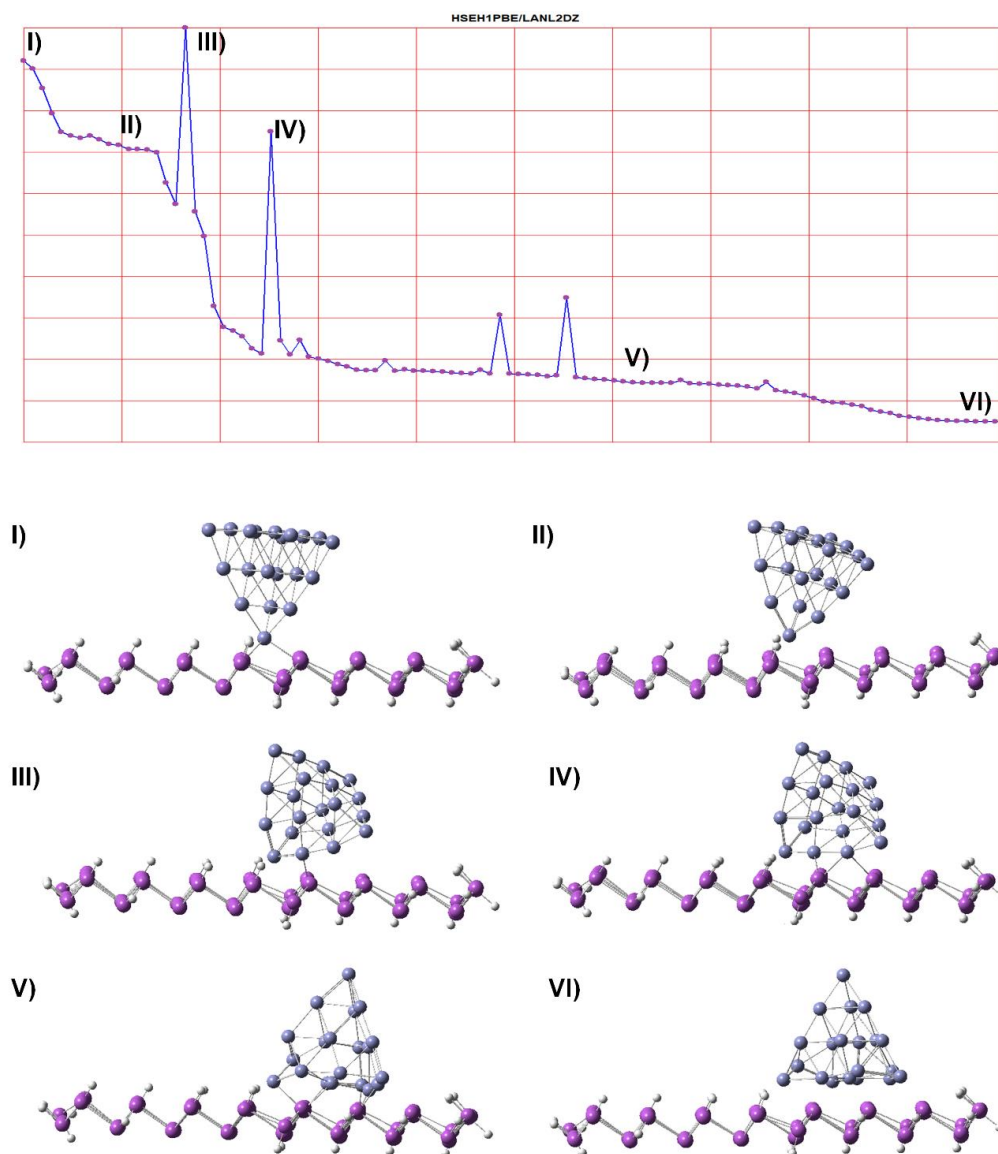


Tabela S4: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação de um átomo de Zn no sítio L3S com os clusters Bi96m e Bi169d.

Cluster	Resultados		
	$E_{\text{HOMO}} / \text{ev}$	$E_{\text{OT}} / \text{Ag/AgCl}$	$E_{\text{ADS}} / \text{eV}$
Bi96m	-4,985	0,707	-0,287
Bi169d	-4,504	0,226	-0,295

Figura S11: Estrutura não otimizada da interação do cluster Bi169dm com: I) o defeito do clusters Zn20Pir; II) a superfície do cluster Zn20Pir.

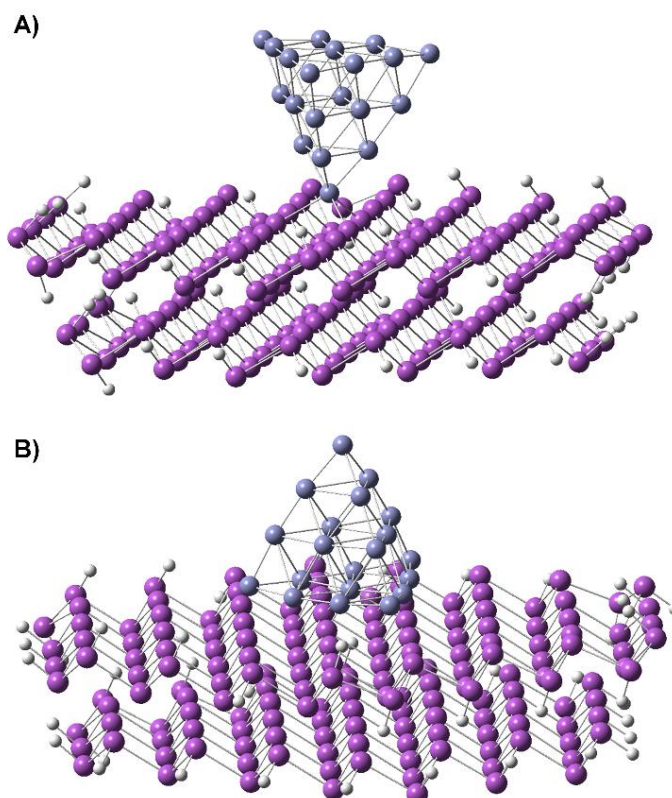


Tabela S5: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com um átomo de Cd ligado ao cluster Bi96m, nos sítios L1B, L1I, L1S, L2S e L3S.

Cluster	Sítio	Resultados		
		$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{OT}} / \text{Ag/AgCl}$	$E_{\text{ADS}} / \text{eV}$
Bi96m	L1B	-4,689	0,411	15,741
	L1I	-4,993	0,715	-0,242
	L1S	-4,984	0,706	-0,253
	L2S	-5,000	0,722	-0,249
	L3S	-4,947	0,669	-0,237

Figura S12: Sistemas otimizados (A) com cluster Bi96m com respectivo orbital HOMO (B) para Cd adsorvido nos sítios I) L1I; II) L1S; III) L3S.

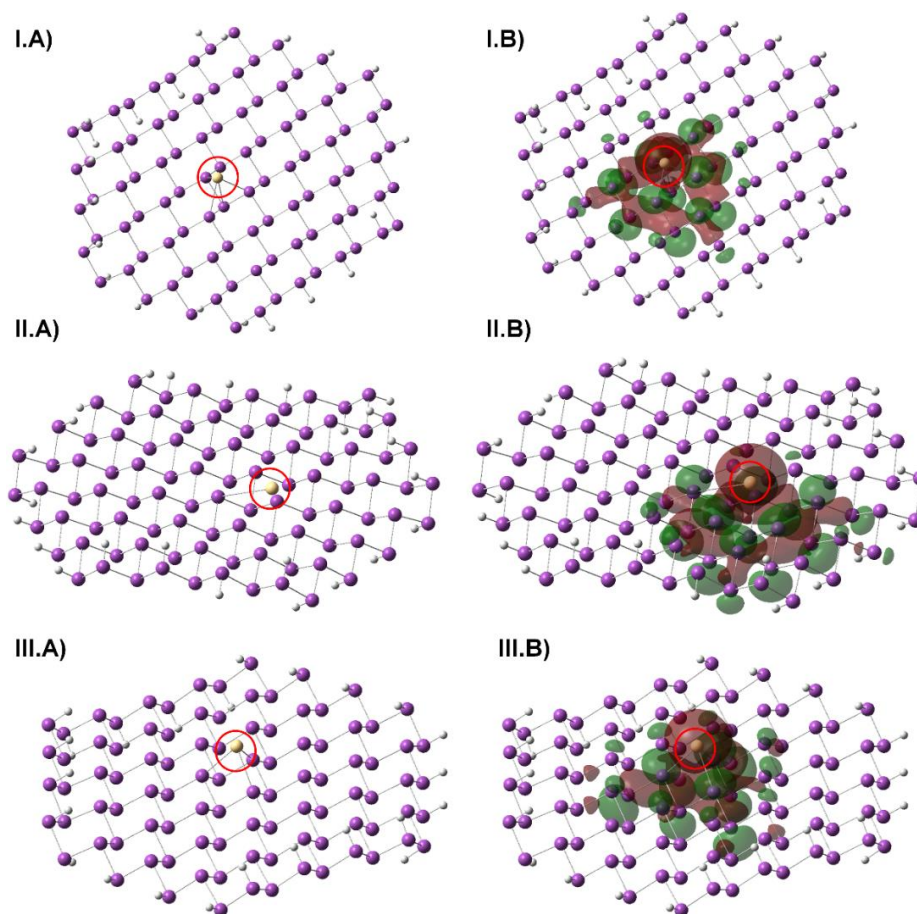


Tabela S6: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas com o cluster Bi96m com até 6 átomos de Cd adsorvidos em posições adjacentes e não-adjacentes.

Organização dos sítios	Nº de átomos de Cd	Resultados		
		$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{OT}} / \text{Ag/AgCl}$	$E_{\text{ADS}} / \text{eV}$
-	1	-4,972	0,694	-0,244
Adjacente	2	-5,016	0,738	-0,554
	3	-5,062	0,784	-0,964
	2	-4,963	0,685	-0,489
Não adjacentes	3	-4,909	0,631	-0,758
	4	-4,906	0,628	-0,986
	5	-4,896	0,618	-1,228
	6	-4,895	0,617	-1,475

Tabela S7: Resultados obtidos para E_{HOMO} , E_{OT} e E_{ADS} , para os sistemas da interação de um átomo de Cd no sítio L3S com os clusters Bi96m e Bi169d.

Cluster	Resultados		
	$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{OT}} / \text{Ag/AgCl}$	$E_{\text{ADS}} / \text{eV}$
Bi96m	-4,947	0,669	-0,237
Bi169d	-4,498	0,220	-0,238

Figura S13: Estrutura otimizada da interação do cluster Bi169d com a superfície do cluster Cd20Pir.

