

CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS COM PÓ DE CASCA DE JABUTICABA (*Myrciaria cauliflora*) E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE ÍONS DE CHUMBO EM TINTURAS DE CABELO

CONSTRUCTION OF MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODES WITH JABUTICABA BARK POWDER (*Myrciaria cauliflora*) AND APPLICATION IN THE DETERMINATION OF LEAD IONS IN HAIR DYES

CAROLYNNE BONFIM DE ARAÚJO

Mestrado em Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás (UEG),
Campus Central, Anápolis / GO
carolynne.quimica@gmail.com

Prof^ª. Dr^ª. VIVIANE GOMES BONIFÁCIO

Mestrado em Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás (UEG),
Campus Central, Anápolis / GO
viviane.bonifacio@ueg.br

Resumo: Os eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) têm se tornado uma área de pesquisa cada vez mais frequente na análise de fármacos, metais, entre outros compostos. O uso de substâncias adsorventes como modificadores tem aumentado significativamente. Neste contexto, foi realizado o desenvolvimento de EPCM utilizando o pó da casca da jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) e sua aplicabilidade foi avaliada na determinação de íons chumbo (Pb^{2+}) por meio da técnica de voltametria linear adsorptiva de redissolução anódica, em tintas de cabelo. A caracterização do material modificador foi realizada utilizando técnicas como Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Através dessas análises, foram identificados grupos funcionais que promovem a adsorção de íons metálicos. Em seguida, foram otimizados os parâmetros de construção e leitura dos eletrodos, como proporção e granulometria do modificador, pH, tempo de pré-concentração, velocidade de varredura e tempo de condicionamento. Testes de repetitividade e reprodutibilidade foram conduzidos após a otimização, demonstrando que o eletrodo apresenta boa reprodução e repetição dos resultados. O eletrodo de pasta de carbono modificado com pó de casca de jabuticaba (EPCMJC) demonstrou uma resposta linear nas concentrações de Pb^{2+} entre $9,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com um limite de detecção de $2,75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de quantificação de $5,30 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Esses resultados mostram que o EPCMJC é eficiente para a determinação de íons Pb^{2+} em amostras de tinta capilar. Consequentemente, o EPCMJC mostrou-se eficiente na determinação voltamétrica de Pb^{2+} em amostras reais.

Palavras-chave: Eletrodos de pasta de carbono modificados, Casca de jabuticaba, Voltametria linear adsorptiva, Íons chumbo, Tintas de cabelo.

Abstract: Modified carbon paste electrodes (MCPE) have become an increasingly frequent area of research in drug analysis, metals, and other compounds. The use of adsorptive substances as modifiers has significantly increased. In this context, MCPEs were developed using jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) peel powder, and their applicability was evaluated in the determination of lead ions (Pb^{2+}) through anodic stripping adsorptive voltammetry in hair dyes. The characterization of the modifier material was performed using techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). These analyses

identified functional groups that promote the adsorption of metal ions. Subsequently, the construction and reading parameters of the electrodes were optimized, such as the modifier proportion, modifier granulometry, pH, pre-concentration time, scan rate, and conditioning time. After the electrode optimization, tests of repeatability and reproducibility were conducted, demonstrating that the electrode exhibits good result reproduction and repetition. The modified carbon paste electrode with jabuticaba peel powder (MCPE-J) showed a linear response in Pb^{2+} concentrations between $9.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ and $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, with a detection limit of $2.75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ and quantification limit of $5.30 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. These results indicate that MCPE-J is efficient for the determination of Pb^{2+} ions in hair dye samples. Consequently, MCPE-J proved to be effective in the voltammetric determination of Pb^{2+} in real samples.

Keywords: Modified carbon paste electrodes, jabuticaba peel, Adsorptive linear voltammetry, Lead ions, Hair dyes.

Introdução

O chumbo é um metal pesado tóxico e não essencial para o organismo humano, que se absorvido pelo organismo, afeta todos os órgãos do corpo. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), um dos elementos químicos mais nocivos à saúde, é o chumbo, e dependendo da magnitude da intoxicação pode causar até a morte. Entre os principais malefícios do chumbo no organismo estão a inibição da ação do cálcio por competição e interação com as proteínas, no organismo. A intoxicação por chumbo pode ocasionar anemia, encefalopatia, cefaleia, convulsões, hepatotoxicidade, neoplasias, além de redução de fertilidade e abortos espontâneos (MOREIRA, 2004; SHRIVAS *et al*, 2010).

Devido a preocupações com a contaminação por chumbo, muitos estão investigando suas possíveis fontes, incluindo os cosméticos. Desde 27 de março de 2013, a regulamentação do uso de chumbo em cosméticos foi estabelecida pela Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) através da resolução RDC 15/2013. Essa resolução determinou que o uso de acetato de chumbo só é permitido em tinturas capilares e não há regulamentação para seu uso em outros cosméticos. Além disso, a concentração máxima de chumbo no produto final não pode ultrapassar 0,6%, conforme as especificações das matérias-primas estabelecidas na resolução (ANVISA, 2013).

Tinturas capilares que contêm acetato de chumbo ($Pb(H_3CCOO)_2$) são conhecidas como tinturas progressivas, constituindo-se de soluções aquosas de sais metálicos. Essas tinturas são aplicadas para escurecer cabelos grisalhos, pois o chumbo reage com o enxofre presente no cabelo, incluindo o enxofre disperso e o das proteínas

capilares, formando o sulfeto de chumbo, que confere uma tonalidade preta ao cabelo (FRAZÃO, 2019).

Em produtos que tenham o acetato de chumbo, a resolução estabelece que no rótulo deve constar informações sobre condições de uso e advertência, como manter fora do alcance de crianças, evitar contato com os olhos, não utilizar durante a gravidez, lavar bem as mãos após o uso, não usar para tingir os cílios, sobrancelhas e bigodes, em caso de irritação suspender o uso e procurar orientação médica, recomendação do uso de luvas durante a aplicação do produto, além de informar que contém acetato de chumbo (ANVISA, 2013).

As técnicas voltamétricas têm sido amplamente empregadas para a determinação de diversos metais, incluindo o chumbo. São técnicas usadas para obter informações qualitativas e quantitativas sobre uma espécie química. Isso é feito registrando as curvas corrente-potencial durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica que possui três eletrodos, um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. O potencial é varrido em uma velocidade constante ao longo do tempo, aplicando-se o potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Tanto o potencial quanto a corrente resultante são registrados simultaneamente. Uma curva resultante, mostrando a relação entre corrente e potencial, é obtida e chamada de voltamograma (PACHECO et al., 2013).

As técnicas eletroanalíticas tem a capacidade de fornecer limites de detecção baixos e grande quantidade de informações que garante a estas técnicas diversas faixas de aplicação, tais como monitoramento ambiental, controle de qualidade e análises biomédicas. A instrumentação utilizada é relativamente mais barata quando se compara com outras técnicas. Essas vantagens levaram a um aumento significativo no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos nos últimos tempos (SKOOG et al., 2009).

Para reduzir os limites de detecção das técnicas voltamétricas, utilizam-se os métodos de adsorção e redissolução, que são feitos em duas etapas. Na primeira etapa, o analito é pré-concentrado na superfície do eletrodo, por um determinado tempo, aumentando assim a concentração do analito na superfície do eletrodo, e conseqüentemente, melhorando o sinal da análise. Após a etapa de pré-concentração,

ocorre a etapa de medida, com a aplicação de uma das técnicas voltamétricas e consequentemente a redissolução deste na solução da amostra (PACHECO et al., 2013).

Com o objetivo de se obter melhores resultados empregando as técnicas voltamétricas, os eletrodos modificados têm sido amplamente desenvolvidos e estudados como eletrodos de trabalho. Dentre esta classe de eletrodos podemos destacar os eletrodos à base de carbono, como os eletrodos de pasta de carbono, que constitui uma mistura de grafite e um líquido orgânico aglutinante para dar a consistência de pasta (MONTEIRO, 2020).

Algumas vantagens do uso do eletrodo de pasta de carbono são a fácil renovação da superfície por meio de polimento em uma folha de papel lisa, após remoção de menos de um milímetro da pasta, um novo eletrodo pode ser gerado, livre de qualquer impureza adsorvida na sua superfície. O preparo da pasta é prático, sendo que em menos de 20 minutos em média, o eletrodo está pronto para ser utilizado, outra facilidade é a possível adição de modificadores químicos em sua superfície, com a mistura contendo o pó de grafite e o aglutinante (RIBEIRO, 2015).

O Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado (EPCM) apresenta algumas desvantagens, podendo citar a ação restrita em soluções aquosas, além do envelhecimento dos dispositivos, e da sua dificuldade de reprodutibilidade, limitando assim algumas aplicações eletroanalíticas (MILLA, 2013).

A literatura apresenta diferentes materiais modificadores empregados para a determinação de diversos metais. Assim, entende que os materiais modificadores estão ganhando destaque no uso de eletrodos de pasta de carbono, dessa forma, é importante ressaltar que estes materiais modificadores tenham em sua composição grupos superficiais abundantes, podendo assim ter fortes interações com metais potencialmente tóxicos, por meio de: troca iônica, atração iônica/repulsão eletrostática, complexação ou adsorção (SILVA, 2014).

A casca de jabuticaba tem sido utilizada para adsorção de metais tóxicos, conforme citado na literatura por Silva e Oliveira (2011), em que apontam a casca da jabuticaba como um bom material adsorvente, apresentando as características necessárias, pois, apresentou resultados eficientes na remoção de íons Cr^{6+} , e Carmo (2013) que apresentou resultados satisfatórios em seu estudo de adsorção de íons Cr^{4+}

utilizando a casca da jabuticaba. Nestes dois estudos, os autores, realizam o estudo das isotermas de adsorção. Considerando o uso da casca da jabuticaba na adsorção de íons Cr^{6+} e Cr^{4+} , já reportado na literatura, para o desenvolvimento do Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Pó da Casca de Jabuticaba (EPCM CJ), avaliar-se-á a casca de jabuticaba também se mostra eficiente na absorção de íons Pb^{2+} para ser empregada como modificador do eletrodo de pasta de carbono na determinação deste metal.



Material e métodos

- Coleta e preparo do material modificador

As jabuticabas foram coletadas na Vinícola e Fazenda Jabuticabal, situada no município de Hidrolândia - GO, latitude: -16.90887414940338, longitude: -49.36000630643037 foram colhidos cerca de 6 kg de jabuticaba. Inicialmente retirou-se o conteúdo de dentro da jabuticaba, a fim de preservar somente as cascas. Após moído, o material foi separado por granulometria, com auxílio de peneiras granulométricas de 80, 100, 115 e 200 *mesh*, e por fim armazenados em frascos devidamente identificados.

- Caracterização do material

O material *in natura* após o processo de secagem e moagem foi analisado por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF) modelo Perkin-Elmer Frontier, localizado no Laboratório Centro de Análises, Inovação e Tecnologia da UEG - CAiTec. Para a análise utilizou-se pastilha de brometo de potássio (KBr) juntamente com o material moído, na proporção de 1 mg de material para 100 mg de KBr.

- Construção dos eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM)

Para a construção dos eletrodos de pasta de carbono modificados, foram necessários os seguintes materiais, (a) suporte do eletrodo (tubo de Policloreto de Vinila

- PVC com diâmetro Interno de 3 mm); (b) contato elétrico (fio de cobre com diâmetro de aproximadamente 3mm); (c) Pasta de carbono; (d) Modificador (pó da casca de jabuticaba separado por granulometria).

Na produção da pasta de carbono foi utilizado pó de grafite Fisher grau de pureza 99% e aglutinante (óleo mineral Nujol ®). A pasta de carbono foi preparada na proporção 75% grafite e 25% nujol. Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 375 mg de grafite e 125 mg de nujol totalizando 500 mg de pasta, a essa mistura adicionou-se 2 mL de hexano para auxiliar no processo de homogeneização, a dispersão foi deixada sob agitação magnética até a secura completa do solvente (quadro 1).

Quadro 1. Proporções (m/m) dos materiais para preparo da pasta de carbono.

	Grafite	Nujol	Modificador
Pasta de carbono	75%	25%	-
Pasta de carbono modificada 1	65%	25%	10%
Pasta de carbono modificada 2	60%	25%	15%
Pasta de carbono modificada 3	55%	25%	20%
Pasta de carbono modificada 4	50%	25%	25%
Pasta de carbono modificada 5	45%	25%	30%

Fonte: Autoras.

Para a montagem do eletrodo, inseriu-se o contato elétrico (fio de cobre) dentro do suporte, deixando cerca de 5 mm em uma extremidade do tubo de suporte. Nesta extremidade adicionou-se a pasta de carbono, a qual foi compactada por meio de pressão mecânica sobre uma superfície lisa e rígida, após a pasta ser compactada no suporte a extremidade foi polida em uma folha de papel sulfite, até apresentar uma aparência lisa e uniforme, estando assim pronto para o uso.

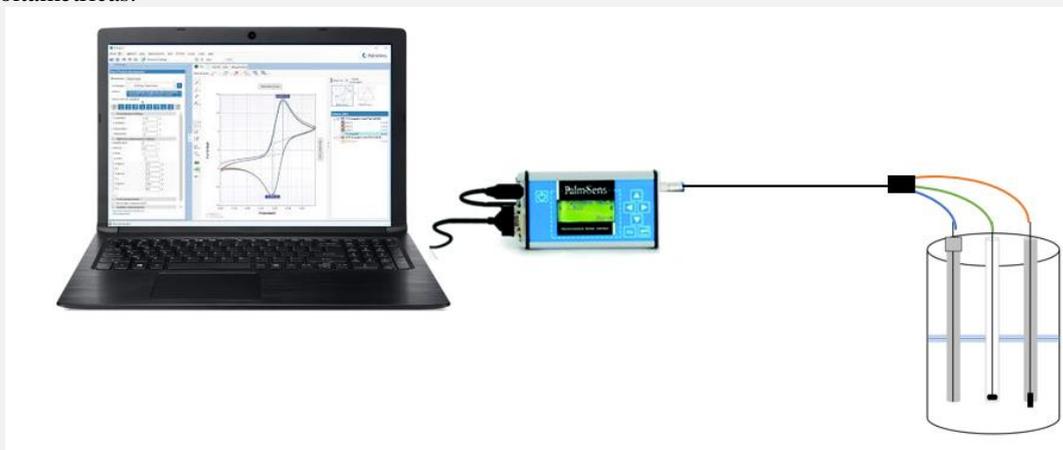
- Medidas voltamétricas

Realizou-se as medidas voltamétricas em uma célula eletroquímica de 50 mL, com um sistema de três eletrodos, o eletrodo de trabalho, contendo a pasta de carbono

modificada, o eletrodo de referência Ag/AgCl KCl 3,0 mol L⁻¹ e o eletrodo de platina, como contra eletrodo. Todos os três eletrodos estavam imersos na solução de eletrólito de suporte tampão acetato de sódio/ ácido acético glacial com pH 6,5. Estas análises foram realizadas através do potenciostato PALMSENS, que estava conectado a um computador que possibilitou o gerenciamento da análise por meio do programa PSTrace, conforme representado na figura 1.



Figura 1. Representação da célula eletroquímica conectada ao potenciostato para realização das medidas voltamétricas.



Fonte: Autoras.

A técnica voltamétrica utilizada neste trabalho, para a determinação de metais foi a voltametria linear de redissolução, com varredura de potencial no sentido anódico. Este procedimento foi dividido em 4 etapas:

Etapa 1: A pré-concentração é a etapa em que os EPCMCJ foram submersos em solução de íons Pb²⁺ com concentração de 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹, sendo realizada em solução tampão acetato de sódio/ácido acético 0,10 mol L⁻¹ com pH ajustado para 6,5 em condição de potencial de circuito aberto, durante 10 minutos sob agitação.

Etapa 2: Após o tempo de pré-concentração, cada eletrodo foi levado levemente com água destilada e transferido para uma célula eletroquímica, em solução de solução tampão acetato de sódio/ácido acético 0,10 mol L⁻¹ com pH ajustado para 6,5. Nesta etapa, os eletrodos foram conectados ao equipamento, assim foi aplicado um potencial -1,0 V vs Ag/AgCl por 120 s para promover a redução dos íons pré-concentrados na superfície do eletrodo.

Etapa 3: O EPCMCJ foi submetido à varredura de potencial para valores menos negativos (anódico), com intervalo de potencial de -1,0 V a 0,5 V, visando promover reações anódicas das espécies previamente reduzidas na superfície do eletrodo. Os parâmetros referentes à técnica voltamétrica de varredura linear foram: velocidade de varredura de $0,075 \text{ V s}^{-1}$ e tempo de condicionamento de 120 s.

Etapa 4: A última etapa, o eletrodo é submetido à limpeza da superfície, visando remover qualquer espécie remanescente após a etapa de varredura potencial, na qual poderia ocasionar os efeitos de memória ao eletrodo. Essa limpeza foi realizada com o polimento da superfície do eletrodo contendo a pasta de carbono modificada com pó de casca de jabuticaba em papel sulfite.

- Otimização dos parâmetros

Para garantir a eficácia da técnica, se faz necessário realizar a otimização dos parâmetros para se obter os melhores perfis voltamétricos, assim, foram realizados testes para verificar qual a granulometria ideal do material modificador, a proporção do modificador, em pH da solução eletrolítica e tempo de pré-concentração em que o EPCMCJ apresenta melhores resultados. Também os parâmetros para aplicação da técnica de voltametria linear com redissolução adsortiva foram avaliados, sendo eles, tempo de condicionamento, potencial e velocidade de varredura.

Para a caracterização voltamétrica empregou-se a voltametria por varredura linear. Foram empregados os seguintes parâmetros: potencial inicial: -1,0 V; potencial final: 0,5 V; potencial de *steep* 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura: $0,075 \text{ V s}^{-1}$, tempo de condicionamento: 120 s e tempo de equilíbrio: 5 s.

- Estudo do pH da solução de pré-concentração e de leitura

Para os estudos referentes ao pH da solução de pré-concentração, variou-se o pH entre os valores de 4,5 a 7,0 (4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0), todos em solução de acetato de sódio/ácido acético em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, para avaliação

da solução de leitura utilizou-se também a solução tampão acetato, variando os mesmos intervalos de valores de pH.

- Tempo de pré-concentração

Realizou-se a avaliação do tempo de pré-concentração de íons Pb^{2+} , $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em circuito aberto sob agitação constante. Nesta etapa, o eletrodo proposto foi submetido a variação de tempo de 3; 5; 7; 10; e 15 min.

- Composição da pasta de carbono

Para avaliar e obter a melhor composição da pasta de carbono modificada com o pó da casca de jaboticaba, testou-se diferentes proporções de modificador variando de 0 a 30%, sendo elas: 0; 10; 15; 20; 25; e 30%. A proporção de óleo mineral foi fixada em 25%, conforme variou-se a proporção de modificador utilizado, a quantidade de grafite também variou na proporção de 45% a 75%.

- Granulometria do material modificador

A fim de garantir a melhor estabilidade da pasta de carbono modificada, realizou o teste de granulometria do pó da casca da jaboticaba, as granulometrias testadas foram 80, 100, 115 e 200 *mesh*. Para este teste preparou 4 pastas de carbono com o material modificador com cada *mesh*.

- Velocidade de varredura e tempo de condicionamento

Os parâmetros referentes à técnica de voltametria linear foram avaliados, sendo eles, a velocidade de varredura e o tempo de condicionamento, sendo este o tempo em que o eletrodo será exposto ao potencial de redução. Os valores de velocidade de varredura testados foram de 0,005 até $0,175 \text{ V s}^{-1}$ (0,005; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075;

0,100; 0,150; 0,175). E os valores de tempo de condicionamento testados foram de 40 a 120 s (40, 60, 80, 100 e 120).

10

- Avaliação da potencialidade analítica do EPCMCJ

Para avaliar o desempenho analítico para determinação de íons Pb (II) do EPCMCJ, foi construída uma curva de calibração. Os parâmetros utilizados para esta análise foram otimizados para garantir melhor eficiência na resposta do eletrodo. Para cada varredura o eletrodo foi mergulhado por 7 min em soluções de concentrações conhecidas de chumbo sob constante agitação. As concentrações de chumbo foram: $2,0 \times 10^{-5}$; $6,0 \times 10^{-5}$; $3,0 \times 10^{-4}$ $3,6 \times 10^{-4}$ e $9,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

- Preparo da amostra de tintura capilar

A metodologia utilizada para a digestão da amostra de tintura capilar foi uma adaptação descrito por Batista e colaboradores (2017), que consiste na pesagem de aproximadamente 0,14g de amostra, em um béquer de 10 mL, em seguida da adição de 2mL de HNO₃ concentrado em intervalo de 5min até totalizar 10mL adicionados, sob aquecimento durante 2 horas. Posteriormente o procedimento foi repetido utilizando HClO₄ concentrado, com adição de 2mL em intervalo de tempo até totalizar 10mL sob aquecimento durante 2 horas, para a digestão da matéria orgânica contida na amostra. Esta etapa foi realizada dentro de uma capela devido a liberação de vapores.

A solução foi diluída para o volume de 100 mL em solução tampão acetado de sódio/ácido acético e então foi submetida a análise voltamétrica com o uso do eletrodo proposto. Para 3 mL da solução final foram adicionados à célula de pré-concentração contendo 1 mL de solução tampão pH 6,0 e posteriormente foi realizada a leitura. As leituras realizadas foram feitas pelo método de adições múltiplas de padrão.

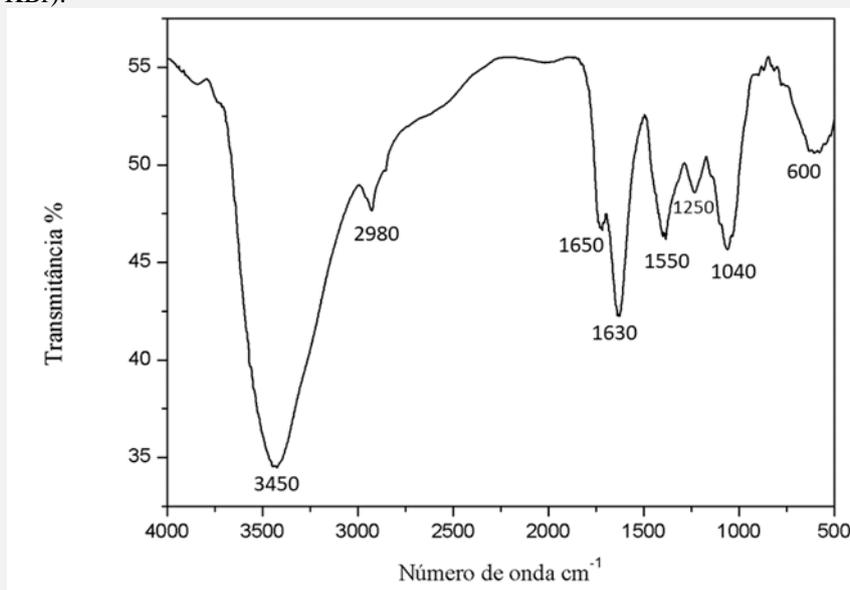
A título de comparação, a solução da amostra também foi analisada por espectroscopia de absorção atômica, a análise foi realizada no Laboratório Agropecuário Agrônomo, localizado em Silvânia / GO.

Resultados e discussão

- Caracterização do material modificador: pó casca de jabuticaba
- Caracterização do modificador por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV)

A amostra, em pó, isolada da casca da jabuticaba foi submetida a caracterização por meio da técnica por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . O espectro vibracional obtido é representado na Figura 9.

Figura 9. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do pó da casca de jabuticaba (pastilha em KBr).



Fonte: Autoras.

Com base na interpretação do espectro vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IV) foi possível inferir que a amostra se trata da lignina, pois é possível constatar no espectro, bandas de absorção que direcionam para tal composto.

A interpretação do espectro mostra uma banda, larga e intensa, com estiramento em 3450 cm^{-1} que é um pico característico do estiramento O-H em ligação de

hidrogênio. Bandas com estiramento em 2980 cm^{-1} podem ser atribuídas à ligação C-H sp^3 , no qual as deformações que caracterizam os grupos CH_3 podem estar sobrepostas com a deformação em 1550 cm^{-1} . Bandas com estiramentos entre $1650\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ estão correlacionadas a grupos C=C de anel aromático ou olefínicos e grupos carbonílicos de cetonas ou aldeídos conjugados aos grupos C=C, o que justifica o menor comprimento de onda para os grupos C=C e C=O conjugados. Nesta situação, por se tratar de ligninas, a banda C=C refere-se então a grupos aromáticos. Contudo, as bandas com estiramentos característicos de grupos C-H sp^2 podem estar sobrepostas à banda larga na região de 3450 cm^{-1} .

Na região de $1550\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ temos estiramentos referentes a grupos C-O de grupos hidroxílicos de fenóis (1220 cm^{-1}), grupos metoxilas de éteres aromáticos (1250 cm^{-1}) e grupos OH de álcoois primários (1040 cm^{-1}).

Os íons metálicos são atraídos pelos sítios ativos na superfície do modificador, onde existem diferentes grupos funcionais responsáveis por esta atração, tais como fosfato, carboxila, hidroxila e amina (SILVA, 2014). Assim o pó da casca de jabuticaba se apresenta como um potencial modificador para determinação de íons Pb^{2+} .

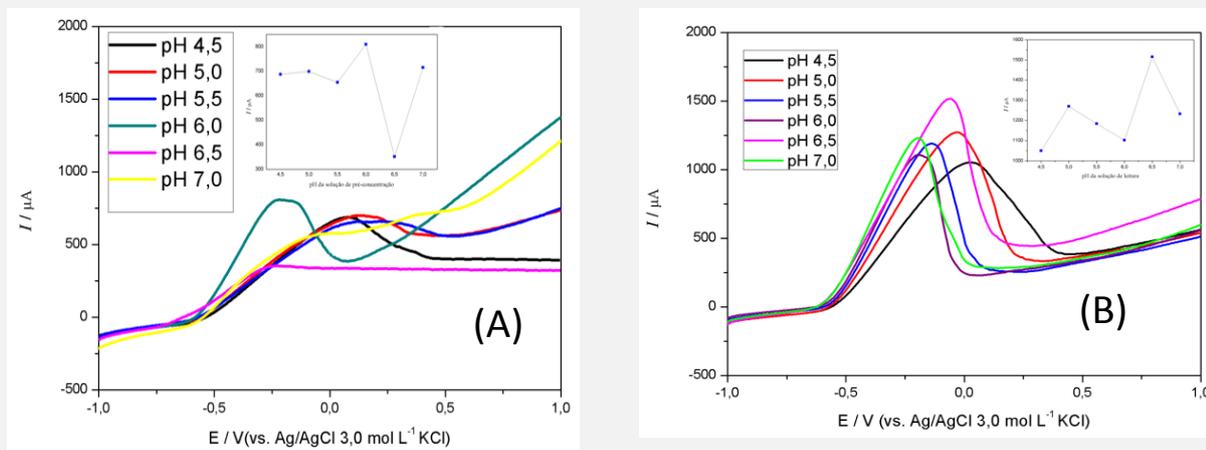
- Caracterização voltamétrica: otimização do eletrodo por voltametria linear
- pH da solução de pré-concentração e leitura

Para analisar os parâmetros de leitura das etapas de pré-concentração e leitura, o eletrólito de suporte foi definido em uma solução tampão acetato de sódio/ácido acético $0,1\text{ molL}^{-1}$ variando apenas o pH de ambas as soluções. Para o estudo de pré-concentração, os valores de pH foram ajustados no intervalo de 4,50 a 7,00.

O EPCM CJ teve sua pasta de carbono preparada com 25% de modificador, com 115 *mesh*. Para a realização do teste variando o pH da solução de pré-concentração, fixou o pH 6,50 para solução de leitura. Após definido o pH da solução de pré-concentração foi realizado então o teste de pH da solução de leitura.

Os resultados destes estudos encontram-se na figura 14.

Figura 14. (A) Voltamograma do teste de pH da solução de pré-concentração.



Fonte: Autoras.

Analisando a figura 14 (A), temos o teste de variação de pH da solução de pré-concentração, assim tem-se que o pH 4,50 apresenta um pequeno pico alargado e já o pH 6,00 apresenta um pico mais definido, destacando entre os demais valores de pH, sendo que os demais apresentam uma pequena variação sem formar um pico definido. Na Figura 14 (B), a variação de pH da solução de leitura, observa-se que o pH 4,50 apresenta um pico alargado, já os picos até o pH 6,00 apresentam uma maior intensidade e maior definição, o pH 6,50 é o que apresenta um pico de maior intensidade e definição, e o de pH 7,00 apresenta uma menor intensidade quando comparado ao pH 6,50. Assim, o pH 6,00 foi definido como ideal para a solução de pré-concentração, e o pH 6,50 foi definido como ideal para a solução de leitura.

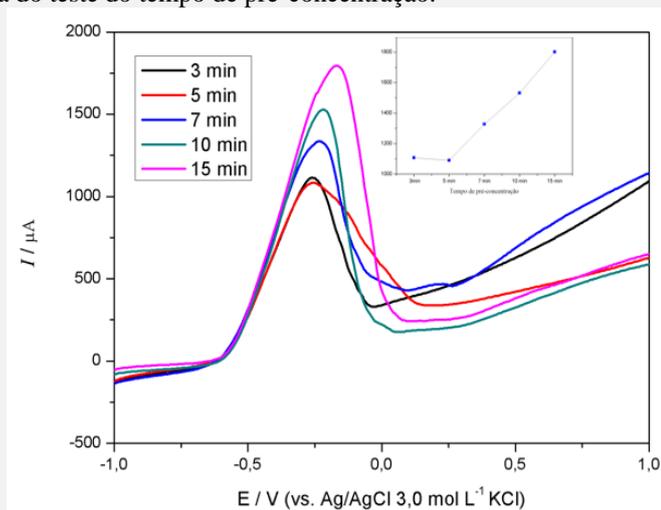
O pH afeta diretamente na determinação voltamétrica, pois, a concentração de H^+ presente no meio influencia na estabilidade da interação entre o analito e a superfície do eletrodo, refletindo assim na resposta do analito. Portanto, para o EPCMBJ, o pH ácido favorece o acúmulo de Pb^{2+} , já que o H^+ é responsável pela maior parte dos íons absorvidos na superfície do eletrodo.

- Tempo de pré-concentração

O parâmetro de tempo de pré-concentração também foi avaliado, este teste é importante, pois, ele indica o tempo em que o eletrodo ficará submerso na solução de

Pb^{2+} para adsorver o metal para que na etapa de leitura seja realizada a redução e redissolução do metal (figura 15). O teste de tempo de pré-concentração pode ser observado:

Figura 15. Voltamograma do teste do tempo de pré-concentração.



Fonte: Autoras.

Identifica-se que uma tendência crescente em relação ao tempo de pré-concentração e a intensidade do pico, ou seja, quanto maior o tempo do eletrodo exposto à solução de íons Pb^{2+} maior a adsorção e conseqüentemente maior intensidade no pico de redução do metal, pensando no menor tempo de análise com resultados satisfatórios, optou-se pelo tempo de 10 min como ideal por apresentar um pico com boa intensidade e definição.

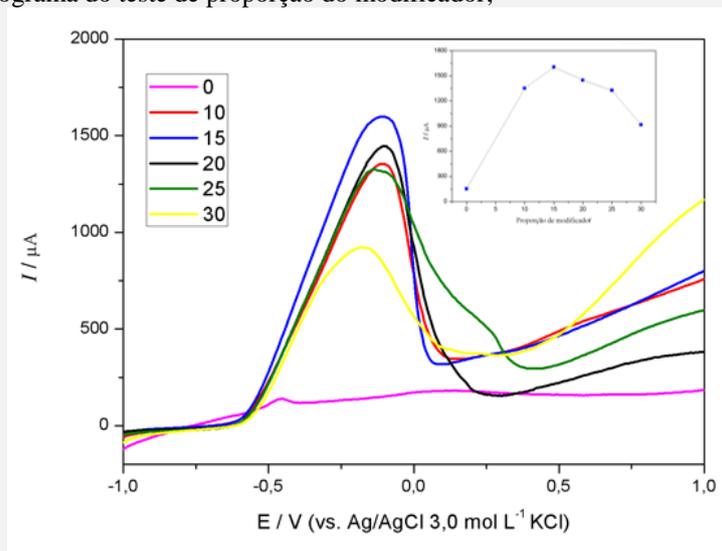
- Proporção do modificador e granulometria

Para a obtenção do melhor desempenho do material modificador, incorporado à pasta de carbono do eletrodo de trabalho, os parâmetros de leitura devem ser otimizados. Portanto iniciou-se a otimização buscando analisar qual melhor proporção do modificador.

Para o teste, preparou-se as pastas de carbono modificadas com as proporções de 0%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% de modificador, foram montados seis eletrodos, um eletrodo para cada proporção de modificador. Após a adição da pasta de carbono no

eletrodo e sua superfície ser polida, colocou-se o eletrodo na solução de íons Pb^{2+} $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para pré-concentração durante 10 min, este procedimento foi repetido para cada leitura. Os resultados deste estudo encontram-se na figura 16.

Figura 16. Voltamograma do teste de proporção do modificador;

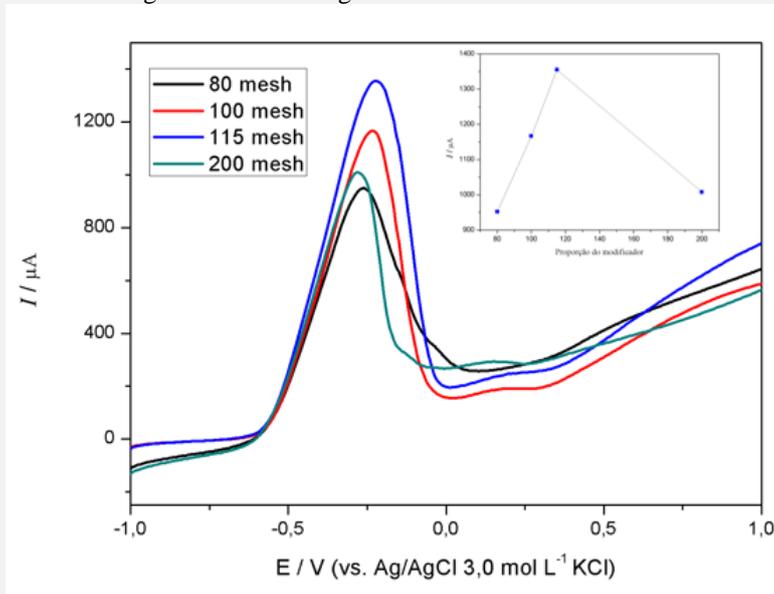


Fonte: Autoras.

Com base no voltamograma obtido do teste de proporção de modificador, figura 16, é possível observar que a proporção de 0% de modificador não apresenta pico, já que o grafite não possui sítios ativos para interação com os íons Pb^{2+} , a proporção 10% apresenta um pico bem definido, com menor intensidade quando comparado ao pico da proporção de 15%, que apresenta a maior intensidade e boa definição, já as demais proporções em que aumenta a quantidade de modificador, diminui a proporção de grafite o que ocasiona a diminuição da corrente, por ser este o material condutor.

Considerando que a granulometria dos grãos do modificador pode interferir na estabilidade da pasta de carbono no eletrodo afetando a intensidade do pico, testou-se a granulometria ideal para a construção do eletrodo. As granulometrias testadas foram de 80, 100, 115 e 200 *mesh*. Para a realização deste teste preparou-se quatro pastas de carbono modificada com a proporção de 15% de modificador sendo cada uma com uma granulometria. Utilizou-se o mesmo eletrodo para o teste realizando a troca de pasta quando necessário, para cada leitura o tempo de pré-concentração foi de 10 min (figura 17).

Figura 17. Voltamograma do teste de granulometria do material modificador.



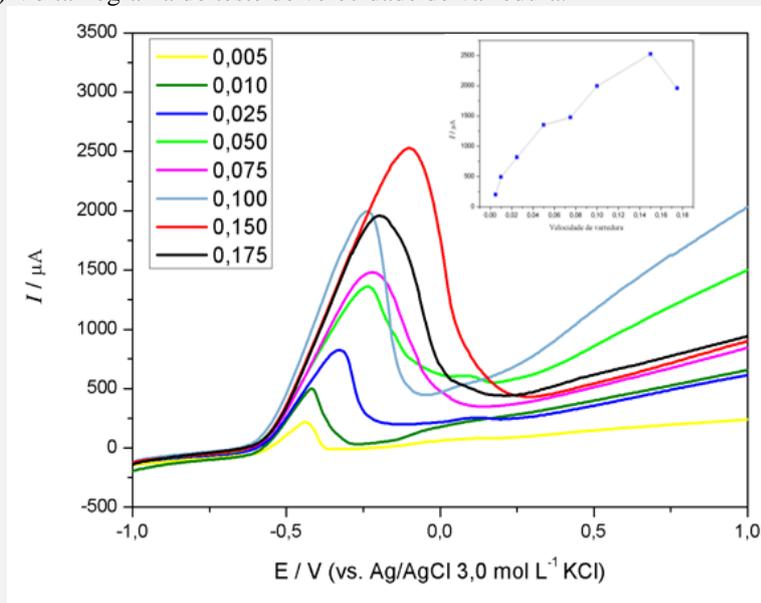
Fonte: Autoras.

Após o teste, pode ser observado que todos os picos apresentam uma boa definição, sendo que a granulometria de 80 *mesh*, é o que apresenta menor intensidade de pico, seguida da granulometria de 200 *mesh*. A granulometria de 115 *mesh* apresenta a intensidade maior do que a de 100 *mesh*. Com base no resultado, entende-se que o tamanho das partículas interfere no sinal obtido, assim, entende-se que este material modificador não deve ser muito espesso ou muito fino para adsorver íons Pb^{2+} , considerando que a adsorção depende também da área superficial do material, com base no resultado obtido a melhor interação do Pb^{2+} e material modificador, foi com a granulometria intermediária, assim o pico com a maior intensidade é o de 115 *mesh*, que foi definido como ideal para os demais testes.

- Velocidade de varredura

O primeiro parâmetro de leitura otimizado por voltametria linear foi o de velocidade de varredura, para esse teste utilizou-se um único eletrodo, para cada leitura o eletrodo foi colocado na solução de pré-concentração por 10 min, sendo que após a leitura o eletrodo foi devidamente lavado e polido. As velocidades de varredura testadas foram 0,005; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,150 $V s^{-1}$ (figura 18).

Figura 18. (A) Voltamograma do teste de velocidade de varredura.



Fonte: Autoras.

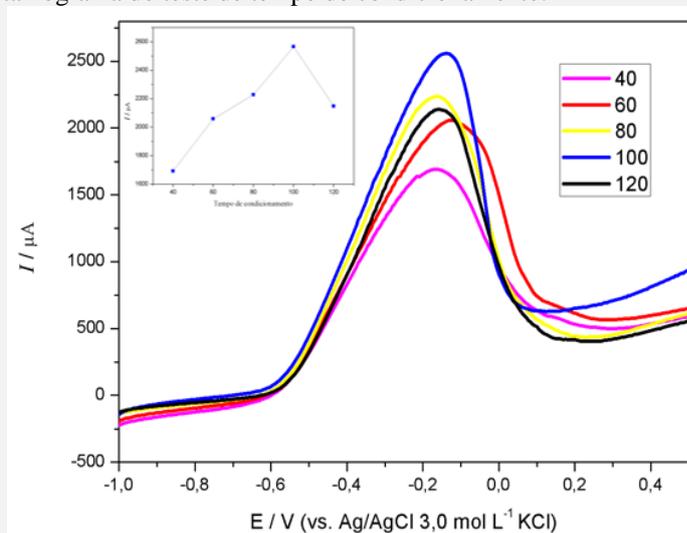
Analisando a figura 18, temos que a intensidade dos picos aumenta conforme a velocidade de varredura diminui em até 0,150 V s^{-1} , e após esse valor a intensidade do pico diminui, assim a velocidade de varredura de 0,150 foi escolhida como ideal para as demais leituras.

- Tempo de condicionamento

Para o teste de tempo de condicionamento, utilizou-se apenas um eletrodo para os testes. Manteve-se as otimizações definidas anteriormente. Os tempos de condicionamento testados foram 40 s, 60 s, 80 s, 100 s e 120 s (figura 19).

Com o resultado do teste de tempo de condicionamento, temos que conforme varia-se o tempo do eletrodo a corrente varia também a intensidade do pico, assim que a intensidade dos picos aumenta, conforme o tempo aumenta em até 100s e posteriormente em 120s a intensidade diminui.

Figura 19. Voltamograma do teste de tempo de condicionamento.



Fonte: Autoras.

- Teste de repetibilidade e reprodutibilidade

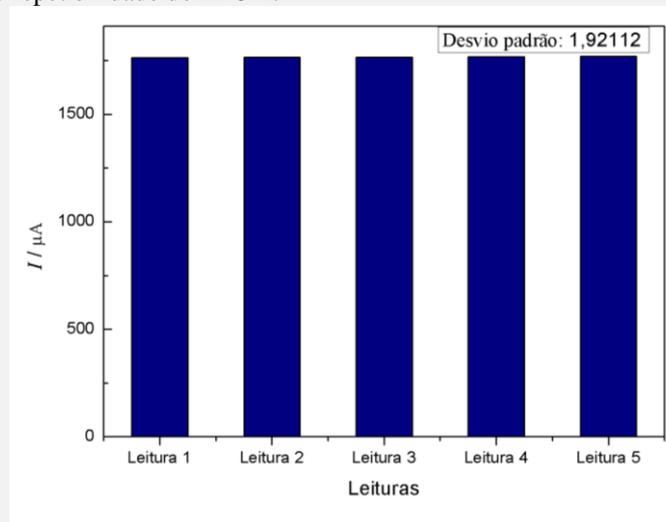
O teste de repetibilidade consiste em avaliar a capacidade de um único instrumento em obter resultados similares ou parecidos em medições sucessivas, já o teste de reprodutibilidade tem a função de avaliar o grau de concordância dos resultados em medições sucessivas, variando condições de medição.

Assim, para realizar o teste de repetibilidade, foi construído um EPCM CJ com 15% de pó de casca de jabuticaba e na granulometria de 115 *mesh*. A análise foi realizada com o potencial de condicionamento de -1,0 V, tempo de condicionamento de 100 s e velocidade de varredura de 0,150 V s⁻¹. A solução de eletrólito de suporte utilizada foi uma solução tampão acetato de sódio/ ácido acético glacial com pH 6,50.

Utilizou-se um único eletrodo para a realização deste teste com tempo de pré-concentração de 10 minutos em solução de nitrato de chumbo 0,01 mol L⁻¹. Este procedimento foi repetido por 5 vezes e os resultados obtidos podem ser avaliados na figura 20.

Os resultados das 5 leituras com o mesmo eletrodo mostram que ele tem uma boa repetibilidade, pois, apresenta um perfil voltamétrico próximo entre as medidas, entre a uniformidade dos picos e na intensidade, ou seja, o EPCM CJ é um eletrodo repetitivo.

Figura 20. Estudo de repetibilidade do EPCMJ



Fonte: Autoras.

O teste de reprodutibilidade foi realizado com 5 eletrodos diferentes de pasta de carbono modificado com 15% de pó de casca de jabuticaba e na granulometria de 115 *mesh*. A análise foi realizada com o potencial de condicionamento de -1,0 V, tempo de condicionamento de 100 s e velocidade de varredura de $0,150 \text{ V s}^{-1}$, em eletrólito de suporte de solução tampão acetato de sódio/ácido acético glacial com pH 6,50.

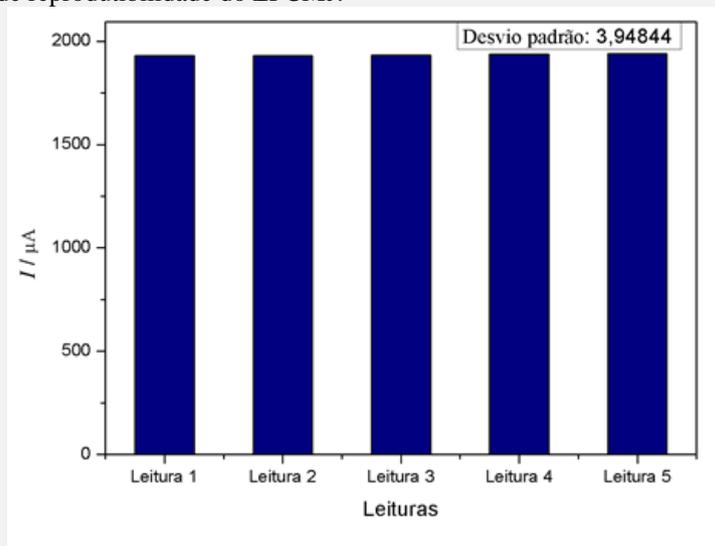
Utilizou-se 5 eletrodos para realizar as medidas voltamétricas, o teste foi feito com tempo de pré-concentração de 10 minutos em solução de nitrato de chumbo $0,01 \text{ molL}^{-1}$, sendo que cada eletrodo foi pré-concentrado separadamente. Este procedimento foi realizado para cada um dos eletrodos e os resultados do teste podem ser observados na figura 21.

Os resultados do teste de reprodutibilidade também está dentro do aceitável, apresentando um desvio padrão de 3,9%, neste teste o valor de desvio padrão é um pouco maior, porque todos os 5 eletrodos foram preparados manualmente, mesmo seguindo o mesmo procedimento para todos, os eletrodos apresentaram uma pequena variação o que ocasionou uma oscilação nas intensidades dos picos.

O teste de repetitividade e o de reprodutibilidade apresentaram bons resultados já que todo o processo de montagem dos eletrodos são manuais, deste modo é sempre necessário trabalhar com o máximo de rigor possível durante a montagem dos eletrodos

para que não apresente grandes variações nas medidas voltamétricas para a detecção de Pb^{2+} .

Figura 21. Estudo de reprodutibilidade do EPCMJ.



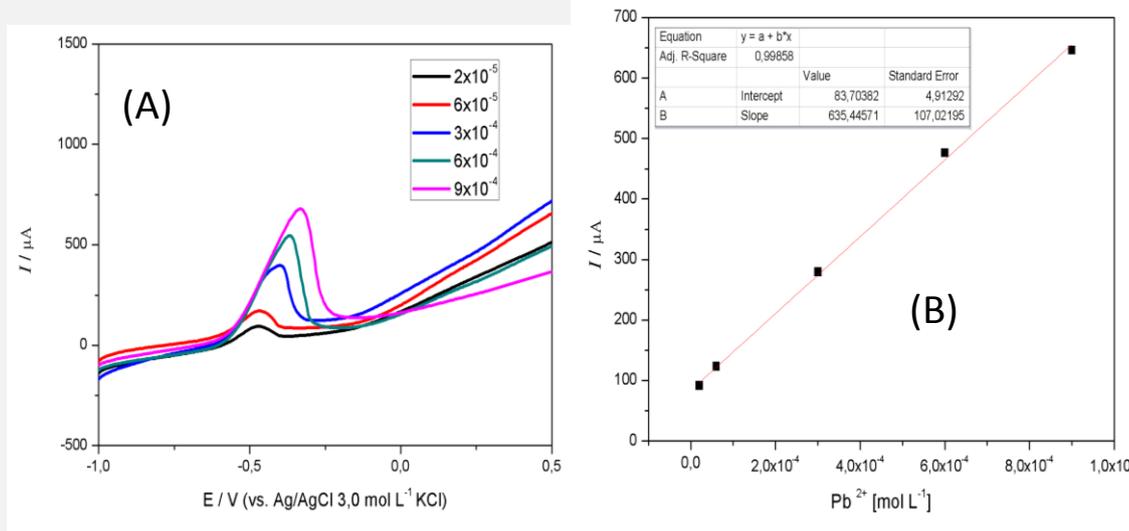
Fonte: Autoras.

- Curva de calibração

Para a construção da curva de calibração foi utilizado o EPCMJ, e para cada concentração de íons Pb^{2+} empregada, o eletrodo foi pré-concentrado por 10 min. As concentrações investigadas foram de 2×10^{-5} ; 6×10^{-5} ; 3×10^{-4} , $3,6 \times 10^{-4}$ e 9×10^{-4} mol L^{-1} de chumbo. As pré-concentrações foram realizadas uma de cada vez antes de cada varredura, sob constante agitação, sendo que toda análise foi realizada em triplicata. Os resultados estão expostos na figura 22.

Na figura 22 (a) observa-se o voltamograma obtido através das leituras das soluções padrão de chumbo, é possível evidenciar a intensidade da corrente é proporcional ao aumento da concentração de íons Pb (II). Na Figura 22 (b), apresenta a curva de calibração da concentração de Pb^{2+} , representada pela equação da reta $y = 83,70 + 635,44x$ e $R^2 = 0,998$, sendo que Y é dado pelo valor da corrente de pico e X é dado pela concentração de Pb^{2+} , com base nesses dados, temos que o EPCMJ apresenta uma resposta linear em concentração de Pb^{2+} entre 9×10^{-4} mol L^{-1} e 2×10^{-5} mol L^{-1} .

Figura 22. (A) Voltamograma das leituras do EPCM em diferentes concentrações de pré-concentração. (B) Gráfico da curva de calibração das varreduras do EPCM em diferentes valores de pré-concentração.



Fonte: Autoras.

O limite de detecção (LOD) foi de $2,75 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e o limite de quantificação (LQD) é de 2×10^{-5} mol L⁻¹,

$$LOD = \frac{3SD}{b} \text{ e } LQD = \frac{10SD}{b}$$

Sendo que SD é o desvio padrão do branco e o b é o coeficiente angular da curva de calibração.

Os EPCM CJ se mostram eficientes quando comparados com outros eletrodos de pasta de carbono modificados citados no quadro 2.

Quadro 2. Determinação da concentração de íons Pb²⁺ em tinturas de cabelo por Voltametria Linear e Espectroscopia de Absorção Atômica.

Amostra	[Pb ²⁺] determinada por Voltametria Linear (%(m/m))	Desvio padrão por Voltametria Linear (%(m/m))	[Pb ²⁺] determinada por Espectroscopia de Absorção Atômica (%(m/m))	Desvio Padrão por Espectroscopia de Absorção Atômica (%(m/m))	Erro relativo (%)
Tintura Capilar	0,0318	$2,08 \times 10^{-4}$	0,0394	$1,19 \times 10^{-4}$	19,3

Fonte: Autoras.

- Determinação de íons Pb^{2+} em amostra de tinta capilar

Para determinação de Pb^{2+} , o EPCMBJ foi colocado por 10 minutos em uma solução da amostra, sob agitação, e posteriormente foram realizadas as medidas em triplicata. A partir dos resultados voltamétricos obtidos, foi possível a quantificação de íons Pb^{2+} na amostra, utilizando o método de adição de padrão, para minimizar a interferência de outros íons, garantindo assim, a visualização do pico de redução do íon desejado e o valor obtido foi posteriormente comparada com o resultado da análise da amostra por EAA e com ao valor máximo permitido pela Legislação vigente.

Analisando o resultado das determinações de íons Pb^{2+} pelas duas técnicas, é confirmada a presença do íon Pb^{2+} na tinta capilar, conforme é descrito na embalagem do produto. A análise da amostra de tinta capilar pelas duas técnicas apresenta valores aproximados, indicando um erro relativo de 19%. Por questões de limitações do equipamento utilizado na determinação voltamétrica, entende-se que este erro se dá pela falta de sensibilidade na determinação, e este erro poderia ser minimizado por meio da utilização da voltametria cíclica, onda quadrada ou pulso diferencial já que são mais sensíveis quando compara da varredura linear. Contudo, a amostra de tinta capilar apresenta um teor de Pb^{2+} dentro do valor que é previsto pela ANVISA, na RDC N° 15/2013 que determina um valor máximo de Pb^{2+} em 0,6 % (m/m).

Conclusão

A caracterização do material modificador, a casca de jabuticaba, mostra que ela apresenta características necessárias para ser um bom material para a adsorção de metais potencialmente tóxicos. A partir dos espectros de FTIR realizados é possível perceber a presença de grupos funcionais que são responsáveis por essa absorção.

A partir da otimização do eletrodo e dos parâmetros de leitura por voltametria linear, é possível notar a importância desta etapa para definir as melhores condições de leitura, garantindo assim maior sensibilidade nos resultados.

Os resultados obtidos utilizando o EPCM CJ, demonstram que este apresenta a eficácia na determinação de íons Pb^{2+} . Considerando o alto custo de análise por outras

técnicas, a voltametria utilizando o EPCM se mostra como uma alternativa mais acessível para a determinação de metais potencialmente tóxicos. Além de mostrar bons resultados para determinação de íons Pb^{2+} em soluções de referência quanto na amostra de tinta capilar, o que indica que o eletrodo tem um grande potencial na análise de íons Pb^{2+} , em amostras reais.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Estadual de Goiás por fornecer a infraestrutura e os recursos necessários que foram essenciais para a conclusão bem-sucedida desta pesquisa. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos e à Professora Dra. Maísa Borges Costa, pela colaboração com comentários perspicazes e sugestões valiosas que melhoraram significativamente a qualidade deste trabalho.

Referências

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Lista de substâncias de uso cosmético: acetato de chumbo, pirogalol, formaldeído e paraformaldeído**, Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 115, de 26 de março de 2013. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0015_26_03_2013.html>. Acesso em 11 jul. 2021.

BATISTA, L.S. **Determinação de chumbo em batons e tinturas capilares por espectrometria de absorção atômica**. 44 f. Trabalho de Graduação (Licenciatura em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal da Fronteira Sul, Rio Grande do Sul, 2017.

CARMO, T. S.; **Biossorção de cromo hexavalente em cascas de frutas**. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 118 f. 2013.

FRAZÃO, E. **Chumbo e os riscos à saúde dos cosméticos**. Mais Saúde, Beleza e Bem-Estar. Disponível em: <https://blog.farmaciaeeficacia.com.br/chumbo-e-os-riscos-a-saude-dos-cosmeticos>. Acesso em: 11 jul. 2021.

MILLA, D. B.; AGUILERA, L. M. C.; KAOUTIT, M.E. et al. **Recent advances in graphite power-based**. Anal bioana chem, p. 3525-3529, 2013.

MONTEIRO, M. D. S.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. C.; SUSSUCHI, E. M. Eletroquímica: Eletrodos Modificados e suas Potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 5, p. 1145–1160, 2020.

MOYO, M.; OKONKWO, J. O.; AGYEI, N. M. Maize tassel-modified carbon paste electrode for voltammetric determination of Cu (II). **Environmental monitoring and assessment**, v. 186, n. 8, p. 4807-4817, 2014.

MURRAY, R. W.; MOSES, D. R. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical chemistry**, v.47, n. 12, p. 1882-1886-1975.

OLIVEIRA, G. A., GEVAERD, A., MANGRICH, A. S., MARCOLINO-JUNIOR, L. H., & BERGAMINI, M. F. Biochar obtained from spent coffee grounds: Evaluation of adsorption properties and its application in a voltammetric sensor for lead (II) ions. **Microchemical Journal**, v. 165, p. 106-114, 2021.

OLIVEIRA, P. R.; TANAKA, A. A.; STRADIOTTO, N. R.; BERGAMINI, M. F. Anodic stripping voltammetric determination of lead (II) and cadmium (II) by using a carbon nanotubes paste electrode modified with ion exchange synthetic resin. **Current Analytical Chemistry**, n.8, p. 520–527, 2012.

PACHECO, W. F., SEMAAN, F. S., DE ALMEIDA, V. G., RITTA, A. G. S., & AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, 5(4), 516-537, 2013.

RIBEIRO, M. F. M. **Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a quantificação de LSD utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono modificado pelo complexo de base de Schiff**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

SILVA, M. K. L. D. **Desenvolvimento de Sensores Eletroquímicos para a Detecção de Metais potencialmente tóxicos**. Dissertação de Mestrado. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS DE BOTUCATU, 2019.

SILVA, R. C. O.; OLIVEIRA, R. **Biossorção de cromo (VI) utilizando cascas de jabuticaba**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 35 f. 2011.

SILVA, R.C. **Preparação e Aplicação de eletrodos de pasta de carbono, modificados com ditiocarbamatos para análise de fármacos**, Dissertação (Mestrado em Química). UFSCar, São Carlos, 2006.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Engagé Learning, 2009, 999 p.