

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CAMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
HENRIQUE SANTILLO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

**CONSTRUÇÃO DE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM
BAGAÇO DE CEVADA (*Hordeum vulgare*) E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO
DE ÍONS CHUMBO (II) EM AMOSTRAS DE BATOM**

DANIEL JUNIOR ALMEIDA DOS SANTOS

Anápolis

2019

**CONSTRUÇÃO DE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM
BAGAÇO DE CEVADA (*Hordeum vulgare*) E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO
DE ÍONS CHUMBO (II) EM AMOSTRAS DE BATOM**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Química

Orientadora: Profa. Dra. Viviane Gomes Bonifácio

Anápolis
2019



TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL (BDTD)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Estadual de Goiás a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UEG), regulamentada pela Resolução, **CsA n.1087/2019** sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

Dados do autor (a)

Nome Completo Daniel Junior Almeida dos Santos

E-mail danielquimico10@gmail.com

Dados do trabalho

Título Construção de Eletrodo de Pasta de Carbono modificado com Bagaço de Cevada (Hordeum vulgare) e Aplicação na Determinação de íons Chumbo (II) em Amostras de Batom.

Data da Defesa 26/ 08/2019

Tipo

() Tese (X) Dissertação

Programa de Mestrado em Ciências Moleculares

Concorda com a liberação documento

[X] SIM

[] NÃO Casos de impedimento: Período de embargo por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo necessita de justificativa junto à coordenação do curso.

- [] Solicitação de registro de patente;
- [] Submissão de artigo em revista científica;
- [] Publicação como capítulo de livro;
- [] Publicação da dissertação/tese em livro.

Anápolis, 22 / 11 / 2019
Local Data

Daniel Junior Almeida dos Santos
Assinatura do autor (a)

Elisiane Gomes Benfácio
Assinatura do orientador(a)

Santos, Daniel Junior Almeida dos.

Construção de um eletrodo de pasta de carbono modificado com bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) e aplicação na determinação de íons de chumbo (II) em amostras de batom

Daniel Junior Almeida dos Santos; Bonifácio, Viviane Gomes. - 2019. 65 f.

Orientadora: Profa. Dra. Viviane Gomes Bonifácio

Co- Orientadora: Profa. Dra. Cleide Sandra Tavares Araújo

Defesa, Universidade Estadual de Goiás, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, 2018.

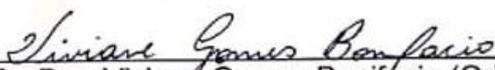
1. Eletrodos. 2. Voltametria de redissolução. 3. Metais I. Daniel Junior Almeida dos Santos. II. Construção de um eletrodo de pasta de carbono modificado com bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) e aplicação na determinação de íons de chumbo (II) em amostras de batom. III. dissertação.

**CONSTRUÇÃO DE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM
BAGAÇO DE CEVADA (*Hordeum vulgare*) E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO
DE ÍONS CHUMBO (II) EM AMOSTRAS DE BATOM**

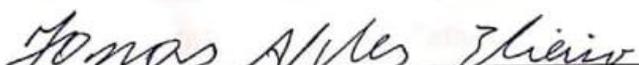
DANIEL JUNIOR ALMEIDA DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

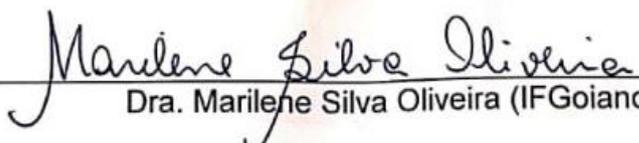
Aprovada em 26/08/2019 por:



Profa. Dra. Viviane Gomes Bonifacio (Orientadora/UEG)



Prof. Dr. Jonas Alves Vieira (UEG)



Dra. Marilene Silva Oliveira (IFGoiano)

Agradecimentos

A Deus pelo dom da vida;

A meu pai Geraldo Almeida (*in memória*) que onde estiver sempre vela por mim.

A minha mãe Terezinha dos santos;

A família que sempre estiveram do meu lado dando apoio e incentivo e sempre compreensíveis com as ausências;

A professora Dra. Viviane Gomes Bonifácio pela oportunidade de ser seu orientando e por tudo que me ensinou tanto âmbito técnico quanto âmbito pessoal ao qual serei eternamente grato;

A professora Dra. Cleide Sandra Tavares Araújo, pela co-orientação, o meu muito obrigado pela confiança;

A todos amigos e colegas da universidade, aos membros do grupo de pesquisa e a todos que estiveram ao meu lado, todo este tempo compartilhando todos os momentos;

Aos demais professores e técnicos de laboratório que contribuíram para a minha formação não só como profissional, mas também como individuo no qual serei eternamente grato;

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro;

A Universidade Estadual de Goiás e ao programa de pós-graduação em Ciências Moleculares pelo suporte dado a pesquisa;

Ao labSense (laboratório de sensores eletroquímicos) da UFPR (Universidade Federal do Paraná) na pessoa Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior e ao LABBES (Laboratório de Analítica, Bioanalítica, Biossensores, Eletroanalítica e Sensores) da UFScar (Universidade Federal de São Carlos) na pessoa do Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho por todo suporte técnico e contribuições feitas a este trabalho.

Muito obrigado a todos!

*“A ciência será sempre uma busca, jamais um descobrimento real. É uma viagem, nunca uma chegada”. **Karl Popper...** “Já os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza e, no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferia morrer a trocar de lugar com o um rei da Pérsia . ” **Johann Joachim Becher.***

RESUMO

As análises químicas requerem cada vez mais técnicas com alta sensibilidade, praticidade e baixo custo. Neste sentido a voltametria por redissolução é uma técnica que, no tocante ao custo benefício em análise de metais, mostra-se eficiente e barata em relação a outras técnicas que envolvem alto custo de equipamento, utilização de gases de alto valor, além limitação de análise in situ. As técnicas voltamétricas são ainda mais eficazes com utilização de eletrodos modificados, para análises específicas. Os adsorventes naturais são exemplos de modificador de eletrodos e a literatura traz boas informações neste sentido. O bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) (BC) é um resíduo da indústria cervejeira, a literatura apresenta resultados satisfatórios do emprego desse material na adsorção de metais, tais como Pb (II), entre outros íons. O BC foi investigado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Infravermelho com Transformada de Fourier IV-TF e técnicas voltamétricas de varredura linear e posteriormente utilizado na construção dos eletrodos. Este trabalho trata do desenvolvimento e aplicação de um eletrodo de pasta de carbono modificado com bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) EPCMBC para a determinação voltamétrica de Pb (II) através de um procedimento simples, rápido e sensível. Os EPCMBC apresentaram repetitividade e reprodutividade e resposta linear entre $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de detecção de $3,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos também foram empregados de modo eficaz na determinação de Pb (II) em amostras de batom. Foi realizado o estudo de íons interferência nas análises de chumbo (II) com os íons Ba^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} e o eletrodo também mostrou-se eficaz. Assim, o EPCMBC mostra grande potencial em ser aplicado na determinação voltamétrica de Pb (II) em amostras reais.

Palavras-chave: *Eletrodos modificados, voltametria de redissolução, adsorção de metais, bagaço de cevada (Hordeum vulgare).*

ABSTRACT

Chemical analysis increasingly requires techniques with high sensitivity, practicality and low cost. In this sense, redissolution voltammetry is a technique that, in relation to the cost-benefit in metal analysis, is efficient and inexpensive in relation to other techniques involving high equipment cost, use of high value gases, and limitation of analysis. *in situ* Voltammetric techniques are even more effective using modified electrodes for specific analytes. Natural adsorbents are examples of electrode modifiers and the literature provides good information in this regard. Barley bagasse (*Hordeum vulgare*) (BC) is a residue of the brewing industry, the literature presents satisfactory results of the use of this material in the adsorption of metals, such as Pb (II), among other ions. The BC was investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared IV-TF and linear scanning voltammetric techniques and subsequently used in the construction of the electrodes. This work deals with the development and application of a modified EPCMBC barley expeller (*Hordeum vulgare*) carbon paste electrode for the voltammetric determination of Pb (II) by a simple, fast and sensitive procedure. EPCMBC showed repeatability and reproducibility and linear response between $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ and detection limit of $3,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. The electrodes were also used effectively in the determination of Pb (II) on lipstick samples. The study of interference ions in the lead (II) analysis with the ions was performed Ba^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} and the electrode also proved effective. Like this, o EPCMBC shows great potential to be applied in voltammetric determination of Pb (II) in real samples.

Key words: *Modified electrodes, redissolution voltammetry, metal adsorption, barley expeller (*Hordeum vulgare*).*

LISTA DE FIGURAS

Figura1: Sistema de análise por voltametria de redissolução.....	15
Figura2: Fotografia da Cevada em grãos.....	19
Figura3: Fotografia do bagaço de cevada secando ao ar livre e em dias diferentes.....	25
Figura4: Fotografias do bagaço de cevada (<i>Hordeum vulgare</i>) moído, seco e separado em diferentes granulometrias.....	26
Figura5: (A) Fotografia dos materiais utilizados na confecção da pasta de carbono e pasta de carbono modificado em que 1 pó de grafite; 2 bagaço de cevada; 3 nujol e P1, P2, P3, P4, P5 consiste da mistura pó de grafite, nujol e BC na proporção de 25, 20, 15, 10, 0% respectivamente (B) Imagem fio de cobre e suporte de PVC (C) Fotografia do eletrodo (fio de cobre acoplado do suporte) (D) Fotografia do eletrodo com e sem a pasta de carbono.....	28
Figura5.1: Produção da PCM e do EPCMBC.....	28
Figura6: Representação do sistema de análise com eletrodos modificados.....	30
Figura7: Espectro de infravermelho do bagaço de cevada.....	33
Figura 7.1- Representação do mecanismo de interação do analito com modificador na superfície do eletrodo de trabalho.....	34
Figura 8: MEV do BC in natura (A) Micrografia aumento 100x (B) Micrografia aumento 10.000x (c) Micrografia aumenta 10.000x com topografia.....	35
Figura 9: (A) Micrografias eletrônica de varredura da PCMBC sem pré-concentração de Pb (II) aumentada 300x (B) Micrografias eletrônica de varredura da PCMBC sem pré-concentração de Pb (II) aumentada 600x (C) Micrografias eletrônica de varredura da PCMBC sem pré-concentração de Pb (II) aumentada 1000x.....	36
Figura 10: (A) Micrografia eletrônica de varredura da PCMBC com a pré-concentração de Pb (II) aumentada 300x (B) Micrografia eletrônica de varredura da PCMBC com a pré-concentração de Pb (II) aumentada 600x (C) Micrografia eletrônica de varredura da PCMBC com a pré-concentração de Pb (II) aumentada 4000x.....	37
Figura 11: (A) Espectroscopia de energia dispersiva da região de adsorção (B) mapa químico misto da região de adsorção.....	37
Figura12: Mapeamento químico PCM (A) Carbono (B) Oxigênio (C) Chumbo.....	38
Figura13: EED (A) região delimitada (B) Espectro PCMBC com adsorção de Pb(II).....	39

Figura 14: Voltamograma com eletrodos com e sem modificador, com pré-concentração e sem concentração.....	40
Figura 15: (A) Voltamograma das variações as proporções de modificador feitos com potencial inicial -1,0 V ; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,025 V/s; tempo de condicionamento 60 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com as médias das varreduras da melhor proporção de modificador.....	40
Figura 16: (A) Voltamograma das leituras dos EPCMBC em diferentes granulometrias feitos com potencial inicial -1,0 V ; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,025 V/s; tempo de condicionamento 60 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) Gráfico com as médias das leituras dos EPCMBC em diferentes granulometrias.....	41
Figura 17: Fotografia eletrodo com a pasta granulometria 80 mesh desprendendo do suporte do eletrodo.....	42
Figura 18: (A) Voltamograma dos EPCMBC em diferentes pH feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,025 V/s; tempo de condicionamento 60 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com as médias das leituras dos EPCMBC em diferentes pH.....	43
Figura 19: (A) Voltamograma dos EPCMBC em diferentes tempos de pré-concentração feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,025 V/s; tempo de condicionamento 60 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com as médias das leituras dos EPCMBC em diferentes tempos de pré-concentração.....	44
Figura 20: (A) Voltamograma dos EPCMBC variando a velocidade de varredura feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,005; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,150 V/s; tempo de condicionamento 60 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com as médias das leituras dos EPCMBC variando a velocidade de varredura.....	45
Figura 21: (A) Voltamograma dos EPCMBC variando o tempo de condicionamento feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,010 V/s; tempo de condicionamento 40, 60, 80, 100 e 120 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com as médias das leituras dos EPCMBC variando o tempo de condicionamento.....	46
Figura 22: (A) Voltamograma dos EPCMBC com repetição de 10 feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,010 V/s; tempo de condicionamento 100 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com a das leituras do EPCMBC.....	47
Figura 23: (A) Voltamograma das leituras do EPCMBC com 10 eletrodos com 1 leitura em cada feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,010 V/s; tempo de condicionamento 100 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico das leituras dos EPCMBC com 10 eletrodos 1 leitura em cada.....	48
Figura 24: (A) Voltamograma dos EPCM com BC com variação nas concentrações das soluções de pré-concentração feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,010 V/s; tempo de condicionamento 100 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico da curva de calibração das varreduras dos EPCMBC com variação nas concentrações das soluções de pré-concentração.....	49

LISTA DE QUADROS E TABELA

Quadro 1: Principais características do processo de fisissorção e quimissorção.....	14
Quadro 2: Exemplos de biossorventes e o íons correspondes adsorção.....	16
Quadro 3: Exemplo de eletrodos modificados com material não natural.....	17
Quadro 4: EPCM com material natural e sua eficiência na análise de determinados íons.....	18
Quadro 5: Resultados varredura de soluções contendo espécies interferentes.....	51
Quadro 6: Teor de íons de chumbo (II) presentes em amostras de batons feitos por EAA e LSV.....	52
Tabela1: Reagentes utilizados nos experimentos.....	24
Tabela 2: Valores em massa e em átomos encontrados na região analisada	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC- Bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*)

°C – grau Celsius

cm - centímetros

E – Potencial

EAAC- Espectrometria de absorção atômica de chama

EAAE- Espectrometria de absorção atômica eletrônica

EEPAI- Espectrometria de emissão com plasma acoplado indutivamente

EED – espectroscopia de energia dispersiva

EAA- espectroscopia de absorção atômica

EPCM - Eletrodo de pasta de carbono

EPCM - Eletrodo de pasta de carbono modificado com bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*)

i - corrente

IV-TF- infravermelho com transformada Fourier

g - Grama

Kg – quilograma

LSV – (do inglês Linear Sweep Voltammetry) Voltametria de Varredura Linear

mA - miliamper

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

µg. L⁻¹ – micrograma por litro

mg. L⁻¹ - miligrama por litro

ml - mililitro

mm – milímetro

min - minutos

mol L⁻¹ - mol por litro

PC – Pasta de carbono

PCM – pasta de carbono modificado

PCMBC - Pasta de carbono modificado com bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*)

pH – potencial hidrogeniônico

PVC – policloreto de vinila

s - Segundos

V – Volts

V/s – Volts por segundo

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	10
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1- METAIS PESADOS E OCORRÊNCIA EM PRODUTOS COSMÉTICOS	11
2.2 - DETERMINAÇÕES DE “METAIS PESADOS”	12
2.3 - ADSORÇÃO DE METAIS COM ADSORVENTES NATURAIS	13
2.4 - VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO	15
2.5 - ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO E ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO ...	16
2.6 - BAGAÇO DE CEVADA (<i>Hordeum vulgare</i>): RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA	19
2.7 - ADSORÇÃO DE METAIS POR BAGAÇO DE CEVADA (<i>Hordeum vulgare</i>)	21
2.8 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS EPCM.....	22
3- OBJETIVOS.....	23
3.1- OBJETIVO GERAL	23
3.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
4- MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1- REAGENTES E VIDRARIAS	24
4.1.1 REAGENTES.....	24
4.1.2 VIDRARIAS	25
4.2- COLETA E SECAGEM DO BAGAÇO DE CEVADA (<i>Hordeum vulgare</i>)	25
4.3- CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	26
4.4- CONSTRUÇÕES DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS (EPCM)	27
4.5- MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS.....	29
4.6 - AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE ANALÍTICA DO EPCMBC.....	31
4.7 EFEITO DE ESPÉCIES INTERFERENTES	31
4.8- TESTE EM AMOSTRAS DE BATOM	32
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5.1- CARACTERIZAÇÃO POR INFRA VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-TF)	33
5.2- CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EED).....	35
5.3- CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICAS: OTIMIZAÇÃO DOS ELETRODOS POR VOLTAMETRIA LINEAR.....	39
5.4- OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE LEITURA POR VOLTAMETRIA LINEAR	44
5.5- TESTE DE REPETITIVIDADE E REPRODUTIBILIDADE	46
5.6- CURVA DE CALIBRAÇÃO E LIMITE DE DETECÇÃO	48
5.7- EFEITO DOS CONTAMINANTES.....	49
5.8- DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II) EM AMOSTRAS DE MAQUIAGENS	51

6- CONCLUSÃO.....	53
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1- INTRODUÇÃO

Metais como chumbo apresentam alta potencialidade tóxica, podendo acarretar sérios problemas a saúde quando presentes em níveis acima do permitido em diferentes produtos de consumo humano. A toxicidade desse metal pode gerar vários efeitos sobre a saúde, pois o acúmulo no corpo humano pode gerar disfunção hepática, distúrbios no sistemas endócrino e nervoso, câncer e deficiência nutricionais (RHAZI, 2019).

O monitoramento desse metal tem atraído considerável atenção. Vários métodos sofisticados e padronizados são empregados para a determinação de traços de metais pesados, incluindo espectroscopia de absorção atômica (EAA), plasma indutivamente acoplado a espectroscopia de massa (ICP-MS) . No entanto, esses métodos envolvem equipamentos caros, sofisticados e com alto custo de manutenção, uso de gases de alto valor além de mão de obra qualificada e, às vezes, uma longa preparação prévia de amostra. (YANG, 2019).

Os métodos eletroquímicos de análises incluindo a voltametria de redissolução anódica, vem sendo amplamente utilizados como ferramentas alternativas aos métodos clássicos, para a determinação de traços de íons de metais pesados, devido ao seu baixo custo, fácil operação, alta sensibilidade e tempo de resposta rápido (HILALI, 2018).

O emprego do eletrodo de trabalho adequado permite que a técnica seja mais eficiente e tenha seus resultados potencializados, com menor custo, mais sustentável e com uma gama de aplicações. A modificação da superfície desses, torna-os capazes de adsorver, separar espécies químicas além do emprego em análises diversas (RIBEIRO, 2014). Um exemplo destes dispositivos são os eletrodos feitos de pasta de carbono modificado com biomassa, a literatura apresentam resultados significativos nas análises de diversos analitos, quanto ao limite a faixa de detecção os resultados são concordantes as análises feitas por técnicas espectroscópicas (MILLA, 2103).

Considerando a necessidade de novos métodos alternativos para análise de metais pesados reprodutíveis, com baixo custo e fácil obtenção, a construção de eletrodo quimicamente modificado com Bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*)

apresenta como uma potencial alternativa para a determinação voltamétrica chumbo (II) .

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- METAIS PESADOS E OCORRÊNCIA EM PRODUTOS COSMÉTICOS

Segundo HARRISON, (1998), “metais pesados” é um termo geral quando se refere a metais com alta massa atômica. A literatura ainda traz várias definições em termo de massa atômica relativa (HOLISTER, 1976), número atômico (LYMAN ,1995) entre outras, porém a mais aceita é que metais pesados são elementos que têm peso específico maior que 5 g cm^{-3} (BERGANINI, 2014).

A expressão “metal pesado” também é usada para designar os metais classificados como poluentes do meio ambiente e em particular os metais de transição que são tóxicos e não podem ser processados por organismos vivos, tais como o chumbo. O tema traz uma grande preocupação devido a toxicidade e efeitos nocivos à saúde causado pela presença destes materiais na água, solo (SANTOS, 2011) alimentos, bebidas, efluentes e em maquiagens (ATZ, 2008).

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata e isso provavelmente foi o início da utilização de metais pelo homem (CANNATA, 2011).

No que se refere ao uso de maquiagens, há registros de que o homem de Neandertal já tinha o hábito de pintar o rosto com substâncias a base de lama e argila de cor vermelha, marrom e amarela. O uso de rímel possui registros nos tempos bíblicos e o pó facial era usado pelos gregos e possuía uma grande quantidade de carbonato de chumbo que era um dos componentes do pigmento branco. O pigmento responsável pela cor rouge era um composto de origem mineral extraído do cinabre (sulfato de mercúrio) (ATZ, 2008).

A presença dos íons de Pb e Hg no rouge, que também era usado como batom, e ocasionalmente eram parcialmente ingeridos, gerava envenenamentos e até mesmo a morte do seus usuários (CRQ, 2011). A contaminação por metais

pesados é um problema evidente no mundo contemporâneo no que se refere ao tratamento e aplicação (FU, 2011).

Nesta classe de compostos, o chumbo é um dos metais mais utilizados devido à sua abundância, baixo custo e facilidade nas suas aplicações, porém carrega o agravante de causar efeitos negativos a saúde, pois quando absorvido pelo corpo, afeta o coração, ossos, intestinos, rins, sistema reprodutivo e nervoso (ZIARATE, 2015). Apesar dos esforços de minimizar a exposição a esse metal, sua exposição ao meio ambiente é muito grande pelo fato da sua vasta aplicação em produtos de consumo cotidiano (AGUSTINI, 2015).

Assim, a remoção de metais pesados deve ser uma prioridade no tratamento ambiental e em produtos aos quais tem sido aplicado, e ainda traz a necessidade do desenvolvimento de metodologias analíticas práticas e eficientes para análise destes materiais (KUCUKKOLBASI, 2013).

2.2 - DETERMINAÇÕES DE “METAIS PESADOS”

No que diz respeito a análise de metais, a literatura cita como as mais utilizadas a espectrometria de absorção atômica de chama (EAAC), a espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (EAAE) (KUCUKKOLBASI, 2013) e espectrometria de emissão com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Tais técnicas, embora muito eficientes, apresentam a desvantagem do alto custo do equipamento e a inviabilidade de seu uso in situ (AGUSTINI, 2015).

A referência para análise de chumbo em cosméticos esta na Resolução RDC nº 44/ 2009, que aprova o regulamento técnico Mercosul sobre lista de substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfume da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), é complementada pela RDC Nº 15/ 2013 que estabelece as impurezas máximas de metais permitidas para os corantes orgânicos artificiais com uso permitido em cosméticos. Para o chumbo, o limite permitido em corantes é de 20 ppm ou 20 mg/kg. Todavia nem no ordenamento jurídico brasileiro, tão pouco no exterior, existe legislação específica quanto a resíduos de elementos tóxicos, tais como Pb^{2+} e outros metais pesados em batom, rímel e sombra, ou em quaisquer outros tipos de maquiagem. O chumbo não

faz parte do rol de matéria prima das maquiagens, de modo que sua ocorrência apresenta-se na forma de contaminante dos corantes e pigmentos de maquiagens.

Anvisa por meio da assessoria de imprensa afirma não existir definição nem regulamento que estabeleça a formulação para batons rímel ou sombra, que entretanto, a empresa fabricante deve atentar-se para as listas de substâncias previstas para cosméticos listados em compêndios internacionais reconhecidos. A assessoria também afirma que o setor, a cosmetovigilância, não teve qualquer denúncia sobre intoxicação por chumbo quando do uso de cosméticos.

O Brasil é o quarto maior consumidor de produtos de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC) do mundo, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos (Abihpec), movimentando US\$ 32 bilhões de dólares em 2017, o primeiro colocado, os Estados Unidos movimentou US\$ 86 bilhões, em segundo vem a China com US\$ 53,5 bilhões e em terceiro o Japão com receita de US\$ 36,1 bilhões.

A Anvisa possui um guia de controle de qualidade de produtos cosméticos, uma abordagem sobre os ensaios físicos e químicos em que descreve metodologia para análise de chumbo. No entanto, o guia não consta métodos voltamétricos para determinação de chumbo.

Como alternativa de análise para o chumbo e outros metais, as técnicas voltamétricas têm ganhado espaço, em especial aquelas que envolvem propriedade de adsorção de materiais aliados a modificação de eletrodos (SEZGIN, 2015), (HEVIA, 2015).

2.3 - ADSORÇÃO DE METAIS COM ADSORVENTES NATURAIS

A adsorção consiste em um processo de retenção de massa que se acumula quimicamente ou fisicamente, na superfície de determinadas substâncias em soluções líquidas ou gasosas (RAULINO, 2011). Essa transferência de moléculas ou íons para tais superfícies ocorre pela interação dos adsorvatos (espécie que se acumula na interfase do material) e os adsorventes (superfície sólida ao qual este se acumula). A adsorção física chama-se de fisissorção e adsorção química é denominada quimissorção (BRASIL, 2017). O Quadro 1 traz algumas das características destes dois tipos de adsorção.

Quadro 1: Principais características do processo de fisissorção e quimissorção.

FISSORÇÃO	QUIMISSORÇÃO
Não específica	Altamente específica
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Mono ou multicamadas	Somente monocamadas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Reversível	Pode ser irreversível
Não ocorre transferência de elétrons	Ocorre transferência de elétrons

Fonte: Adaptação da tabela 3.4 (SANTOS, 2015).

Um dos problemas ambientais mais recorrentes é a contaminação de metais pesados. Tal fato tornou-se uma questão global, devido a toxicidade dessas substâncias, que possuem uma maior bioacumulação no corpo humano e na cadeia alimentar, carcinogenicidades, e outros problemas. Os contaminantes metálicos mais comuns são ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cromo (Cr), arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu) e níquel (Ni), sendo estes encontrados em águas residuárias, solo, efluentes e resíduos industriais. (SHENG *et al.*, 2008).

Os processos de remoção de metais de efluentes aquosos tais como precipitação química, floculação, adsorção com carvão agregam um alto custo e com o agravante da geração de lamas com altas concentrações de metais com descarte complexo (SUD, 2008).

A literatura cita várias alternativas para o emprego de materiais eficientes na adsorção de metais. TARLEY, (2004), utilizou casca de arroz *in natura* para remoção de Al, Cd, Cu, Pb e Zn presentes em efluentes sintéticos e FENG *et al.* (2004), usaram cinzas de casca de arroz como adsorventes de chumbo e mercúrio de águas residuais.

Os adsorventes naturais carregam afinidade e capacidade de interagir com analito de interesse, propriedades essa que são essenciais para um adsorvente. (BARBIER *et al.*, 2000).

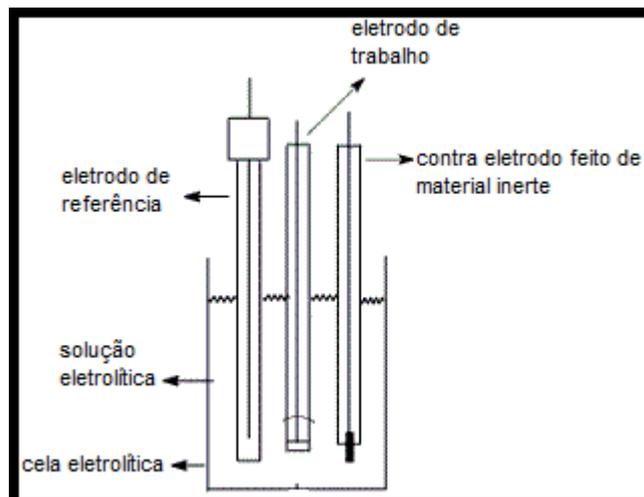
2.4 - VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO

As técnicas voltamétricas são baseadas na medida de corrente elétrica em função do potencial elétrico ($i \times E$) de uma espécie eletroativa (HAGE, 2012). A técnica de voltametria de redissolução tem ampla aplicação em análises químicas, pelo custo operacional, baixo custo de equipamento e sensibilidade quando comparados a determinadas técnicas espectroscópicas (BERGAMMINI et al, 2014). Sua funcionalidade baseia-se na medida de uma corrente resultante da oxidação/redução na superfície de um eletrodo de trabalho, em uma célula eletroquímica, por uma diferença de potencial ao qual o sistema é submetido (FERREIRA, 2015).

O potencial aplicado nos eletrodos é feito de forma variada sob uma velocidade constante. O registro simultâneo da corrente *vs.* potencial é denominado voltamograma (ALEIXO, 2003). O sistema em questão consiste em três eletrodos como mostra a Figura 1, sendo:

- Eletrodo de trabalho: eletrodo em que as espécies são oxidadas ou reduzidas, potencial varia em função de uma referência;
- Eletrodo de referência: Eletrodo com um potencial conhecido;
- Contra eletrodo: Permite conexão elétrica de forma que uma corrente elétrica possa ser aplicada ao eletrodo de trabalho, normalmente feitos de materiais inertes como a platina (SKOOG, 2006).

Figura 1: Sistema de análise por voltametria de redissolução.



Fonte: Adaptação Figura 2 (GUSHIKEM, 2003)

2.5 - ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO E ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO

Os eletrodos de pasta de carbono (EPC) são constituídos basicamente de pó de grafite ou pó de carbono (material condutor) e um aglutinante a exemplo do Nujol (óleo mineral), óleo de rícino (vegetal), querosene e graxa de silicone que formam compostos imiscíveis em contato com soluções aquosas. Esses aglutinantes apresentam baixa volatilidade, pureza e baixo custo. Também deve-se considerar que o pó utilizado tenha uniformidade no tamanho das partículas e que capacidade de adsorção de oxigênio e de impurezas eletroativas seja ausente ou mínima possível (WANG, 2001), (BERNARDELLI, 2009).

O interesse em eletrodos de pasta de carbono modificados, tem se tornado uma fonte de pesquisa cada vez mais rotineira em análise de fármacos (FATIBELLO, 2002) e metais (OLIVEIRA, 2014). O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi utilizado originalmente em 1975 por Murray e colaboradores, a fim de denominar-se eletrodos com espécies quimicamente ativas, devidamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução (BERNARDELLI, 2009).

O Quadro 2, traz algumas referências de materiais que se destacaram na adsorção de metais. Os adsorventes (vide item 1.3 e 1.4) seja biossorventes ou adsorventes naturais, são amplamente utilizados na caracterização de metais devido sua sensibilidade e baixo custo (ALMEIDA, 2014).

Quadro 2: Exemplos de biossorventes e íons correspondentes adsorção

Biossorventes	Íons adsorvidos pelo biossorventes	Referência
Palha de cevada	Au (III), Pt (IV), Pd (II)	CHAND, 2009
Palha de arroz	Au (III)	CHAND, 2009
Quitosana	Pb (II)	KOCAKA, 2012
Cascas de Jatobá-do-cerrado (<i>Hymenaea stigonocarpa</i>)	Cd (II),	OLIVEIRA, 2014
Bagaço de cevada (<i>Hordeum vulgare</i>)	Pb (II)	ARAUJO, 2015

Aproveitando-se das propriedades de adsorção de alguns materiais, cada vez mais estes vem sendo empregados como modificadores de eletrodos de pasta de carbono, o que tem sido um diferencial em análise por voltametria de redissolução, pelo fato de os equipamentos utilizados nas análises serem mais simples quando comparados as técnicas espectroscópicas. As análises são rápidas e há ainda a possibilidade de análises em soluções coloridas ou em suspensão (ALMEIDA, 2014).

Há também a possibilidade de se empregar instrumentos portáteis e compactos para as análises, o baixo consumo de energia torna-os atrativos para o emprego no monitoramento de metais *in situ* (GHIACI, 2007). O Quadro 3 traz algumas referências sobre o tema.

Quadro 3: Exemplo de eletrodos modificados com material não natural

Eletrodos modificados com adsorventes inorgânicos	Ions determinados pelos eletrodos modificados com adsorventes inorgânicos	Referência
Carbono vítreo	Cu (II)	Li et al, 2004
Sílica amorfa funcionalizada com 2-benzotiazol tior	Cd (II), Pb (II)	MARINHO, 2003
Sílica SBA-S	Cd (II), Cu (II), Pb (II)	YANTASEE, 2004
Nanotubos de Biochar e mercúrio	Zn (II)	OLIVEIRA, 2014
Nanotubos de quitosana/carbono reticulado	Cu (II), Cd (II), Pb (II)	WU, 2017

Fonte: Autor

A técnicas eletroquímicas se concentrou em torno de eletrodos constituídos por compostos tóxicos a exemplo do mercúrio, que apesar de possuir boas características de reprodutibilidade e de pureza na região de superfície, também carrega a desvantagem da alta toxicidade (FATIBELLO, 2019).

Os adsorventes naturais (biossorventes) apresentam grande potencial como modificadores pela seletividade, baixo custo e a toxidade, (ALDRETE, 2012) o que faz das técnicas eletroanalíticas uma excelente alternativa para desenvolver métodos simples e precisos para a determinação de vários metais (OLIVEIRA, 2012). O Quadro 4 traz alguns exemplos do emprego de eletrodos de pasta de

carbono modificados (EPCM) com material natural, e o limite de detecção na determinação de íons metálicos.

Quadro 4: EPCM com material natural e sua eficiência na análise de determinados íons

MATERIAL MODIFICADOR	ÍON DE INTERESE	LIMITE DE DETECÇÃO /mol L ⁻¹	REFERÊNCIA
Talos de uva	Cr (VI)	2,2 x 10 ⁻⁶	FLORIDO, 2007
Resíduo de café	Pb (II)	2 x 10 ⁻⁴	ALDRETE, 2012
Serragem de palmeira	Cu (II)	1,0 x 10 ⁻⁸	NOUACER, 2015
Borla de milho	Cu (II)	1,3 x 10 ⁻⁷	MOYO, 2014
Alga (<i>Tetraselmis chuii</i>)	Cu (II)	4,6 x 10 ⁻¹⁰	ALPAT, 2007
Fungo (<i>Rhizopus oryzae</i>)	Pb (II)	0,5 x 10 ⁻⁸	DONMEZ, 2010
Bactéria (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)	Pb (II)	6,0 x 10 ⁻⁷	YUCE, 2011
Biocarvão	Cu (II)	4,0 x 10 ⁻⁷	BERGAMINI, 2014
Arroz preto	Pb (II)	7,04 x 10 ⁻⁸ *	DEVNANI, 2014
Arroz preto	Cd (II)	1,4 x 10 ⁻⁶ *	DEVNANI, 2014
Arroz preto	Cu (II)	1,97 x 10 ⁻⁶ *	DEVNANI, 2014
Arroz preto	Zn (II)	2,1 x 10 ⁻⁶ *	DEVNANI, 2014
Pó de casca de coco	Cd (II)	9,3 x 10 ⁻⁷ *	SATSANGEE, 2014
Casca de limão	Hg (II)	2,6 x 10 ⁻⁷ *	DEVNANI, 2013
Sementes (<i>Leucaema leucocephala</i>)	Hg (II)	9,6 x 10 ⁻⁷ *	DEVNANI, 2013
Fibra nanocelulósica	Cd (II)	7,8 x 10 ⁻⁷ *	RAJAWAT, 2012
Fibra nanocelulósica	Pb (II)	1,6 x 10 ⁻⁷ *	RAJAWAT, 2012
Alga (<i>Porphyridium cruentum</i>)	As (III)	3,3 x 10 ⁻⁸ *	SALED, 2014
*indica que os valores em µg L ⁻¹ da referência original foi convertido para mol L ⁻¹			

2.6 - BAGAÇO DE CEVADA (*Hordeum vulgare*): RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA

A cevada (*Hordeum vulgare*) Figura 2, é um cereal originário do Oriente Médio, é o quinto grão em ordem de importância mundial após arroz, milho, trigo e soja. Com quantidade anual média de aproximadamente 140 milhões de toneladas, e sua maior produção está concentrada em regiões temperadas da Europa, Ásia e América do Norte. Para obtenção de grãos visando a produção de cerveja, o cultivo requer regiões com alta luminosidade, baixa umidade relativa do ar e temperaturas amenas (frescas) durante as fases de formação, enchimento e maturação dos grãos. No Brasil, concentra-se o cultivo nos estados do sul (Paraná, Santa Catarina, Rio grande do Sul) apesar de que entre os anos de 2000 e 2006 foram registradas áreas de cultivo em Goiás e Minas Gerais (DE MORI, 2012).

Figura 2: Fotografia da Cevada em grãos



Fonte: Autor

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CervBrasil), o País tem cerca de 117 mil hectares plantados com cereais destinados à produção da bebida sendo que em 2016, este número fez com que o Brasil fabricasse 14,1 bilhões de litros de cerveja, ficando atrás apenas da China e dos EUA e se tornando o terceiro maior produtor mundial. O setor cervejeiro nacional contribui 1,6% do Produto Interno Bruto (PIB), e com R\$ 23 bilhões de impostos ao ano gerando 2,2 milhões de empregos.

Dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (Mapa) demonstram que existem 610 cervejarias, que fabricam 7.540 produtos, divididos entre cervejas e chopes, números que só aumentam devido ao aumento de empresas de pequeno porte, microcervejarias e brewpubs (bares que produzem sua própria cerveja).

Mesmo sendo o 3º maior produtor de cerveja do planeta, o Brasil necessita importar matéria prima de outros países, principalmente do Uruguai e da Argentina. A indústria cervejeira depende diretamente do malte de cevada cujo 30% de sua demanda é produzida no Brasil, pouco para uma demanda em torno de 1,2 milhão de toneladas por ano, além disso, o lúpulo consumido no país é 100% importado principalmente da Alemanha, país germânico responde por quase 40% da produção mundial (CervBrasil, 2018).

Neste cenário, a indústria nacional busca alternativas a essa dependência, substituindo alguns insumos por milho, xarope de milho entre outros, a fim de ter um produto com refrescância e leveza e também diminuir custos de produção e ter competitividade no mercado internacional (MARCUSO, 2015). Todavia, quando se refere ao bagaço de cevada proveniente das indústrias cervejeiras brasileiras, não é possível afirmar que se trata de um bagaço de cevada puro, pois o mesmo sofre adição de outros cereais.

A Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, legislação que regulamenta a produção bebidas no país estabelece que parte da cevada pode ser substituída por adjuntos como milho, arroz, trigo, centeio, aveia e sorgo em no máximo 45%. Quando as substituições dos adjuntos são superiores a 45%, o rótulo do produto deve apresentar o nome do produto predominante, por exemplo; cerveja de trigo (ROSSETE, 2012). No entanto a próprias indústrias não divulgam tais proporções, e se resguardam do segredo industrial.

O grão de cevada utilizados nas cervejarias corresponde a 85% do subproduto gerado na fabricação de cerveja, material rico em açúcares e proteínas derivados das cascas do grão de cevada pós-produção do mosto (MUSSATTO, 2014).

2.7 - ADSORÇÃO DE METAIS POR BAGAÇO DE CEVADA (*Hordeum vulgare*)

A cevada é empregada na alimentação humana, farinhas ou flocos destinadas a composição de produtos de alimentação infantil, de panificação (pães, doces e confeitados), medicamentos e suplementos alimentares, e também na alimentação animal, como forragem verde, feno, silagem, grãos e na fabricação de rações, mas sua aplicação mais popular é na forma de malte utilizado na fabricação de bebidas (cerveja e destilados) (DE MORI, 2012). Além destas aplicações, outros aspectos deste cereal também são estudados, e em especial, sua propriedade em adsorver metais.

O estudo da adsorção de metais ganha espaço tanto no âmbito de tratamento de rejeitos quanto no uso em técnicas de análises. Vários são os materiais empregados para tais fins devido a sua eficiência, custo baixo ou quase nenhum impacto ambiental (LUNARDI, 2014). Neste panorama, o bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) vem trazendo bons resultados no tocante da adsorção de metais.

O BC é subproduto das indústrias cervejeiras de modo que o Brasil é um dos maiores produtores de cerveja do mundo, conseqüentemente um grande gerador de resíduos desta natureza, que muitas vezes têm seu descarte inadequado ou tem sua utilização na alimentação de animais (AMORIN, 2016).

Em 2010 Khunathai e colaboradores em seu trabalho com cevada, verificou que a mesma tem alta seletividade em relação a Au (III) que é uma das propriedades necessárias para o processo de recuperação deste metal valioso.

Já 2009 Chand e colaboradores avaliou a capacidade de adsorção de carbono de palha de cevada para Au (III), Pt (IV) e Pd (II) obtendo resultados da ordem de 1,47, 0,39 e 0,64 mol/kg, respectivamente.

Em 2015 Araújo e colaboradores desenvolveram um trabalho de caracterização do bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) resíduo de indústria cervejeira antes e após adsorção de íons Pb (II) sendo verificado sua eficiência na adsorção desde metal.

Neste sentido, o bagaço de cevada (BC) torna-se potencialmente viável como modificador de eletrodos de pasta de carbono para análise de metais no emprego de sua propriedade adsorvente.

A versatilidade dos eletrodos modificados com este material permite criar várias alternativas de análises, com alta sensibilidade na determinação e quantificação de metais e é uma ferramenta potencialmente promissora para suplementar ou substituir as técnicas existentes, contemplando os parâmetros de eficiência, agilidade nas análises, custo benefício, portabilidade e a diminuição na produção de resíduos.

2.8 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS EPCM

A desvantagem dos EPCM é a ação restrita em soluções aquosas, além do rápido envelhecimento dos dispositivos e reprodutibilidade, limitando-se a algumas aplicações eletroanalíticas (MILLA, 2013).

No entanto esse tipo de eletrodo possui um aumento considerável em termos de pesquisas no setor, por tratar-se de uma análise eletroquímica útil e de baixo custo quando comparada a técnicas instrumentais que carregam um alto custo com gases e aquisição de equipamentos (RIBEIRO, 2014).

Outra vantagem é a porosidade relativa, inércia química, simplicidade de preparação, inchaço insignificante em solução, encapsulamento de baixa temperatura e alta sensibilidade (MILLA, 2013) é uma característica extremamente vantajosa para este tipo de eletrodo, além da possibilidade de renovação de sua superfície após o uso.

O produto químico ou bioatividade de espécie impregnada, tanto químicas como moléculas biológicas, fazem com que as propriedades dos eletrodos sejam notavelmente melhoradas de modo que o material eletródico possa sofrer modificação interna, o que não ocorre nos eletrodos sólidos convencionais em que a modificação só ocorre na superfície. Isto significa que é possível a co-imobilização de enzimas, cofatores, mediadores e estabilizadores resultando numa configuração de eletrodo sem a necessidade de adição de reagentes durante a determinação (KUBOTA, 2002).

Neste trabalho pretende-se aliar a propriedade adsorptiva do BC com a voltametria de redissolução a fim de obter um eletrodo que torne possível determinar concentrações de chumbo pela técnica de voltametria de varredura linear.

3- OBJETIVOS

3.1- OBJETIVO GERAL

- Construir e avaliar eletrodos de pasta de carbono modificados com bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*), para a determinação e quantificação eletroquímica de Pb (II) pela técnica de voltametria de redissolução anódica de varredura linear.

3.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir eletrodos de pasta de carbono modificados com bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*);
- Testar a eficiência destes eletrodos na adsorção de Pb (II) pela técnica voltametria de redissolução anódica por varredura linear;
- Avaliar o potencial analítico dos eletrodos construídos em termos de adsorção e seletividade de Pb (II);
- Testar a eficiência dos eletrodos em análise de amostras de batom;
- Comparar o desempenho dos eletrodos obtidos com a literatura, com técnicas voltamétricas de varredura linear e espectroscopia de absorção atômica.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

O método do trabalho divide-se em cinco etapas, sendo:

- Coleta e secagem do material;
- Caracterização do material;
- Construção dos eletrodos;

- Estudos voltamétricos;
- Análise de amostras reais.

4.1- REAGENTES E VIDRARIAS

4.1.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados para o preparo das soluções (Tabela 1) foram de grau analítico e utilizados sem purificação prévia. Todas as diluições foram feitas em água destilada e purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore, com resistividade maior que $1,0 \mu\text{s cm}^{-1}$. Os reagentes foram pesados em balança analítica Belengineering modelo M214Al com precisão de 0,1 mg. As medidas de pH das soluções foram realizadas em pHmetro PG 1800 GEHAKA com eletrodo combinado de vidro Ag/AgCl KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 1: Reagentes utilizados nos experimentos

REAGENTE	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA	PUREZA %
Ácido acético	CH ₃ COOH	Neon	99,8
Ácido clorídrico	HCl	Neon	37,5
Ácido nítrico	HNO ₃	Cinética	65,0
Acetado de sódio anidro	CH ₃ COONa	Neon	99,0
Cloreto de Bário dihidratado P.A.	BaCl ₂ .2H ₂ O	Merck	99,9
Cloreto de Ferro (III) hexahidratado P.A.	FeCl ₃ .6H ₂ O	Vetec	97,0- 102,0
Cloreto de Zinco P.A.	ZnCl ₂	Dinâmica	97,0
Grafite em pó	C	Dinâmica	99,5
Hidróxido de sódio P.a	NaOH	Neon	97,0
Nitrato de chumbo P.A.	Pb (NO ₃) ₂	Dinâmica	99,0
Nitrato de cromo nonahidratado P.A.	Cr (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Isofar	98,0
Sulfato de cobre P.A pentahidratado	CuSO ₄ .5H ₂ O	Merck	99,0

Fonte: Autor

4.1.2 VIDRARIAS

As vidrarias e acessórios utilizados no preparo de soluções e na realização das análises passaram por lavagem e descontaminação prévia, visando eliminar espécies orgânicas e inorgânicas que poderiam influenciar na concentração das soluções e nos resultados das medidas.

Antes da utilização de vidrarias e acessórios laboratoriais, eles foram lavados com detergente neutro, deixados imersos em solução de ácido nítrico 10% por 24 horas, lavados abundantemente com água corrente, enxaguados pelo menos 3 vezes com água destilada e finalmente enxaguados 3 vezes com água deionizada.

4.2- COLETA E SECAGEM DO BAGAÇO DE CEVADA (*Hordeum vulgare*)

O bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) (BC) foi coletado em um indústria cervejeira da cidade de Anápolis no estado de Goiás Latitude: -16.3287, Longitude: -48.9534 16° 19' 43" Sul, 48° 57' 12" Oeste. Uma amostra de aproximadamente 2 kg de material residual pós processo de fabricação de cerveja foi coletada em saco plástico limpo. Por se tratar de um material úmido, foi submetido a um processo de secagem em duas etapas sendo:

1° etapa: Secagem ao ar livre;

2° etapa: Secagem em estufa.

A Figura 3 mostra a fotografia do bagaço de cevada no processo de secagem ao ar livre.

Figura 3: Fotografia do bagaço de cevada secando ao ar livre e em dias diferentes



Fonte: Autor

Na 1ª etapa de secagem, a amostra foi espalhada sobre uma superfície de material polimérico limpa sob luz solar. Tal processo ocorreu por 3 dias, tempo no qual a amostra apresentou-se visualmente seca.

Posteriormente à secagem ao ar livre, foi iniciada a segunda etapa, na qual o material foi colocado em uma assadeira Kitchen line com revestimento antiaderente premium dimensão 37x 25.5 x 5 cm e depois levado a estufa de circulação de ar Solab SL-102 com capacidade para 150 litros por 48 h a 48°C de temperatura.

Depois de todo o processo de secagem, o material foi levado a um moinho de de facas TE-650, Piracicaba, Brasil onde foi moído.

O material moído de aspecto heterogêneo com granulometria aproximada de 28 mesh foi passado em peneiras de 80, 100, 115, 150 mesh em que o peneirado (Figura 4) foi armazenado separadamente em frascos de poli etileno tereftalato (PET).

Figura 4: Fotografias do bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) moído, seco e separado em diferentes granulometrias



Fonte: Autor

4.3- CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

O material in natura pós processo de secagem foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho em um aparelho Perkin-Elmer Frontier FT-IR localizado no laboratório de análises instrumentais da Universidade Estadual de Goiás Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas – Henrique Santillo. Foi utilizada pastilha de brometo de potássio (KBr) confeccionada na proporção de 1mg do material para 100 mg de KBr.

Para a análise morfológica, foram feitas varreduras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espetroscopia de Energia Dispersiva (EED) no equipamento Tablete Microscope – TM3030 Plus. Para as análises de MEV e EED, as amostras foram: A pasta de carbono (PC) e a pasta de carbono modificada com bagaço de

cevada PCMBC. As pastas com e sem modificação foram compactadas no suporte do eletrodo e submetidas a incorporação do analito Pb (II), quando necessário (vide item 4.3). Em seguida, as superfícies dos eletrodos com e sem a impregnação do chumbo foram retiradas cuidadosamente do suporte de PVC e colocadas sobre um disco de alumínio de 32 mm de diâmetro, o qual continha uma fita dupla face de carbono com a função de fixar as amostras ao suporte metálico utilizado pelo microscópio eletrônico. Após esta fixação, o suporte contendo as superfícies dos eletrodos foi levado ao MEV foram realizadas as varreduras.

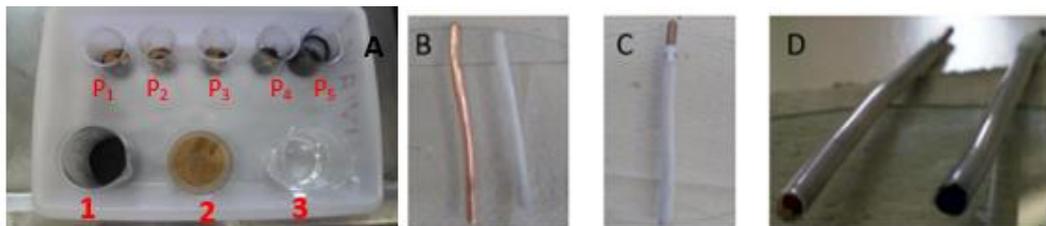
4.4- CONSTRUÇÕES DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS (EPCM)

Para a construção dos eletrodos de pasta de carbono modificados EPCM, foram necessários os seguintes componentes:

- I- Suporte do eletrodo (tubo de Policloreto de Vinila - PVC com diâmetro Interno de 3 mm);
- II- Contato elétrico (fio de cobre com diâmetro de 3 mm);
- III- Pasta de carbono (PC) com ou sem modificação;
- VI- O modificador - Bagaço de cevada (BC) in natura

A Figura 5 traz as fotografias dos componentes utilizados na construção dos eletrodos.

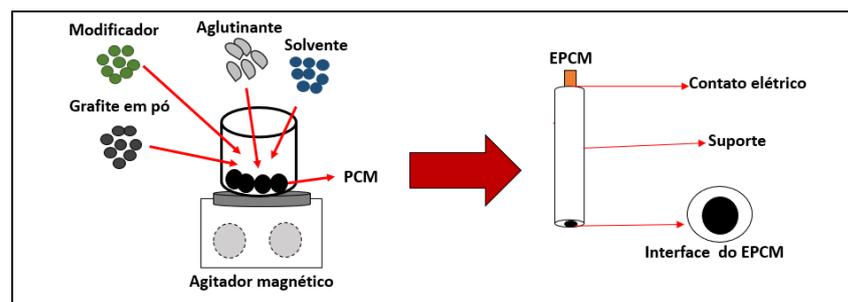
Figura 5: (A) Fotografia dos materiais utilizados na confecção da pasta de carbono e pasta de carbono modificado em que 1 pó de grafite; 2 bagaço de cevada; 3 nujol e P₁, P₂, P₃, P₄, P₅ consiste da mistura pó de grafite, nujol e BC na proporção de 25, 20, 15, 10, 0% respectivamente (B) Imagem do fio de cobre e suporte de PVC (C) Fotografia do eletrodo (fio de cobre acoplado no suporte) (D) Fotografia do eletrodo com e sem a pasta de carbono.



Fonte: Autor

Para a preparação da pasta de carbono foi utilizado como aglutinante, óleo mineral Nujol e como material condutor grafite em pó (Fisher) com pureza de 99%. A pasta de carbono foi preparada em um béquer onde foram adicionados 375 mg de pó de grafite e 125 mg de Nujol. Posteriormente foi adicionado ao recipiente 2 ml de hexano e logo após levado ao agitador magnético a temperatura ambiente sob agitação constante até a secura da pasta. Para a PCMBC, o esquema de produção está representado na Figura 5. 1:

Figura 5. 1: Produção da PCMBC e do EPCMBC



Fonte : Autor

No preparo do eletrodo de pasta de carbono modificado (PCMBC), foram empregadas as seguintes proporções:

- 25% Nujol, 50% grafite, 25% bagaço de cevada;
- 25% Nujol, 55% grafite, 20% bagaço de cevada;
- 25% Nujol, 60% grafite, 15% bagaço de cevada.
- 25% Nujol, 65% grafite, 10% bagaço de cevada

Para a montagem dos eletrodos, o contato elétrico foi inserido dentro do suporte do eletrodo, deixando um espaço de 2 mm em uma das extremidades do tubo de PVC. Neste espaço, ocorreu a adição da pasta de carbono, a qual foi posteriormente compactada através de pressão mecânica sobre uma superfície rígida e lisa e finalmente, polida em uma folha de papel A4 branca, de modo que a superfície do eletrodo se torne plana e pronta para o uso (Figura 5).

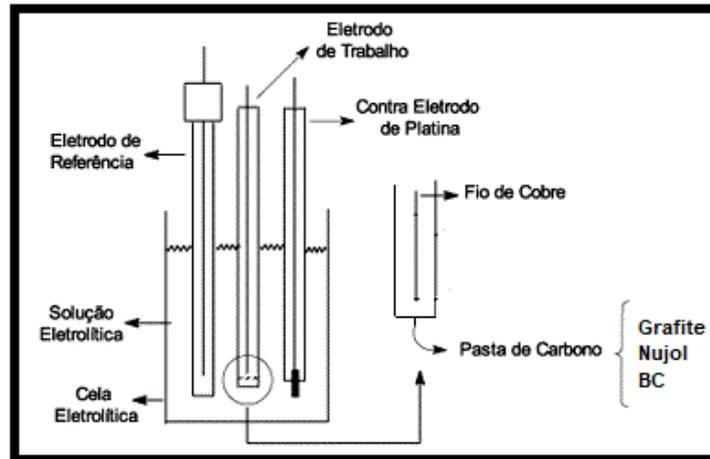
O eletrodo de pasta de carbono (EPC), foi preparado na proporção de 25% Nujol e 75% de grafite.

4.5- MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS

Para caracterizar o perfil voltamétrico e a resposta eletroquímica do (BC) incorporado aos eletrodos de pasta de carbono, foram realizadas análises voltamétricas com o potenciostato/galvanostato PALMSENS, conectado a um computador para gerenciar as análises por meio de programa NOVA 1.7. As medidas foram feitas em uma célula eletroquímica de 25 ml, em um sistema aberto contendo três eletrodos: eletrodo de pasta de carbono modificado como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl KCl 3,0 mol L⁻¹ como eletrodo de referência e eletrodo de platina como eletrodo auxiliar. Os eletrodos foram imersos em uma solução de eletrólito de suporte.

A Figura 6 representa o sistema em questão de modo que o eletrodo foi colocado em um béquer que contém 25 ml de solução tampão de ácido acético / acetato de sódio, com concentração total 0,1 mol L⁻¹, em diferentes faixas de pH e juntamente com analito PbNO₃ 0,01mol L⁻¹. A pré-concentração do metal na superfície do eletrodo sem modificação ou modificado com (BC), ocorreu em condições de circuito aberto, sob agitação constante, por tempos variáveis.

Figura 6: Representação do sistema de análise com eletrodos modificados



Fonte: Adaptação Figura 2 (GUSHIKEM, 2003)

Para as caracterizações voltamétricas foi utilizado a técnica de voltametria por varredura linear, e baseando-se na literatura foram utilizados como parâmetros iniciais potencial inicial -1,0 V ; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,025 V/s; tempo de condicionamento 60 s; tempo de equilíbrio 5 s.

Na montagem da célula eletroquímica foi utilizado uma solução tampão acetato de sódio/ ácido acético, pH 4,50. Para pré-concentração de chumbo nos eletrodos foi utilizado uma solução de chumbo (II) $0,01 \text{ molL}^{-1}$. Todas as varreduras foram feitas em triplicada e os resultados expostos em forma de gráfico e para cada um desses, um voltamograma com perfil predominante.

O procedimento voltamétrico utilizado neste trabalho para a determinação de metais, empregou-se a técnica de voltametria de redissolução adsortiva, com varredura de potencial no sentido anódico que consiste em 4 etapas, sendo:

Etapa 1- Pré-concentração: O eletrodo foi colocado em um béquer contendo eletrólito de suporte e o analito (metal). A pré-concentração do metal na superfície do eletrodo, sem modificação ou eletrodo modificado com (BC), ocorre em condições de circuito aberto, sob agitação constante, por tempos variáveis.

Etapa 02- Redução eletroquímica: nesta etapa o eletrodo é retirado da solução de pré-concentração, lavado com água deionizada e transferido para uma célula eletroquímica, contendo uma solução tampão. Em seguida, ocorreu a redução dos

íons de chumbo (II) pré-concentrados na superfície do eletrodo com aplicação de potencial -1,0 v.

Etapa 03 – Redissolução anódica: na mesma célula eletroquímica onde ocorreu a etapa de redução, é aplicada a varredura de potencial, com potencial inicial e potencial final de acordo com o metal analisado. A forma de aplicação do potencial ocorre por varredura linear, pulso diferencial ou onda quadrada, sendo que no fim de cada varredura obtém-se o respectivo voltamograma.

Etapa 04- Renovação da superfície do eletrodo: o eletrodo foi retirado da célula eletroquímica e polido mecanicamente em papel A4 branco, para a remoção do analito pré-concentrado e preparação de uma nova superfície para análise.

4.6 - AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE ANALÍTICA DO EPCMBC

Para avaliar o desempenho analítico do EPCMBC, foi construída uma curva de calibração em que foi construído um EPCM com % 20 BC e na granulometria 115 mesh. A análise foi feita com o potencial de condicionamento -1,0, tempo de condicionamento em 100 s e variação na velocidade de varredura em 0,010 v/sunidade? com tempo de equilíbrio de 5 s. Na célula eletroquímica foi usada solução tampão de acetato de sódio/ ácido acético glacial com pH 3,50.

Para a varredura utilizou-se um eletrodo que foi mergulhado por 5 minutos em soluções com concentração conhecida de chumbo sob agitação e posteriormente foi feita a varredura. As concentrações de chumbo foram 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 5×10^{-5} , 1×10^{-5} , 5×10^{-6} e 1×10^{-6} mol L⁻¹.

4.7 EFEITO DE ESPÉCIES INTERFERENTES

Foram realizadas medidas com o EPCMBC para a determinação de Pb (II) na presença de possíveis espécies interferentes como Ba²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ e Zn²⁺ que foram adicionadas a solução de Pb(NO₃)₂ com concentração 0,01 mol L⁻¹ a qual foi utilizada para a pré-concentração de Pb (II) por 5 minutos. As espécies interferentes e suas concentrações são aquelas preconizadas pelo CONAMA 430 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, sendo as seguintes espécies e concentrações

empregas neste estudo: Ba^{2+} $3,64 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Cr^{3+} $1,92 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; Cu^{2+} $1,57 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Fe^{3+} $2,69 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; Zn^{2+} $7,65 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A varredura realizada EPCMBBC foi feita aplicando um potencial de condicionamento -1,0, tempo de condicionamento em 100 s e variação na velocidade de varredura em 0,010 e com tempo de equilíbrio de 5 s. Na célula eletroquímica foi usado solução tampão de acetato de sódio/ ácido acético glacial com pH 3,50.

4.8- TESTE EM AMOSTRAS DE BATOM

Diante do enorme panorama de consumo de maquiagem, foi escolhido como amostras reais para o teste de eficiências dos eletrodos 3 tipos de batom:

- Batom de uso adulto fabricado nos Estados Unidos: Amostra 1;
- Batom de uso adulto fabricado na China: Amostra 2;
- Batom de uso infantil fabricado na China: Amostra 3;

Os batons foram adquiridos em lojas do comércio local da cidade de Anápolis no estado de Goiás Latitude: -16.3287, Longitude: -48.9534 16° 19' 43" Sul, 48° 57' 12" Oeste e beneficiadas nos laboratórios de química da Universidade Estadual de Goiás.

Foram pesados 0,300 g de cada um de cada batom e posteriormente colocados em béqueres de 50 ml e levados à estufa de circulação de ar Solab SL-102 com capacidade para 150 litros por um período de 3 horas a uma temperatura de 80 °C para pré-digestão dos componentes orgânicos. Após esse período, foram retirados e deixados para resfriamento até que atingissem a temperatura ambiente.

Depois foi adicionado a cada béquer 3 ml de HNO_3 P.A. e estes foram levados a aquecimento em chapa aquecedora até a ebulição por um período 2h30min. Durante o processo, foi feita a reposição de 2 em 2 ml de HNO_3 , sendo gastos 12 ml a fim de todo o processo. Esta etapa foi realizada dentro de uma capela devido a liberação de vapores.

Logo após os processos de digestão das amostras, estas foram resfriadas até a temperatura ambiente e todo processo foi repetido substituindo HNO_3 por HClO_4 e, ao final de todo o processo de digestão com os dois ácidos, o produto resultante foi

transferido para balões de 50 ml e completados os volumes com água deionizada. O conteúdo dos balões foi transferido para frascos de polietileno (PE) e posteriormente utilizados como solução de pré-concentração de chumbo nos eletrodos para realização das medidas voltamétricas e por espectroscopia absorção atômica (EAA).

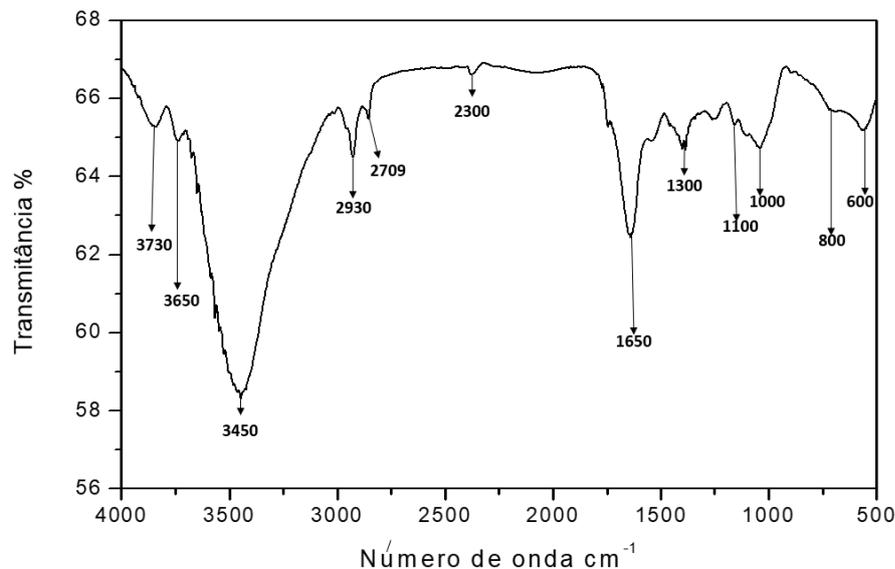
As análise por EAA foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG) em um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer precisely aanalyst 400 de chama e com lâmpada de cátodo oco de Pb.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- CARACTERIZAÇÃO POR INFRA VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-TF)

As caracterizações por Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foram feitas na amostra do BC in natura em que o espectro correspondente encontra -se na Figura 7.

Figura 7: Espectro de infravermelho do bagaço de cevada



Fonte: Autor

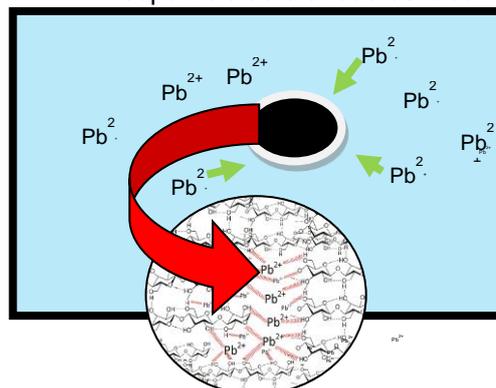
A metodologia de análise de espectros IV-TF de (LOPES,2004), foi feita a interpretação, sendo possível constatar que o material possui uma banda centrada

na região 3450 cm^{-1} que pode ser atribuída a estiramento O-H. Este grupo é comum em biomassa por ser característico em proteínas, ácidos graxos, carboidratos em unidades de lignina, dados semelhantes forma encontrados nos trabalhos (STUART, 2004) em unidades de lignina e de cascas do Jatobá-do-cerrado, (*Hymenaea stigonocarpa*) (MATOS,2014) que em regiões semelhantes encontraram valores próximos ao encontrados neste estudo.

Aparecem também picos na região 2930 cm^{-1} que pode ser atribuído à ligação C-H referente a grupos CH_2 , além da banda 1650 cm^{-1} relacionadas a ligação C=O, e banda 1630 cm^{-1} referente a amida. Ainda um pico na região 1540 atribuída a ligação C-N e à deformação da ligação N-H. Na região 1041 cm^{-1} um estiramento referente a ligação C-O e uma na região 802 cm^{-1} que pode ser atribuída ligação C-H (SILVERSTEIN,2006). Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de ARAÚJO et al., (2013) em estudos com semente de *Moringa oleifera* através do resultado do IV-TF.

A presença de dos grupos hidroxilas, aminas e amidas destaca a potencialidade do BC como material adsorvente. A presença de tais grupos, e em particular grupos funcionais ácidos e base fracos, são os principais componentes de materiais biossorventes, de modo que esses grupos podem interagir facilmente com chumbo de acordo com a teoria do equilíbrio ácido base (BHATTI et al., 2007). O argumento reforça-se pelo trabalho de ARAUJO, (2015), em estudos de caracterização de BC por IV-TF, no qual foi verificado eficiência do material na adsorção de chumbo. A aproximação do Pb (II) com grupos carbonila e aminas levam a formação de um complexo resultado da adsorção química do íons metálico com a biomassa. (HOUSERCROFT, 2013; PAIVA, 2008). A Figura 7.1 mostra o possível mecanismo da interação do modificador com o analito.

Figura 7.1- Representação do mecanismo de interação do analito com modificador na superfície do eletrodo de tabalho.



Fonte: Autor

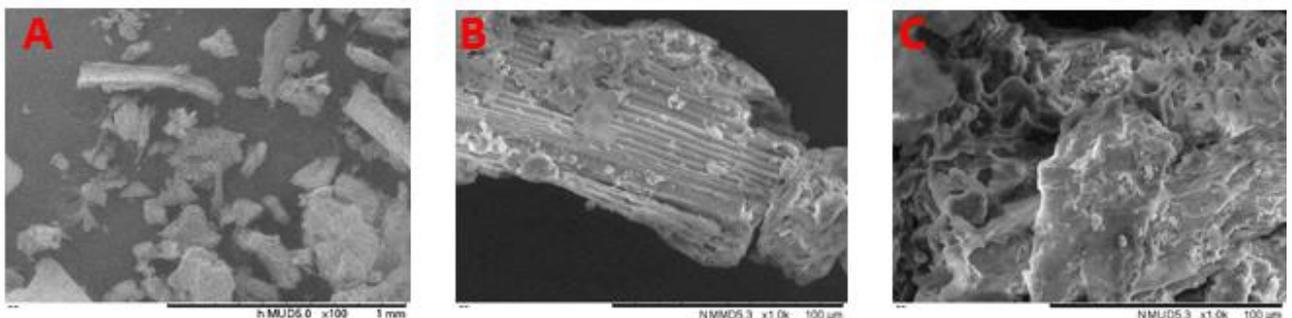
Na Figura 7.1 temos que:

- Representa a solução contendo íons de Pb^{2+} ;
- Representa a superfície do EPCMBC;
- Representação do mecanismo de interação do modificador com analito na superfície do eletrodo.

5.2- CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EED)

No BC in natura foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de avaliar a superfície do material. As micrografias estão expostas na Figura 8 (a) (b) (c).

Figura 8: Micrografias eletrônica de varredura do BC in natura (A) Micrografia aumentada 100x (B) Micrografia aumentada 10.000x (c) Micrografia aumentada 10.000x com topografia



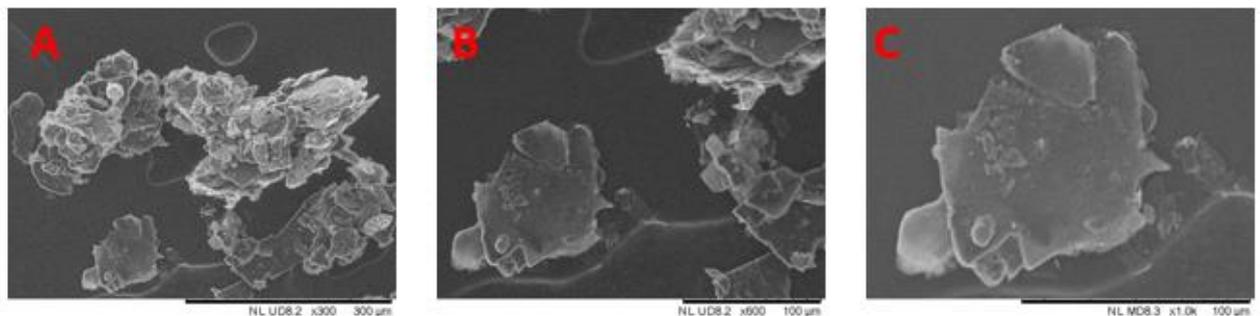
Fonte: Autor

Na Figura 8 (A), a micrografia aumentada em cem vezes, pode-se observar que a superfície do material apresenta uma distribuição heterogênea com características de fibras e de conglomerados. A Figura 8 (B), com um aumento da imagem de 10 mil vezes é possível ver que o material apresenta um aspecto rugoso e regiões de deformação e porosidade, características ficam mais evidentes quando observa-se a figura 8 (C) cujo foco é uma região mais específica.

Os interstícios e a irregularidade que o material apresenta em sua superfície traz evidências que ele possui condições favoráveis para a adsorção de espécies metálicas.

Com outra fração do material in natura sem nenhum tratamento químico foi feita a homogeneização em proporções e condições descritas anteriormente com o pó de grafite e Nujol resultando na PCM que também foi feita à varredura MEV. Os resultados estão expostos na Figura 9 (A) (B) (C).

Figura 9: (A) Micrografias eletrônica de varredura da PCMBC sem pré-concentração de Pb (II) aumentada 300x (B) Micrografias eletrônica de varredura da PCMBC sem pré-concentração de Pb (II) aumentada 600x (C) Micrografias eletrônica de varredura da PCMBC sem pré-concentração de Pb (II) aumentada 1000x.

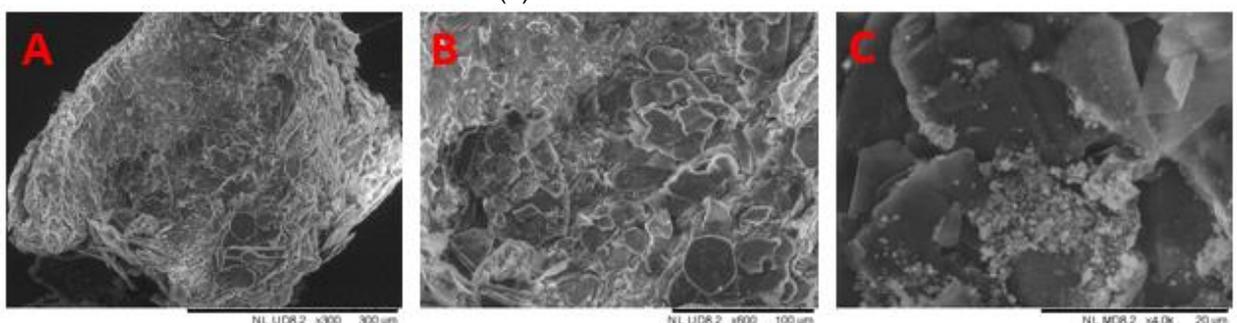


Fonte: Autor

Com PCM verificou-se a continuidade na distribuição heterogênea, porém com alteração na morfologia do material como pode-se observar na Figura 9 (A) a micrografia aumenta 300 vezes sendo possível verificar uma diminuição nas características de fibras e, na Figura 9 (B) a manutenção na forma de aglomerados. Que também pode ser visto na Figura 9 (C).

Para verificar possíveis alterações na camada externa do EPCMBC, após o processo de Pré-concentração, teve sua superfície cuidadosamente retirada e posteriormente foi realizado varredura por MEV. As micrografias correspondentes são mostradas na Figura 10 (A) (B) (C).

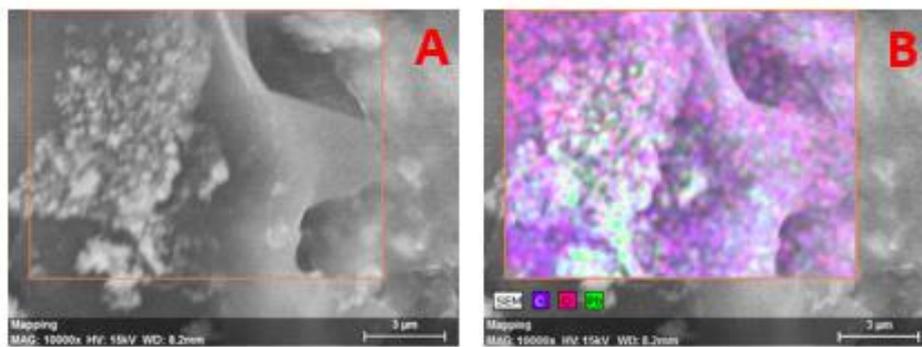
Figura 10: (A) Micrografia eletrônica de varredura da PCMBC com a pré-concentração de Pb (II) aumentada 300x (B) Micrografia eletrônica de varredura da PCMBC com a pré-concentração de Pb (II) aumentada 600x (C) Micrografia eletrônica de varredura da PCMBC com a pré-concentração de Pb (II) aumentada 4000x



Fonte: Autor

Na comparação entre as Figuras 9 e 10 é notória a mudança na topografia quanto no aspecto da amostra, fato que está diretamente ligado a adsorção de íons de Pb (II). Todavia, para confirmação de que os pontos mencionados na Figura 10 (C) correspondem à incorporação dos íons de Pb (II), foram realizadas análises por EED (espectroscopia por energia dispersiva) e os resultados estão expostos na Figura 11 (A) (B).

Figura 11: (A) Espectroscopia de energia dispersiva da região de adsorção (B) mapa químico misto da região de adsorção



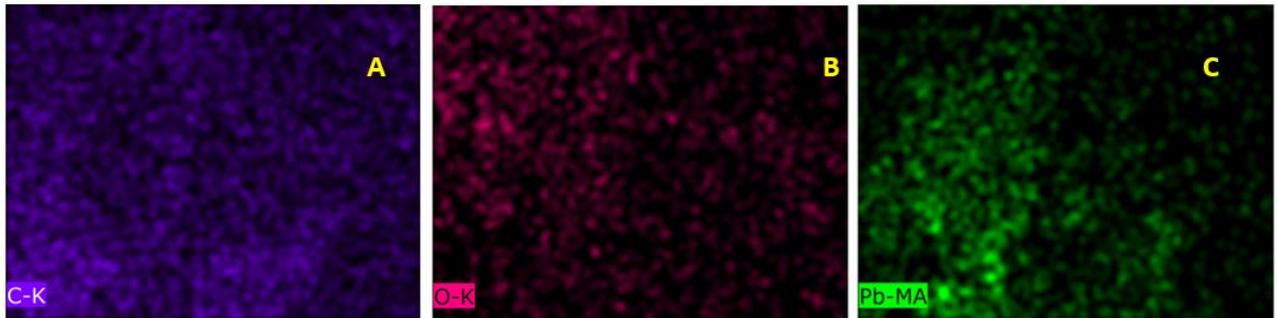
Fonte: Autor

A técnica fornece informações a respeito da composição química elementar das amostras analisadas. Esta técnica se baseia na incidência de um feixe de elétrons na amostra, o que promove a excitação dos elétrons das camadas internas e a geração de raios-X característicos de cada elemento.

A análise de EED para o EPCM, em particular na região selecionada, Figura 11 (A), apresentou os elementos presentes na pasta como pode ser observado nos pontos coloridos Figura (B), sendo pontos de cor roxa referentes a átomos de carbono (C), de cor lilás Oxigênio (O) e em verde os íons Pb II. A origem dos elementos C e O são da própria matéria prima do qual foi produzida a pasta, e o Pb vem da solução de pré-concentração.

Visando complementar as informações obtidas pela análise de EED em que foi possível visualizar a distribuição e interação da PCM com Pb na superfície do eletrodo, foi feito o mapeamento químico individual dos elementos encontrados como mostra a Figura 12.

Figura 12: Mapeamento químico PCM (A) Carbono (B) Oxigênio (C) Chumbo

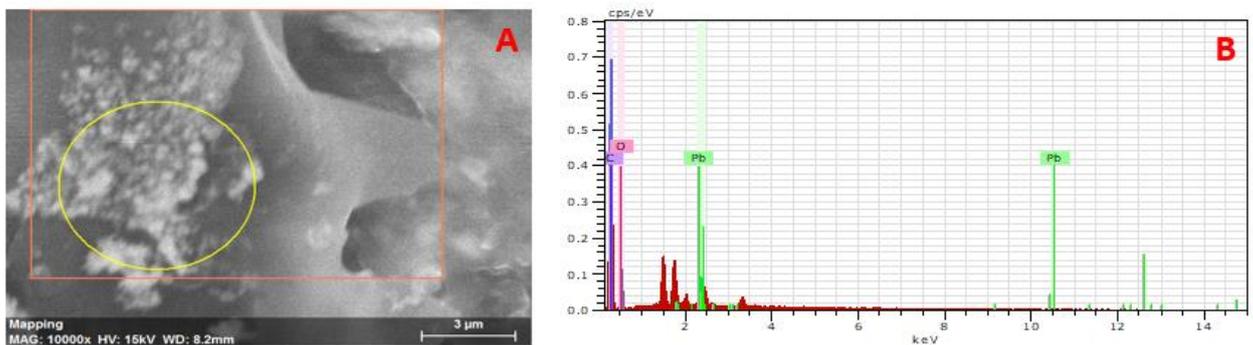


Fonte: Autor

No mapa químico obtido para PCM, a cor roxa corresponde a átomos de C Figura 12 (A), a lilás ao O Figura 12 (B) e verde ao Pb Figura 12 (C) em consonância com a Figura 11B, fato que confirma a interação da PCMBC com Pb e sua respectiva adsorção.

Em termos quantitativos, observando o espectro da Figura 13 (B) referente a quantificação de elementos, a região selecionada Figura 13 (A) mostra que houve a adsorção de Pb proveniente na solução de pré-concentração e que os demais pontos do espectro são oriundos da matéria prima.

Figura 13: EED (A) região delimitada (B) Espectro PCMBC com adsorção de Pb(II)



Fonte: Autor

Em termos quantitativos foi possível verificar o percentual em massa e em átomos como mostra a Tabela 1:

Tabela 2: valores em massa e em átomos encontrados na região analisada

ELEMENTOS	NÚMERO ATÔMICO	% Em Massa	% Em ÁTOMOS
carbono	6	54,56	79,94
chumbo	82	30,57	3,41
oxigênio	8	14,87	16,65

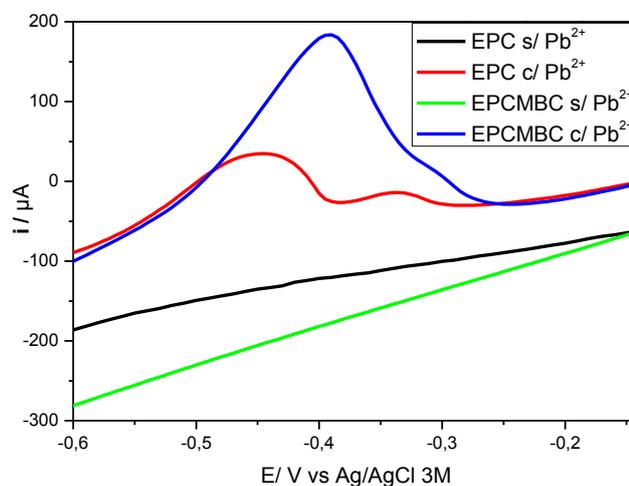
Fonte: Autor

Com resultados obtidos com MEV e EDS foi possível comprovar que os íons chumbo (II) estão sendo adsorvidos pela EPCMBC e o dispositivo mostra eficiente potencialmente na determinação de íons Pb^{2+} .

5.3- CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICAS: OTIMIZAÇÃO DOS ELETRODOS POR VOLTAMETRIA LINEAR

As caracterizações voltamétricas têm como objetivo avaliar o perfil voltamétrico do (BC) adicionado ao eletrodo de pasta de carbono e verificar o desempenho do eletrodo com relação a capacidade de incorporação e determinação de íons metálicos.

Figura 14: Voltamograma com eletrodos com e sem modificador, com pré-concentração e sem concentração.

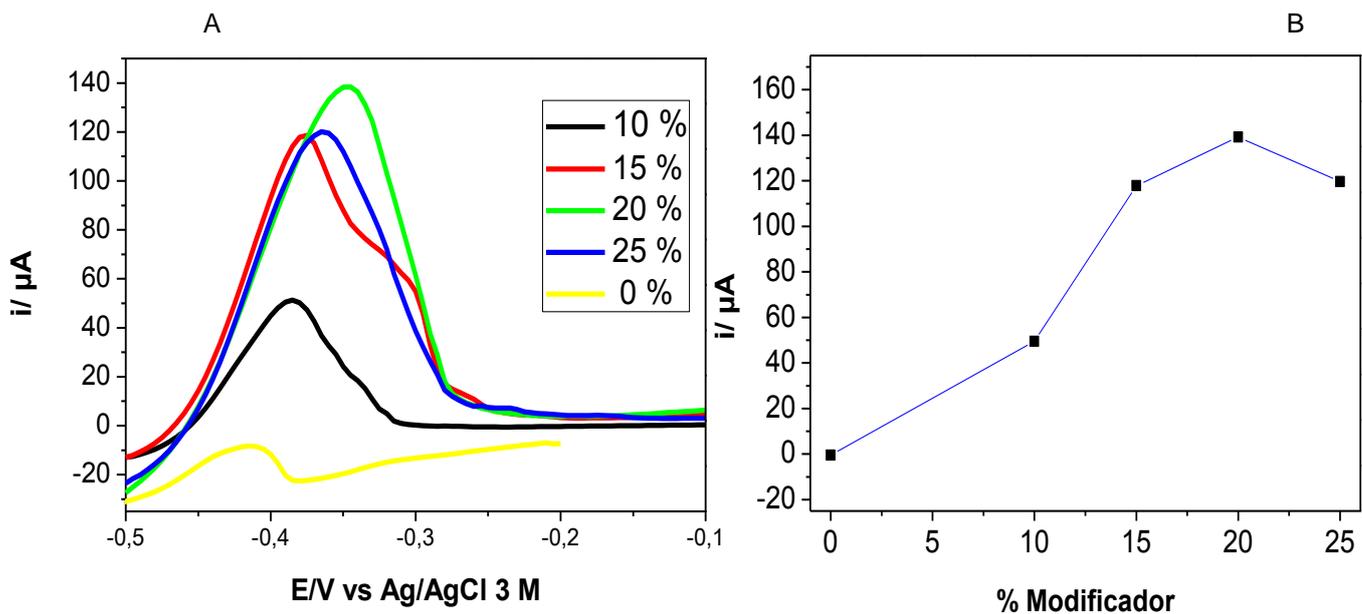


Fonte: autor

Podemos observar um aumento significativo da corrente quando empregamos o eletrodo modificado, em comparação com o eletrodo não modificado.

Estudo inicial foca nas melhores condições para formação de uma pasta com máximo de eficiência de modo que o primeiro parâmetro foi encontrar a proporção ideal de modificador. Os resultados estão na Figura 15 (A) e 14 (B).

Figura 15: (A) Voltamograma das variações às proporções de modificador feitos com potencial inicial -1,0 V ; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,025 V/s; tempo de condicionamento 60 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com as médias das varreduras da melhor proporção de modificador.



Fonte: Autor

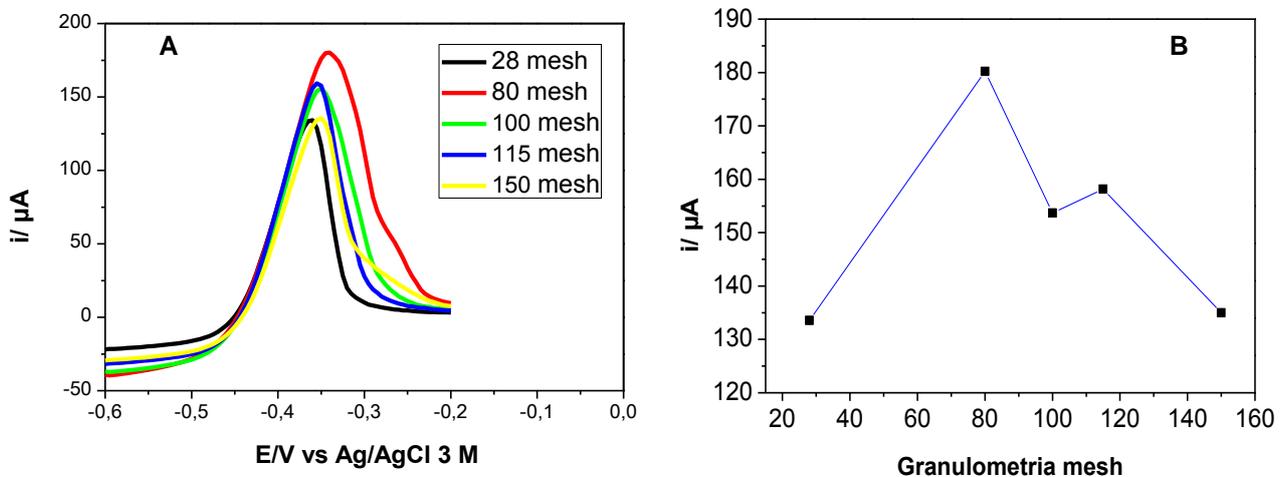
Para o estudo foram construídos 5 eletrodos sendo um com PC, denominado de branco por não conter o BC e quatro com a PCM na proporção 10, 15, 20 e 25% de BC. Os eletrodos separadamente, foram colocados por 5 minutos em solução $0,01\text{molL}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{II})$ sob agitação e posteriormente foi feita a varredura na célula eletroquímica.

A melhor combinação foi na proporção 20% de modificador tanto na intensidade de corrente quanto na uniformidade do pico. Já com 10% e 25% houve boa uniformidade no pico, porém uma menor intensidade de corrente e com 15% apresentou intensidade de corrente equivalente ao pico de 25%, porém o pico não uniforme. Visto que na combinação 20% de BC tem-se o melhor resultado, parâmetro que foi adotado para os demais testes.

O estudo da granulometria traz informações da estabilidade da pasta. O tamanho das partículas pode interferir na condutividade. Partículas muito grandes podem gerar vacâncias o que pode ocasionar a diminuição da intensidade de corrente. Já muito pequenas podem diminuir a capacidade de adsorção.

Para o teste da granulometria foram preparados 5 eletrodos compostos por 20% de BC nas granulometrias de 28, 80, 100, 115 e 150 mesh. Os eletrodos separadamente, foram colocados por 5 minutos em uma solução $0,01\text{molL}^{-1}$ de chumbo sob agitação e posteriormente foi feita a varredura. Os resultados encontram-se na Figura 16 (A) e 16 (B).

Figura 16: (A) Voltamograma das leituras dos EPCMBC em diferentes granulometrias feitos com potencial inicial $-1,0\text{ V}$; potencial final $-0,1\text{ V}$; potencial de step $0,005\text{ V}$; potencial de condicionamento $-1,0\text{ V}$; velocidade de varredura $0,025\text{ V/s}$; tempo de condicionamento 60 s ; tempo de equilíbrio 5 s .
(B) Gráfico com as médias das leituras dos EPCMBC em diferentes granulometrias.



Fonte: Autor

A combinação que apresentou melhor resposta a varredura foi o EPCM com 20% de BC na granulometria de 80 mesh. No entanto a pasta não mostrou-se fisicamente uniforme e estável quando exposta a solução de pré-concentração como mostra Figura 17.

Figura 17: Fotografia eletrodo com a pasta granulometria 80 mesh desprendendo do suporte do eletrodo.



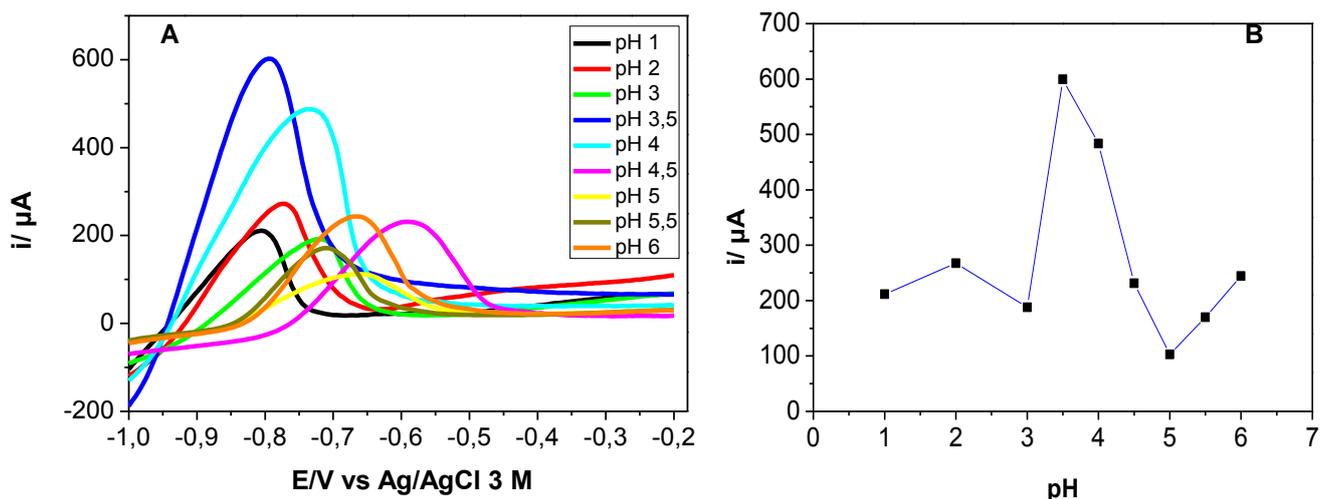
Fonte: Autor

A granulometria 80 mesh é incompatível com a granulometria do grafite utilizado na produção das pastas gerando um inchaço devido à absorção da solução pelas frações de cevada com granulometria maior. Das pastas testadas a que mostrou-se mais comportada foram as de granulometrias 100 e 115 mesh. Comparando as duas pelo valor médio da corrente da Figura 16 (B), a pasta com granulometria 115 mesh mostrou-se mais adequada.

Estabelecida a melhor granulometria para os EPCMBC, foi realizada a varredura com variação do pH da solução tampão. Os ajustes do pH da solução tampão foram feitos com uso de uma solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e uma solução NaOH $1,0 \text{ mol}^{-1}$ com auxílio de pHmetro. As leituras foram feitas logo após o ajuste.

Para esse teste foram utilizados três eletrodos que, separadamente, foram colocados por 5 minutos em uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de chumbo sob agitação e posteriormente foi feita a varredura. Os resultados apresentam-se na Figura 18 (A) e 18 (B).

Figura 18: (A) Voltamograma dos EPCMBC em diferentes pH feitos com potencial inicial $-1,0 \text{ V}$; potencial final $-0,1 \text{ V}$; potencial de step $0,005 \text{ V}$; potencial de condicionamento $-1,0 \text{ V}$; velocidade de varredura $0,025 \text{ V/s}$; tempo de condicionamento 60 s ; tempo de equilíbrio 5 s . (B) gráfico com as médias das leituras dos EPCMBC em diferentes pH.

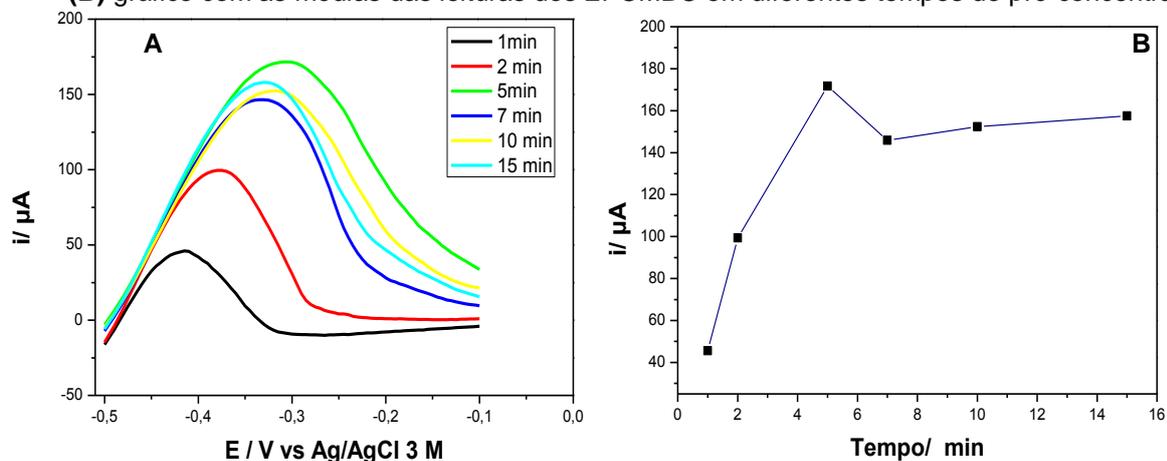


Fonte: Autor

Os resultados mostram que o melhor pH é 3,50 por apresentar uma boa intensidade de corrente e uniformidade do pico do voltamograma. E assim o valor foi utilizado para as demais leituras.

Ainda na otimização dos eletrodos, foi avaliado o tempo de pré-concentração ideal para o melhor desempenho do eletrodo. Para o teste do tempo de pré-concentração foram preparados 6 eletrodos compostos por 20% de BC na granulometria 115 mesh. Os eletrodos separadamente foram colocados por 5, 10, 15, 20, 30, 40 minutos em solução $0,01\text{molL}^{-1}$ de chumbo sobe agitação e posteriormente foi feita a varredura. Os resultados encontram-se na Figura 19(A) e 19 (B).

Figura 19: (A) Voltamograma dos EPCMBC em diferentes tempos de pré-concentração feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,025 V/s; tempo de condicionamento 60 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com as médias das leituras dos EPCMBC em diferentes tempos de pré-concentração.



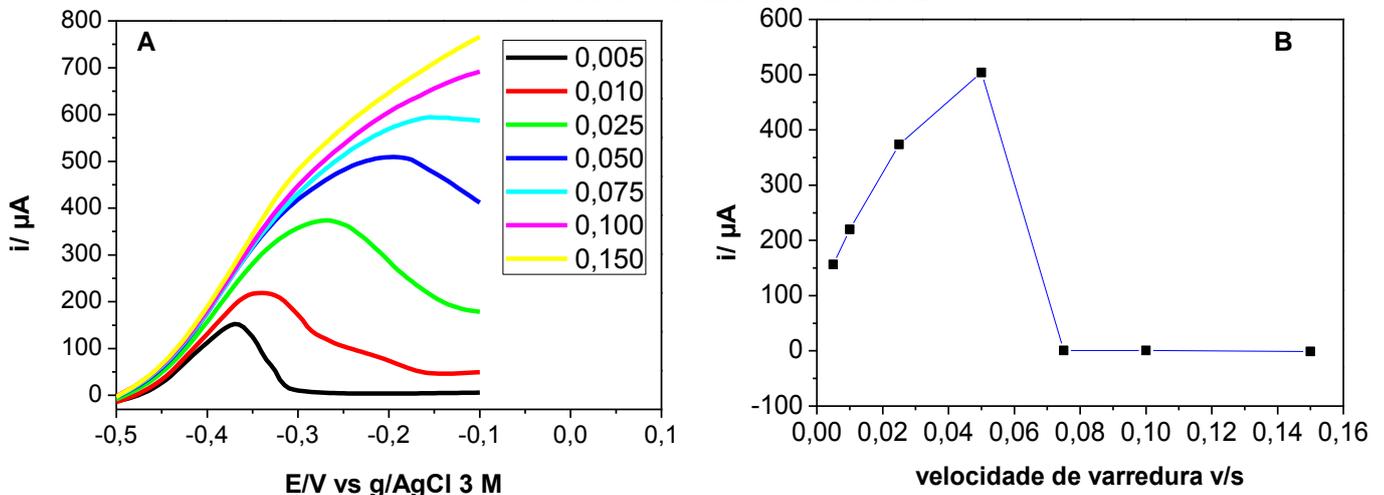
Fonte: Autor

O tempo de pré-concentração de 5 minutos é o ideal visto que apresenta melhor intensidade de corrente e perfil voltamétrico mais definido, deste modo, faz com que a técnica seja executada de forma rápida sem afetar a eficiência do eletrodo. Expostos os parâmetros correspondentes a caracterização da PCM, o foco do estudo volta para otimização dos parâmetros de leitura pela técnica de voltametria linear.

5.4- OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE LEITURA POR VOLTAMETRIA LINEAR

Para a voltametria linear, a diferença do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo de modo que a velocidade de varredura precisa ser avaliada. Este estudo foi feito variando-se a velocidade de varredura em 0,005; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,150 V/s. Para esse teste foram utilizados três eletrodos que, separadamente, foram colocados por 5 minutos em uma solução $0,01\text{molL}^{-1}$ de chumbo, sobe agitação e posteriormente foram feitas as varreduras. Os resultados apresentam-se na Figura 20A e 20B.

Figura 20: (A) Voltamograma dos EPCMBC variando a velocidade de varredura com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,005; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,150 V/s; tempo de condicionamento 60 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com as médias das leituras dos EPCMBC variando a velocidade de varredura.



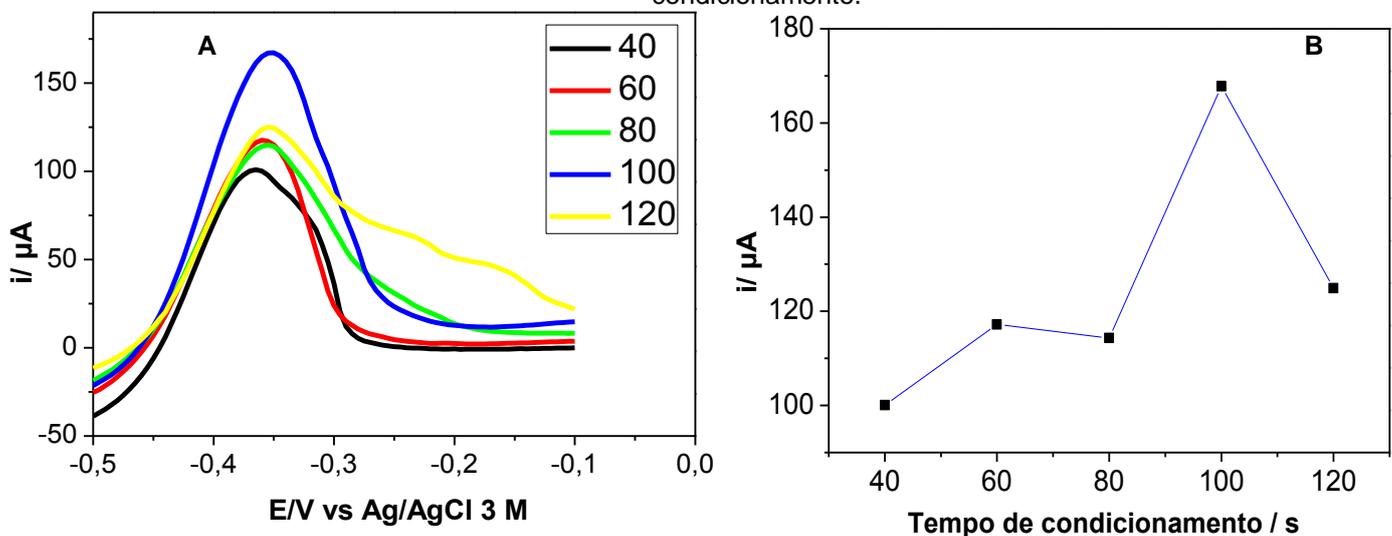
Fonte: Autor

Quando observado a uniformidade e intensidade do pico, a velocidade de 0,010 V/s apresentou melhores resultados para varreduras, quando comparadas as demais. É comum neste tipo de parâmetro que o gráfico tenha um perfil linear como resultado da interação do analito com o eletrodo que ocorre por adsorção.

O tempo de condicionamento também foi avaliado. Este parâmetro corresponde ao tempo ao qual o eletrodo fica exposto ao potencial específico aplicado, para que ocorra a redução das espécies adsorvidas. Para este estudo foi

testado os tempos de 40, 60, 80, 100 e 120 s e foram utilizado três eletrodos que separadamente, foram colocados por 5 minutos em uma solução $0,01\text{molL}^{-1}$ de chumbo sobe agitação e posteriormente foram feitas as varreduras. Os resultados apresentam-se na Figura 21 (A) e 21 (B).

Figura 21: (A) Voltamograma dos EPCMBC variando o tempo de condicionamento feitos com potencial inicial $-1,0\text{ V}$; potencial final $-0,1\text{ V}$; potencial de step $0,005\text{ V}$; potencial de condicionamento $-1,0\text{ V}$; velocidade de varredura $0,010\text{ V/s}$; tempo de condicionamento 40, 60, 80, 100 e 120 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com as médias das leituras dos EPCMBC variando o tempo de condicionamento.



Fonte: Autor

O tempo de condicionamento que apresentou o melhor sinal e uniformidade nos picos foi o de 100 s que foi tomado como padrão para as demais leituras.

Os parâmetros analisados no tópico 5.4 serviram para configurar o equipamento e adequar o método a fim de obter os melhores resultados de leitura. A partir destes dados, realizou-se os testes de eficácia no que refere-se a repetitividade e reprodutibilidade.

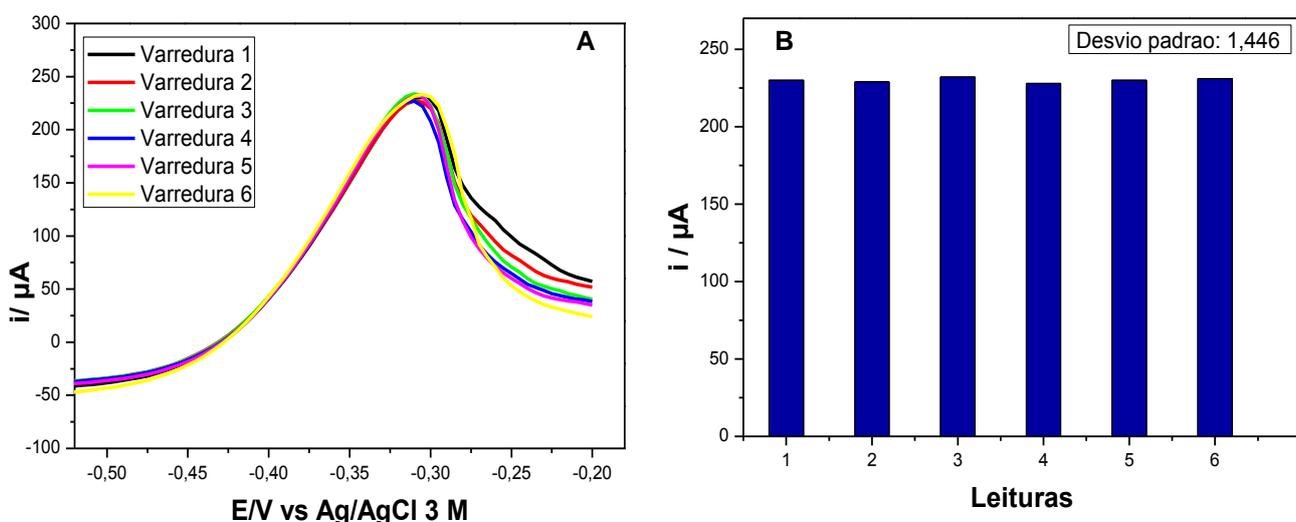
5.5- TESTE DE REPETITIVIDADE E REPRODUTIBILIDADE

A repetitividade e reprodutibilidade nas medidas feitas por um eletrodo, são fundamentais para que estes possam ser utilizados em análises voltamétricas, de modo que os resultados obtidos na determinação das amostras de interesse sejam confiáveis.

O teste de repetitividade está relacionado a quanta variabilidade no sistema de medição, é causada pelo dispositivo de medição, ou seja, um mesmo eletrodo e várias leituras consecutivas. Para esse teste, foi construído EPCM com 20% BC e na granulometria de 115 mesh. Análise foi feita com o potencial de condicionamento -1,0 V tempo de condicionamento de 100 s, velocidade de varredura em 0,010 V/s e com tempo de equilíbrio de 5 s. Na célula eletroquímica foi usado uma solução tampão de acetato de sódio/ ácido acético glacial com pH 3,50.

Para a varredura utilizou-se um eletrodo que foi colocado por 5 minutos em uma solução $0,01\text{molL}^{-1}$ de chumbo sob agitação e posteriormente foi feita a leitura. O procedimento foi repetido por 6 vezes e os resultados são apresentados na Figura 22(A) e 22(B).

Figura 22: (A) Voltamograma dos EPCMBC com repetição de 6 feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,010 V/s; tempo de condicionamento 100 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico com a das leituras do EPCMBC.



Fonte: Autor

Os resultados mostram que EPCM tem boa repetitividade e, apresenta perfil voltamétrico próximo tanto na intensidade quanto uniformidade dos picos o que mostra a eficiência do eletrodo.

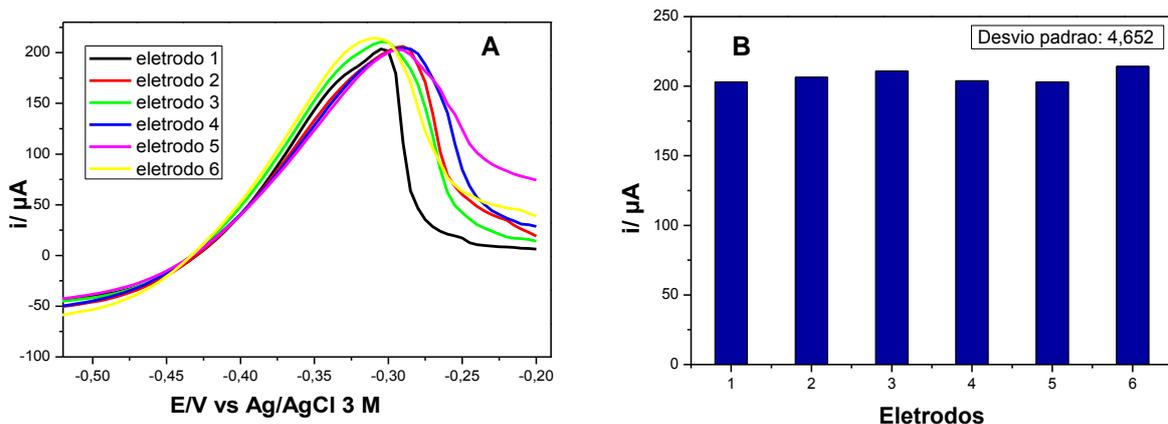
O desvio padrão para as 6 varreduras foi 1,4 % aceitável considerando que o procedimento possui várias etapas (pré-concentração, redução eletroquímica, redissolução anódica e renovação da superfície), é natural que ocorra algumas oscilações nos resultados. Todavia o rigor na realização dos procedimentos minimizou bastante estas oscilações.

A reprodutibilidade está relacionada ao quanto um sistema de medição varia em função de diferentes operadores, ou seja, eletrodos diferentes produzindo resultados semelhantes.

Para esse estudo, foram construídos 6 eletrodos EPCM com 20% BC e na granulometria 115 mesh. Análise foi feita com o potencial de condicionamento -1,0 V, tempo de condicionamento em 100 s e variação na velocidade de varredura em 0,010 v/s com tempo de equilíbrio de 5 s. Na célula eletroquímica foi usado uma solução tampão de acetato de sódio/ ácido acético glacial com pH 3,50.

Para as medidas voltamétricas utilizou-se 6 eletrodos que foram colocados separadamente por 5 minutos em uma solução 0,01mol L⁻¹ de chumbo sob agitação e posteriormente foram realizadas as varreduras. O procedimento foi repetido uma única vez em cada eletrodo e os resultados são apresentados na Figura 23 (A) e 23 (B).

Figura 23: (A) Voltamograma das leituras do EPCMBC com 6 eletrodos com 1 leitura em cada feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,010 V/s; tempo de condicionamento 100 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico das leituras dos EPCMBC com 6 eletrodos 1 leitura em cada.



Fonte: Autor

Os resultados mostram que EPCM também possuem reprodutibilidade razoável, apresenta perfil voltamétricos semelhantes tanto em intensidade quanto em uniformidade dos picos obtendo-se um desvio padrão de 4,6 %.

Assim como no estudo da repetitividade, as várias etapas a serem realizadas na execução do procedimento também podem influenciar nos resultados. Na reprodutibilidade, a oscilação é um pouco maior por tratar-se de 6 eletrodos diferentes e o fato de o processo de construção ser totalmente manual e sem uso de ferramentas de precisão, é natural que ocorra oscilações nos resultados. Tanto na repetitividade quanto na reprodutibilidade foi possível notar uma diferença muito pequena entre as respostas apresentadas nas leituras voltamétricas de Pb (II), podemos atribuir estes bons resultados ao bom controle no processo de preparação.

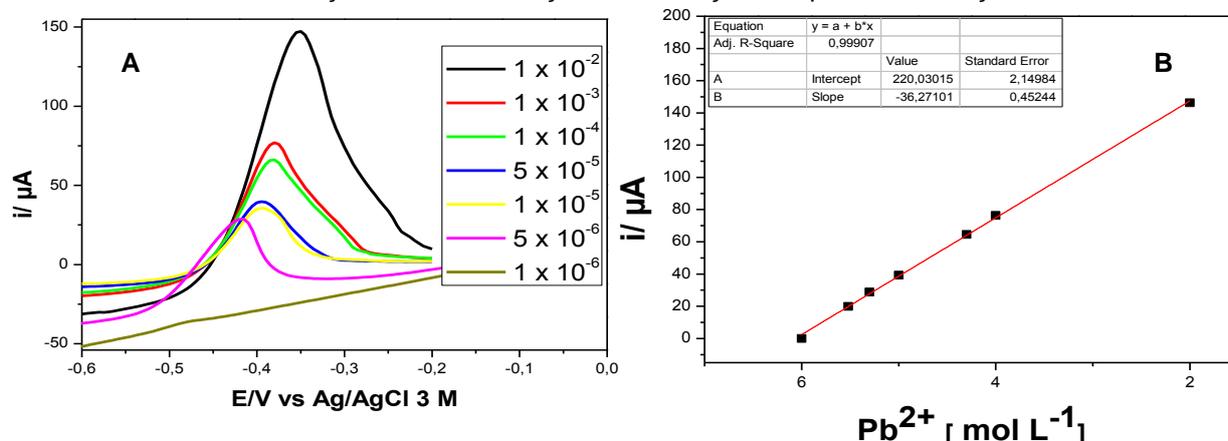
Uma maneira de minimizar ainda mais os pequenos desvios das leituras, seria a medida exata da massa a ser utilizada em cada eletrodo, ou desenvolvendo um molde a fim de ter eletrodos cada vez mais semelhantes.

5.6- CURVA DE CALIBRAÇÃO E LIMITE DE DETECÇÃO

Com os parâmetros instrumentais investigados e escolhidos para a LSV, foi construída a curva analítica com o objetivo de se obter a faixa de resposta linear, a sensibilidade e os limites de detecção e quantificação.

Para a obtenção dos dados para construir a curva de calibração foi utilizado o EPCMBC sendo que para cada concentração de chumbo avaliada, foi empregado um eletrodo no qual foi pré-concentrado Pb (II) por 5 min. As faixas de concentrações de chumbo utilizadas foram de 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 5×10^{-5} , 1×10^{-5} , 5×10^{-6} e 1×10^{-6} mol L⁻¹ de chumbo, sob agitação e posteriormente foi feita a varredura. Os resultados apresentam-se na Figura 24(A) e 24(B).

Figura 24: (A) Voltamograma dos EPCM com BC com variação nas concentrações das soluções de pré-concentração feitos com potencial inicial -1,0 V; potencial final -0,1 V; potencial de step 0,005 V; potencial de condicionamento -1,0 V; velocidade de varredura 0,010 V/s; tempo de condicionamento 100 s; tempo de equilíbrio 5 s. (B) gráfico da curva de calibração das varreduras dos EPCMBC com variação nas concentrações das soluções de pré-concentração.



Fonte: Autor

A Figura 24 (A) mostra os voltamogramas das soluções padrão de chumbo e sendo possível observar que com a diminuição na concentração a intensidade da corrente diminuiu. Na Figura 24 (B) temos a curva de calibração com a seguinte equação de reta: $y = 220,030 - 36,271x$, sendo y o valor do pico de corrente e x a concentração de Pb (II), e foi verificado que os EPCMBC apresentaram uma resposta linear em função de pPb^{2+} entre $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O limite de detecção (LD) é de $3,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, este calculado pela equação $LD = 3SD / b$ em que SD corresponde ao desvio padrão das provas em branco (na faixa de potencial referente a oxidação do chumbo) e b é o coeficiente angular das curvas analíticas mostradas na Figura 21B.

Os EPCMBC mostraram – se mais eficientes quando comparados a outros tipos eletrodos modificados com biomassa citados no Quadro 4, este que contém levantamento de trabalho que utilizaram eletrodos de pasta de carbono modificados com material natural entre os períodos 2007 a 2015.

5.7- EFEITO DOS CONTAMINANTES

Para a determinação de Pb (II) em amostras reais, na grande maioria dos casos, a matriz da amostra provavelmente possui outras espécies concomitantes aos íons Pb (II), e que podem interferir significativamente nas determinações voltamétricas pela diminuição ou oscilação das respostas obtidas para o chumbo. Tais interferências foram avaliadas mediante as respostas voltamétricas em diversas espécies utilizando EPCMBC.

As espécies avaliadas e suas respectivas concentrações, incluído do Pb (II), tiveram por base os padrões de lançamento de efluentes em corpos de água estabelecidas pela Resolução 430 do CONAMA. Esta resolução dispõe de limites para uma grande quantidade de espécies, abrangendo inclusive as espécies que estão presentes e podem interferir na aplicação inicial proposta para o EPCMBC da determinação de Pb (II) presentes em amostras de batom.

Para o estudo do efeito de espécies interferentes, inicialmente foi pré-concentrado Pb (II) ao EPCMBC a partir de uma solução contendo apenas chumbo, e a média dos valores de corrente obtidos nestas medidas (triplicata), foi tomada com valor de referência. Para a avaliação das espécies concomitantes, foi adicionada na solução de pré - concentração além do Pb (II), a espécie concomitante a ser avaliada, sendo que tal solução foi utilizada para a pré-concentração de chumbo ao EPCMBC por 5 min. As concentrações utilizadas das espécies, a porcentagem de sinal obtido na presença de cada interferente e a variação com relação ao valor de referência para Pb (II) são mostrados no Quadro 5.

Quadro 5: Resultados varredura de soluções contendo espécies interferentes

Íons	[mol l ⁻¹]	Pico de corrente (%)	Variação do pico de corrente (%)
Pb ²⁺	2,4 x 10 ⁻⁶	100,0	-
Ba ²⁺	3,6 x 10 ⁻⁵	94,8	- 5,2
Cr ³⁺	1,9 x 10 ⁻⁵	103,1	+ 3,1
Cu ²⁺	1,6 x 10 ⁻⁵	102,3	+ 2,3
Fe ³⁺	2,7 x 10 ⁻⁴	95,4	- 4,6
Zn ²⁺	7,5 x 10 ⁻⁵	111,8	+ 11,8

Fonte: Autor

Foi considerado como interferente, a espécie que produziu uma variação na corrente de pico para a determinação de Pb²⁺ entorno +/- 5%. Assim, é possível perceber no quadro 5, que a maioria das espécies não apresentaram interferências para a determinação de Pb²⁺, sendo elas: Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺. Já Ba²⁺ mostra uma pequena interferência na resposta voltamétrica do Pb²⁺, com uma variação na corrente de pico de -5,2%. O Zn²⁺ apresentou interferência significativas e foi observado que para as medidas voltamétricas realizadas na presença desse íon um

aumento na corrente de pico anódica para Pb^{2+} de 11,8%. O efeito interferente do Zn^{2+} se deve em grande parte pela forte competição com Pb^{2+} pelos sítios ativos do BC, dificultando assim a pré-concentração de chumbo na superfície do eletrodo. O efeito causado pela espécie interferente Zn^{2+} , na determinação de Pb^{2+} pelo EPCMBC podem ser contornadas pelo método de adição de padrão. Alternativamente, pode-se adicionar alguma espécie que forme um complexo estável com o íon interferente, e no caso Zn^{2+} , adição de amônia minimizaria a interferência deste íon no sinal Pb^{2+} .

5.8- DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II) EM AMOSTRAS DE MAQUIAGENS

As amostras reais analisadas pelo método proposto foram de maquiagem, que após passarem pelo processo descrito no item 4.5, foram classificadas como:

- Batom de uso adulto fabricado EUA: Amostra 1;
- Batom de uso adulto fabricado na China: Amostra 2;
- Batom de uso infantil fabricado na China: Amostra 3;

Para determinação de chumbo (II), os EPCMBC foram colocados por 5 minutos em uma solução da amostra, sob agitação, e posteriormente foram realizadas as medidas em triplicata. Com os valores das médias foi possível calcular a concentração de chumbo (II) em cada amostra, todavia as medidas realizadas tiveram como unidade $mol L^{-1}$ e, para comparação com a legislação, tiveram os valores convertidos para mg/Kg (ppm).

O Quadro 6 mostra os resultados obtidos pela varredura linear com EPCMBC e, para fim de comparação, resultados obtidos por EAA.

Quadro 6: Teor de íons de chumbo (II) presentes em amostras de batons feitos por EAA e LSV.

Amostras	[Pb^{2+}] determinada EAA mg Kg	[Pb^{2+}] determinada LSV mg kg	Er %
Amostra 1	2277,0	2562,0	+12,51
Amostra 2	1603,0	1399,0	-12,72
Amostra 3	1610,0	1498,0	-6,95

Fonte: Autor

Os obtidos pela LSV com EPCMBBC são concordantes com os resultados feitos EAA, sendo que a divergência em porcentagem dos valores obtidos pela duas técnicas para amostra 1 , amostra 2 e amostra 3. No entanto, todas as amostras referentes a batom apresentaram um teor de chumbo (II) acima do que prevê a legislação da Anvisa na sua RDC Nº 15/ 2013 que determina um valor máximo de Pb^{2+} em batons de 20 mg/Kg (ppm).

Um estudo semelhante foi realizado pelo Inmetro em 2017, motivado pelas denominadas 'Fakes News' (notícias falsas divulgadas na internet), sobre a suposta presença de Chumbo em batons. Os critérios e a metodologia aplicados nas análises, foram estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), órgão regulamentador do produto, e com a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (Abihpec).

Os laboratórios indicados pelo Inmetro fizeram a determinação de chumbo por metodologias distintas sendo uma realizada em Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado e outro em espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DIAS, 2017).

Na ocasião o Inmetro analisou batons de 15 marcas diferentes, sendo que o valor de chumbo encontrado nas amostras foram inferior 5 mg kg. O Inmetro ainda diz que o resultado é consistente com outros estudos realizados em outros países, como Estados Unidos e Japão.

Todavia, não foi possível fazer uma comparação direta entre os resultados obtidos por este trabalho com os realizados pelo Inmetro pois, não ficou claro no estudo do Inmetro a cor, o tipo de batom (cremoso ou pasta) e ano de fabricação além do estudo não correlacionar diretamente o resultado com o fabricante. É importante salientar que os produtos de beleza seguem tendências, estas fazem com que os produtos sofram alteração em suas formulações a cada ano, o que não nos permite confronto dos resultados mesmo sendo do mesmo fabricante.

Vale ressaltar que A *Food and Drug Administration* (FDA) agência federal do Departamento de Saúde americana, em estudos de análise de metais com 400 marcas de batons, o chumbo foi o mais recorrente. A agência também tem alertado sobre envenenamento de crianças por chumbo presente em maquiagens.

É importante lembrar que os produtos de beleza são de uso diário, sendo que a própria FDA, em um levantamento, afirma que o uso de batom por única pessoa pode chegar a 20 vezes por dia, um indicativo de que o somatório das porções destes produtos expõe seus usuários a terem contato a valores alto de Pb^{2+} .

Todavia, o foco do trabalho é o desenvolvimento e aplicação do EPCMBC, e as opiniões são expostas simplesmente para validar a eficiência do eletrodo e a importância do desenvolvimento de uma metodologia na determinação de chumbo.

6- CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram o potencial EPCMBC na determinação de íons chumbo (II). Em levantamento com empresas prestadoras de serviços de análise de metais no estado de Goiás, o valor médio por amostras varia entre 50 e 80 reais. O EPCMBC tem um custo unitário inferior a 1 real podendo ser reutilizado.

Os dispositivos também podem ser utilizados como técnica suporte, triagem de amostras que possuam traços abaixo do seu limite detecção.

Os eletrodos EPCMBC mostraram-se eficientes na determinação de íons de chumbo (II), tanto nas soluções de referência quanto nas amostras de batom, o que indica que o eletrodo tem um grande potencial na análise de chumbo (II), em amostras reais.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos (Abihpec), **Panorama do setor ano de 2018**. Disponível em: <https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2018/> acessado em 11/02/2019.

AGUSTINI, A. **Nanoestruturas de bismuto suportadas em Biochar para determinação de íons de chumbo por voltametria de redissolução adsortiva**. 2014, Universidade Federal do Paraná.145f. Dissertação (mestrado em química analítica) Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2014.

AGUSTINI, D.; MARCOLINO, L. H.J.; MANGRICH, A. S.; BERGAMINI, M. F. **Sensitive voltammetric determination of lead released from ceramic dishes by using of bismuth nanostructures anchored on biochar**. Talanta. n. 142 p. 221–227. 2015.

ALDRETE, J. E. **Electrodos de pasta de carbón modificados com resíduos de café para quantificar metais pesados em solução acuosa**. 2012, Universidad Autónoma de Nuevo León. 64f. Dissertação (mestrado em ciências) Universidad Autónoma de Nuevo León, México ,2012.

ALEIXO, L.M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. Chemkeys, p.1-21, 2003. Disponível em: <http://chemkeys.com/br/wpcontent/themes/chemkeysbr/article1.php?u=dm9sdGFjbmljYXM> acessado em 20 de agosto 2017.

ALMEIDA, E. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ R.A.A. **Anal.Chim. Acta** 837 p. 38–43. 2014.

ALPATI, S. K.; ALPAT, S. KUTLU, B. OZBAYRAK, O.; BUYUKISIK, H. B. Development of biosorption-based algal biosensor for Cu (II) Using *Tetraselmis chuii*. Science Direct p. 273-278 2007.

AMORIN, F.V. **Estudo do poder adsorptivo do resíduo gerado na produção de cerveja utilizando sistema em leito diferencial**. 2016, Universidade estadual da Paraíba. 52f.Trabalho de conclusão de curso (graduando em química industrial). Universidade estadual da Paraíba, Campina Grande-PB, 2016.

ARAUJO, C.S.T.; CUNHA, A.H.N.; MARCIONÍLIO, S.M.L.O. et. al. **Caracterização do bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) resíduo de indústria cervejeira antes e após a adsorção de íons Pb (II)**. Revista Mirante. Anápolis-GO, v.8, n 1, junho, P149-158. 2015.

ATZ, J. E. **Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Elementos Traço em Sombra para Área dos Olhos e Batom**. 2008, Universidade federal do Rio Grande do Sul. 75f. Dissertação (mestrado em Química) Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre -RS ,2008.

BALOGUN, A. O.; SOTOUDEHNIKARANI, F.; McDonald A.G. **Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products**, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Ed 127. P. 8-16. 2017.

BARBIER, F., G. DUC, M. PETIT-RAMEL, **Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonit/ water interface, colloids surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 166 153-159. 2000.

BERGAMINI, M.F.; LIVEIRA, P. R.; Alyne C. LAMY-MENDES, A.C.; REZENDE E.I.P.; MANGRICH, A.S.; MARCOLINO,L.H.J. **Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar**. Foodchemistry, Brazil, v.1, n. 171, september, p. 426-431.2014.

BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. **Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de**

redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120 Eclética Química, vol. 31, núm. 2, 2006, p. 45-52. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho Araraquara, Brasil Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42931207> Acesso em 10 de outubro de 2017.

BERNARDELLI, J. K. B. **Preparo e caracterização de eletrodos compósitos a base de carbono, bismuto e poliuretano para determinação de metais.** Universidade tecnológica federal do Paraná. 2009. 335f. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica e materiais) Universidade tecnológica federal do Paraná, Curitiba-PR, 2009.

BHATTI, H. N.; MUMTAZ, B.; HANIF, M. A.; NADEEM, R. **Removal of Zn (II) íons from aqueous solution using Moringa oleifera Lam. (horseradish tree) biomass.** Process Biochemistry. n.42, p. 547-553. 2007.

BRASIL. Lei 8918/94 | Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994. **Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas, autoriza a criação da Comissão Inter setorial de Bebidas e dá outras providências,** Brasília, DF, julho 1994. Disponível em: <<https://presrepublica.jusbrasil.com.br/legislacao/110553/lei-8918-94#art-14>> Acesso em: 05 mai. 2018.

BRASIL. RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 44, DE 17 DE AGOSTO DE 2009. **Dispõe sobre Boas Práticas Farmacêuticas para o controle sanitário do funcionamento, da dispensação e da comercialização de produtos e da prestação de serviços farmacêuticos em farmácias e drogarias e dá outras providências.,** Brasília, DF, AGOSTO, 2009. Disponível em: <<https://www20.anvisa.gov.br/segurancadopaciente/index.php/legislacao/item/rdc-44-2009>> Acesso em: 07/02/2019.

BRASIL. RESOLUÇÃO - RDC Nº 15, DE 15 DE MARÇO DE 2012. **Dispõe sobre requisitos de boas práticas para o processamento de produtos para saúde e dá outras providências.,** Brasília, DF, MARÇO, 2012. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0015_15_03_2012.html> Acesso em: 07/02/2019.

BRASIL. Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes,** complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União. República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 mai. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RESOLUÇÃO – RE Nº 899, DE 29 DE MAIO DE 2003. **GUIA PARA VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS E BIOANALÍTICOS .** Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, 02 de junho de 2003.

BRASIL, S. P. **Impregnação de carvão ativado de casaca de coco de dendê *Elaeis guineenses* com zinco e cobre para inibição da formação de biofilme por**

***Escherichia coli* ATCC 8739.** Universidade Estadual de Goiás. 2017. 62p. Dissertação (mestrado em ciências moleculares) Universidade Estadual de Goiás, Anápolis-GO. 2015.

CANNATA, M.G. **Efeitos de cádmio e chumbo no desenvolvimento de rúcula (*Eruca sativa* L.) Rabanete (*Raphanus sativa* L.) e feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) em solução nutritiva.** Universidade Federal de Lavras. 2011. 212f. Tese (doutorado em agroquímica) Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2011.

CERVBRASIL - Associação Brasileira da Indústria da Cerveja. Mercado cervejeiro, 2018. Disponível: <http://www.cervbrasil.org.br/paginas/index.php?page=mercado-cervejeiro> ACESSO EM 03/05/2018

CHAND, R.; WATARI, T.; INOUE, K; KAWAKITA,H.; LUITEL,H.N.; PARAJULI, D; TORIKAI, T. ; TADA, M. **Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk.** Minerals Engineering. JAPAN, v., n. 22, august p. 840-8502.2009.

Conselho regional de química –IV região. **História dos cosméticos** <<https://www.crq4.org.br/historiadoscsmeticosquimicavivaeticos>> disponível em: acessado em 01/02/2019.

DEVNANI, H. SATSANGEE, S. O. P. Voltammetric trace determination of mercury using plant refuse modified carbon paste electrodes. Springer Science + business media pordrecht, 2013.

DEVNANI, H.; RAJAWAT, D.S.; SATSANGEE, S. P. Black rice modified carbon paste electrode for the voltammetric determination of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) p. 361-370, 2014.

DE MORI, C.; MINELLA, E. **Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da cevada.** Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2012. 28 p. html. (Embrapa Trigo. Documentos Online, 139). Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do139.htm>. Acessado em 05/04/2018.

DIAS, A. C. E.; RAU, C. - **Contaminantes em Batom: Riscos e Aspectos Regulatórios.** Pontifícia Universidade Católica de Goiás - Programa de Pós-graduação em Vigilância Sanitária. Programa de análise de produtos relatório de análise de chumbo em batons. 2017.

DONMEZ, G.; NAZIR, H.; YOLE, M. **using of rhizopus arrhizus as a sensor modifying component for determination of Pb (II) in aqueous media by voltammetry.** Bioresourle technology. V.101, P. 7551-7555, 2010.

FDA (Food and Drug Administration. **Revokes the approval of the colored additive for the use of lead acetate in hair dyes**<<https://www.fda.gov/Food/NewsEvents/ConstituentUpdates/ucm624409.htm>> acessado em 11/02/2019.

FDA (Food and Drug Administration. **Lead in Cosmetics.** <<https://www.fda.gov/cosmetics/productsingredients/potentialcontaminants/ucm388820.htm>> acessado em 11/02/2019.

FATIBELLO, O. F.; VIEIRA, I. C.; LUPETTI, K. O. **Determinação de paracetamol em produtos farmacêuticos usando um biossensor de pasta de carbono modificado com extrato bruto de abobrinha (Curtiba pepo).** *Química nova*, v. 26, n° 1, p. 39-43, 2003.

FATIBELLO, O. F.; SILVA, T.A.; MORAES, F.C.; JANEGITZ, B.C. **Potenciometria: aspectos teóricos e práticos.** São Carlos -SP, EduFSCAR, 267 P. 2019.

FENG, Q.; LIN, Q., GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M.; *J. Colloid Interface Sci.* 278, 1.2004.

FERREIRA, R. J. **Determinação simultânea de metais em cachaças utilizado voltametria de redissolução com eletrodos de nanotubos de carbono e calibração multivariada.** Universidade Federal do Espírito Santo. 2015. 126f. Dissertação (mestrado em química) Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2015.

GHIACI, M., REZAEI, B., KALBASI, R.J., **High selectivity SiO₂-Al₂O₃ mixed-oxide modified carbon paste electrode for anodic stripping voltammetric determination of Pb (II).** *Talanta*. n. 73, p. 37-45,2007.

GUSHIKEM, Y.; BORGIO, A. C.; LAZARIN, A. M.; CELSO U. DAVANZO, C.U. **Preparação e caracterização do complexo cobaloxima e sua utilização na construção de um eletrodo modificado. um experimento eletroquímico no curso de graduação.** *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 6, 943-947, 2003.

HAGE, D. S.; CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa.** Tradução Sônia Midori Yamamoto; revisão técnica Edison P. Wendler. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 708 p., 2012.

HARRISON, P.; WAITES, G. **The Cassell Dictionary of Chemistry**, Cassell, London (1998).

HEVIA, K.; ARANCIBIA, V.; ROJAS-ROMO, C.; *Microchem.J.*119,11–16,2015.

HILALI, N.; GHANAM, A.; MOHAMMADI, H.; AMINE, A.; GARCÍA - GUZMÁN, J.J.; CUBILLANA - AGUILERA,L.; PALACIOS - SANTANDER J.M., Comparison Between Modified and Unmodified Carbon Paste Electrodes for Hexavalent Chromium Determination. *Electroanalysis*.v. 30 p. 2750–2759, 2018.

HOLISTER, G.; PORTEOUS, A. **The Environment: A Dictionary of the World Around Us**, Arrow, London (1976).

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Química Inorgânica**. 4° ed. Rio de Janeiro; LTC, 2013.

Inmetro notícias e eventos: Inmetro analisa chumbo em 15 marcas de batons: todas as amostras foram aprovadas. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/noticias/verNoticia.asp?seq_noticia=4263. acessado 01/02/2019.

KHUNATHAI, K.; MATSUEDA, M.; INOUE K.; OHTO, K.; KAWAKITA, H.; FUNAOKA, M. **Adsorption of precious metals on lignophenol compounds prepared from rice and barley straws**. Autumn Meeting v. 317 n. 42 Kyoto, 2010.

KOCAKA, N.; SAHINB, M.; KUCUKKOLBASIB, S.; ERDOGANB, Z.O. **Synthesis and characterization of novel nano-chitosan Schiff base and use of lead (II) sensor**. International Journal of Biological Macromolecules v., n 51. p. 1159– 1166. 2012.

KUBOTA, L.T.; PEREIRA, A. C.; SANTOS, A.S. **Tendência em modificação de eletrodos amperométricos para aplicação eletroanalíticas**. Química Nova, Vol. 25, N°6, 1012-1027-2002.

KUCUKKOLBASI, S.; ERDOĞAN, Z.O.; KOCAK, N; MUSTAFA, S.; GUBBUK, I. H. **The Use of Voltammetry for Sorption Studies of Pb²⁺ from Aqueous Media using Schiff Base Immobilized Biologic Polymer Material Water Air Soil Pollut.** 224:1474. 2013.

KUMAR, S.; **Exploratory analysis of global cosmetic industry: Major players, technology and market trends Technovation**, 25, 1263, 2005.

LUNARDI et al. **Remoção de cor de solução aquosa por adsorção utilizando pó de serragem de *pinus sp.*** In... XX congresso brasileiro de engenharia química, 2014, Florianópolis-Sc. Anais...Florianópolis-SC, 2014 disponível em: <http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1137-20795-145154.pdf> acessado em 29 de outubro de 2017.

LOPES, W. A., **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Química Nova, v. 27, p. 670-673, 2004.

LYMAN, W. J. **Transport and transformation processes**. in *Fundamentals of Aquatic Toxicology*, G. M. Rand (Ed.), Taylor & Francis, Washington DC (1995).

MARCUSSO, E.F., **As Microcervejarias no Brasil Atual: Sustentabilidade e Territorialidade**. 2015. Universidade Federal de São Carlos. 171f. dissertação (mestre em sustentabilidade na gestão ambiental) Universidade Federal de São Carlos., Sorocaba - SP, 2015.

MARINO, G., BERGAMINI, M. F., TEIXEIRA, F. S., CAVALHEIRO, T. G., **Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalized amorphous**

silica in the cadmium determination in a differential pulse anodic stripping voltammetric procedure. Talanta. n 59, v.5, p.1021-1028.2003.

MATOS, T. N. **Potencialidades das cascas de Jatobá-do-Cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*) na adsorção de íons Pb (II).** 2014, 52f. Trabalho de conclusão do curso de Química. Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2014.

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/pasta-publicacoes-DIPOV/a-cerveja-no-brasil-28-08.pdf> ACESSO EM 03/05/2018.

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

MONTUSIEWICZA., PASIECZNA-PATKOWSKA S., LEBIOCKA M., SZAJA A., SZYMAŃSKA-CHARGOT M.**Hydrodynamic cavitation of brewery spent grain diluted by wastewater.** Chemical Engineering Journal, 2016.

MOYO, M.; OKONKWO, J.O.; AGYEI, N. M. **Maize tassel-modified carbon paste electrode for voltammetric determination of Cu (II).** N° 186 P.4807–4817. 2014.

MURRAY, R. W.; MOSES, D. R. **Chemically modified tin oxide electrode.** Analytical chemistry, VOL.47, N° 12, 1882-1886-1975.

MUSSATTO, S. L. **Brewer's spent grain: A valuable feedstock for industrial applications** - A review. Journal of the Science of food and agriculture, v.94, p. 1264-1275, 2014.

NOUACER, S.; HAZOURLI, S., DESPAS, C.; HÉBRANT, M. **Sorption of polluting metal ions on a palm tree frond sawdust studied by the means of modified carbon paste electrodes.** Talanta, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.044>

OLIVEIRA, É. L. **Avaliação das cascas trituradas do Jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*) como adsorvente natural na remoção de íons Cd (II).** 2014. Universidade Estadual de Goiás. 50f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em licenciatura plena em química) Universidade Estadual de Goiás., Anápolis-GO, 2014.

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.

PAVIA, Donald et al. **Introduction to Spectroscopy.** 4° ed. Brooks Cole, 2008.

RAJAWAT, D. S.; KARDAM, A.; SRIVASTAVA. S.; SATSANGEE, S. P. **nanocellulosic fiber. modified carbon paste electrode for ultra trace**

determination of Cd (II) and Pb (II) in aqueous solution. Environ sci pollut res, p. 3068-3076, v. 20, 2013.

RAULINO, G.S.C. **Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (Leito fixo) utilizado como adsorvente pó da casca de coco verde.** Universidade Federal do Ceará. 2011. 101f. Dissertação (mestrado em saneamento ambiental) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2011.

RIBEIRO, L.F. **Determinação simultânea de Cu (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II) em água e sedimentos por (SIA) com detecção voltamétrica.** Universidade de São Paulo. 2014. 104f. Dissertação (mestrado em química) Universidade de São Paulo, São Paulo -SP, 2014.

RHAZI, M. OULARBI, L., TURMINE, M. E. EL. **Preparação de novo nanocompósito composto por partículas de bismuto, polipirrol e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para a determinação voltamétrica simultânea de cádmio (II) e chumbo (II).** Synthetic Metals, v. 253, p. 1- 8. 2019.

ROSSETE, A.L. R.M.; LOPES, F.; MARTINELLI, L. A.; BENDASSOLI, J. A. **Determinação da razão isotópica ¹³C de cervejas clara tipo pilsen nacional.** Disponível em: https://www.ipen.br/biblioteca/cd/inac/2002/ENAN/E08/E08_207.PDF. Acesso em 02/05/2018.

SALED, A.; ZAIB, M.; HUSSAIN, I.; ATHAR, M. M.; IQBAL, M. **Voltammetric detection of as(iii) with porphyridium cruentum based modified carbon paste electrode biosensor.** Biosensors and bioelectronics. n°62 p 242-248, 2014.

SANTOS D.M., DE LACERDA BUKZEM A., ASCHERI D.P.R., SIGNINI R., DE AQUINO G.L.B **Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain.** Carbohydrate Polymers 131: 125-133, 2015.

SANTOS, F.D. **Avaliação do potencial de adsorventes de baixo custo para purificação de biodiesel etílico e estabelecimento das condições operacionais por metodologia de superfície de resposta.** Universidade de São Paulo. 2015. 104p. Dissertação (mestrado em ciências) Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2015.

SANTOS, D.J.A. **Determinação de metais pesados em amostras de solo de sepulturas do cemitério Park e em mostra de água no lençol freático da região de Anápolis – GO.** 2011. Universidade Estadual de Goiás. 44f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em química licenciatura) Universidade Estadual de Goiás. Anápolis-GO, 2011.

SEZGIN, H. V. GÖKÇEL, H.I. DILGIN, Y. **Sens.ActuatorsB.** Chem. 209, 686–694. 2015.

SHAMS, E., TORABI, R. **Determination of nanomolar concentrations of cadmium by anodic-stripping voltammetry at a carbon paste electrode**

modified with zirconium phosphated amorphous silica. **Sensors and Actuators B**, p. 86-92, 2006.

SHENG, P.X., K.H. WEE, Y.P. TING, J.P. CHEN, **Biosorption of copper by immobilized marine algal biomass**. *Chem. Eng. J.* 136(2–3): 156-163, 2008.

SHRIVER & ATKINS. **Química Inorgânica**. 4 ed. Guanabara Koogan, 2008.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

SILVERSTEIN, Robert et al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7^o ed. LTC, 2006.

SUD, D.; MAHAJAN, G; KAUR, M. P. **Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review**. *Bioresource technology*, v.99, p. 6017-6027, 2008.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1st ed. John Wiley & Sons, Inc. 2004.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z.; ***Chemosphere***, 54, 987, 2004

Wang, Z.; Wang, S.; Cai, M.; *Talanta*. 72, 1723, 2007.

WU, K.H.; LO, H.M.; WANG, J.C.; Shin-Yi YU, S.Y.; Bing-De YAN, B.D. **Electrochemical detection of heavy metal pollutant using crosslinked hitosan/carbon nanotubes thin film electrodes**. *Mater. Express*, Vol. 7, No. 1, March, P. 15-24, 2017.

YUCE, M.; NAZIR, H.; DONNMEZ, G. Utilization of heat-dried *Pseudomonas alsuyinosa* biomass for voltammetric determination of pb(ii). *new biotechnology*. V.28, N°4, 2011.

YANG, Y.; CHENG, J.; WANG, B.; GUO, Y.; DONG, X. ; ZHAO, J.; **An amino-modified metalorganic framework (type UiO-66-NH₂) loaded with cadmium(II) and lead(II) ions for simultaneous electrochemical immunosensing of triazophos and thiacloprid**, *Microchim. Acta*. V.186, p.101, 2019.

YANTASEE, W., LIN, Y., FRYXELL G.E., BUSCHE, B.J. **Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS)**. *Analytical Chimica Acta*, n.502, 2004, p. 207-212, 2004.

ZIARATI, P.; KAMARIMI, G. **Heavy Metal Contamination of Popular Nail Polishes in Iran**. *Iranian Journal of Toxicology*. V. 9, No 29, 2015.