



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

THALITA MEDEIROS BARROS

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE CORANTE USANDO UM
SENSOR COMPOSTO DE CORTIÇA E GRAFITE**

NATAL
2021

Thalita Medeiros Barros

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE CORANTE USANDO UM
SENSOR COMPOSTO DE CORTIÇA E GRAFITE

Monografia apresentada ao curso de graduação em Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Elisama Vieira dos Santos.

NATAL

2021

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel De Azevedo - Instituto Química - IQ

Barros, Thalita Medeiros.

Determinação de chumbo em amostras de corante usando um sensor composto de cortiça e grafite / Thalita Medeiros Barros. - Natal: UFRN, 2021.

43 f.: il.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Curso de Química Bacharelado.

Orientadora: Dra. Elisama Vieira dos Santos.

1. Química Analítica - Monografia. 2. Chumbo - Monografia. 3. Voltametria de Pulso Diferencial - Monografia. 4. Tinturas Progressivas Capilares - Monografia. 5. Cortiça - Monografia. 6. Voltametria Cíclica - Monografia. I. Santos, Elisama Vieira dos. II. Título.

RN/UF/BSIQ

CDU 543

THALITA MEDEIROS BARROS

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE CORANTE USANDO UM
SENSOR COMPOSTO DE CORTIÇA E GRAFITE

Monografia apresentada ao curso de Química
Bacharelado, da Universidade Federal do Rio
Grande do Norte, como requisito obrigatório à
obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovada em: 14/09/2021

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Elisama Vieira dos Santos

Orientadora

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez-Huitle

Membro interno

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Dra. Danyelle Medeiros Araújo

Membro externo

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Natal/RN

2021

Dedico esse trabalho a todas as mulheres que lutaram pela ciência e abriram portas para que hoje, mulheres, assim como eu, pudessem ter a oportunidade de crescer como indivíduo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter abençoado meus caminhos e permitido que eu chegasse até aqui rodeada de boas pessoas.

Aos meus pais, Fátima e José Barros, agradeço por toda força e suporte que me deram durante toda minha vida. Que dentro da jornada acadêmica não mediram esforços para que eu caminhasse pelas melhores trilhas.

Ao meu sobrinho Miguel, meu irmão Thiago e minha cunhada Marília, agradeço por todos os bons momentos vividos e anseio pelos que estão por vir. Ver Miguel crescer e contribuir para seu desenvolvimento é uma das melhores experiências que pude e posso viver.

Agradeço ao meu namorado Pedro Henrique, por ter acreditado no meu potencial e ter me encorajado a seguir.

Aos meus amigos e familiares, principalmente meus avós que mesmo com pouca escolaridade se fazem imensos em conhecimento.

A minha orientadora Dra. Elisama, pela oportunidade de aplicar os conhecimentos adquiridos ao longo da academia e desenvolver uma pesquisa relevante para sociedade.

A instituição Universidade Federal do Rio Grande do Norte que contribuiu para a minha graduação. A toda a equipe do Laboratório de Eletroanalítica Ambiental e Aplicada (LEAA), principalmente o Dr. Carlos Martinez-Huitle, a Dra. Danyelle Medeiros e a Ma. Jessica Pires por todo o suporte e aprendizado.

RESUMO

O chumbo é um dos metais mais tóxicos existentes, pois tem caráter biocumulativo e é capaz de desencadear diversas patologias quando presente no organismo humano. Tendo em vista isso, é importante que o chumbo seja detectado e quantificado de forma fácil, reprodutível e barata em produtos de consumo humano. As tinturas do tipo progressivas capilares, são fabricadas a partir de sais metálicos, principalmente a base de chumbo, prata ou bismuto. Dentre esses sais, o mais usual é o acetato de chumbo, de modo que, a pigmentação dos fios brancos ocorre a partir da formação do sulfeto de chumbo (II), o qual é gerado por meio da reação entre o chumbo e enxofre que é oriundo da cistina, o qual faz parte da composição da queratina do cabelo. Neste presente trabalho, foi determinado o chumbo em três amostras reais de tinturas progressivas capilares de diferentes marcas. As análises foram feitas utilizando voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (VPD). Para VC foi aplicado o potencial inicial de -0,9 V a -0,3 V com velocidade de varredura de 100 mV/s, já para VPD foi aplicado o potencial de deposição de -0,9 V, durante 60 segundos e seguido de 10 segundos de equilíbrio com potencial final de -0,3 V, respectivamente. A célula eletroquímica foi constituída pelo eletrodo de trabalho compreendido em um sensor compósito cortiça/grafite-70% (m/m) (GraC-70%), um eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo de fio de platina. Esse sistema foi posto frente a dois diferentes eletrólitos suportes, H₂SO₄ 0,5 M e solução tampão acetato 0,1 M (pH 4,5). A solução tampão acetato 0,1 M (pH 4,5) apontou melhores resultados relativos a sensibilidade ao analito utilizando o eletrodo GraC-70%, quando comparado com o eletrólito H₂SO₄ 0,5 M. Foi possível notar que na presença do eletrólito tampão acetato obteve bons sinais para o chumbo na VC e melhor altura de pico na VPD. De acordo com os limites calculados pela curva de calibração, os limites de detecção foram de 1,25 µM e 1,08 µM, para H₂SO₄ e tampão acetato, respectivamente. Já os limites de quantificação foram de 3,79 µM para H₂SO₄ e 3,28 µM para tampão acetato. Foram calculados os percentuais de chumbo nas três amostras e comparados os resultados com o permitido pela ANVISA (RDC 15/2013) que é de 0,6 % de chumbo nesse tipo de produto. Foi constatado que as três amostras estavam de acordo com os parâmetros exigidos pela ANVISA.

Palavras-chave: Chumbo. Voltametria cíclica. Voltametria de pulso diferencial. Tinturas progressivas capilares. Cortiça

ABSTRACT

Lead is one of the most toxic metals in existence, it has a bioaccumulative character, and it is capable of triggering various pathologies when present in the human body. In view of this, it is important to detect and quantify lead in a way easily, reproducibly and cheaply in products for human consumption. Progressive hair dyes are manufactured from metallic salts, mainly based on lead, silver or bismuth. Among these salts, the most common is lead acetate, so that the pigmentation of white hairs occurs from the formation of lead (II) sulfide, that is generated through the reaction between lead and sulfur, coming from cysteine, which is part of the composition of hair keratin. In this present work, lead was determined in three real samples of progressive hair dyes of different brands. The analyses were performed using cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). For CV the initial potential -0.9 V to -0.3 V was applied with a sweep speed of 100 mV/s, for DPV, the deposition potential -0.9 V was applied for 60 seconds and followed by 10 seconds of equilibrium with final potential -0.3 V, respectively. The electrochemical cell consisted in a working electrode comprised of a composite sensor cork/graphite-70% (m/m) (GrRAC-70%), an Ag/AgCl reference electrode and a platinum wire as counter electrode. This system was placed in front of two different support electrolytes, 0.5 M H₂SO₄ and 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5). The 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5) showed better results in terms of sensitivity to the analyte using the GrRAC-70% electrode, when compared to the 0.5 M H₂SO₄ electrolyte. Acetate buffer solution obtained good signals for lead in CV and better peak height in DPV. According to the limits calculated by the calibration curve, the detection limits were 1.25 µM and 1.08 µM, for H₂SO₄ and acetate buffer, respectively. The limits of quantification were 3.79 µM for H₂SO₄ and 3.28 µM for acetate buffer. The percentages of lead in the three samples were calculated and the results were compared with the one allowed by ANVISA (RDC 15/2013) which is 0.6% of lead in this type of product. It was found that the three graduates were in accordance with the parameters required by ANVISA.

Keywords: Lead. Cyclic voltammetry. Differential pulse voltammetry. Progressive hair dyes.

Cork

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Eletrodo de trabalho GraC-70%.....	26
Figura 2 –	Célula eletroquímica com eletrodos de eletrodo de referência Ag/AgCl, o contra eletrodo de fio de Pt e o sensor compósito de cortiça/grafite 70% (m/m) como eletrodo de trabalho.....	28
Figura 3 –	Curva de Calibração construída por adição de padrão, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente ao H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	30
Figura 4 –	Gráfico dos resíduos referente a curva de calibração frente ao eletrólito suporte H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	31
Figura 5 –	Curva de adição de padrão, voltametria de pulso diferencial (VPD) de -0,9 V a -0,3 V frente ao tampão acetato 0,1 M (pH 4,5).....	32
Figura 6 –	Gráfico dos resíduos referente a curva de calibração frente ao eletrólito suporte solução tampão acetato 0,1 M (pH 4,5).....	33
Figura 7 –	Voltamograma das amostras de tinturas progressivas capilares aplicado a voltametria cíclica (VC) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente ao H ₂ SO ₄ 0,5 M (A) Amostra 1, (B) Amostra 2 e (C) Amostra 3.....	34
Figura 8 –	Voltamograma da amostra 1, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente ao H ₂ SO ₄ 0,5 M utilizando adição de padrão de chumbo.....	34
Figura 9 –	Voltamograma da amostra 2, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente ao H ₂ SO ₄ 0,5 M utilizando adição de padrão de chumbo.....	35
Figura 10 –	Voltamograma da amostra 3, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente ao H ₂ SO ₄ 0,5 M utilizando adição de padrão de chumbo.....	36
Figura 11 –	Voltamograma das amostras de tinturas progressivas capilares aplicado a voltametria cíclica (VC) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente a solução tampão acetato (pH 4,5) 0,1 M (A) Amostra 1, (B) Amostra 2 e (C) Amostra 3.....	36
Figura 12 –	Voltamograma da amostra 1, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente a solução tampão acetato (pH 4,5) 0,1 M utilizando adição de padrão de chumbo.....	37

Figura 13 – Voltamograma da amostra 2, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente a solução tampão acetato (pH 4,5) 0,1 M utilizando adição de padrão de chumbo..... 38

Figura 14 – Voltamograma da amostra 3, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente a solução tampão acetato (pH 4,5) 0,1 M utilizando adição de padrão de chumbo..... 39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Resultado da curva de calibração.....	31
Tabela 2 –	Resultado da curva de calibração e limites.....	33
Tabela 3 –	Concentração do chumbo detectada na amostra 1 em H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	35
Tabela 4 –	Concentração do chumbo detectada na amostra 2 em H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	35
Tabela 5 –	Concentração do chumbo detectada na amostra 3 em H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	36
Tabela 6 –	Concentração do chumbo detectada na amostra 1 em solução acetato tampão 0,1 M (pH 4,5).....	37
Tabela 7 –	Concentração do chumbo detectada na amostra 2 em solução acetato tampão 0,1 M (pH 4,5).....	38
Tabela 8 –	Concentração do chumbo detectada na amostra 3 em solução acetato tampão 0,1 M (pH 4,5).....	39
Tabela 9 –	Porcentagem de chumbo nas amostras.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS

VC	Voltametria cíclica
VPD	Voltametria de pulso diferencial
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
FDA	Food and Drug Administration

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivos gerais	18
2.2 Objetivos específicos	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 Cosméticos	19
3.2 Tinturas capilares	19
3.3 Metais e toxicidade	20
3.4 Chumbo	21
3.5 Chumbo em tinturas progressivas capilares	21
3.6 Métodos de análise para chumbo	22
3.7 Técnicas voltamétricas	22
3.8 Modificação de eletrodo de trabalho	23
3.9 Cortiça	24
4 MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 Reagentes e materiais	25
4.2 Preparo de soluções	25
4.2.1 Solução tampão acetato pH 4,5 – 0,1 M	25
4.2.2 Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) – 0,5 M	25
4.2.3 Padrão de chumbo	26
4.3 Eletrodo compósito de cortiça/grafite 70% (m/m)	26
4.4 Preparo de amostras	27
4.5 Instrumentação	27
4.6 Voltametria cíclica	28
4.7 Voltametria de pulso diferencial	29
4.8 Curva de calibração	29
5 RESULTADOS	30
5.1 Determinação voltamétrica de Pb ²⁺	30
5.1.1 Efeito do eletrólito suporte para detecção de Pb ²⁺	30
5.1.1.1 Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) - 0,5 M	30
5.1.1.2 Solução tampão acetato (pH 4,5) – 0,1 M	31
5.1.2 Determinação de Pb ²⁺ em tinturas progressivas capilares	34
5.1.2.1 Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) – 0,5 M	34

5.1.2.2 Solução acetato tampão (pH 4,5) – 0,1 M	36
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

A indústria de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes é derivada da indústria química. A produção desses artigos destinados a comercialização deve estar de acordo com as normas da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), em 2020, o setor industrial voltado para cosméticos vem apontando crescimento nos últimos anos. Na escala nacional, os produtos destinados ao cuidado com o cabelo estão na quarta posição dos mais consumidos dentre os cosméticos (ABIHPEC, 2021). No ranking publicado pela Eutomonitor (2019), o Brasil ocupa o quarto lugar no consumo de itens oriundos da indústria cosmética, ficando atrás apenas de Estados Unidos, China e Japão.

Os produtos destinados ao cuidado com o cabelo são inúmeros, dentre esses, há as tinturas capilares, das quais podem ser classificadas principalmente entre vegetais, minerais e sintéticas. As tintas minerais ou metálicas, são produzidas a partir de sais metálicos, como por exemplo, nitrato de chumbo e nitrato de prata. Esse tipo de produto exige uso periódico e o escurecimento dos fios é gradual (GUERRA-TAPIA; GONZALEZ-GUERRA, 2014).

Tinturas capilares do tipo metálicas não necessitam de lavagem após aplicação, isso é devido a necessidade da exposição do sal metálico, que pode ser a base de chumbo, prata ou bismuto, ao oxigênio presente no ar. Além desse fator, o sal a base de metais reage com o enxofre da queratina presente naturalmente nos fios. Essa reação, tem como resultado uma mistura de óxidos metálicos e sulfetos insolúveis, tais quais são motivadores do escurecimento progressivo dos fios brancos (DA FRANÇA, 2015).

O chumbo é um metal encontrado na natureza de forma livre, de número atômico 82 e massa atômica igual a 207,2 u, esse metal é encontrado na forma física sólida a temperatura e pressão ambiente. Ele é um dos metais utilizados na formulação de produtos cosméticos pela indústria. Esse metal é tóxico à saúde humana, pois, além de não ter função fisiológica no corpo humano, é biocumulativo no organismo e pode acarretar diversas patologias, principalmente as relacionadas ao sistema nervoso e hematopoiético (MOREIRA, 2004a).

A ANVISA, autorizou e regulamentou em 27 de março de 2013 o uso de acetato de chumbo na composição de cosméticos do tipo tintura capilar. Em especial limitou para 0,6% a concentração máxima de chumbo calculado expressa no produto final através da RDC nº15/2013. Já nos Estados Unidos da América, a Food and Drug Administration em 2018 publicou uma regra final para revogar a aprovação para o uso de acetato de chumbo como um

aditivo de cor em tintura de cabelo, sob a premissa de diminuir a exposição da população norte americana ao chumbo, uma vez que uso desse metal não atende os padrões de segurança norte americano.

De acordo com SILVA (2021), há diversos métodos analíticos que podem ser aplicados para detecção de chumbo, como espectroscopia, colorimetria óptica, espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de absorção atômica (AAS), e espectrometria de fluorescência. Porém, esses métodos analíticos são caros e exigem uma série de fatores. Nesse cenário, as técnicas eletroquímicas têm sido investigadas devido a suas vantagens significativas, como simplicidade de operação, alta sensibilidade, baixo custo e fácil manuseio.

Em vista disso, é de suma importância quantificar e qualificar o chumbo em produtos que são consumidos em grande escala pela população brasileira. Este presente trabalho tem como finalidade determinar e quantificar o chumbo em amostras tinturas progressivas capilares comercializadas livremente.

O método de análise consiste na utilização de um eletrodo compósito de grafite com cortiça na proporção de 70% (m/m) preparado artesanalmente em laboratório utilizado como eletrodo de trabalho para a realização da técnica de voltametria cíclica (VC) e de pulso diferencial (VPD).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Determinar e quantificar Pb^{2+} em amostras reais de tinturas progressivas capilares por meio da técnica voltamétrica de pulso diferencial utilizando eletrodo compósito de grafite com cortiça.

2.2 Objetivos específicos

- a) Preparar eletrodos compósitos de grafite com cortiça clara na proporção de 70% (m/m);
- b) Avaliar o comportamento de sensores eletroquímicos baseado em eletrodos de carbono de pasta de grafite sem e com modificação;
- c) Verificar a aplicabilidade do método para determinação de chumbo;
- d) Realizar experimentos utilizando variantes de marcas de tintas capilares monitorando chumbo via eletroanálise;
- e) Examinar o desempenho de diferentes eletrólitos frente o analíto utilizando eletrodo de cortiça/grafite-70%;
- f) Construir curva de calibração de acordo com o eletrólito;
- g) Produzir curva analítica para cada amostra através da adição de padrão, afim de calcular a concentração de chumbo em cada amostra.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Cosméticos

De acordo com a definição proferida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes são preparações compostas por substâncias naturais ou sintéticas de uso externo nas diversas partes do corpo humano, com por exemplo, pele, unhas, lábios, sistema capilar, dentes, órgãos genitais externos e membranas mucosas de cavidade oral, das quais tem o objetivo exclusivo ou principais de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência, corrigir odores corporais, protegê-los e/ ou mantê-los em bom estado.

Os produtos cosméticos são divididos em grau 1 e 2. Essa classificação estabelecida pela ANVISA é de acordo com os possíveis riscos na utilização, sendo grau 1 aquele que se caracterizam por possuírem propriedades básicas ou elementares, cuja comprovação não seja inicialmente necessária e não requeiram informações detalhadas quanto ao seu modo de usar e suas restrições de uso. Os produtos de grau 2 são aqueles que possuem indicações específicas, cujas características exigem comprovação de segurança e/ou eficácia, bem como informações e cuidados, modo e restrições de uso (ANVISA, 2004)

A ANVISA determina que a empresa fabricante detém a responsabilidade de avaliar a estabilidade dos produtos fabricados, antes de disponibilizá-los ao consumo. Produtos ofertados no mercado e que apresentem problemas de estabilidade organoléptica, físico-química e ou microbiológica, além de descumprirem os requisitos técnicos de qualidade podem, ainda, colocar em risco a saúde do consumidor configurando infração sanitária (ANVISA, 2004)

3.2 Tinturas capilares

Os primeiros registros do uso de tinturas para cabelo estão no antigo Egito, cerca de 4.000 anos atrás, pois há evidências de múmias egípcias com fios tingidos por hena. Sabe-se que no Império Romano utilizavam pentes de chumbo com vinagre para escurecer os fios brancos. Somente por volta do século XVII, que foram desenvolvidas receitas de cunho alquimista a partir de vinho ou leite com a finalidade de colorir os fios (INMETRO, 2016).

O estudo mencionado no site do Inmetro, mostrou que 26% da população brasileira usa tintura para o cabelo, sendo que, desse total, 49% disseram aplicar a tintura sozinhos. As

mulheres representam 85% do total de pessoas que utilizam tinturas capilares e os homens, 15% (INMETRO, 2016).

Atualmente, as tinturas capilares desempenham papel significativo na sociedade e na indústria. O mercado desse tipo de cosmético está em constante crescimento, esse é um dos fatores que leva a indústria estar em uma busca incessante para desenvolver novos produtos. Contudo, há grande preocupação em relação aos aspectos toxicológicos pela exposição dos consumidores (CHISVER; CHÉFER; SALVADOR, 2007).

As tinturas capilares são produtos que devem ser aplicados com uma certa frequência para poder manter a coloração dos fios. As tintas para cabelo são categorizadas de acordo com o mecanismo de reação da tinta com o fio de cabelo e pelo tempo de duração da pintura. A diferenciação das tintas está entre as a base de vegetais, as formuladas por sais metálicos e as sintéticas.

Corantes vegetais possuem cor fosca, não é tóxico e a coloração dura pouco tempo, um exemplo desse tipo de tinta é a henna. Os corantes minerais são produzidos a partir de sais metálicos, podendo ser nitrato de prata, acetato de chumbo e outros, o uso desse tipo de produto deve ser diário para atingir a pigmentação completa. Tintas do tipo sintéticas ainda subdividem em temporárias, semipermanentes e permanentes. Isto é, as sintéticas temporárias são produzidas por moléculas de alto peso molecular e permanecem na superfície da cutícula do cabelo, as semipermanentes tem baixo peso molecular e são inseridas no córtex capilar superficialmente, por fim, as permanentes têm peso molecular bastante baixo e fica profundamente inserida no córtex capilar (GUERRA-TAPIA; GONZALEZ-GUERRA, 2014).

3.3 Metais e toxicidade

Os cosméticos comumente possuem contaminação por metais, uma vez que esses elementos são advindos das impurezas de matérias primas que podem conter metais como Chumbo, Mercúrio, Cádmio, Cromo, Antimônio, Arsênio e Níquel. Esses elementos e respectivos compostos podem ser absorvidos pela pele quando em contato, principalmente se estiver dissolvido na matriz de um cosmético pastoso ou líquido (GOLDHABER, 2003).

Estudos apresentam dados alarmantes com relação a número de casos de câncer de bexiga, mama e demais neoplasias em barbeiros, cabelereiros e usuários de tintas capilares (ANDREW et al., 2004; KOGEVINAS et al., 2006; ROS et al., 2012). Outros estudos,

destacam que os cosméticos é uma significativa via de entrada de metais tóxicos e biocumulativos no corpo humano (KALICANIN et al., 2016).

3.4 Chumbo

Segundo MOREIRA (2004a), o chumbo é visto como um metal pesado, tóxico, cumulativo e não essencial no organismo humano, pois não apresenta função fisiológica. Caso esse metal seja absorvido pelo organismo, pode afetar praticamente todos os órgãos do corpo. Por isso, o chumbo é considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) um dos elementos químicos mais nocivos à saúde, uma vez que a intoxicação por esse ou respectivos compostos, pode causar morte, a depender do grau de contaminação.

O acesso de metais, como por exemplo o chumbo, no organismo humano pode ocorrer por meio de inalação, ingestão ou absorção cutânea. Estudos apontam que há relação direta da exposição ao chumbo com danos no sistema nervoso e renal (CONTADO, 2012).

3.5 Chumbo em tinturas progressivas capilares

A ANVISA seguindo a RDC nº15/2013 permite que a porcentagem máxima seja de 0,6% do acetato de chumbo em cosméticos do tipo tinturas progressivas capilares. Segundo a Agência, não há evidências de que essa porcentagem determinada ofereça riscos à saúde humana, pois há baixa absorção de chumbo pelo couro cabeludo. Contudo, é exigido que esteja escrito no rótulo a presença do acetato de chumbo nos componentes do produto, bem como as orientações a respeito do manuseio, como por exemplo, não aplicar em bigodes, sobrancelhas, cílios ou qualquer outra parte do corpo que não seja no couro cabeludo. Algumas precauções também devem estar descritas na embalagem, tais como: deixar fora do alcance de crianças, não utilizar durante a gravidez e lavar bem as mãos após o uso.

O enxofre é um dos constituintes da estrutura molecular de certos aminoácidos, como por exemplo a cistina e metionina. A cistina é convertida em cisteína, a qual é fundamental na formação da queratina, que por sua vez é a base preceptora de tecidos como: pele, fios capilares e unhas. O acetato de chumbo, é um dos possíveis sais metálicos que pode compor as tinturas progressivas capilares. A reação entre o acetato de chumbo e o enxofre advindo da cistina forma o sulfeto de chumbo (II). O sulfeto de chumbo (II) é um composto inorgânico, cuja fórmula molecular é PbS e coloração negra. A formação desse no processo de tingimento capilar, provoca a pigmentação escura dos fios brancos.

3.6 Métodos de análise para chumbo

Devido à alta toxicidade do chumbo, diversas técnicas de determinação para doseamento desse analito, nas mais diversas matrizes, são possíveis de serem aplicadas. Dentre as técnicas utilizadas para determinar chumbo em cosméticos estão as espectrometrias de absorção atômica (Atomic Absorption Spectrometry – AAS), em chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry – F AAS), e em forno de grafite (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry – GF AAS), espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry – ICP-MS), espectrometria óptica com plasma acoplado indutivamente (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry – ICP-OES) (FERNANDES, 2016).

No entanto, esses métodos analíticos são caros, requerem especialistas para manusear os equipamentos, solventes ou gases específicos e preparo de amostra característico. Nessa conjuntura, as técnicas eletroquímicas têm apresentado vantagens significativas sob os demais métodos de análise, pois tem operação simples, alta sensibilidade e baixo custo e fácil manuseio. De modo geral, os sensores eletroquímicos são rápidos, portáteis, baratos, altamente sensíveis e oferecem um baixo limite de detecção, boa reprodutibilidade, boa relação sinal-ruído e detecção seletiva (SILVA et al., 2021).

As técnicas eletroquímicas têm se apresentado como alternativas viáveis para determinar concentração de metais-traço em variadas matrizes, tais como ligas, alimentos, matérias biológicas e ambientais (LA PERA et al., 2003).

3.7 Técnicas voltamétricas

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada de solução adjacente a essa superfície. É uma técnica classificada como dinâmica, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica, esta é medida em função da aplicação controlada de um potencial (PACHECO, 2013)

As células eletroquímicas comumente utilizadas na voltametria são compostas por três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo). As informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. O parâmetro

ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i). O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente, obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução, está relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e, consequentemente, na célula eletroquímica (PACHECO, 2013).

As técnicas de pulso são baseadas na medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado pulso de potencial. As características da corrente medida dependem de como estes pulsos são aplicados e estão relacionadas tanto com a largura do pulso quanto com o degrau de potencial (SOUZA, 2003)

Segundo SOUZA (2003) na voltametria de pulso diferencial (VPD), pulsos de amplitude sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. Nesta técnica, a corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S1) e outra ao final do pulso (S2). Essas correntes são subtraídas ($S2 - S1$), sendo a primeira, a contribuição da corrente capacitiva e a segunda contribuição da corrente faradáica. Essa diferença de correntes é representada versus o potencial da rampa linear gerando assim um voltamograma de pulso diferencial com a forma de uma curva gaussiana. A área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito.

Na voltametria cíclica a variação do potencial é aplicada na forma triangular, onde a varredura do potencial em função do tempo é realizada inicialmente em um sentido, e na sequência, no sentido oposto, enquanto a corrente é medida, completando um ciclo voltamétrico. Essa técnica muito utilizada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos de espécies eletroativas. É possível obter informações como o mecanismo das reações eletroquímicas, a identificação de produtos intermediários envolvidos na reação além de acompanhar as reações de oxirredução (CAMPESTRINI, 2010)

3.8 Modificação de eletrodo de trabalho

As modificações dos eletrodos de trabalho resultam na passagem das propriedades físico-químicas do modificados para os eletrodos, aumentando assim a seletividade em relação ao analito devido a grupos funcionais imobilizados. Além da seletividade, o aumento da sensibilidade, estabilidade química e eletroquímica, e da janela de potencial utilizável (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007; SAJID et al., 2016).

Os eletrodos modificados com grafite ganham bastante destaque pois apresentam maior seletividade, sensibilidade, área específica elevada, exclusiva condutividade elétrica,

comportamento de automontagem, flexibilidade mecânica, resistência extrema a oxidação, origem natural e baixo custo. No entanto, essas propriedades podem ser melhoradas incluindo outros modificadores em sua composição (SILVA et al., 2021).

Recentemente, a cortiça surgiu como um material verde promissor de baixo custo e eficiente para várias aplicações ambientais. Esse material é polimérico orgânico natural, que apresenta modestas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas e exibe comportamento de autolimpeza e antibacteriano (SILVA et al., 2021).

3.9 Cortiça

Eletrodos modificados com grafite estão sendo amplamente aplicados como sensores eletroquímicos, dentre as vantagens desse são: maior seletividade, sensibilidade, área específica elevada, condutividade elétrica exclusiva, comportamento de automontagem, flexibilidade mecânica, resistência extrema a oxidação, origem natural e baixo custo. Porém as propriedades do eletrodo, formado apenas pelo grafite, podem melhorar quando acrescenta outros modificadores em sua composição (BATISTA, 2021).

De acordo com Monteiro (2019) e Silva (2021) a cortiça surgiu como um material verde promissor de baixo custo e eficiente para diversas aplicações. A cortiça é produzida a partir da casca exterior do sobreiro, de nome científico *Quercus suber L.*, possibilita produzir três diferentes tipos de cortiça a partir dos diferentes ciclos de produção da vida. O primeiro ciclo produz a cortiça virgem, que reproduz a cortiça da segunda decapagem e cortiça de reprodução de tiras subsequentes (MONTEIRO, 2019).

Os granulados de cortiça são compostos por material de carbono orgânico. A maior parte da composição da cortiça consiste em uma estrutura de poliéster composta por ácidos graxos de cadeia longa, ácidos graxos hidroxilados e fenólicos, ligados por grupos éster (MONTEIRO, 2019).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 reagentes e materiais

- Acetato de Sódio (Carlo Erba reagents®)
- Ácido acético glacial (Dinâmica®)
- Ácido Sulfúrico (Neon®)
- Cortiça clara
- Fio de platina
- Grafite em pó (Dinâmica®)
- Óleo mineral (Nativita®)
- Nitrato de Chumbo (Vetec® Química)

Todas as soluções foram preparadas em água destilada.

4.2 Preparo de soluções

4.2.1 Solução tampão acetato pH 4,5 – 0,1 M

Foram preparados 500,0 mL de solução tampão acetato pH 4,5 pela adição e solubilização direta de 2,05 g acetato de sódio e 2,86 mL ácido acético, sendo o volume ajustado com água destilada. O pH da solução foi medido com o auxílio de um pHmetro (marca Tecnopon® modelo MPA 210).

4.2.2 Ácido sulfúrico (H₂SO₄) – 0,5 M

Foi preparado 1 L de solução de ácido sulfúrico a 0,5 M. Para isso, foi diluído em um balão volumétrico 27,32 mL de ácido sulfúrico concentrado em 1 L de água destilada.

4.2.3 Padrão de chumbo

Foram preparados 100,0 mL de padrão de chumbo 100 ppm. Para tanto, foi pesado 0,01 g de Nitrato de Chumbo, e diluído com água destilada para 100 mL com auxílio de um balão volumétrico.

4.3 Eletrodo composto de cortiça/grafite 70% (m/m)

Para realizar a confecção do eletrodo de cortiça (GraC-70 %), inicialmente, houve a redução do tamanho dos grânulos com auxílio do moinho de bolas e em seguida peneirou-se para obter a menor fração, seja essa a baixo de 150 μm , a qual caracteriza o pó RAC. A cortiça foi obtida através da Corticeira Amorim S.A. (Portugal).

O eletrodo de trabalho composto (GraC -70 %), Figura 1, foi preparado a partir da homogeneização mecânica de pó de cortiça e grafite (Gr) na proporção de 70:30 % (m/m), utilizando 0,4 mL de óleo mineral afim de aglutinar a mistura. A pasta preparada foi compactada em um bico de polipropileno (modelo K31 – 200Y) usado como suporte. Foi inserido um fio de platina de 2,0 cm no eletrodo composto e ao final do preparo a superfície do eletrodo foi alisada em papel de seda.

Antes da utilização do eletrodo de trabalho GraC -70 % para leitura do chumbo, foi feita a eletroativação do sensor através da voltametria cíclica por 10 ciclos entre - 1,1 e 0 V (taxa de varredura: 100 mV s^{-1}) na presença de 15 mL de H_2SO_4 0,5 M como eletrólito.

Figura 1: Eletrodo de trabalho GraC -70%



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.4 Preparo de amostras

Para preparação das amostras foi pesado 1,0 g de tinta progressiva capilar e diluiu-se em 10 mL de água destilada. A mistura foi homogeneizada com auxílio de um bastão de vidro.

4.5 Instrumentação

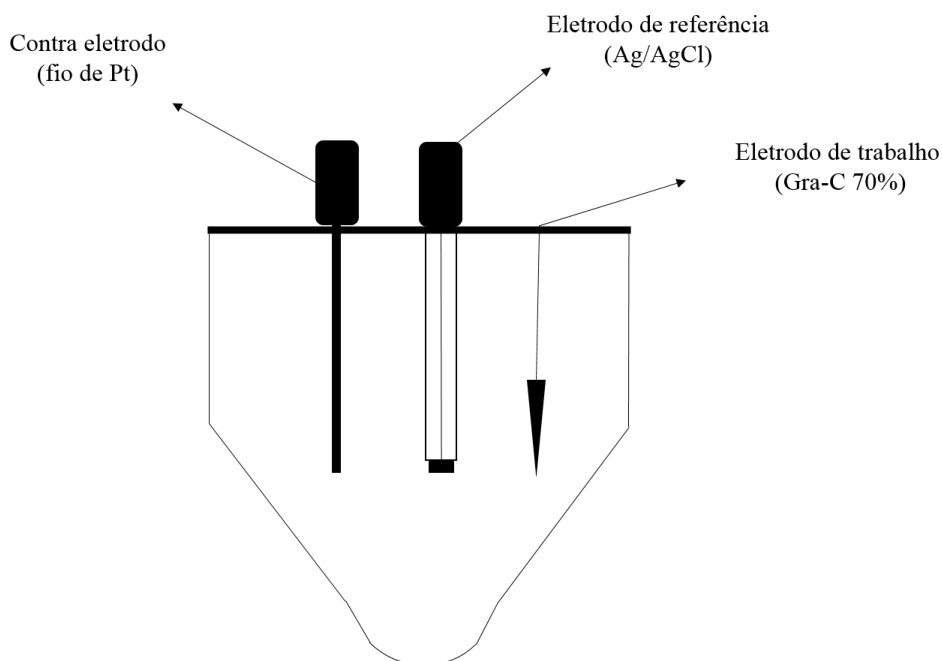
As análises eletroquímicas foram feitas utilizando o potenciostato e galvanostato Autolab PGSTAT302N Metrohm® controlado pelo software GPES (Versão 4.9.007) e célula eletroquímica contendo três eletrodos. Dentre os eletrodos utilizados estão o Ag/AgCl como eletrodo de referência, o contra eletrodo de fio de Pt e o sensor composto de cortiça/grafite 70% (m/m) como eletrodo de trabalho de área geométrica de aproximadamente 0,45 mm².

As medições de voltametria cíclica (VC) foram realizadas com a adição de 100 µL de amostras frente a dois diferentes eletrólitos (15 mL cada), solução tampão acetato 0,1 M (pH 4,5) e H₂SO₄ 0,5 M, respectivamente. A fim de determinar o Pb (II), o potencial aplicado foi de -0,9 V a -0,3 V e velocidade de varredura de 100 mV/s. A condição de agitação após a adição da amostra foi de 30 segundos de forma constante, e houve 5 segundos de tempo de equilíbrio.

Posteriormente, foi realizada a voltametria de pulso diferencial (VPD) utilizando o método de adição de padrão. Essas análises foram realizadas utilizando três diferentes marcas de tintas progressivas capilares, em dois eletrólitos diferentes (15 mL cada), solução tampão acetato 0,1 M (pH 4,5) e H₂SO₄ 0,5 M.

Além das medidas de detecção de quantificação para Pb (II) nas amostras (100 µL), foram feitas três adições de 100 µL (cada) sequenciais de padrão de chumbo. Nessa análise, o potencial de deposição foi de -0,9 V, com duração de deposição de 60 segundos e seguido de 10 segundos de equilíbrio. O tempo de modulação aplicado foi de 0,04 segundos e intervalo de 0,1 segundos. Como o objetivo é a detecção do chumbo, o potencial foi de -0,9 V a -0,3 V. Análogo a metodologia anterior, a cada adição de padrão ou amostra ocorria a agitação constante durante 30 segundos. Todos os estudos eletroquímicos foram conduzidos sem desaeração e realizada à temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

Figura 2: Célula eletroquímica com eletrodos de eletrodo de referência Ag/AgCl, o contra eletrodo de fio de Pt e o sensor composto de cortiça/grafite 70% (m/m) como eletrodo de trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.6 Voltametria Cíclica

As análises utilizando a voltametria cíclica foram realizadas através de uma célula eletroquímica cuja composição foi de eletrodo de trabalho composto de cortiça/grafite-70% (m/m), eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo de fio de Pt. A célula foi volumada com 15 mL de eletrólito e foi realizada a voltametria cíclica como branco inicialmente. Todas as análises foram feitas em triplicata.

Os parâmetros determinados foram adaptados para leitura do chumbo nas tinturas progressivas capilares, nesse sentido, foi adicionado 100 μL de amostra e após essa adição foi feita a agitação constante por 30 segundos. Nessa leitura, aplicando voltametria cíclica, o potencial aplicado foi de -0,9 V a -0,3 V e velocidade de varredura de 100 mV/s.

4.7 Voltametria De Pulso Diferencial

As leituras utilizando a voltametria de pulso diferencial foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica com os mesmos eletrodos citados anteriormente. A célula foi volumada com 15 mL de eletrólito e para esse foi feita a leitura de pulso diferencial como branco.

A metodologia aplicada foi determinada a fim de identificar e quantificar do chumbo nas tinturas progressivas capilares. Nessa técnica foi utilizada a adição de padrão com o objetivo de determinar a quantidade de chumbo na amostra de tintura progressiva. Nesse sentido foi inicialmente adicionado 100 μL de amostra e após isso, foram feitas três adições sequências de 100 μL de padrão sobre agitação constante por 30 segundos. A fim de determinar o Pb (II), o potencial aplicado foi de -0,9 V a -0,3 V e velocidade de varredura de 100 V/s. A condição de agitação após a adição da amostra foi de 30 segundos de forma constante, após houve 5 segundos de tempo de equilíbrio. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A partir dos dados obtidos pela equação da reta, foi possível determinar a quantidade de chumbo em cada amostra de tintura capilar analisada.

4.8 Curva de Calibração

As curvas de calibração para analisar o chumbo foram obtidas através da análise de Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) utilizando padrão na concentração de 100 ppm desse mesmo analito, preparado conforme descrito anteriormente. O método consiste em realizar sucessivas varreduras adicionando quantidades constantes de padrão e seguido de agitação uniforme durante 30 segundos. Foram realizadas curvas de calibração frente dois diferentes eletrólitos, sendo o primeiro H_2SO_4 0,5 M e o segundo solução tampão (pH 4,5), para cada qual foram feitas análises em triplicatas. Os parâmetros de análise foram aplicados conforme descrito na seção anterior.

5 RESULTADOS

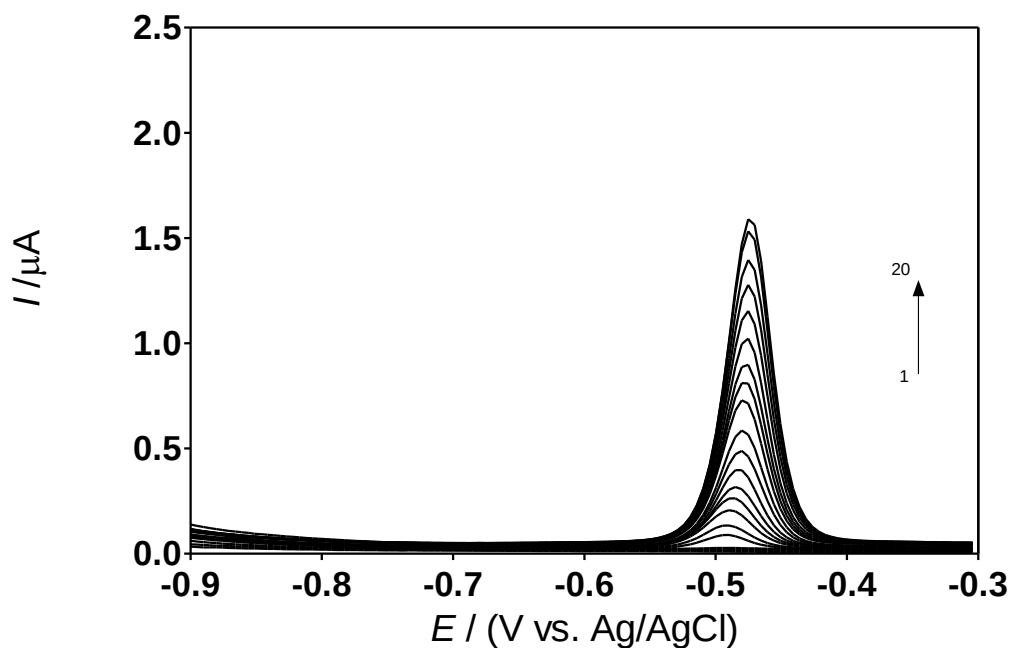
5.1 Determinação voltamétrica de Pb^{2+}

5.1.1 Efeito do eletrólito suporte para detecção de Pb^{2+}

A fim de avaliar o melhor eletrólito para a detecção e quantificação dos íons Pb^{2+} foi proposto o estudo em diferentes eletrólitos (H_2SO_4 0,5 M e tampão acetato 0,1 M (pH 4,5)) empregando a voltametria de pulso diferencial usando eletrodos de GraC -70 %.

5.1.1.1 Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) - 0,5 M

Figura 3: Curva de Calibração construída por adição de padrão, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente ao H_2SO_4 0,5 M

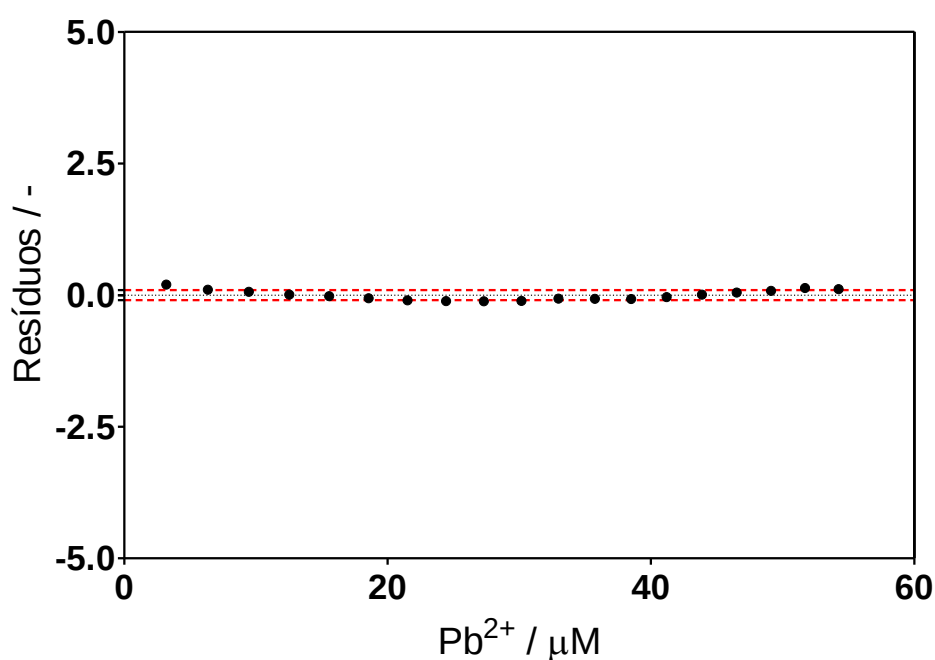


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Legenda: Curvas VPD registradas em diferentes concentrações para Pb^{2+} em H_2SO_4 0,5 M. Concentração de chumbo: (1) 0 μM , (2) 3.19 μM , (3) 6.35 μM , (4) 9.46 μM , (5) 12.53 μM , (6) 15.57 μM , (7) 18.56 μM , (8) 21.51 μM , (9) 24.43 μM , (10) 27.31 μM , (11) 30.16 μM , (12) 32.92 μM , (13) 35.75 μM , (14) 38.49 μM , (15) 41.19 μM , (16) 43.87 μM , (17) 46.51 μM , (18) 49.13 μM , (19) 51.70 μM , (20) 54.26 μM .

Com a finalidade de avaliar a qualidade de ajuste da regressão e auxiliar na análise das suposições do método de mínimos quadrados comuns, foi construído o gráfico dos resíduos. Neste observou que a maioria dos pontos ficaram dentro as margens do desvio padrão residual.

Figura 4: Gráfico dos resíduos referente a curva de calibração frente ao eletrólito suporte H_2SO_4 0,5 M



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 1 – Resultado da curva de calibração

Analito	Limite de Detecção (μM)	Limite de Quantificação (μM)	Curva
Pb^{2+}	1,07	3,25	$I_p = 0,0317 [\text{Pb}^{2+}] - 0,2926$ $R^2 = 0,9656$

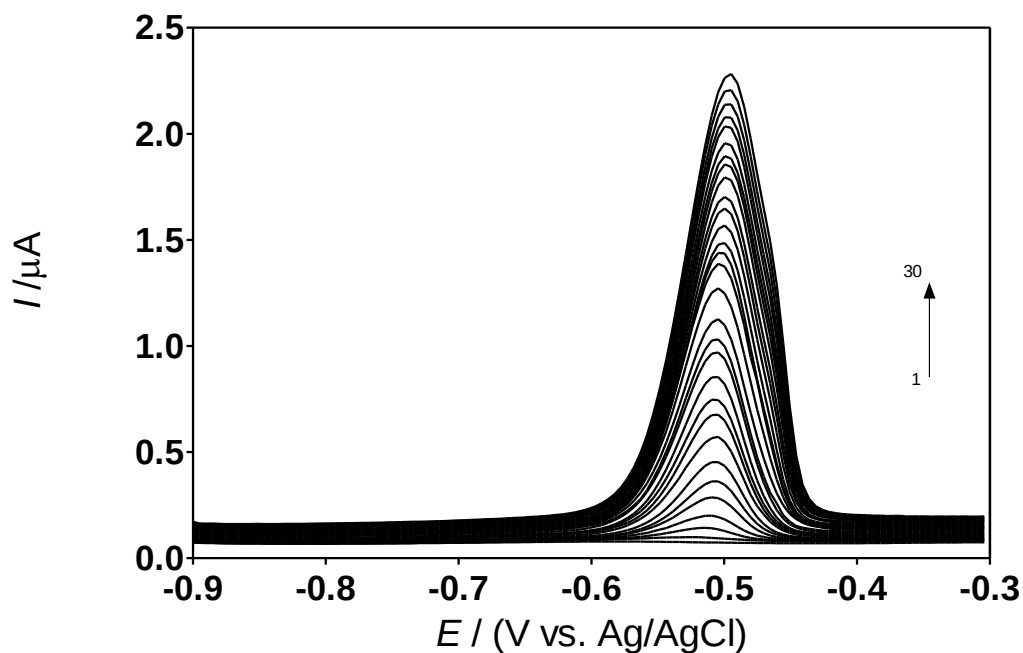
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

5.1.1.2 Solução tampão acetato (pH 4,5) – 0,1 M

Afim de comparar a respostas de ambos eletrólitos, foi realizada a curva de calibração com a solução tampão acetato. Sabe-se que pode ocorrer a formação de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e diminuir a disponibilidade de Pb (II) em solução quando esse eletrólito é utilizado. Além

disso, os íons acetato podem competir com os íons Pb (II) por sítios ativos disponíveis na superfície cortiça-grafite, interferindo assim com o LOD.

Figura 5: Curva de adição de padrão, voltametria de pulso diferencial (VPD) de -0,9 V a -0,3 V frente ao tampão acetato 0,1 M (pH 4,5)

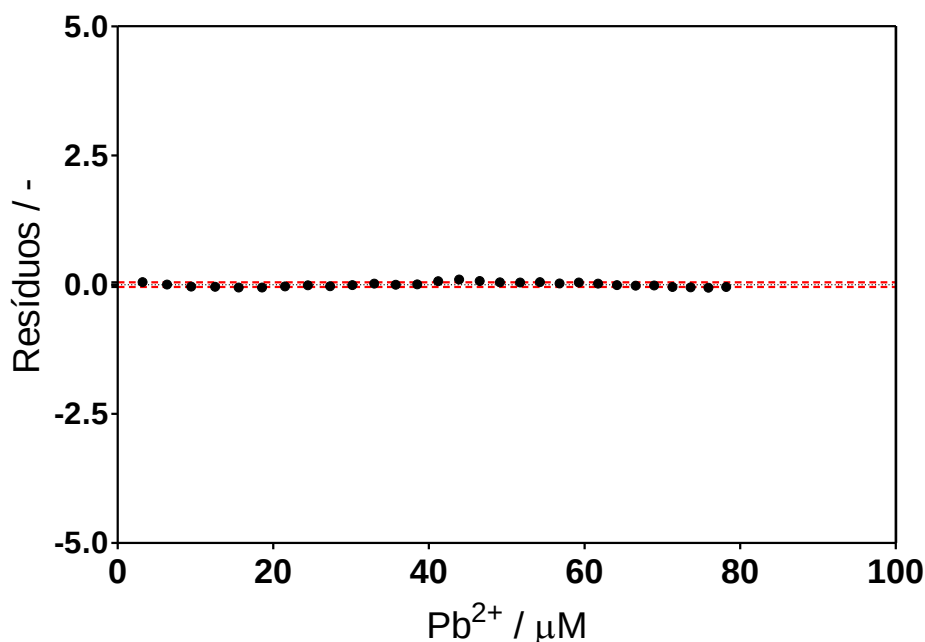


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Legenda: Curvas VPD registradas em diferentes concentrações para Pb^{2+} em H_2SO_4 0.5 M.

Concentração de chumbo: (1) 0 μM , (2) 3.19 μM , (3) 6.35 μM , (4) 9.46 μM , (5) 12.53 μM , (6) 15.57 μM , (7) 18.56 μM , (8) 21.51 μM , (9) 24.43 μM , (10) 27.31 μM , (11) 30.16 μM , (12) 32.92 μM , (13) 35.75 μM , (14) 38.49 μM , (15) 41.19 μM , (16) 43.87 μM , (17) 46.51 μM , (18) 49.13 μM , (19) 51.70 μM , (20) 54.26 μM , (21) 56.77 μM , (22) 59.26 μM , (23) 61.73 μM , (24) 64.16 μM , (25) 66.57 μM , (26) 68.94 μM , (27) 71.30 μM , (28) 73.62 μM , 75.91 (29) 75.91 μM , (30) 78.99 μM .

Figura 6: Gráfico dos resíduos referente a curva de calibração frente solução tampão acetato



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 2 – Resultado da curva de calibração e limites

Analito	Limite de Detecção (μM)	Limite de Quantificação (μM)	Curva
Pb ²⁺	1,22	3,70	$I_p = 0,029[Pb^{2+}] - 0,1181$ $R^2 = 0,9956$

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A concentração em solução foi relacionada com a corrente de pico, tendo as retas com coeficientes de correlação satisfatoriamente próximos a 1, como apresentado nas tabelas 1 e 2.

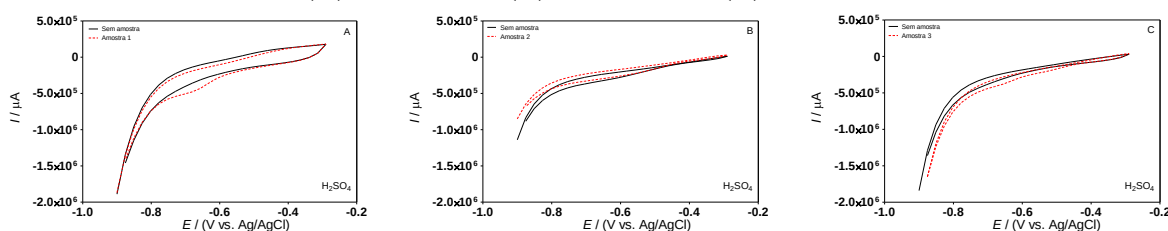
Conforme os dados obtidos, nota-se que ao comparar o comportamento do analito frente aos diferentes eletrólitos é notável que ambos apresentam bons resultados. Porém, a solução de tampão acetato 0,1 M (pH 4,5) aponta melhor desempenho para com a GraC-70% na presença do chumbo quanto altura de pico, isso fica mais claro quando é observado que o eletrodo utilizado suportou 19 adições de padrão quando usando ácido sulfúrico e a solução tampão acetato 29 adições. Em contrapartida, o eletrólito H₂SO₄ aponta menor LOD, isso deve ser em decorrência do meio ácido, pois o chumbo fica na forma catiônica e a superfície do eletrodo de cortiça é carregada positivamente.

5.1.2 Determinação de Pb^{2+} em tinturas progressivas capilares

5.1.2.1 Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) – 0,5 M

Figura 7: Voltamograma das amostras de tinturas progressivas capilares aplicado a voltametria cíclica (VC) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente ao H_2SO_4 0,5 M

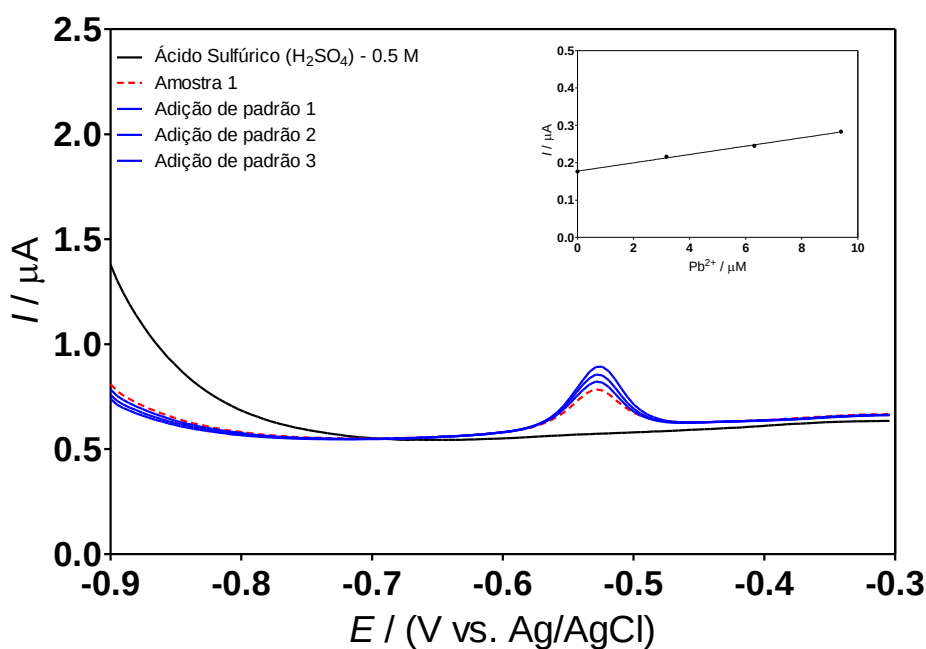
(A) Amostra 1, (B) Amostra 2 e (C) Amostra 3



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Notou-se com os voltamogramas obtidos, que apenas a amostra 1 apresentou melhor resposta frente ao eletrólito ácido sulfúrico (0,5 M). As demais amostras não obtiveram sinal para o chumbo quando foi realizada a voltametria cíclica.

Figura 8: Voltamograma da amostra 1, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente ao H_2SO_4 0,5 M utilizando adição de padrão de chumbo



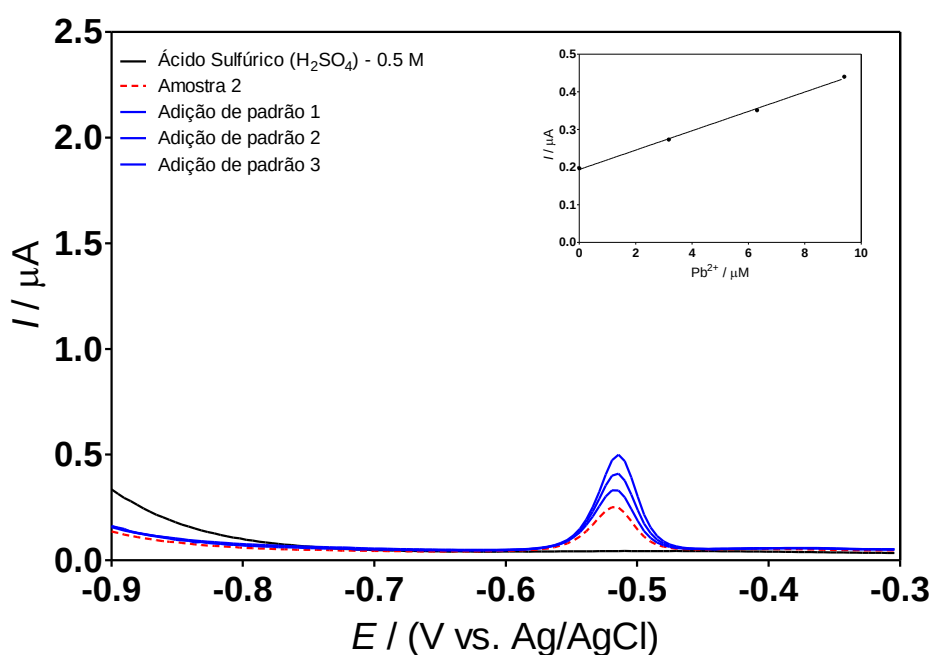
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 3 – Concentração do chumbo detectada na amostra 1 em H₂SO₄ 0,5 M

Amostra	Volume de amostra preparada (μL)	Concentração (mg/L)
Amostra 1	100	251,6

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 9: Voltamograma da amostra 2, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente ao H₂SO₄ 0,5 M utilizando adição de padrão de chumbo



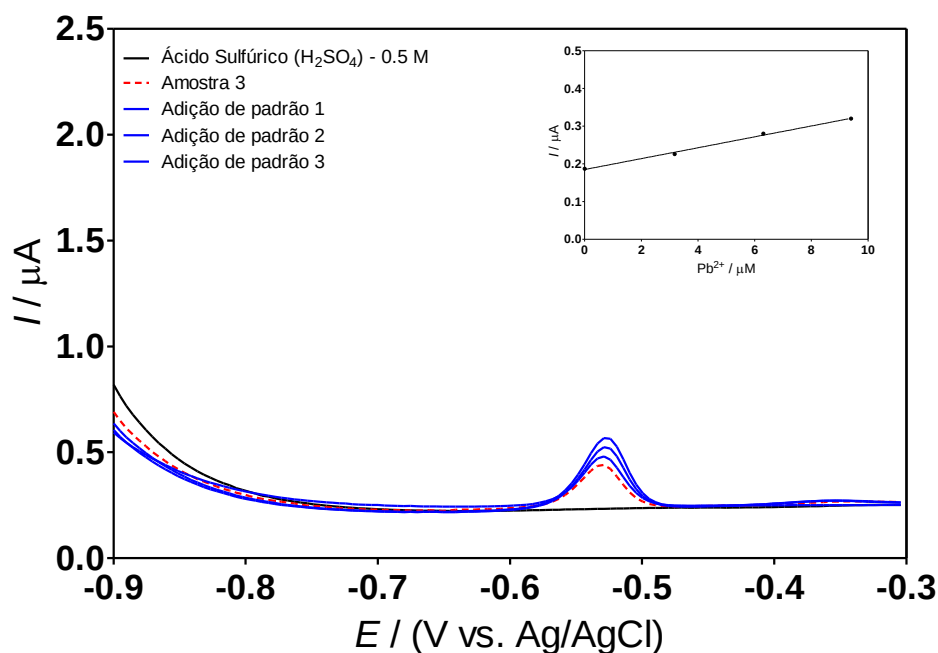
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 4 – Concentração do chumbo detectada na amostra 2 em H₂SO₄ 0,5 M

Amostra	Volume de amostra preparada (μL)	Concentração (mg/L)
Amostra 2	100	302

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 10: Voltamograma da amostra 3, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente ao H_2SO_4 0,5 M utilizando adição de padrão de chumbo



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

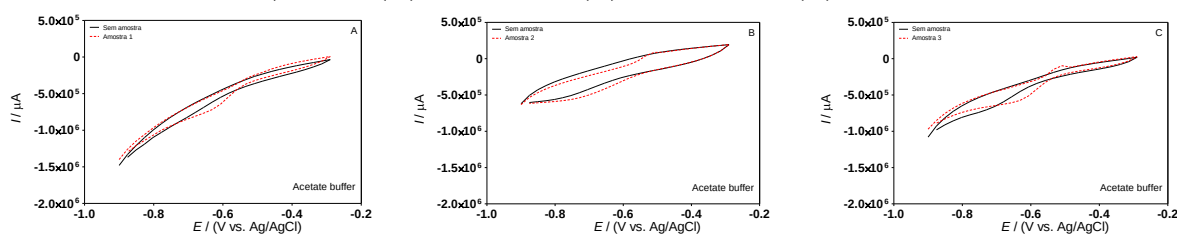
Tabela 5 – Concentração do chumbo detectada na amostra 3 em H_2SO_4 0,5 M

Amostra	Volume de amostra preparada (μL)	Concentração (mg/L)
Amostra 3	100	431

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

5.1.2.2 Solução acetato tampão (pH 4,5) – 0,1 M

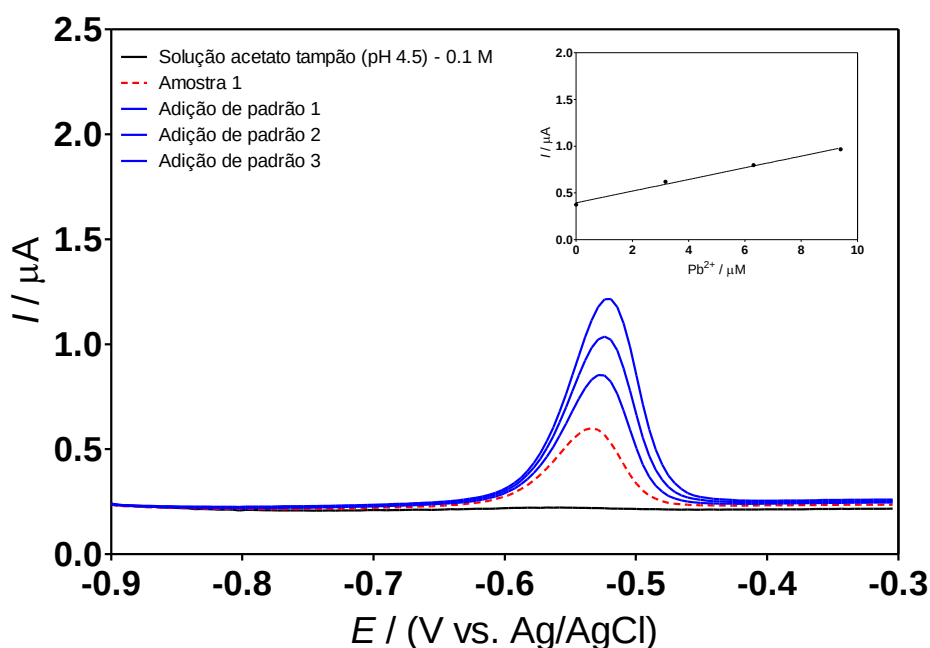
Figura 11: Voltamograma das amostras de tinturas progressivas capilares aplicado a voltametria cíclica (VC) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente a solução tampão acetato (pH 4,5) 0,1 M (A) Amostra 1, (B) Amostra 2 e (C) Amostra 3



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Notou-se que os voltamogramas obtidos pela voltametria cíclica na presença do eletrólito solução tampão acetato 0,1 M (pH 4,5) apresentou melhor desempenho quando comparado com o ácido sulfúrico 0,5 M. Uma vez que após a adição das amostras de tinturas progressivas capilares foi possível identificar a presença do Pb^{2+} nas três marcas distintas.

Figura 12: Voltamograma da amostra 1, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente a solução tampão acetato (pH 4,5) 0,1 M utilizando adição de padrão de chumbo



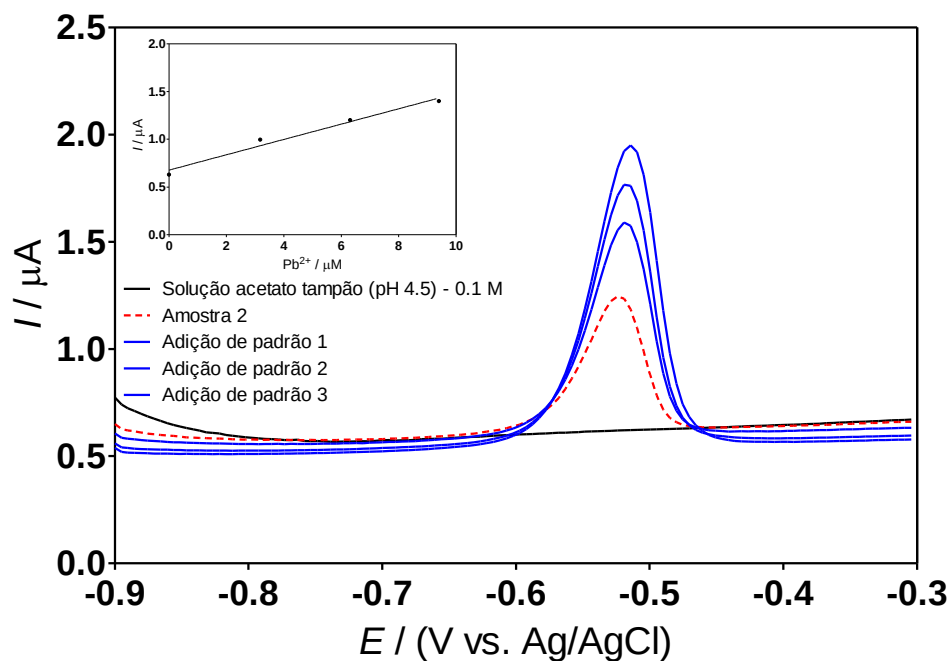
Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Tabela 6 – Concentração do chumbo detectada na amostra 1 em solução acetato tampão 0,1 M (pH 4,5)

Amostra	Volume de amostra preparada (μL)	Concentração (mg/L)
Amostra 1	100	201,3

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 13: Voltamograma da amostra 2, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente a solução tampão acetato (pH 4,5) 0,1 M utilizando adição de padrão de chumbo



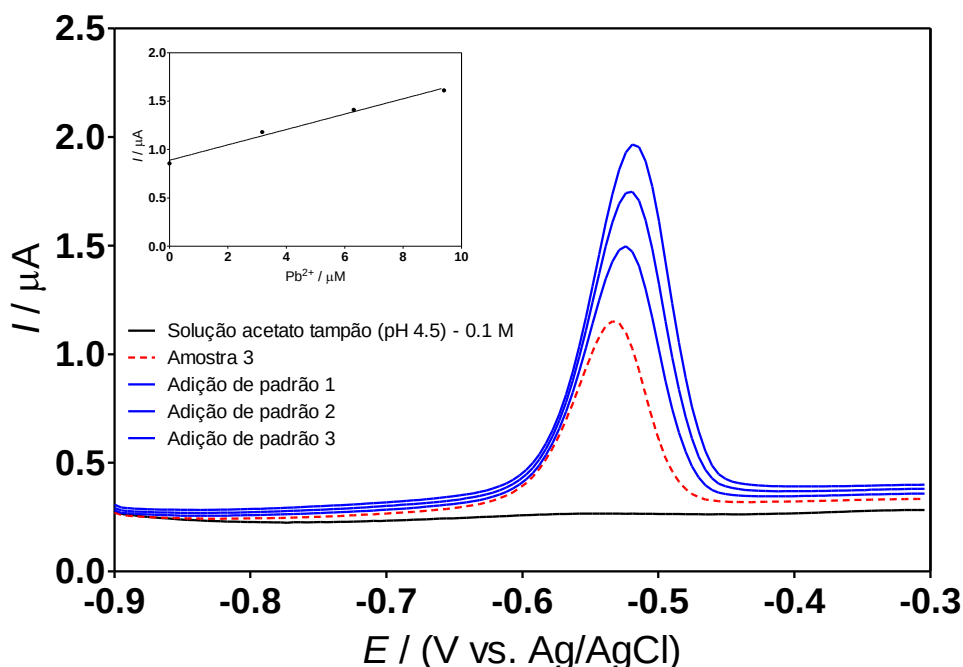
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 7 – Concentração do chumbo detectada na amostra 2 em solução acetato tampão 0,1 M (pH 4,5)

Amostra	Volume de amostra preparada (μL)	Concentração (mg/L)
Amostra 2	100	264,2

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 14: Voltamograma da amostra 3, voltametria de pulso diferencial (VPD) numa janela de -0,9 V a -0,3 V frente a solução tampão acetato (pH 4,5) 0,1 M utilizando adição de padrão de chumbo



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 8 – Concentração do chumbo detectada na amostra 3 em solução acetato tampão 0,1 M (pH 4,5)

Amostra	Volume de amostra preparada (μL)	Concentração (mg/L)
Amostra 3	100	339,7

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A partir dos dados obtidos, foi possível comparar o comportamento dos dois diferentes eletrólitos utilizados frente ao chumbo, presente nas amostras de tinturas progressivas capilares. Sendo assim, notou-se que os limites de detecção, limite de quantificação e coeficiente de determinação foram melhores na solução de ácido sulfúrico 0,5 M do que na solução de tampão acetato 0,1 M (pH 4,5). Porém, as alturas de pico foram maiores quando esse último eletrólito foi utilizado. Além disso, foi possível verificar que a concentração de chumbo calculada foi maior quando utilizado o H₂SO₄, de fato, confirmando o melhor desempenho desse eletrólito já apontado como promissor quando o limite de detecção foi avaliado na curva de calibração.

Tabela 9: Porcentagem de chumbo nas amostras

Amostras	Porcentagem de chumbo (%)
Amostra 1 Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) – 0,5 M	0,251
Amostra 1 Solução tampão acetato (pH 4,5) – 0,5 M	0,201
Amostra 2 Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) – 0,5 M	0,302
Amostra 2 Solução tampão acetato (pH 4,5) – 0,5 M	0,264
Amostra 3 Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) – 0,5 M	0,431
Amostra 3 Solução tampão acetato (pH 4,5) – 0,5 M	0,339

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A porcentagem de chumbo foi calculada levando em consideração o fator de diluição utilizado no preparo da amostra e a quantidade de amostra utilizada. De acordo com a ANVISA (RDC 15/2013) a porcentagem máxima de chumbo nos produtos do tipo tintura progressiva capilar é de 0,6%. Notou-se que ao avaliar cada amostra, não há excessiva disparidade quando compara os resultados de cada qual para os diferentes eletrólitos.

Além disso, como já apresentado, os limites de detecção e quantificação para o ácido sulfúrico 0,5 M apresentou valor mais baixo, ou seja, melhor resultado, dessa forma, quando a tabela 9 é avaliada, observa-se que as porcentagens de chumbo quando utilizando esse eletrólito foram mais altas quando comparada com a solução tampão acetato 0,1 M (pH 4,5). Isso deve ser em decorrência do fato de que por estar meio ácido, o chumbo fica disponível na forma catiônica e a superfície do eletrodo carregada positivamente.

Dentre as três amostras analisadas, todas estavam de acordo com os parâmetros exigidos pela ANVISA (RDC 15/2013) quanto a porcentagem de chumbo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo mostrou que é viável determinar e quantificar satisfatoriamente chumbo em amostras reais de tinturas progressivas capilares por meio da voltametria cíclica e de pulso diferencial utilizando sensor verde e de baixo custo, sendo esse o eletrodo compósito de cortiça/grafite-70% (m/m). Esse material tem apresentado bons resultados registrados na literatura para leitura de chumbo e cafeína, de acordo com o já registrado por Silva (2021) e Monteiro (2019).

Os eletrodos de GraC-70% foram confeccionados de acordo com a metodologia descrita nesse presente trabalho. Foi possível determinar e aplicar os parâmetros para detecção e quantificação do chumbo utilizando técnicas voltamétricas.

Observou-se que os limites de detecção e quantificação obtidos foram baixos, permitindo identificar que os efeitos de matriz foram reduzidos nas soluções. Os dados coletados foram satisfatórios e apresentaram semelhança e compatibilidade com a técnica voltamétrica. Notou-se que o eletrólito suporte de tampão acetato 0,1 M (pH 4,5) apresentou melhores resultados para voltametria cíclica e altura de pico. Já o H_2SO_4 0,5 M demonstrou melhor resultado na leitura do chumbo presente nas três diferentes amostras de tinturas progressivas capilares quando levado em consideração os limites de detecção e quantificação, sendo esses sendo 1,08 μM e 3,28 μM , respectivamente.

De acordo com o calculado, as porcentagens de chumbo encontradas nas três amostras estavam de acordo com o permitido pela ANVISA (RDC 15/2013).

Tendo em vista o custo relativamente baixo, a rapidez, sensibilidade, reprodutibilidade e pouca necessidade de treinamento do operador, é possível induzir que a técnica voltamétrica possa substituir outras técnicas disponíveis de alto custo. Dessa forma, essa técnica eletroquímica pode ser possivelmente implementada em indústrias para controle de qualidade nesse tipo de produto cosmético estudado.

REFERÊNCIAS

- ABIHPEC, Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. Panorama do setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, 2021. Disponível em: https://abihpec.org.br/site2019/wp-content/uploads/2021/08/Panorama_do_Setor_Atualizado_Julho-Atualizado.pdf. Acesso em 14 ago. 2021.
- ANDREW, A. S. et al. Blandder cancer risk and persolnal hair dye use. **International Journal of Cancer**, v. 109, p. 581-6, 2004.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0015_26_03_2013.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2021.
- BATISTA, L.C.D.; SANTOS, T.I.S.; SANTOS, J.E.L.; DA SILVA, D.R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Metal Organic Framework-235 (MOF-235) modified carbon paste electrode for catechol determination in water. **Electroanalysis** 2021, 33, 57–65.
- CAMPESTRINI, I. **Preparação e aplicação de um eletrodo de filme de bismuto para determinação eletroanalítica de Sn(IV) e sulfadiazina**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2010.
- COHEN A.J., ROE F.J.C., Review of lead toxicology relevant to the safety assessment of lead acetate as a hair colouring, **Food and Chemical Toxicology**, Volume 29, Issue 7, 1991, Pages 485-507
- CONTADO, C.; PAGNONI, A. A new strategy for pressed powder eye shadow analysis: Allergenic metal ion content and particle size distribution. **Science of the Total Environment, Science of The Total Environment**, v. 432, p. 173-179, maio, 2012.
- CHISVERT, A .; CHÁFER, A .; SALVADOR, A. Hair Dyes in Cosmetics. Aspectos regulatórios e métodos analíticos. **Elsevier**: Amsterdã, Holanda, 2007.
- DA FRANÇA, S.A., DARIO, M.F., ESTEVES, V.B., BABY, A.R., VELASCO, M.V.R. Types of hair dye and their mechanisms of action. **Cosmetics**, n. 2, p.110-126, 2015.
- EDWARDS, G. A.; BERGREN, A. J.; PORTER, M. D. **Chemically Modified Electrodes**. Amsterdam: Elsevier. ZOSKI, Cynthia G. (Ed.), 2007. Handbook of Electrochemistry.
- FERNANDES, Julia Oliveira et al. **Determinação voltamétrica de chumbo em amostras de creme capilar tonalizante por meio de eletrodos compósitos**. 2016. Monografia – Universidade Federal Fluminense, Niteroi, 2016.
- GOLDHABER, S.B. Trace element risk assessment: essentiality vs toxicity. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Duluth US, nº 38,p. 232-242. 2003.
- GUERRA-TAPIA, A.; GONZALEZ-GUERRA, E. Hair Cosmetics: Dyes. **Acta Dermosifiliográficas**, n. 105, v. 9, p. 833-839, 2014.

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Tinturas para cabelo. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/tintura_cabelo.asp>. Acesso em: 09 ago. 2021.

KALIČANIN, Biljana; VELIMIROVIĆ, Dragan. A study of the possible harmful effects of cosmetic beauty products on human health. **Biological trace element research**, v. 170, n. 2, pág. 476-484, 2016.

KOGEVINA, M. et al. Hair dye use in not associated with risk for bladder cancer: Evidence from a case-control study in Spain. **European Journal of Cancer**, v.42, p.1448-54, 2006.

KOIRALA, K.; SANTOS, J.H.; TAN, A.L.; ALI, M.A.; MIRZA, A.H. Chemically modified carbon paste electrode for the detection of lead, cadmium and zinc ions. **Sensor Review**, v. 36, 339–346. 2016.

LA PERA, L.; SAITTA, M.; DI BELLA, G.; DUGO, G. Simultaneous determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) in citrus essential oils by Derivative Potentiometric Stripping Analysis, 2003. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 51, p. 1125-1129. 2003.

LOPES, E. V. V. A.; PINTO, G. S.; GUSMÃO JÚNIOR; J. D., ROSA, R. R. A. **Quantificação do chumbo em produtos utilizados como tinturas capilares**, CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 53, Rio de Janeiro. 2013.

MARAT-MENDES, J. N.; NEAGU, E. R. The study of electrical conductivity of cork. **Ferroelectrics**, v. 294, n. 1, p. 123-131. 2003.

MONTEIRO, Mayra KS et al. Novel cork-graphite electrochemical sensor for voltammetric determination of caffeine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 839, p. 283-289. 2019.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, vol. 9, p. 167-181. 2004.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**, vol. 15, p. 119-129. 2004.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 516-537. 2013.

ROS, M. M. et al: Personal hair dye use and the risk of bladder cancer: A case-control study from the Netherlands. **Cancer Causes Control**, v.23, p.1139-48. 2012.

SILVA, Iasmin B. et al. Electrochemical Determination of Lead Using A Composite Sensor Obtained from Low-Cost Green Materials: Graphite/Cork. **Applied Sciences**, v. 11, n. 5, p. 2355. 2021.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89. 2003.