

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**EMPREGO DA VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA PARA A
DETERMINAÇÃO E ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE METAIS DE
AMOSTRAS DE SOMBRA PARA OLHOS**

LEANDRO ANTONIO DE RESENDE RIBEIRO

Uberlândia – MG

Junho/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**EMPREGO DA VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA PARA A
DETERMINAÇÃO E ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE METAIS DE
AMOSTRAS DE SOMBRA PARA OLHOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Mestrando: Leandro Antonio de Resende Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. André Luiz dos Santos

Área de concentração: Eletroquímica Aplicada

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

- R484e Ribeiro, Leandro Antonio de Resende, 1972-
2017 Emprego da voltametria de onda quadrada para a determinação e
estudo da extração de metais de amostras de sombra para olhos / Leandro
Antonio de Resende Ribeiro. - 2017.
116 f. : il.
- Orientador: André Luiz dos Santos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.
1. Química - Teses. 2. Eletroquímica - Teses. 3. Voltametria - Teses.
4. Metais pesados - Teses. I. Santos, André Luiz dos. II. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 258/PPQUI.**

DATA: 30/06/2017

DISCENTE: Leandro Antonio de Resende Ribeiro

MATRÍCULA: 11512QMI006

TÍTULO DO TRABALHO: Emprego da voltametria de onda quadrada para a determinação e estudo da extração de metais de amostras de sombra para olhos.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento e aplicação de eletrodos compósitos para a determinação de íons metálicos em biocombustíveis.

Às quatorze horas do dia trinta de junho do ano dois mil e dezessete, no Auditório III no Campus da FACIP/UFU em Ituiutaba, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Nelson Ramos Stradiotto, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Eduardo Mathias Richter do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQUFU) e André Luiz dos Santos, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto
UNESP

Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter – UFU

Orientador(a): Prof Dr. André Luiz dos Santos – FACIP-UFU

Para minha mãe, Leda.

AGRADECIMENTOS

Senhor DEUS, fonte de toda a sabedoria e conhecimento. Obrigado em prover-me com força, coragem, fé e otimismo, mesmo quando eu achava que não fosse mais possível.

Aos queridos Dr. André Luiz dos Santos e Dra. Regina Massako Takeuchi, por toda competência, sabedoria, experiência, profissionalismo, amizade, paciência e apoio a mim dedicados. Eternamente grato! Serão sempre meus referenciais.

Agradeço aos professores: Dr. Anízio Márcio de Faria, Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção e Dra. Elaine Kikuti, da FACIP/UFU, pela consideração, conversa amiga e todo o auxílio científico gentilmente concedido. Também agradeço à banca examinadora, composta pelos professores: Dr. Eduardo Mathias Richter e Dr. Nelson Ramos Stradiotto, sinto-me honrado pelo aceite em avaliar e contribuir com este trabalho.

Aos integrantes do grupo de pesquisa ao qual pertenço, conhecido por GPMEL (Grupo de Pesquisa em Métodos Eletroanalíticos). Agradeço, em especial, aos amigos Wilson Tiago da Fonseca e Lauro Antônio Pradela Filho, os quais muito colaboraram para o desenvolvimento deste projeto. Agradeço também à mestrande Diele, pela oportunidade em estreitarmos nossos laços de amizade.

A meus pais Silvio Xavier Ribeiro e Leda Marcia de Resende Ribeiro, pelo amor incondicional e verdadeiro apoio aos meus projetos. Meus irmãos Anderson Emilio de Resende Ribeiro e Rodrigo Francisco de Resende Ribeiro, por me incentivarem no prosseguimento de minha carreira e estudos, também Maria Júlia Bernal e Ronigleia Souza Ribeiro, por escutar e trazer palavras de ânimo quando estava desmotivado. Quanto aos meus sobrinhos (até o momento), Júlia, Lucas e Lívia, agradeço por despertarem em mim o amor do pai que ainda não sou, por me suprirem com luz e alegrias.

À tia-madrinha Maria Aparecida Rezende Paula, que sempre esteve perto, impulsionando-me com palavras de otimismo, amor e carinho, assim como meu grande amigo, Samuel Scarparo. Muito obrigado, especialmente a vocês dois!

Ao Instituto de Química (IQ-UFU) e à Faculdade de Ciências Integradas do Pontal (FACIP-UFU) pela estrutura e condições fornecidas para a realização desta pesquisa.

Não é no espaço que devo buscar minha dignidade, mas na ordenação de meu pensamento. Não terei mais, possuindo terras; pelo espaço, o universo me abarca e traga como um ponto; pelo pensamento, eu os abarco (Blaise Pascal).

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método voltamétrico para a determinação de Bi³⁺ em amostras de sombra para olhos. A técnica empregada foi a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Neste eletrólito de suporte, o limite de detecção obtido para Bi³⁺ foi de 8 nmol L⁻¹ (1,7 ppb). Dentre os diferentes procedimentos para o pré-tratamento de amostra estudados, os que apresentaram melhor desempenho, objetivando a extração de Bi³⁺, foram: o método ASTM D335-85a, referência para tratamento de amostras de tinta e um método alternativo proposto, baseado no tratamento com solução de HCl concentrado, H₂O₂ 30 % (v / v), combinado com banho ultrassônico. Os teores de Bi³⁺ encontrados nas amostras que continham este metal em sua composição original foram concordantes aos obtidos pela técnica de absorção atômica utilizando tanto o pré-tratamento pelo método ASTM quanto pelo procedimento proposto com HCl, H₂O₂ e ultrassom. As amostras que não continham Bi³⁺ foram submetidas a estudos de adição e recuperação após pré-tratamento pelo procedimento proposto e porcentagens de recuperação próximas a 100 % foram obtidas em todos os casos. Estes resultados indicam que tanto o procedimento de pré-tratamento da amostra quanto o método voltamétrico proposto são eficientes para a determinação de Bi³⁺ em amostra de sombra para olhos. A voltametria de redissolução anódica de onda quadrada foi utilizada também para avaliar a eficiência dos diferentes procedimentos de pré-tratamento de amostra para extração de Bi³⁺. Esta avaliação foi realizada empregando-se um CPE com partículas imobilizadas por fricção. Foram imobilizadas partículas das amostras originais e dos resíduos sólidos obtidos após os diferentes procedimentos de pré-tratamento da amostra, a ausência do pico voltamétrico do Bi³⁺ nos resíduos sólidos foi o indicativo da extração quantitativa deste metal das amostras. Em nenhuma das doze amostras estudadas foram detectados metais tóxicos como Cd²⁺ e Pb²⁺, sugerindo que estes metais estejam ausentes ou presentes em quantidades abaixo do limite de detecção do método proposto. Foram realizados estudos de adição e recuperação de Pb²⁺ em quatro amostras de sombra para olhos e porcentagens de recuperação próximas a 100 % foram obtidas. Este resultado sugere que os métodos propostos para pré-tratamento das amostras e para a determinação voltamétrica poderiam ser utilizados também para a determinação de Pb²⁺ em sombras para olhos. Assim, este trabalho demonstrou que a voltametria tem um elevado e quase inexplorado potencial para contribuir para o controle de qualidade de cosméticos em relação aos níveis de metais pesados.

PALAVRAS-CHAVE: sombra para olhos, cosméticos, voltametria, metais pesados, pré-tratamento de amostras, bismuto.

ABSTRACT

In this work, a voltammetric method was developed for the determination of Bi³⁺ in eye shadow samples. The technique used was square wave anodic stripping voltammetry, with glassy carbon electrode, in 1.0 mol L⁻¹ NaOH. In this supporting electrolyte, the limit of detection obtained for Bi³⁺ was 8 nmol L⁻¹ (1.7 ppb). Among the different procedures studied for sample pretreatment, the best performance for Bi³⁺ extraction was obtained with ASTM D335-85a method, reference method for ink sample treatment; and with a proposed alternative method, based on the sample treatment with concentrated HCl solution, 30 % (v / v) H₂O₂, combined with ultrasonic radiation bath. Bi³⁺ contents found in the samples that presented this metal in their original composition were in good agreement with those obtained with atomic absorption spectroscopy using either ASTM or the proposed method with HCl, H₂O₂ and ultrasound radiation as sample pretreatment procedure. For the samples without Bi³⁺ in their original composition, addition recovery experiments were conducted and recovery percentages close to 100 % were always obtained. These results indicate that both the sample pretreatment procedure and the voltammetric method developed are efficient for the determination of Bi³⁺ in eye shadow samples. The square wave anodic stripping voltammetry was also employed to evaluate the efficiency of different sample pretreatment procedures for Bi³⁺ extraction. This evaluation was performed using an CPE with friction-immobilized particles. Particles of the untreated original samples and the solid residues from different sample pretreatment procedures were immobilized onto CPE. The absence of Bi³⁺ voltammetric peak in the solid residues was the indicative for quantitative extraction of this metal. The toxic metals Cd²⁺ and Pb²⁺ were not detected in the analyzed samples, suggesting these metals are absent or they are present at concentrations bellow the limit of detection of the proposed method. Pb²⁺ addition-recovery experiments were conducted with four eye shadow samples and recovery percentages close to 100 % were obtained. This result suggests that the methods proposed for sample pretreatment and voltammetric determination could also be used for Pb²⁺ determination in eye shadow samples. Thus, this work demonstrated that the voltammetry has a great and almost unexplored potential to contribute to the quality control of cosmetics regarding their heavy metal contents.

KEYWORDS: eye shadows, cosmetics, voltammetry, heavy metal, samples pre-treatment, bismuth.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação gráfica do decréscimo das correntes capacitiva e faradaica em função do tempo de aplicação de um pulso de potencial em técnicas voltamétricas de pulso.....	29
Figura 2 – (a) Aplicação do potencial simétrico direto e reverso, sobre um incremento de potencial em forma de degrau em função do tempo. Os pontos 1 e 2 representam o momento imediato do registro das correntes (b) a obtenção da corrente de pico resultante $\Delta i = i_1 - i_2$..	31
Figura 3 - Representação esquemática da voltametria de redissolução anódica de onda quadrada e etapas envolvidas: pré-concentração (eletrodeposição catódica), tempo de repouso, redissolução (varredura anódica, sentido a potenciais mais positivos) e condicionamento eletroquímico	33
Figura 4 – Etapas do tratamento das amostras de sombra para olhos empregando HCl concentrado, H ₂ O ₂ 30 % e banho em ultrassom, denominado neste trabalho como procedimento 5	46
Figura 5 – Etapa do enriquecimento das amostras de sombra para olhos com PbS, seguida pela recuperação de Pb ²⁺	47
Figura 6 – Imagens do CPE antes e após o procedimento de imobilização de partículas. A) CPE polido sobre papel A4; B) Obtenção de ranhuras empregando movimentos verticais; C) Disposição da amostra; D) Movimentos em “8” para imobilização das espécies sólidas; E) e F) Conformação do sólido imobilizado na superfície eletródica.	49
Figura 7 – Imagem representativa do processo de imobilização de espécies sólidas em um CPE.	50
Figura 8 – Etapas para a síntese do BiOCl utilizado nos estudos de adição e recuperação de Bi ³⁺ em amostras de sombras.	52
Figura 9 – Voltamogramas de onda quadrada em tampão de acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 4,7), utilizando um GCE: (—) sem Pb ²⁺ e Bi ³⁺ (—) com Pb ²⁺ 0,5 μmol L ⁻¹ (104 ppb); (—) com Pb ²⁺ 0,5 μmol L ⁻¹ e Bi ³⁺ 5,0 μmol L ⁻¹ (1 ppm). E _{dep} : -1,3 V e t _{dep} : 120 s. ΔE: 25 mV; f: 25 Hz; ΔE _s : 2 mV	54

Figura 10 – Gráfico da variação de i_p de redissolução anódica de Pb^{2+} 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,7), com GCE, em função do t_{dep} para diferentes concentrações de Bi^{3+} : (—) 1; (—) 2; (—) 5; (—) 10; (—) 20 e (—) 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, $\Delta E = 25$ mV, $f = 25$ Hz, $\Delta E_s = 2$ mV.....55

Figura 11 – (a) Curva analítica para Pb^{2+} 10 a 250 nmol L^{-1} em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 4,5), com GCE. Na solução Bi^{3+} 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (b) Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas de solução padrão de Pb^{2+} : a 10; b 25; c 50; d 75; e 100; f 125; g 150; h 175; i 200; j 225; k 250 nmol L^{-1} . Em cinza e pontilhado, branco. $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{\text{cond}} = +0,5$ V por 30 s, $t_{\text{eq}} = 5$ s. Varredura = -1,3 a +0,5 V.....57

Figura 12 – a) Curva analítica para Pb^{2+} 25 a 250 nmol L^{-1} em $NaOH$ 0,1 mol L^{-1} utilizando GCE. Na solução Bi^{3+} 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (b) Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas de solução padrão de Pb^{2+} : a 25; b 50; c 75; d 100; e 125; f 150; g 175; h 200; i 225; j 250 nmol L^{-1} . Em cinza e pontilhado, branco. $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{\text{cond}} = +0,5$ V por 30 s, $t_{\text{eq}} = 5$ s. Varredura = -1,3 a +0,5 V.....58

Figura 13 – a) Curva analítica para Pb^{2+} 75 a 250 nmol L^{-1} em $NaOH$ 1,0 mol L^{-1} com GCE. Na solução Bi^{3+} 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (b) Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas de solução padrão de Pb^{2+} : a 75; b 100; c 125; d 150; e 175; f 200; g 225; h 250 nmol L^{-1} . Em cinza e pontilhado, branco. $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{\text{cond}} = +0,5$ V por 30 s, $t_{\text{eq}} = 5$ s. Varredura = -1,3 a +0,5 V.....60

Figura 14 – (a) Voltamogramas SWV após tratamento em $NaOH$ 1,0 mol L^{-1} , por 20 minutos, de amostra sombra para olhos (N1 - cinza chumbo), na própria célula onde foi realizado o procedimento de extração, com um GCE. Em cinza e pontilhado, branco. (b) Voltamogramas SWV após adição de padrão de Pb^{2+} na célula: a 200; b 225; c 250 nmol L^{-1} . $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{\text{cond}} = +0,5$ V por 30 s, $t_{\text{eq}} = 5$ s. Varredura = -1,3 a +0,5 V.....61

Figura 15 – (a) Voltamogramas SWV registrados em $NaOH$ 1,0 mol L^{-1} , utilizando um GCE para diferentes concentrações de Bi^{3+} : A 0; B 25; C 100; D 250; E 500; F 750; G 1000 nmol L^{-1} . (b) Curva analítica para o Bi^{3+} . $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s; $t_{\text{eq}} = 5$ s. Parâmetros SWV: $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV. $E_{\text{cond}} = +0,5$ V, por 30 s.63

Figura 16 – (a) Curva de adição de padrão para Bi³⁺ em NaOH 1,0 mol L⁻¹, para a amostra N2 empregando um GCE (b) Voltamogramas SWV: (---) branco; Sinal da amostra (50 µL do sobrenadante) seguido das adições de padrão: a →c, adições de 0,2 µmol L⁻¹ de Bi³⁺. E_{dep} = -1,3 V, por 180 s. f = 50 Hz, ΔE = 25 mV, ΔE_s = 4 mV, E_{cond} = +0,5 V, por 30 s. t_{eq} = 5 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.....65

Figura 17 – (a) Curva de adição de padrão Bi³⁺ em NaOH 1,0 mol L⁻¹, para a amostra N2, empregando um GCE. (b) Voltamogramas SWV: (---) branco; (—) sinal da amostra (15 µL do sobrenadante, após tratamento ácido da amostra pelo método ASTM D335-85a) seguido das adições de padrão: a →c, de 0,2 µmol L⁻¹ de Bi³⁺. E_{dep} = -1,3 V, por 180 s. f = 50 Hz, ΔE = 25 mV, ΔE_s = 4 mV, E_{cond} = +0,5 V, por 30 s. t_{equ} = 5 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.....66

Figura 18 - Voltamogramas SWV de espécies immobilizadas em CPE 80:20 (m / m) (grafite / parafina), em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Amostra de sombra para olhos N2 e resíduo sólido R2, após tratamento prévio da amostra pelo método ASTM D335-85a. Condições e parâmetros SWV utilizados: E_{dep} -1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s, f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. Varredura: -1,3 até +0,5 V.....67

Figura 19 – Difratogramas XRD correspondentes ao resíduo sólido R2 (em vermelho), após tratamento ácido da amostra N2 (em verde) pelo método ASTM D335-85a. Padrão JCPDS 82-485 (linhas em preto). Varredura 2θ de 5 a 70 graus.....69

Figura 20 - Gráfico comparativo dos teores de bismuto (mg g⁻¹) determinados para a amostra N2, após pré-tratamento em soluções de HNO₃ 10 %, 30 % e 50 % nos tempos: 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.....71

Figura 21 - Teores de Bi³⁺ encontrados na amostra N2 após diferentes procedimentos de pré-tratamento. (1) método ASTM D335-85a, (2) NaOH 1,0 mol L⁻¹ durante 20 minutos, (3) HNO₃ 10% por 30 minutos, (4) HNO₃ 50 % por 5 minutos, (5) 10 minutos, (6) 15 minutos, (7) 20 minutos e (8) 30 min. E_{dep} = -1,3 V, por 180 s. f = 50 Hz, ΔE = 25 mV, ΔE_s = 4 mV, E_{cond} = +0,5 V, por 30 s. t_{eq} = 5 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V. Eletrólito de suporte: NaOH 1,0 mol L⁻¹. Eletrodo de trabalho: GCE.....72

Figura 22 - Voltamogramas SWV, amostra N8, em NaOH 1,0 mol L⁻¹, com GCE. Pré-tratamento da amostra: solução HNO₃ 50 %, por 20 minutos, em agitação. (---) sinal do branco. Somados, 45 µL de sobrenadante foram adicionados na célula (3 adições de 15 µL, cada). Ao final das medidas voltamétricas, adição de Bi³⁺ 5,0 µmol L⁻¹. Condições e parâmetros SWV: E_{dep} -1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.....74

Figura 23 – (a) Curva de adição de padrão Bi³⁺ em NaOH 1,0 mol L⁻¹, amostra N8, empregando um GCE. (b) Voltamogramas SWV: A seta indica o sinal da amostra (15 µL do sobrenadante, após tratamento com o método ASTM D335-85a) seguido das adições de padrão: a →c, 3 adições de 0,2 µmol L⁻¹. E_{dep} = -1,3 V, por 180 s. f = 50 Hz, ΔE = 25 mV, ΔE_s = 4 mV, E_{cond} = +0,5 V, por 30 s. t_{eq} = 5 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.....75

Figura 24 - Voltamogramas SWV de espécies imobilizadas em CPE 80:20 (m / m grafite / parafina), em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Condições e parâmetros SWV: E_{dep} = 1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s, f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV.....76

Figura 25 - Voltamogramas SWV de espécies imobilizadas em CPE, registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Amostras nas quais o bismuto não foi detectado. Condições e parâmetros SWV: E_{dep} = 1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s, f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. Varredura: -1,3 a +0,5 V....77

Figura 26 – Difratograma XRD obtido para o BiOCl sintetizado para utilização nos estudos de adição e recuperação. Os picos em verde correspondem ao sinal para o oxicloreto de bismuto. Em preto, PDF 82-485. Varredura 2θ de 5 a 80 graus.....79

Figura 27 – (a) Voltamogramas SWV registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹: (—) sinal do sobrenadante referente à dissolução do BiOCl sintetizado. (—) sucessivas adições de 0,2 µmol L⁻¹ de Bi³⁺. (b) Curva de adição de padrão. Condições e parâmetros SWV: E_{dep} = -1,3 V, por 180 s. f = 50 Hz, ΔE = 25 mV, ΔE_s = 4 mV, E_{cond} = +0,5 V, por 30 s. t_{eq} = 5 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.....80

Figura 28 - Voltamogramas SWV registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹ para diferentes procedimentos de pré-tratamento da amostra N9. Condições e parâmetros SWV: E_{dep} = -1,3 V, por 180 s. f = 50 Hz, ΔE = 25 mV, ΔE_s = 4 mV, E_{cond} = +0,5 V, por 30 s. t_{equ} = 5 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.....81

Figura 29 – Porcentagens de recuperação do Bi³⁺ na amostra N9 enriquecida com 9,2 mg Bi³⁺ g⁻¹ para cada um dos pré-tratamentos avaliados.....82

Figura 30 – (A) Imagens da amostra N9 original e (B) após os diferentes procedimentos de pré-tratamento estudados. Os algarismos arábicos correspondem aos procedimentos específicos de pré-tratamento empregados para a amostra N9, em cada tubo de ensaio.....83

Figura 31 - Voltamogramas SWV de espécies imobilizadas em CPE registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Condições: E_{dep} = 1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s, f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV.....85

Figura 32 – Imagens das amostras antes e após o tratamento pelo procedimento 5	86
Figura 33 – Imagens das amostras enriquecidas com BiOCl antes e após o pré-tratamento pelo procedimento 5	88
Figura 34 – Imagens das amostras N2 a N12 após o pré-tratamento pelo procedimento 5 e decantação do resíduo sólido.....	89
Figura 35 - Voltamogramas SWV de espécies imobilizadas em CPE registrados em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . Condições: E _{dep} – 1,3 V, por 180 s; t _{eq} 5 s, f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE _s : 4 mV.....	90
Figura 36 – Voltamogramas SWV de espécies imobilizadas em CPE registrados em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . Condições: E _{dep} –1,3 V, por diferentes t _{dep} : (—) 0; (—) 5 e (—) 180 s; t _{eq} 5 s. f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE _s : 4 mV. E _{cond} +0,5 V, por 30 s.....	92
Figura 37 – Voltamogramas SWV registrados com GCE em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . (—) 40 μL do sobrenadante proveniente após tratamento da amostra N3 com o procedimento 5. (—) 40 μL do sobrenadante da amostra N3 e adição de 36 μmol L ⁻¹ Cd ²⁺ e 10 μmol L ⁻¹ Pb ²⁺ . Condições e parâmetros: E _{dep} –1,3 V, por 180 s, t _{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE _s : 4 mV. E _{cond} +0,5 V, por 30 s.....	93
Figura 38 – Voltamogramas SWV para o Fe registrados em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , utilizando um GCE. (---) branco. Adições de padrão de Fe ²⁺ : (—) 72; (---) 126; (---) 180 μmol L ⁻¹ ; (—) 180 μmol L ⁻¹ Fe ²⁺ + 10 μmol L ⁻¹ Bi ³⁺ . Condições e parâmetros de onda quadrada: E _{dep} –1,3 V, por 180 s, t _{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE _s : 4 mV. E _{cond} +0,5 V, por 30 s.....	94
Figura 39 – (a) Voltamogramas SWV registrados em 5 mL NaOH 1,0 mol L ⁻¹ utilizando um GCE (---) branco; (—) 40 μL do sobrenadante de N3, após tratamento pelo procedimento 5; Adições de padrão de Fe ²⁺ : (—) 0,8; (—) 1,6; (—) 2,4 μmol L ⁻¹ ; e imagens do precipitado de Fe(OH) ₃ formado após finalização dos estudos de adição. Condições e parâmetros de onda quadrada: E _{dep} : –1,3 V, por 180 s, t _{eq} : 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE _s : 4 mV. E _{cond} +0,5 V, por 30 s.....	96
Figura 40 – Voltamogramas SWV registrados em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ empregando um GCE. (—) descarte contendo 40 μL do sobrenadante de N3, após tratamento pelo procedimento 5 + 2,4 μmol L ⁻¹ Fe ²⁺ e sem emprego de E _{dep} . Demais medidas, E _{dep} –1,3 V, por 180 s, com agitação do meio: (—) 1 ^a ; (—) 2 ^a ; (—) 3 ^a ; (—) 4 ^a ; (—) 5 ^a ; (—) 6 ^a medida. Condições e parâmetros de onda quadrada: t _{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE _s : 4 mV. E _{cond} +0,5 V, por 30 s	97

Figura 41 – (a) Voltamogramas SWV registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ utilizando um GCE. (.....) branco; Adição de padrão de Fe²⁺: (—) 72; (.....) 126; (---) 180 µmol L⁻¹. Seguido de adição de Bi³⁺: (—) 20 µmol L⁻¹ e (.....) + 54 µmol L⁻¹ Fe²⁺. (b) Voltamogramas SWV no mesmo eletrólito: (.....) branco; (—) 40 µL do sobrenadante de N3, após tratamento pelo procedimento 5; adição de padrão Fe²⁺: (—) 0,65; (—) 1,3; (—) 1,9 µmol L⁻¹. Condições e parâmetros de onda quadrada: E_{dep} -1,3 V, por 180 s, t_{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s..... 98

Figura 42 – (a) Voltamogramas SWV registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ utilizando um GCE. (.....) branco; (—) 20 µL do sobrenadante de N3, após tratamento pelo procedimento 5; adição de padrão Pb²⁺: (—) 25; (—) 50; (—) 75 nmol L⁻¹ (b) Voltamogramas SWV no mesmo eletrólito: (.....) branco; (—) 40 µL do sobrenadante de N3, após tratamento pelo procedimento 5; adição de padrão Cd²⁺: (—) 1; (—) 2; (—) 3 µmol L⁻¹. Condições e parâmetros de onda quadrada: E_{dep} -1,3 V, por 180 s, t_{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s..... 99

Figura 43 – Voltamogramas SWV registrados em tampão acetato 0,9 mol L⁻¹ utilizando um GCE, para as amostras N2, N8, N11 e N12. (—) sinal do sobrenadante da amostra, correspondente a aproximados 100 nmol L⁻¹ de Pb²⁺; Adição de padrão de Pb²⁺: (—) 50; (—) 100; (—) 150 nmol L⁻¹. No detalhe em cada voltamograma, o perfil voltamétrico do Pb²⁺. Condições e parâmetros de onda quadrada: E_{dep} -1,3 V, por 180 s, t_{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s..... 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limite máximo permitido de espécies metálicas e metalóide presentes como impurezas (ppm) em pigmentos adicionados nos cosméticos para alguns países.....	25
Tabela 2 – Relação das amostras adquiridas em mercado local para referência	43
Tabela 3 – Resultados da determinação de Bi ³⁺ em amostras de sombra para olhos, após pré-tratamento em HNO ₃ 50 % por 20 minutos e utilizando o método ASTM D335-85a.....	73
Tabela 4 – Procedimentos alternativos utilizados no tratamento prévio de amostras de sombra para olhos.....	81
Tabela 5 – Comparação entre as concentrações de Bi ³⁺ encontradas pelo método ASTM e pelo procedimento 5 (HCl / H ₂ O ₂ / Ultrassom).	84
Tabela 6 – Resultados dos estudos de adição e recuperação de Bi nas amostras de sombra para olhos pré-tratadas pelo procedimento 5.....	87
Tabela 7 – Quantidade em massa de amostra utilizada nos estudos de adição e recuperação e o teor final de Pb ²⁺ adicionado na forma de PbS.....	100
Tabela 8 – Resultados dos estudos de adição e recuperação de Pb ²⁺ nas amostras de sombra para olhos pré-tratadas pelo procedimento 5. Enriquecimento a partir do precursor PbS.	102

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Metais Pesados – um problema de saúde pública?.....	18
1.2 Sobre metais em cosméticos	20
1.3 Sombra para olhos.....	25
1.4 Técnicas analíticas para a determinação de metais	26
1.5 Técnicas voltamétricas	27
1.5.1 Técnicas voltamétricas de pulso.....	28
1.5.2 Voltametria de redissolução	31
1.6 Eletrodos de trabalho modificados com bismuto na determinação de metais por voltametria	
34	
1.7 Eletrodos de pasta de carbono (CPEs, do inglês <i>Carbon Paste Electrodes</i>).....	37
1.8 Ultrassom empregado como método auxiliar nos procedimentos de tratamento de amostras	
38	
2 OBJETIVOS	40
2.1 Objetivo Geral	40
2.2 Objetivos Específicos.....	40
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.1 Reagentes e soluções.....	41
3.2 Amostras	42
3.2.1 Pré-tratamento das amostras de sombra para olhos.....	43
3.2.1.1 Extração com solução alcalina (NaOH 1,0 mol L ⁻¹)	43
3.2.1.2 Extração com solução ácida (HNO_3 10, 30 e 50 %).....	44
3.2.1.3 Método ASTM D335-85a	44
3.2.1.4 Extração com soluções ácidas/oxidantes, combinadas com banho de ultrassom.....	45
3.2.2 Estudos de adição e recuperação de Pb^{2+} para as amostras de sombra para olhos	46
3.3 Instrumentação	47
3.3.1 Eletrodos de trabalho.....	47
3.3.1.1 Eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês <i>Glassy Carbon Electrode</i>).....	47
3.3.1.2 Eletrodo de pasta de carbono (CPE) e voltametria de partículas imobilizadas	48
3.3.2 Eletrodo de referência, auxiliar e célula voltamétrica	50
3.3.3 Equipamentos	50
3.4 Sínteses.....	51
3.4.1 Síntese do BiOCl	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53

4.1 Estudos preliminares	53
4.2 Construção de curvas analíticas em diferentes eletrólitos de suporte	56
4.3 Pré-tratamento de amostras em solução alcalina.....	60
4.4 Curva analítica para bismuto em NaOH 1,0 mol L ⁻¹	62
4.5 Determinação de Bi ³⁺ após tratamento em solução alcalina <i>versus</i> método ASTM D335-85a .	64
4.6 Tratamento ácido pelo método ASTM D335-85a <i>vs.</i> solução HNO ₃ 1:1 (v / v).....	70
4.7 Pré-tratamentos baseados em HCl concentrado	78
4.8 Estudos de adição e recuperação de Pb ²⁺ em amostras de sombra para olhos	99
5. CONCLUSÃO.....	103
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

1 INTRODUÇÃO

1.1 Metais Pesados – um problema de saúde pública?

Os metais pesados tornaram-se o motivo de numerosos trabalhos entre os pesquisadores, com a utilização de diversas técnicas e o desenvolvimento de métodos para a determinação deste tipo de analito. Estas espécies químicas despertam grande interesse social, justamente pela ampla profusão destes no meio-ambiente, provocando o envenenamento de solos, cursos de água, aquíferos, flora e fauna dos mais diversos ecossistemas [1-4].

A dispersão dos metais pode ocorrer basicamente de duas formas: ou natural, ou antropogênica [5]. Naturalmente, os metais se encontram na estrutura cristalina dos minerais que, por sua vez, constituem as rochas. Com frequência estes metais tornam-se livres por consequência da ação química e física provocada pela chuva, ventos, variações na temperatura e carregados para outros lugares, em função da erosão, vulcanismo, entre outros [6]. Quando os metais se dispersam por consequência da interferência ou atividades humanas provocando poluição ambiental, tais causas são conhecidas como antropogênicas. Por exemplo: contaminação metálica nas vizinhanças de indústrias mineradoras e metalúrgicas, estradas automobilísticas (queima de combustíveis fósseis) [7], nas cidades em função da construção civil, garimpos, pela utilização de fertilizantes e agrotóxicos, etc. [5,8].

Há uma preocupação crescente relacionada aos íons de metais pesados, pois não são elementos essenciais no metabolismo (exceto alguns como Zn e Cu, por exemplo) [8], e nem biodegradáveis, ou seja, tornam-se persistentes e podem produzir sérios danos aos seres vivos, muitas vezes irreversíveis, mesmo quando em pequenas quantidades [9], comprometendo assim a atividade biológica [2,10,11], em função da inativação de enzimas importantes na homeostase, prejuízos em membranas, culminando em morte celular.

Pode ocorrer acumulação de metais em órgãos ou tecidos de sistemas específicos. Esta afinidade maior por um ou outro, depende muito do acesso alcançado pela espécie metálica, muitas vezes dificultado por barreiras naturais anatômicas ou sítios ligantes que possam competir pelo metal [10]. Outro fator de grande relevância é que podem ocorrer ligações covalentes entre a maioria dos metais e átomos de carbono, formando compostos organometálicos, que por sua vez, podem ter sua mobilidade alterada no organismo, afetando em sua permanência nos tecidos vivos [8].

A bioacumulação metálica nos organismos expostos pode ser aguda quando há o contato de grandes quantidades da espécie tóxica com o sistema alvo, em um espaço curto de tempo, ou crônica, isto é, quando pequenas quantidades se acumulam gradativamente no

decorrer do tempo [5]. As rotas mais comuns de introdução dos metais no organismo são: ingestão, inalação, ou mesmo, o simples contato com a pele, mucosas, unhas e cabelos [5,12]. Outra das sérias consequências é o envenenamento observado nos casos de magnificação trófica, quando os mais atingidos são os animais que ocupam o topo da cadeia alimentar, incluindo o homem [13].

A toxicidade dos metais pesados e consequentes efeitos deletérios provocados nos mais variados sistemas vivos está bem descrito na literatura [5]. Quando atingem a corrente sanguínea, alcançam rapidamente órgãos importantes como o fígado e rins, que ao sofrerem prejuízos em sua constituição celular específica, podem comprometer a metabolização e excreção destes metais, que atingirão outros tecidos ou sistemas, interferindo nos processos biológicos pela interação e inativação de enzimas importantes, como por exemplo: receptores dos fatores enzimáticos do crescimento, proteínas-G (“chaves moleculares” da transdução) e MAP-quinases (proteínas quinases ativadas por mitógenos). O sistema nervoso central mesmo protegido pela barreira encéfalo-sanguínea, pode ser atingido e danificado pela ação de metais em sua forma inorgânica, quando a função cognitiva fica comprometida (por exemplo, espécies como: chumbo, alumínio, tetraetila de chumbo, trietila de estanho, metilmercúrio e trimetilbismuto) [8]. Dependendo do metal, podem ocorrer interferências nos processos que envolvem o DNA, nos fatores de transcrição gênica, facilitando a ocorrência de mutações e consequente aparecimento de tumores [8,9].

Dentre os metais de elevada toxicidade e relatados como oncogênicos têm-se: Cr, Ni, Cd, Co e Pb, embora para este último, segundo a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC, do inglês, *International Agency for Research on Cancer*), seja apenas potencialmente carcinogênico para o homem [9,10]. Pôde ser verificado, diante de vasto material disponível na literatura, que os metais pesados se tornaram um problema de saúde pública, pelas razões descritas anteriormente, principalmente por estarem amplamente disseminados no ambiente; outras vezes, na constituição de materiais diversos do uso cotidiano. Recente preocupação no monitoramento dos níveis destes metais, normalmente presentes em cosméticos, tornou-se o motivo de estudos para avaliação dos riscos e consequente direcionamento para elaboração de ferramentas regulatórias e normativas de produção, que possam estabelecer em caráter permanente, uma legislação eficaz, precisa e abrangente.

1.2 Sobre metais em cosméticos

Torna-se perceptível o fascínio do público em geral pelos cosméticos devido aos resultados estéticos proporcionados a adultos, jovens e mesmo, crianças; de ambos os sexos. A preocupação em manter uma aparência jovial e saudável se reflete no consciente social, muitas vezes pré-estabelecido por padrões de cultura de massa, outras vezes pelos costumes e tradições populares (utilizados há mais de 6.000 anos) [14-17]. Os cosméticos, porém, possuem um papel amplo, muito além do embelezamento. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os cosméticos são definidos como todos os produtos ou preparações, naturais ou sintéticos, destinados aos cuidados e proteção da pele e anexos (unhas e cabelos), mucosas e dentes. São incluídos os produtos destinados à higiene e desodorização do corpo. Alguns exemplos: creme facial e corporal, batom, esmalte, bloqueador solar, sombra para olhos, delineador, pasta dental, produtos para higiene íntima, desodorantes, talco, tintura para cabelo, xampu, condicionador, sabonete, etc.[18,19].

A exposição aos cosméticos, devido ao uso frequente e rotineiro, na maioria das vezes em contato com partes externas do corpo por longo período de tempo, pode oferecer riscos, em razão da presença de espécies químicas prejudiciais à saúde. Entretanto, ainda não há a devida preocupação da opinião pública, no que tange à segurança, desde a produção até a destinação final destes produtos. Deve ser salientado que a indústria cosmética é robusta, forte e gera enorme soma anual de ativos, como por exemplo, o descrito pelo Relatório Europeu de Atividades Cosméticas, que apresentou uma movimentação de aproximadamente 168 bilhões de euros, em 2014 (União Europeia, Estados Unidos, China e Japão) [20].

Espécies químicas prejudiciais podem ser adicionadas ilicitamente aos cosméticos, considerando o baixo custo de aquisição destas; ou mesmo, através do controle inadequado da produção, que facilita a introdução de contaminantes, que podem acompanhar a constituição de alguns pigmentos, como os metais, por exemplo [20]. Dentre os metais que podem estar presentes nos cosméticos em geral, destacam-se, pela natureza tóxica, o chumbo e o cádmio.

O chumbo interfere e prejudica os processos bioquímicos, afetando o funcionamento de diversos órgãos, sistemas e suas estruturas. Esta espécie age diretamente mimetizando o cálcio, por possuir raio iônico similar, inibindo assim sua ação, justificando ser o tecido ósseo a maior fonte de Pb acumulado. Como este é remodelado frequentemente, o chumbo pode atingir outros tecidos nobres e sistemas por meio da corrente sanguínea, por exemplo: renal, nervoso, hemocitopoiético e muscular [10,21]. A toxicidade está relacionada à interferência nos processos enzimáticos e interações com a membrana celular. O chumbo forma complexos

estáveis com ligantes contendo átomos de enxofre, fósforo, nitrogênio, ou mesmo, oxigênio (grupos -SH, -H₂PO₃, -NH₂, -OH). Quando as ligações ocorrem com átomos de enxofre presentes nas enzimas, podem ocorrer alterações de suas atividades, ou mesmo, inativações [10]. Sinais e sintomas clássicos de envenenamento por chumbo são: cólicas abdominais, tremores musculares, neuropsicopatologias, anemia, asma, caquexia, nefropatia, hipertensão e distúrbios do desenvolvimento infantil, entre outros [3,4]. O chumbo, por apresentar considerável abundância relativa na crosta terrestre e versatilidade, é muito utilizado desde a antiguidade. Algumas utilizações: constituinte de baterias automotivas, aditivo na gasolina na forma de tetraetila ou tetrametila de chumbo, por apresentar função antidentaladora (1920-1970), adicionado em esmalte sintético e vernizes da construção civil, como constituinte de soldas, em cristais, na vitrificação de cerâmicas, em tubulações e para pigmentação de tintas, por exemplo [21,22-24].

O cádmio é um metal altamente tóxico e cancerígeno. Pode se acumular em diversos órgãos do corpo humano e interfere negativamente sobre a homeostase celular, através de sua interação com espécies carregadas negativamente na membrana celular, como por exemplo, grupos hidroxila, fosforila, sulfidrila ou carboxila [8,25]. A intoxicação com este metal está relacionada com neurodegeneração, anemia, tumores, disfunção dos rins, também síndromes degenerativas como Parkinson e Alzheimer. O cádmio é muito utilizado em baterias Ni/Cd, barras nucleares para reter nêutrons, pigmentação em tintas (CdS), equipamentos eletrônicos e proteção contra corrosão do aço [22].

Apesar disso, para o público consumidor é pouco óbvio que os metais poderiam oferecer riscos à saúde, por consequência da ação destes elementos presentes como contaminantes na composição de cosméticos. A contaminação geralmente ocorre na fase de introdução dos agentes de cor (pigmentos, cargas ou corantes) no processo de produção [20]. Alguma confusão geralmente se forma ao se definir pigmentos, cargas e corantes. Estes são constituintes de tintas, similarmente utilizados na constituição dos cosméticos. Os pigmentos, cargas e corantes conferem cor a algum produto, de maneiras diferentes [26]. Os pigmentos são sólidos finos insolúveis em aglutinantes como óleos, ceras e polímeros, por exemplo, que conferem cor forte, amplo poder de cobertura (devido ao alto índice de refração, pouca luz penetra no pigmento, apresentando como consequência, opacidade) e permanência em tintas e cosméticos. Podem ser naturais ou sintéticos, porém, estes últimos, produzidos em laboratório, possuem custos elevados. De acordo com a natureza, os pigmentos podem ser classificados em compostos orgânicos (de custos elevados) ou inorgânicos metálicos [25,26,27]. Os pigmentos orgânicos oferecem menor risco à saúde, porém, além do alto valor, possuem menor resistência

à luz solar, menor poder de cobertura e são menos estáveis. Constituídos por grupamentos cromóforos (AZO, nitro, nitroso) e auxocromos (hidroxilas, aminas) – exemplos: ftalocianinas, dioxazina, mono e diazoicos. Os pigmentos de natureza inorgânica são geralmente óxidos, oxicloreto, sulfatos, dicromatos e cromatos de metais [27]. Por exemplo: um efeito opaco pode ser conseguido adicionando dióxido de titânio na matriz. Um brilho perolado pode ser obtido com o oxicloreto de bismuto [14,15]. Um visual metálico também se obtém normalmente com pó de cobre, alumínio, ouro, prata ou bronze, mas outros contaminantes metálicos como chumbo, níquel, cobalto, cádmio, zinco e cromo podem estar presentes.

Para diminuir os custos com pigmentos, cargas inorgânicas são adicionadas à matriz, muitas vezes em concentrações superiores aos próprios pigmentos, já presentes nesta matriz. Neste contexto, carga é um sólido metálico insolúvel no aglutinante, todavia, com baixo índice de refração, e por esta razão, menos opaco, sendo necessário uma maior quantidade para que se consiga uma boa cobertura. Os custos são baixos, muito utilizados para alteração de tonalidades de cores de produtos. Um exemplo de carga é o carbonato de cálcio. Portanto, a adição de cargas diminui o custo final de determinados produtos [26].

Corantes são sólidos coloridos que se solubilizam no aglutinante conferindo cor [26]. Possuem pouca cobertura, ou seja, são transparentes e pouco desejados quando se necessita de opacidade.

Como anteriormente mencionado, a etapa de introdução da cor nos cosméticos é de suma importância na produção, visto que, nesta fase é que ocorrem contaminações com os íons de metais pesados mencionados, principalmente se não forem seguidas as diretrizes de boas práticas de produção, preconizadas pela FDA (do inglês, *Food and Drugs Administration*). Apesar disto, estudos sobre a determinação de metais pesados em cosméticos não são frequentemente conduzidos [16]; em especial, pesquisas referentes a outro metal muito comum nestes produtos: o bismuto. As publicações envolvendo este metal são escassas e representam uma lacuna na literatura.

O bismuto, um metal reconhecido como ambientalmente seguro, tem despertado interesse no campo da pesquisa, por estar presente em grandes concentrações na matriz de muitos produtos cosméticos, incluindo sombra para olhos. Incorporado na forma de oxicloreto, o bismuto é um potencial irritante da pele, sendo reconhecido como um subproduto obtido do processamento do minério de chumbo [28]. O oxicloreto de bismuto, considerado um mineral, é incorporado livremente em sólidos na forma de pós para produzir um brilho perolado. Estudos recentes revelam que a ingestão crônica de Bi³⁺, também presente em medicamentos, poderia provocar sérios danos ao tecido renal, nervoso e, como consequência da degeneração necrótica

destes tecidos, ocorrer uremia, dificuldades no equilíbrio corporal e movimento, astenia, mioclonia, dor de cabeça, confusão mental e distúrbios da fala [16,29]. Além dos órgãos e tecidos citados, o bismuto também pode se acumular no fígado, baço, pulmão e músculos. A excreção corpórea deste metal é feita através da bile, urina e fezes [29].

Outra preocupação é de natureza ambiental, através do aumento insustentável do descarte de bismuto no ambiente pela população, cuja destinação final é o lodo de esgoto (muitas vezes utilizado como fertilizante em alguns países da União Europeia, por exemplo). Como consequência, acumula-se no solo e água do subsolo como os demais metais. Foi relatado na literatura que, no ano de 2012 [16], aproximadamente 32 toneladas de bismuto foram introduzidas como rejeitos em água de esgoto nos Estados Unidos e Europa. Não existe uma norma que regulamente um limite máximo de bismuto utilizado nos cosméticos, como sombra para olhos. O oxicloreto de bismuto pode ser adicionado livremente, em qualquer quantidade, cujo embasamento legal se faz por meio de regimento da FDA, através do Código Federal de Regulamentos, Título 21, Parte 73 [30].

A comunidade científica tem alertado para os riscos de exposição a metais pesados presentes em sombra para olhos [31]; e, portanto, se faz necessário o desenvolvimento de métodos eficientes para o pré-tratamento destas amostras com matrizes tão complexas. Estes métodos são variados e não considerados como métodos padrão de referência [27]; portanto, diferentes associações no tratamento destas amostras são empregadas. Alguns exemplos de misturas ácidas e oxidantes (ácidos concentrados – v / v), a quente, relatadas na literatura são: HCl:HNO₃ 3:1, por 30 minutos [32]; HNO₃: HClO₄ 3:1, por 3 h [17], HNO₃ 67 % e HF 40 % 5:1, associado a tratamento programado em micro-ondas [14], HNO₃ 67 % e H₂O₂ 30 % 4:1 [31], mistura de HCl e água deionizada 1:4 [25]; HNO₃ e programação de micro-ondas [16] e o método D335-85a, da ASTM (do inglês, *American Society for Testing Materials*) originalmente desenvolvido para tratamento de amostras de tintas [27].

A preocupação no monitoramento e determinação de espécies metálicas, que possam estar presentes em cosméticos, se vincula às possíveis formas de introdução destas espécies químicas nestes produtos. Geralmente, este fato está associado à práticas inadequadas de produção e de obtenção de matéria-prima, estritamente relacionada à procedência [14]. Durante o processo de produção, as preparações cosméticas podem ser contaminadas a partir de poeiras e resíduos de pintura a base de metais no local da manufatura, em solda presente nos equipamentos e máquinas utilizados [33]; e, principalmente, a partir de contaminantes minerais constituintes de alguns pigmentos, ou através da água utilizada na produção [34]. Outras vezes

são adicionados intencionalmente, adulterando o produto final, que passa a oferecer maiores riscos em provocar intoxicação e alergias [17].

Mesmo adotando as normas de boas práticas de produção, o produto final sempre estará sujeito à presença de contaminantes metálicos [14]. Não existe uma legislação regulatória clara e padronizada, globalmente vigente, que estabeleça uniformidade quanto ao teor máximo de metais que possam estar presentes como contaminantes em cosméticos, considerando a escala de produção global. Na maioria das vezes estabelecem “limites seguros” para alguns metais, mas não explicitam o porquê destes limites, considerando o uso frequente e diário destes produtos pelo público alvo. Com as técnicas analíticas ultrassensíveis, que atingem limites de detecção cada vez mais baixos, quantidades de metais cada vez menores podem ser detectados [35]. Em 2009, foi publicada pela Comissão Europeia dos países que compreendem o respectivo bloco, o Ato Regulatório nº 1223/2009/CE, que permite a presença de metais no produto cosmético final, desde que em “pequenas quantidades”, definidas como “traços tecnicamente inevitáveis” [35].

Este ato estabeleceu responsabilidade não apenas à indústria pela manufatura, mas corresponsabilidade de distribuidores e importadores até a destinação final dos produtos oferecidos no mercado. Os legisladores têm sido questionados para a “definição clara” do que seriam os limites para cada metal, levando em consideração os riscos representados na exposição e utilização prolongada destes [35]. Há, portanto, uma demanda para regulamentar a produção e distribuição dos cosméticos [36]. Anteriormente a este ato, uma lei estabelecida em 1976 pelo Conselho Diretivo Europeu, a *Council Directive 76/768/EEC*, já proibia a utilização de chumbo e compostos dele derivados, também as espécies: cádmio, cromo, níquel, antimônio, cobalto e arsênio, na constituição dos cosméticos [14,37]. Entretanto, o novo ato engloba a lei de 1976, além dos cuidados que devem ser tomados com a adição de nanomateriais no produto final, em virtude dos avanços tecnológicos.

Ainda que as normas de controle de metais presentes em pigmentos nos cosméticos sejam diferentes no contexto mundial, grande parte se espelha no preconizado pela agência norte-americana FDA, entidade que exerce autoridade e controle sobre produtos como alimentos, pré-aprovação de medicações e produtos biológicos, exceto cosméticos (a regulação se faz apenas para introdução de aditivos de cor – FDA, 2007a). A responsabilidade, segundo a FDA, tanto na produção quanto destinação segura destas manufaturas são das próprias empresas, que devem seguir as regulamentações e normativas da FD&C Act, (do inglês *Federal Food, Drug and Cosmetic Act*), de janeiro de 2004 [33], conforme o regido posteriormente na União Europeia com o Ato Regulatório nº 1223/2009/CE [36]. Somente quando se comprova

violação dos preceitos estabelecidos pela FD&C Act e FPLA (do inglês, *Fair Packaging and Labeling Act*) é que a FDA pode tomar as providências legais cabíveis [32].

Como a constituição de cada tipo de cosmético é variada, considerando a matriz e procedência da matéria prima, a FDA estabeleceu através das boas práticas de produção, regidas pelas Especificações Internacionais de Pureza (IPS, do inglês *International Purity Specifications*), os limites de metais presentes como contaminantes [36] em pigmentos adicionados nos cosméticos (partes por milhão – ppm), mas estes “limites”, não são claros e este conceito pode variar entre os diferentes países [37]. Em alguns casos, o metal contaminante pode estar estabelecido em faixas de segurança [38,39], conforme relacionado na Tabela 1.

No Brasil, a ANVISA é o órgão responsável no estabelecimento de limites seguros para a presença de metais e outros, como impurezas nos corantes orgânicos artificiais de cosméticos, através da Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 79 de 28 de agosto de 2000. Estes limites, estabelecidos em ppm, são: bário – 500; arsênio – 3; chumbo – 20; outros metais – 100 [25,18].

Tabela 1 – Limite máximo permitido de espécies metálicas e metalóide presentes como impurezas (ppm) em pigmentos adicionados nos cosméticos para alguns países.

País/Metal	As	Cu	Cd	Pb	Co	Cr	Hg	Ni
Estados Unidos	3	50	5	20	1-5*	1-2*	1	1-5*
Alemanha	5	NE	5	20	1-5*	1-5*	1	1-5*
Canadá	3	NE	3	10	1-5*	1-5*	3	1-5*
Brasil	3	100	100	20	100	100	100	100

ppm – mg Kg⁻¹; µg g⁻¹; mg L⁻¹. NE – Não estabelecido.

* Faixa segura recomendada. Não existe um limite máximo permitido como impurezas em pigmentos nestes casos.

Fonte: Referências [25,18,36- 39].

1.3 Sombra para olhos

As maquiagens para olhos compreendem uma variedade de produtos disponíveis no mercado, destinados ao embelezamento e realce da região dos olhos, cílios e sobrancelhas, como por exemplo: base, delineador, rímel e sombra para olhos. As sombras para olhos são maquiagens pigmentadas com a função de produzir efeitos de cor, enfatizando o olhar e amenizando as marcas e linhas de envelhecimento da pele. São apresentadas em considerável

diversidade de cores, tonalidades, texturas e brilhos [14] e podem estar disponíveis comercialmente na forma de tablete (pó prensado), creme anidro, emulsão, barra ou lápis. A disposição de sombra para olhos mais comumente utilizada é na forma de tabletes do pó prensado, que é aplicado sobre a pele com auxílio de um pincel ou material esponjoso suave. A matriz das sombras para olhos é complexa, diversificada e a constituição depende da forma da apresentação do produto [40]. Os principais componentes são: talco, pigmentos variados, estearato de zinco ou magnésio (utilizados como aglutinantes), óxido de titânio (para efeitos opacos de cor), óxido de ferro [31], mica e oxicloreto de bismuto (para a produção de um suave brilho perolado), pós metálicos de cobre, alumínio, ouro, prata; ou liga metálica como o bronze, para um brilho intenso [14,31], óleo mineral, óleo de lanolina, óleo de rícino, cera diversas (como de abelha e candelila), água, manteiga de karité e esqualeno (emoliente), entre outros [40]. Assim como ocorre para outros tipos de cosméticos, as sombras para olhos podem veicular contaminantes como metais pesados para o organismo [31]. Apesar do tecido epitelial oferecer uma barreira anatômica natural contra a contaminação, espécies químicas prejudiciais podem penetrar a pele e atingir as vias sistêmicas [41]. O estrato córneo da pele do contorno dos olhos é suscetível à difusão metálica, justamente por ser de fina espessura. As irritações, dermatites e alergias locais também podem mostrar-se severas e frequentes na região dos olhos [14].

1.4 Técnicas analíticas para a determinação de metais

As técnicas espectrométricas são diversificadas e bastante utilizadas na detecção e quantificação de espécies metálicas. A Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) é consolidada, considerada de simples manuseio; e dentre as demais, acessível. A desvantagem se verifica no alto consumo e destruição da amostra, como também, na sensibilidade moderada. Portanto, a técnica pode ser inadequada para a determinação de metais em nível traço, a menos que seja realizado um procedimento de pré-concentração do analito [42], antes da etapa de atomização, o que demanda reagentes, custos, tempo e energia [25]. Outro fator negativo está relacionado à determinação individual, necessitando lâmpadas de cátodo oco para cada espécie metálica [43], o que além de elevar o custo da análise, demanda tempo. Dentre as técnicas de absorção atômica com maior sensibilidade, se destaca a Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (GF-AAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), que pode atingir limites de detecção abaixo de partes por milhão. Com esta técnica também é

possível analisar somente um metal por vez, mas, ao contrário da FAAS, consome pouca amostra [43].

Para a determinação simultânea de íons metálicos, pode ser empregada a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). Esta técnica é indicada para determinação traço destas espécies químicas [27], na ordem de partes por bilhão, porém o alto investimento na aquisição e manutenção do instrumento, além da exigência por operadores altamente qualificados, dificultam sua escolha e utilização para análises rotineiras [1].

Outra técnica multielementar de referência é a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), dentre as mais sensíveis, alcança limites de detecção extremamente baixos [27], muito utilizada para análise de micro traços, porém está sujeita a muitos interferentes de mesma razão massa / carga [44], necessitando tratamento da amostra para eliminação destes. O equipamento também possui custo / manutenção elevados.

A Espectrometria Fluorescente de Raios-X na determinação de íons metálicos é pouco empregada, por necessitar prévio e complexo tratamento da amostra [13]. Diante do exposto e da necessidade do monitoramento rotineiro de espécies metálicas diversas, distribuídas muitas vezes em quantidades traço nas amostras, métodos alternativos foram desenvolvidos, objetivando custo de produção e aquisição instrumental menos dispendioso, facilidade na operação, rapidez, sensibilidade e seletividade. As técnicas eletroanalíticas se destacam neste contexto, em especial, os métodos voltamétricos que exploram a pré-concentração do analito na superfície ativa do eletrodo de trabalho, associados à diferentes formas de aplicação da perturbação do potencial em função do tempo, levando a uma melhor discriminação entre a corrente faradaica e capacitiva, e, consequente, melhora na sensibilidade, atingindo limites de detecção cada vez mais baixos [45].

1.5 Técnicas voltamétricas

As técnicas eletroanalíticas, em especial, as voltamétricas, são cada vez mais empregadas nas mais diversas áreas da ciência [45], desde o monitoramento ambiental, controle de qualidade de produtos, processos industriais e bioquímicos [46]. Com a voltametria, obtém-se informações qualitativas e quantitativas sobre o analito a partir de fenômenos elétricos que ocorrem na interface entre a superfície de um eletrodo de trabalho e a fina camada de solução que esteja imediatamente em contato, num ambiente conhecido por célula eletrolítica [46].

Quando é imposta uma perturbação de potencial, que varia com o tempo em velocidade constante, pode ocorrer passagem de corrente pelo sistema. Este fluxo ocorre ao ser atingido o potencial redox de cada espécie e está diretamente relacionado à quantidade desta no meio [46].

As respostas voltamétricas são registradas como curvas de corrente em função do potencial, que são conhecidas como voltamogramas. Para este registro são necessários pelo menos dois eletrodos, um de trabalho, de dimensões diminutas e outro de referência (cujo potencial deve ser conhecido e invariável), de grandes dimensões. Devido à pequena área do eletrodo de trabalho (milímetros quadrados, em alguns casos até micrômetros quadrados), ocorrerá polarização deste eletrodo, assumindo em si o potencial aplicado e as reações de interesse. Para evitar que ocorram variações do potencial do eletrodo de referência devido à passagem de corrente, que através dele pode fluir, foram desenvolvidos sistemas com três eletrodos. Este terceiro eletrodo é o auxiliar, ou contra-eletrodo, por onde a corrente resultante do sistema eletrolítico flui, fechando o circuito, mantendo inalterado o potencial do eletrodo de referência [47].

1.5.1 Técnicas voltamétricas de pulso

A voltametria clássica teve início com as pesquisas de Jaroslav Heyrovský, em 1922, quando era conhecida por polarografia por utilizar eletrodo gotejante de mercúrio na medida da corrente em função do potencial aplicado. As espécies químicas presentes eram cloreto de sódio e oxigênio [48,49]. O desenvolvimento de instrumentos com tecnologia avançada, interfaceados com sistemas de controle operacional ultrarrápidos só foi possível quase 60 anos depois, o que permitiu o desenvolvimento de equipamentos com dimensões diminutas e o advento de métodos rápidos e sensíveis (melhora na aquisição do sinal analítico, discriminando mais eficientemente a corrente faradaica da capacitiva) [45].

A melhora na sensibilidade somente foi proporcionada com o surgimento das técnicas voltamétricas de pulso, na década de 50, com os estudos de Geoffrey Barker [45,47]. O momento para obtenção da amostragem de corrente, associada à forma de aplicação da perturbação do potencial no sistema eletroquímico tornou-se o diferencial destas técnicas. Atualmente, associadas às técnicas com etapa de pré-concentração é possível atingir limites de detecção extremamente baixos (nível traço), comparáveis, ou até melhores que as técnicas espectrométricas [45,47]. O decréscimo da corrente capacitiva, componente da corrente residual, é exponencial em função do tempo de pulso de um potencial empregado nas voltametrias de pulso, enquanto a faradaica decai com a raiz quadrada do tempo [45,46]. As

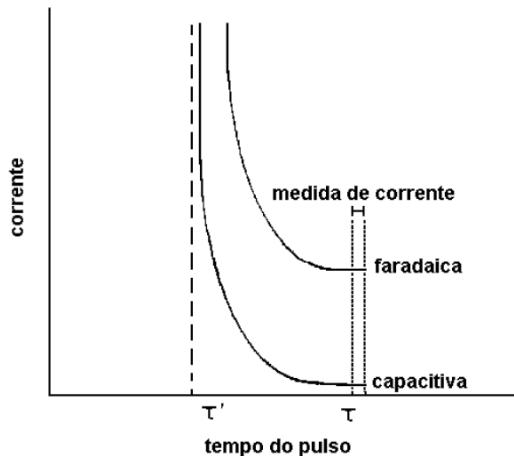
equações 1 e 2 representam o fenômeno relatado respectivamente, para o decréscimo capacitivo e faradaico, onde t é o tempo, R_s é a resistividade do meio, E o potencial aplicado, C_d a capacidade da dupla camada elétrica, n o número de elétrons transferidos, F a constante de Faraday, A a área do eletrodo, D o coeficiente de difusão e C a concentração da espécie eletroativa. A fração fixa de tempo da geração do pulso é conhecida por período (τ).

$$i_{capacitiva} = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d} \quad (1)$$

$$i_{faradaica} = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2)$$

A Figura 1 apresenta um gráfico do decréscimo das componentes da corrente resultante no decorrer do tempo de pulso de potencial empregado.

Figura 1 – Representação gráfica do decréscimo das correntes capacitiva e faradaica em função do tempo de aplicação de um pulso de potencial em técnicas voltamétricas de pulso.



Fonte: Referência [45].

A voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês *Square Wave Voltammetry*) é uma ferramenta poderosa para determinação de espécies em nível traço, possuindo vantagens referentes não somente à detectabilidade, mas também rapidez nas análises [45]. Por exemplo, a velocidade necessária para aquisição de dados em voltametria de pulso diferencial ocorre entre 1 a 10 mV s⁻¹; em SWV, esta velocidade pode ocorrer de 100 a 1000 mV s⁻¹, ou seja, análises que perduram um tempo variável entre 3 a 5 minutos na primeira, ocorrerá em apenas

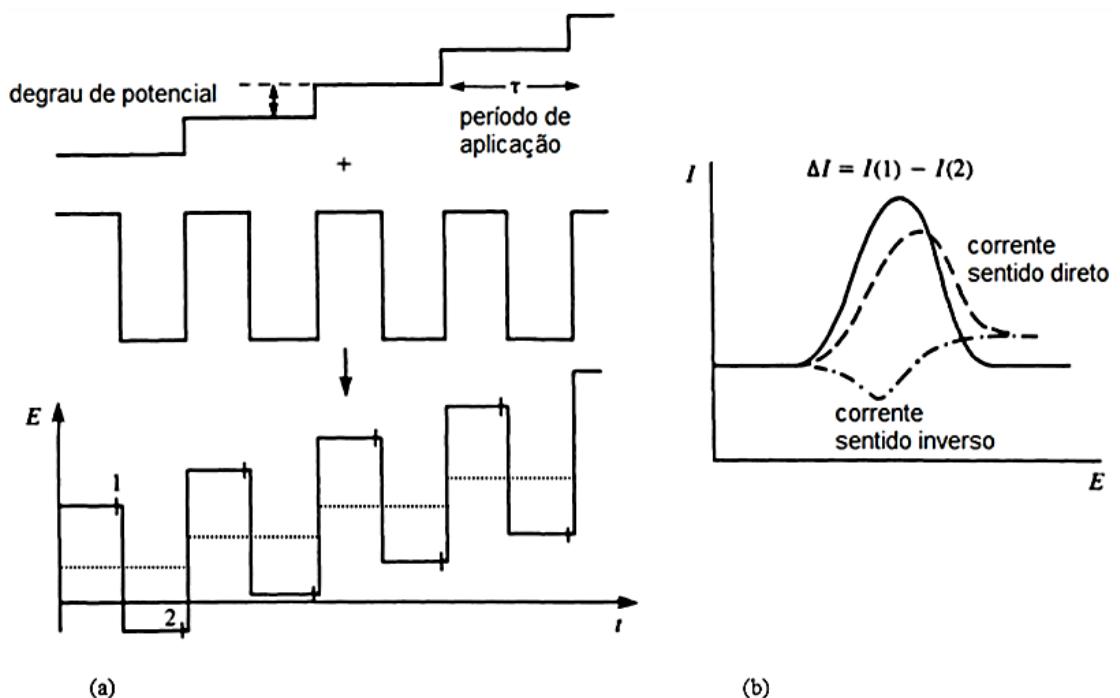
alguns segundos com o emprego da voltametria de onda quadrada, sem que ocorram perdas de resolução do sinal obtido [46].

Na voltametria de onda quadrada, a imposição do potencial ocorre em pulsos de mesma amplitude, um no sentido direto e outro no reverso ao da varredura, durante um pequeno intervalo de tempo (ou período τ), conforme representado na Figura 2-a. Estes pulsos quadrados são sobrepostos em um potencial em forma de degrau, conhecido por incremento de potencial, responsável pela varredura no intervalo de potencial trabalhado [45,47].

Nesta técnica, a corrente é medida em um primeiro momento após cessar o pulso de potencial direto e novamente após cessar o pulso de potencial reverso. A diferença entre estas correntes desconta a contribuição da corrente capacitiva, expressiva durante a aplicação do pulso de potencial, que já se encontra minimizada em virtude dos momentos de registro das correntes, no final de cada pulso, reduzindo drasticamente a contribuição da corrente de fundo sobre a corrente resultante. O pico de corrente resultante se relaciona, portanto, prioritariamente a processos faradaicos [46,47].

Em sistemas reversíveis, o ganho de corrente é relevante, já que durante a subtração entre as correntes direta e reversa, que possuem sinais contrários, ocorre, na verdade, uma soma resultante, que gera um pico intenso e bem definido no voltamograma [45]. Conforme acontece para a corrente faradaica, pode haver também a soma da contribuição capacitiva em SWV, entretanto, no momento da amostragem da corrente, ao final de cada pulso, a corrente capacitativa já se encontra minimizada, contribuindo pouco para a corrente resultante. A Figura 2-b apresenta um voltamograma de onda quadrada representativo de sistemas reversíveis.

Figura 2 – (a) Aplicação do potencial simétrico direto e reverso, sobre um incremento de potencial em forma de degrau em função do tempo. Os pontos 1 e 2 representam o momento imediato do registro das correntes (b) a obtenção da corrente de pico resultante $\Delta I = I(1) - I(2)$.



Fonte: Referência [46].

1.5.2 Voltametria de redissolução

Um monitoramento de espécies químicas variadas, como íons metálicos por exemplo, deve ser constante em diversos tipos de amostras. Levando em consideração que, na maioria das vezes, estão em quantidades baixíssimas (nível traço), tornou-se fundamental o desenvolvimento de técnicas que proporcionassem uma pré-concentração do analito seguida pela medida analítica.

Uma limitação nas técnicas voltamétricas de pulso é observada quando o analito que se encontra no meio está em concentração muito abaixo de 10^{-8} mol L⁻¹, pois a corrente faradaica torna-se muito baixa, quase inexpressiva, sendo suplantada pela corrente de fundo [47], mesmo tomando-se todos os cuidados com a diminuição da contribuição da corrente capacitativa, durante a amostragem de corrente e com a minimização da interferência de espécies presentes, que potencialmente aumentariam a corrente residual [47].

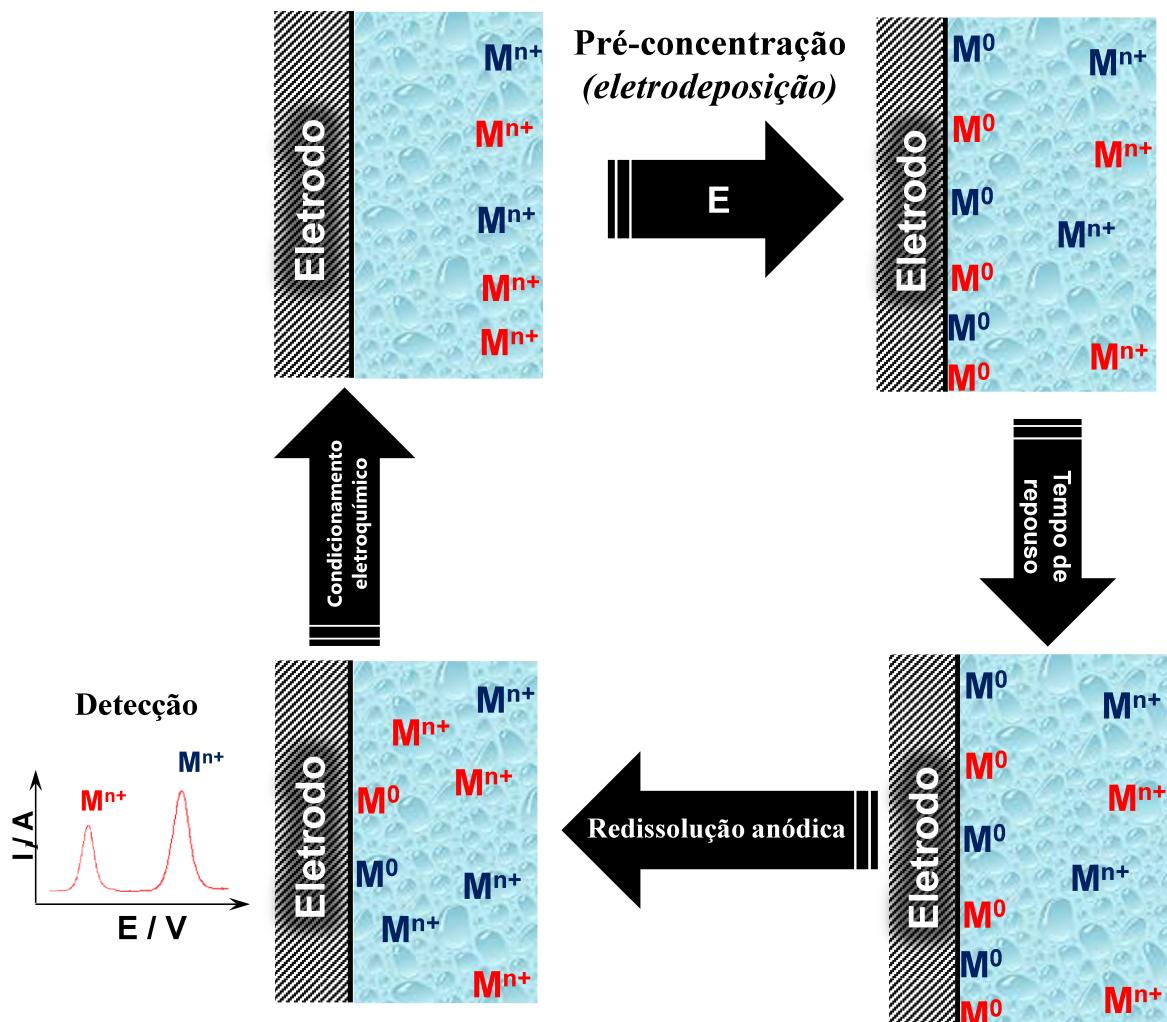
Em eletroanálise, com as técnicas de redissolução tornaram-se possíveis os ganhos em sensibilidade, comparáveis aos atingidos pelas técnicas espectrométricas e estão bem estabelecidas no ambiente científico. Associadas às técnicas de pulso, limites de detecção

inferiores a 10^{-8} mol L⁻¹ são alcançados facilmente, através de uma etapa de pré-concentração, isto é, uma maneira de fazer com que a corrente faradaica supere a de fundo, sendo possível a determinação de espécies químicas nestas concentrações [46]. Em alguns casos, estabelecendo um planejamento correto na escolha do eletrólito de suporte e do eletrodo de trabalho empregado, os limites de detecção podem variar na faixa entre 10^{-8} a 10^{-12} mol L⁻¹ (voltametria de redissolução adsorptiva empregando eletrodos baseados em mercúrio) [47].

Basicamente, a voltametria de redissolução envolve três passos fundamentais. O primeiro é conhecido como uma etapa de pré-concentração por um tempo determinado. Esta etapa nem sempre envolve processos eletroquímicos e sua função é acumular maiores quantidades do analito na superfície do eletrodo de trabalho, em condições hidrodinâmicas de transporte de massa bem controlados. O segundo passo é o de equilíbrio, na qual a solução é mantida em repouso. O terceiro passo é o registro da medida do sinal através da redissolução das espécies químicas para o seio da solução, anteriormente acumuladas na superfície do eletrodo de trabalho. A redissolução é imposta mediante varredura em uma faixa de potenciais previamente estabelecida [46,47]. Adicionalmente, um quarto passo, no qual um condicionamento eletroquímico da superfície do eletrodo de trabalho pode ser efetuado. O objetivo deste passo é promover uma limpeza eletroquímica ou condicionamento desta superfície, garantindo que ela esteja sempre nas mesmas condições que antes de se iniciar o procedimento de redissolução. O emprego deste quarto passo proporciona uma melhora substancial na repetitividade das medidas.

Há variantes, conforme o método de detecção do analito. Quando a redissolução envolve a reoxidação da espécie química para o seio da solução, tem-se a voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês *Anodic Stripping Voltammetry*), muito empregada na determinação de íons metálicos. A varredura de potenciais ocorre em direção a potenciais mais positivos (sentido anódico), quando ao serem atingidos os potenciais redox respectivos às espécies metálicas presentes, tais espécies reoxidarão [47]. A Figura 3 ilustra, esquematicamente, todas as fases envolvendo a voltametria de redissolução anódica, tendo como exemplo, a eletrodeposição de metais representados por Mⁿ⁺ em uma célula voltamétrica.

Figura 3 - Representação esquemática da voltametria de redissolução anódica de onda quadrada e etapas envolvidas: pré-concentração (eletrodeposição catódica), tempo de repouso, redissolução (varredura anódica, sentido a potenciais mais positivos) e condicionamento eletroquímico.



O processo inverso, no qual a pré-concentração do analito envolve uma reação de oxidação e a detecção um processo de redução, é conhecido por voltametria de redissolução catódica (CSV, do inglês *Cathodic Stripping Voltammetry*). Geralmente empregada para a determinação de espécies orgânicas, algumas vezes para metais como o Mn, pré-concentrado na forma de seu óxido. A varredura ocorre no sentido catódico (para potenciais mais negativos), quando estas espécies acumuladas serão reduzidas [47].

Outra forma de voltametria de redissolução está relacionada ao modo como o analito é pré-concentrado sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Quando esta etapa não envolve processos eletrolíticos (sem a necessidade de que o analito tenha seu estado de oxidação alterado, mediante a aplicação de um potencial), mas uma acumulação por adsorção espontânea

ou induzida por agentes de intercruzamento (ligantes e modificadores, por exemplo), tem-se a voltametria de redissolução adsortiva (AdSV, do inglês *Adsorptive Stripping Voltammetry*). As ligações do analito com o material eletródico surgem a partir de atrações eletrostáticas, ligações covalentes ou de troca iônica [46], e a determinação seguirá por redissolução catódica ou anódica, dependendo da forma como a espécie de interesse foi pré-concentrada na superfície do eletrodo de trabalho. Esta variação da técnica é muito utilizada para determinação de espécies orgânicas e alguns íons metálicos. Neste último caso, os íons reagem com um agente complexante adicionado ao meio; e, a partir da ligação formada metal-ligante, ocorrerá adsorção do complexo na superfície condutora do eletrodo de trabalho. Depois de um certo tempo, para que ocorra a acumulação, realiza-se a varredura por uma faixa de potenciais (direção a potenciais mais positivos ou para potenciais mais negativos dependendo da espécie a ser determinada), quando então o metal é redissolvido para a solução [46,47].

1.6 Eletrodos de trabalho modificados com bismuto na determinação de metais por voltametria

Os eletrodos de mercúrio foram os precursores da voltametria por apresentarem uma extensa faixa de potenciais de trabalho no sentido a potenciais mais negativos, de -2,3 a +0,3 V *vs.* eletrodo de calomelano saturado (SCE, do inglês *Saturated Calomel Electrode*), dependendo do eletrólito de suporte [47], onde se encontram os potenciais padrão da maioria dos metais que necessitam frequente monitoramento e controle, sendo uma das maiores vantagens a capacidade de amalgamação com diferentes destes, o que favorece muito a análise [47]. Praticamente poucos eletrodos sólidos desenvolvidos atualmente poderiam concorrer com as características inerentes aos eletrodos de mercúrio, na investigação de metais em nível traço [50].

Os eletrodos baseados em mercúrio são apresentados em diferentes formas de acordo com a formação da gota: eletrodo gotejante de mercúrio (de superfície renovável) e eletrodo de mercúrio no modo estático (gota imóvel depois de sua formação), por exemplo. Estes eletrodos foram caindo em desuso devido a alguns problemas como: alta toxicidade do mercúrio [51], frequente entupimento dos capilares e dificuldades na formação das gotas, não podem ser utilizados em potenciais acima de +0,3 V *vs.* SCE, dependendo do meio, pois o mercúrio seria oxidado; e também não é viável o emprego destes em solução contendo oxigênio dissolvido, o que dificultaria a análise de espécies que eletrolisam na faixa de potenciais próximos a -0,05 e -1,0 V *vs.* SCE, devido a interferências, porque nestes potenciais ocorre a redução do oxigênio em peróxido de hidrogênio, água ou hidroxilas (dependendo do eletrólito de suporte) [47]. A

necessidade de desaeração da solução com gás inerte resulta em aumento de custos e tempo de análise.

A busca por eletrodos para substituir os de mercúrio é intensa. Eletrodos que apresentem características similares ao de mercúrio, baixa toxicidade e propriedades como: boa condutividade, baixo custo, resistência mecânica, elevada razão sinal-ruído, extensa faixa de trabalho de potenciais, eletrodos que permitissem modificação química, desenvolvimento em ultra microescala [47] e que fossem quimicamente inertes ao meio [50]. Novos tipos de eletrodos de trabalho sólidos de natureza diversificada foram desenvolvidos para utilização em voltametria: eletrodos de metais nobres (Pt, Ag e Au, com satisfatória faixa de trabalho em determinados limites de potenciais mais positivos), eletrodos a base de carbono (pasta de carbono, carbono vítreo, eletrodos impressos de tinta de carbono, diamante dopado com boro, por exemplo), que atingem uma faixa razoável de trabalho em região de potenciais mais negativos (-1,1 a +1,5 V *vs.* SCE, dependendo do eletrólito de suporte; porém, aquém à faixa de potenciais negativos alcançada pelos eletrodos de mercúrio) [47]; e, eletrodos de filmes metálicos como bismuto e antimônio [51].

O bismuto mostrou-se um promissor substituto dos eletrodos a base de mercúrio [52, 53]. Foi estudado para emprego em eletroanálise pela primeira vez por Wang e colaboradores no ano 2000 [54,55]; e encontra-se bem estabelecido na comunidade científica [50,53]. O bismuto apresenta algumas vantagens, dentre elas: baixa toxicidade comparado com o mercúrio [54,56], favorece a ampliação da faixa de potenciais de trabalho para regiões mais negativas, assemelhando-se assim, com a faixa de trabalho dos eletrodos de mercúrio [52,54,57,58]; o sinal produzido apresenta boa definição, sem distorções, ótima resolução [54,56], possui grande capacidade para formar compostos intermetálicos [52,58], exibe elevado sobrepotencial para a redução de íons H⁺ [54], não apresenta reatividade com o oxigênio dissolvido em solução [54,56,58], além disso, apresenta baixo custo e fácil preparo como modificador de eletrodos sólidos [13], e pode ser empregado em sistemas ácidos e alcalinos [54,59]. A literatura relata que, em meio alcalino, o Bi³⁺ se deposita na superfície de eletrodos a partir de complexos solúveis estáveis, como as espécies: [Bi(OH)]²⁺, [Bi(OH)₂]⁺ e [Bi(OH)₄]⁻, porém são poucos os artigos que descrevem a utilização de solução alcalina para determinações eletroanalíticas de íons metálicos [60].

Em virtude das vantagens apresentadas, o bismuto tem sido empregado como modificador da superfície de eletrodos sólidos, principalmente a base de carbono e podem ser incorporados de quatro maneiras conhecidas [50]. Duas delas exclusivas para construção de filmes, formando os eletrodos de filme de bismuto (BiFEs): Incorporações *in situ* ou *ex situ*.

O crescimento *in situ* ocorre em um compartimento contendo o precursor de Bi³⁺ e o analito. Mediante eletrodeposição, ocorrerá a redução das espécies sobre a superfície condutora do eletrodo de trabalho, com a formação de um filme de pequena espessura. A característica do filme formado se reflete em seu desempenho, dependendo do controle das condições experimentais como: velocidade de agitação mecânica (transporte de massa controlado), potencial e tempo de eletrodeposição suficientes para a formação de um filme não muito espesso, ou que apresente rupturas no processo de formação devido à evolução de hidrogênio (em potenciais muito negativos) [53]. O preparo do filme *ex situ* ocorre em um compartimento contendo apenas o precursor de Bi³⁺. Após a eletrodeposição controlada do bismuto, o eletrodo é colocado em outra célula eletroquímica contendo o analito, para proceder às medidas electroanalíticas [50]. As outras duas maneiras de incorporação referem-se aos eletrodos de bismuto (BiEs). Uma delas é realizada com utilização de pó de bismuto ou outro precursor, como o Bi₂O₃, constituinte da pasta em um eletrodo de pasta de carbono (CPE, do inglês *Carbon Paste Electrode*) [61]. O bismuto é então reduzido a sua forma metálica, mediante aplicação de um potencial por um certo tempo, para posterior aplicação. A forma mais recente de incorporação é através da ancoragem de bismuto na superfície condutora de eletrodos de carbono vítreo ou de CPEs [55], pré-concentrado em materiais funcionalizados (Nafion®, *biochar*, nanotubos de carbono, entre outros), em condições de circuito aberto para posterior redução do bismuto em nanoestruturas [62]. A vantagem está em associar as propriedades eletroquímicas do bismuto com as características próprias das nanopartículas. Isto contribui no aumento da razão sinal-ruído, área superficial aumentada (comparado ao filme de bismuto) e o transporte de massa é aprimorado pela contribuição planar e radial do fluxo [62]. O material funcionalizado proporciona maior proteção ao eletrodo evitando que ocorram falhas, principalmente quando utilizado em amostras com matrizes complexas [50], o que contribui com o desempenho analítico.

Os eletrodos a base ou modificados com bismuto quando empregados na voltametria de redissolução e técnicas pulsadas oferecem ampla possibilidade de determinação de elementos ou compostos inorgânicos, com destaque para metais: Ti, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, Hg, Tl, Pb, entre outros. Também são empregados na determinação de compostos orgânicos de grande relevância [50]. O bismuto, constituinte ou modificador de superfícies sólidas condutoras destacou-se como material eletródico nestes dezessete anos de pesquisa. Diante da contribuição no sentido de potencializar ainda mais a sensibilidade das técnicas voltamétricas disponíveis [63], consolidou-se como substituinte seguro e eficiente para os eletrodos a base de mercúrio.

1.7 Eletrodos de pasta de carbono (CPEs, do inglês *Carbon Paste Electrodes*)

Os CPEs foram desenvolvidos por Ralph Adams em 1958, a partir da tentativa de se criar um eletrodo gotejante de carbono, com características similares aos eletrodos de mercúrio desenvolvidos inicialmente por Heyrovský [64]. Diante do insucesso, depois de algum tempo, surgiu a ideia de se utilizar a dispersão de carbono formada no reservatório, para a construção de eletrodos sólidos.

O eletrodo de pasta de carbono é a mistura de carbono e um aglutinante orgânico líquido. O pó incorporado pode se apresentar nas mais diversas formas alotrópicas do carbono: grafite, pó de carvão, pó de carbono vítreo com partículas globulares, diamante natural ou sintético pulverizado, microesferas de carbono, fulerenos e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, por exemplo [64]. Os aglutinantes eram inicialmente constituídos de derivados halogenados, mas caíram em desuso devido à alta toxicidade que ofereciam, substituídos eficientemente por óleos minerais, como Nujol® ou parafina líquida [64,65] para utilização em meio aquoso. Uma tendência é a incorporação dos líquidos iônicos como aglutinantes no preparo da pasta constituinte dos CPEs [64], o que contribui com o ganho de condutividade do sistema [13], uma vez que os aglutinantes orgânicos, dependendo da porcentagem adicionada, podem funcionar como material isolante. A desvantagem é o alto custo na aquisição dos líquidos iônicos.

A construção dos CPEs é simples e rápida. A pasta obtida pela mistura carbono e aglutinante é introduzida e compactada no interior de um suporte polimérico inerte (Teflon®, por exemplo) com pequeno diâmetro, que contém em seu interior um êmbolo metálico para contato elétrico com a pasta. Após compactação, a superfície deverá ser polida, para que fique lisa e brilhante, antes de se proceder às medidas eletroquímicas [64].

Dentre as inúmeras contribuições utilizando CPEs, destacam-se as vantagens: baixo custo, preparo relativamente rápido e fácil, podem ser modificados com diferentes espécies químicas, bioquímicas e biológicas objetivando a melhora do desempenho eletroanalítico em casos específicos [64,65], apresentam superfícies totalmente renováveis, reduzindo a possibilidade de ocorrer o efeito memória [66] e podem ser utilizados no estudo de espécies orgânicas e inorgânicas diversas presentes na água, solo, esgoto, minério e minerais, rejeitos industriais, controle de qualidade da indústria farmacêutica e cosmética, entre outras utilizações [64].

Uma grande vantagem na utilização dos CPEs, está relacionada à sua versatilidade no emprego em eletroanálise. Desde o início da década de 90, tem sido bastante estudada a imobilização de espécies sólidas na superfície de eletrodos de pasta de carbono, conhecida atualmente por voltametria de partículas imobilizadas. Algumas pesquisas citam a imobilização em eletrodos de carbono vítreo; porém, normalmente, esta não é a escolha preferencial [67]. Os eletrodos mais utilizados para estes estudos são os conhecidos “eletrodos impregnados com parafina”, geralmente com constituição grafite / parafina 70:30 (m / m), mas outras proporções podem ser empregadas. Com as técnicas voltamétricas de redissolução, associada às de pulso, tornou-se possível a obtenção rápida de informações qualitativas e semi-quantitativas [68] de vasta quantidade de materiais de composição heterogênea imobilizados nos CPEs, como: metais, ligas [69], sólidos orgânicos, minerais [70], pós, diferentes óxidos [71] e pigmentos [67,72,73], desde que possam se converter em espécies oxidadas ou reduzidas eletroquimicamente. A transferência do material é realizada mediante fricção do eletrodo sobre pequena quantidade do sólido, quando, em seguida, é levado para análise direta na célula eletroquímica. Portanto, a contribuição advinda com a descoberta e aplicação do CPE em eletroanálise foi extremamente relevante e sua utilização está bem estabelecida em análises rotineiras.

1.8 Ultrassom empregado como método auxiliar nos procedimentos de tratamento de amostras

O emprego do ultrassom no pré-tratamento de amostras complexas como o solo, por exemplo, para extração de metais, é visto como um método alternativo rápido, seguro e de simples execução [74]. Neste contexto, a extração assistida por ultrassom poderia ser empregada no tratamento de amostras de sombras para olhos, assim como para os mais variados tipos de amostras ambientais e biológicas, para posterior determinação empregando as diversas técnicas analíticas [74]. As ondas ultrassônicas são ondas mecânicas que, ao atingirem um particulado sólido através da oscilação, podem promover mudanças físicas e químicas permanentes através de aquecimento, cavitação e rupturas nestas espécies [75]. Os núcleos de cavitação se iniciam nas imperfeições superficiais do particulado sólido, com a formação de bolhas de gases presentes no meio. Estas bolhas se expandem, por penetração de gás durante a fase de descompressão das ondas ultrassônicas e, em seguida, promovem violenta implosão ao atingirem um tamanho crítico que ocorre na fase de compressão das ondas ultrassônicas. Esta implosão promove ondas de choques, e consequentemente, um estado de alta temperatura e

pressão pontual no centro da bolha presente na estrutura do sólido particulado. Rompimentos e cavitação são consequências inevitáveis, facilitando a extração dos elementos [74,75].

O “banho” ultrassônico corresponde à transmissão das ondas mecânicas para o centro de um recipiente contendo água, através de transdutores piezoelétricos, dispostos na parte inferior destes dispositivos. Estes transdutores são formados por uma cerâmica piezoelétrica que transforma ondas elétricas em mecânicas, localizada entre duas chapas metálicas, que amplificam estes impulsos transmitidos ao meio reacional. Como a frequência das ondas está diretamente relacionada à ressonância e espessura do transdutor, cada aparelho apresenta determinada frequência, que é inalterável [75].

Estudos recentes envolvendo a determinação de Zn^{2+} em biodiesel e o emprego do ultrassom [76], demonstraram que, existe uma correlação entre o tempo empregado para o tratamento de amostras com este método e a temperatura do sistema formado por amostra / HCl concentrado / H_2O_2 30 %, ou seja, alta taxa de recuperação do metal foi obtida, quando um tempo maior de aplicação do ultrassom estava associado a baixas temperaturas, considerando a temperatura ambiente, em aproximadamente 20° C. O inverso também foi observado: para altas temperaturas do sistema, associadas a um tempo menor no emprego do ultrassom, alta taxa de recuperação também foi obtida. Baseado nas observações deste estudo [76], optou-se por avaliar a potencialidade do banho ultrassônico para o pré-tratamento das amostras de sombra para olhos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Detecção e quantificação de metais, em especial, Bi^{3+} e Pb^{2+} que possam estar presentes nas amostras de sombra para olhos, empregando voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, com eletrodos de carbono vítreo (GCE) e de pasta de carbono (CPE).

2.2 Objetivos Específicos

Desenvolver um método rápido, fácil e alternativo para o tratamento prévio de amostras de sombra para olhos, que possa ser utilizado rotineiramente nos laboratórios.

Empregar a SWV e CPE com espécies imobilizadas, para avaliar a eficiência da extração de metais que possam estar presentes nas sombras para olhos, após adoção de diferentes procedimentos de tratamento prévio de amostras.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

O preparo de todas as soluções utilizadas neste trabalho foi com água de alta pureza ASTM tipo I, de resistividade $\geq 18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, obtida através de um sistema de ultrapurificação Megapurity® (Billerica, EUA).

Os reagentes utilizados no preparo das soluções foram todos de grau analítico e não passaram por qualquer purificação adicional. Para a obtenção das soluções extratoras empregadas no pré-tratamento das amostras de sombra para olhos foram utilizados os seguintes reagentes: HNO_3 (65 % m / v) (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e NaOH ($\text{MM} = 40 \text{ g mol}^{-1}$) (Vetec); e, a partir destes reagentes, foram preparadas soluções em diversas concentrações: ácido nítrico 10, 30 e 50 % (v / v) e hidróxido de sódio 1,0 mol L^{-1} . Também foram utilizados HCl (37 % m / v) (Vetec) e H_2O_2 30 %, P. A. (Isofar, Duque de Caxias, RJ, Brasil).

Em todo o trabalho, exceto quando indicado, o eletrólito de suporte constituiu-se de uma solução de hidróxido de sódio 1,0 mol L^{-1} . Outros eletrólitos também foram empregados: solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} ($\text{pH } 4,5$) e 0,9 mol L^{-1} ($\text{pH } 4,7$), preparadas a partir dos reagentes: ácido acético glacial (99,7 % m / v) (Vetec) e acetato de sódio anidro ($\text{MM} = 82,03 \text{ g mol}^{-1}$) (Vetec).

Para os estudos qualitativos e quantitativos envolvendo os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Fe^{2+} , foram empregadas soluções diluídas preparadas diariamente a partir do padrão de absorção atômica (AAS) de cada metal, a 1000 mg L^{-1} em HNO_3 2 %, Fluka-Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, EUA). Para os estudos com bismuto, foram feitas soluções diluídas diariamente a partir de uma solução estoque de Bi^{3+} 0,01 mol L^{-1} em HNO_3 10 % (v / v), preparada com o sal $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ($\text{MM} = 485,07 \text{ g mol}^{-1}$) (Vetec).

Para as amostras de sombra para olhos nas quais o bismuto não foi detectado, considerando a composição original, foram feitos estudos de adição e recuperação a partir do enriquecimento destas amostras com BiOCl sintetizado em laboratório. Para a síntese do oxicloreto de bismuto foram utilizados: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), HCl (37 % m / v) (Vetec), NH_3 concentrada (Vetec) para ajuste de pH [77] e acetona (Vetec).

Estudos de adição e recuperação de Pb^{2+} também foram conduzidos. O chumbo foi adicionado em algumas amostras de sombra para olhos na forma inorgânica PbS . Para a síntese do sulfeto de chumbo foi utilizado o sal $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MM} = 240,18 \text{ g mol}^{-1}$) (Impex, São Paulo, Brasil) no preparo de uma solução a 1 %. Alíquotas desta solução foram adicionadas

diretamente sobre as amostras estudadas, assim como alíquotas do padrão Pb²⁺ (AAS), onde a reação ocorreu diretamente para a formação do PbS.

Nos estudos qualitativos para avaliar a presença de ferro no sobrenadante das amostras após pré-tratamento foi utilizada uma solução de tiocianato de potássio 1,0 mol L⁻¹ obtida a partir do sal: KSCN (MM = 97,18 g mol⁻¹) (Cinética Química, São Paulo, Brasil).

A limpeza química de toda a vidraria e eletrodos foi realizada diariamente com uma solução de HNO₃ 10 % (v / v) e água ultrapura [27] para prevenir a contaminação com os metais estudados e resíduos de sombra.

3.2 Amostras

As amostras de sombra para olhos foram adquiridas no comércio local, em diversas cores e tonalidades, envolvendo seis marcas. Doze cores foram empregadas, duas para cada marca, nas diversas etapas deste trabalho. Estas amostras estão elencadas na Tabela 2.

As maquiagens para olhos foram maceradas utilizando gral e pistilo de ágata. Antes da coleta, as camadas superficiais foram removidas cuidadosamente por raspagem [25] com espátula de aço inoxidável, evitando assim, a contaminação entre um e outro matiz. Os nichos que separam os matizes nas embalagens originais são próximos e poderia ocorrer mistura entre uma sombra e outra durante o processo de manipulação. Cada amostra, já na forma de pó, foi estocada em microtubo de polipropileno (PP), tipo *eppendorf*, devidamente codificada de N1 a N12.

Tabela 2 – Relação das amostras adquiridas em mercado local para referência.

Marca	Código	Cor	Tom	Procedência
A	N1	Cinza Chumbo	Escuro	Brasil
	N2	Ameixa	Escuro	
B	N3	Carmim	Escuro	China
	N4	Verde Seiva	Claro	
C	N5	Púrpura	Escuro	China
	N6	Lilás	Escuro	
D	N7	Violeta	Escuro	Brasil
	N8	Salmão	Claro	
E	N9	Vermelho	Escuro	Brasil
	N10	Creme	Claro	
F	N11	Bordô	Escuro	Brasil
	N12	Abacate	Claro	

3.2.1 Pré-tratamento das amostras de sombra para olhos

3.2.1.1 Extração com solução alcalina ($\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$)

Massa aproximada de cada amostra utilizada: 60 mg.

Pré-tratamento em 10 mL de solução de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, por 20 minutos em agitação, seguido de breve tempo de repouso. Estudo feito em triplicata.

Inicialmente, as medidas voltamétricas foram realizadas diretamente nas células onde ocorreram os processos para extração metálica.

Para os estudos posteriores, alíquotas de 50 μL do sobrenadante da amostra pré-tratada foram adicionadas às células eletroquímicas contendo 10 mL de eletrólito de suporte, seguidas da determinação de bismuto através do método de adição de padrão.

3.2.1.2 Extração com solução ácida (HNO_3 10, 30 e 50 %)

Massa aproximada de cada amostra utilizada: 30 mg.

Pré-tratamento das amostras em 10 mL de solução de HNO_3 nas diluições: 10, 30 e 50 % (v / v); e tempos diversos: 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, com agitação magnética. Após cessado o tempo, as amostras tratadas foram mantidas em breve repouso. Ensaios realizados em triplicata.

As medidas voltamétricas foram realizadas após a adição de 15 μL do sobrenadante em uma célula voltamétrica com 10 mL de NaOH 1,0 mol L^{-1} . Nos casos em que a resposta fosse positiva para metais (bismuto), prosseguia-se com adição de padrão para determinação da concentração presente. Em casos negativos, eram adicionadas mais duas alíquotas do sobrenadante nas células eletroquímicas, seguidas de medidas voltamétricas.

3.2.1.3 Método ASTM D335-85a

Método de referência para tratamento de amostras de tintas preconizado pela ASTM. Este método foi adotado neste trabalho, por não existir um método padrão para o pré-tratamento de maquiagens para olhos [27].

Massa aproximada de cada amostra utilizada: 200 mg (reduzida 10 vezes, a partir do preconizado pela ASTM, solução da amostra não filtrada). A massa acima foi medida em balança analítica e transferida para cápsulas de porcelana ($n = 3$). Foram adicionados 5 mL de HNO_3 50 % (v / v), em aquecimento, sem fervura, até secar. Em seguida, a partir da temperatura ambiente, as cápsulas de porcelana foram levadas para aquecimento em mufla (modelo Jung, Blumenau, SC, Brasil) até 500° C (taxa de aquecimento de 10° C min^{-1}), por 2 horas. Após resfriamento, 10 mL de HNO_3 50 % foram adicionados ao resíduo resultante e a mistura foi mantida a aproximadamente 80° C, até atingir o volume de 5 mL. Este volume foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL e completado com água ultrapura.

Alíquotas de 15 μL de sobrenadante foram adicionadas em células eletroquímicas contendo 10 mL de NaOH 1,0 mol L^{-1} e efetuadas as medidas voltamétricas para determinação do metal presente (bismuto) por adição de padrão. Caso não detectado nesta primeira adição, duas novas alíquotas de mesmo volume foram adicionadas sequencialmente nas células, seguidas pelas medidas voltamétricas.

3.2.1.4 Extração com soluções ácidas/oxidantes, combinadas com banho de ultrassom

Método utilizando uma solução ácida (HCl) para dissolução da amostra de sombra para olhos, associado a banho de ultrassom e um agente oxidante (H₂O₂ ou HNO₃) para a determinação de Bi³⁺. Para avaliar a eficiência dos procedimentos, a amostra N9 foi enriquecida com 9,2 mg Bi³⁺ g⁻¹ de amostra, na forma de BiOCl e o teor de bismuto foi determinado por adição de padrão após cada um dos procedimentos de pré-tratamento estudados. Foram realizados cinco procedimentos para o tratamento da amostra:

Procedimento 1: Aproximadamente 20 mg de amostra foram tratadas com 2 mL de HCl concentrado e a mistura foi mantida em banho ultrassom por 10 min;

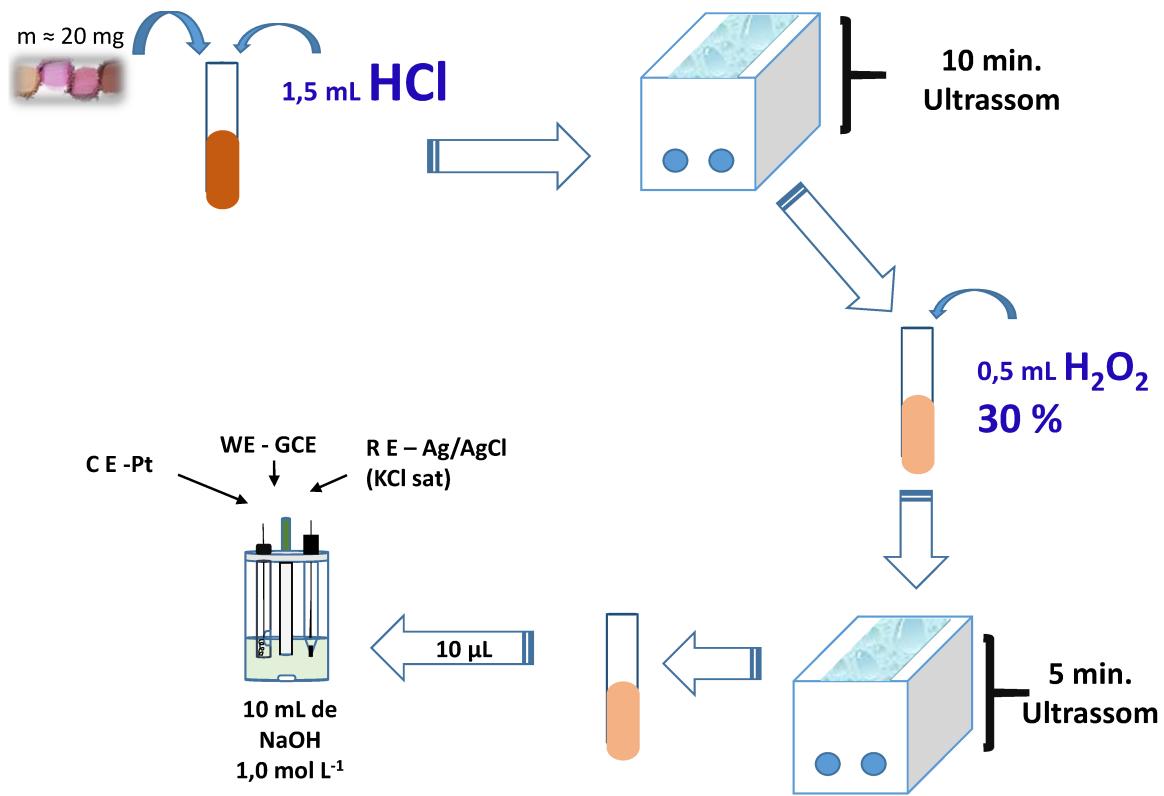
Procedimento 2: Aproximadamente 20 mg de amostra foram tratadas com 1 mL de HCl concentrado e 1 mL de H₂O₂ 30 %. A mistura foi mantida em banho ultrassom por 10 min;

Procedimento 3: Aproximadamente 20 mg de amostra foram tratadas com 1,5 mL de HCl concentrado e 0,5 mL de HNO₃ concentrado. A mistura foi mantida em banho ultrassom por 10 min;

Procedimento 4: Aproximadamente 20 mg de amostra foram tratadas sequencialmente com 1,5 mL de HCl concentrado seguido por 5 minutos em banho ultrassom. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL de H₂O₂ 30 % e a mistura foi mantida em banho ultrassom por mais 5 minutos;

Procedimento 5: Aproximadamente 20 mg de amostra foram tratadas sequencialmente com 1,5 mL de HCl concentrado seguido por 10 min em banho ultrassom. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL de H₂O₂ 30 % e a mistura foi mantida em banho ultrassom por mais 5 min. Após o tratamento, uma alíquota de 10 µL do sobrenadante foi transferida para a célula eletroquímica contendo 10 mL de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e a concentração de bismuto foi determinada por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, pelo método de adição de padrão. A Figura 4 apresenta as etapas do tratamento das amostras empregando o Procedimento 5.

Figura 4 – Etapas do tratamento das amostras de sombra para olhos empregando HCl concentrado, H₂O₂ 30 % e banho em ultrassom, denominado neste trabalho como procedimento 5.



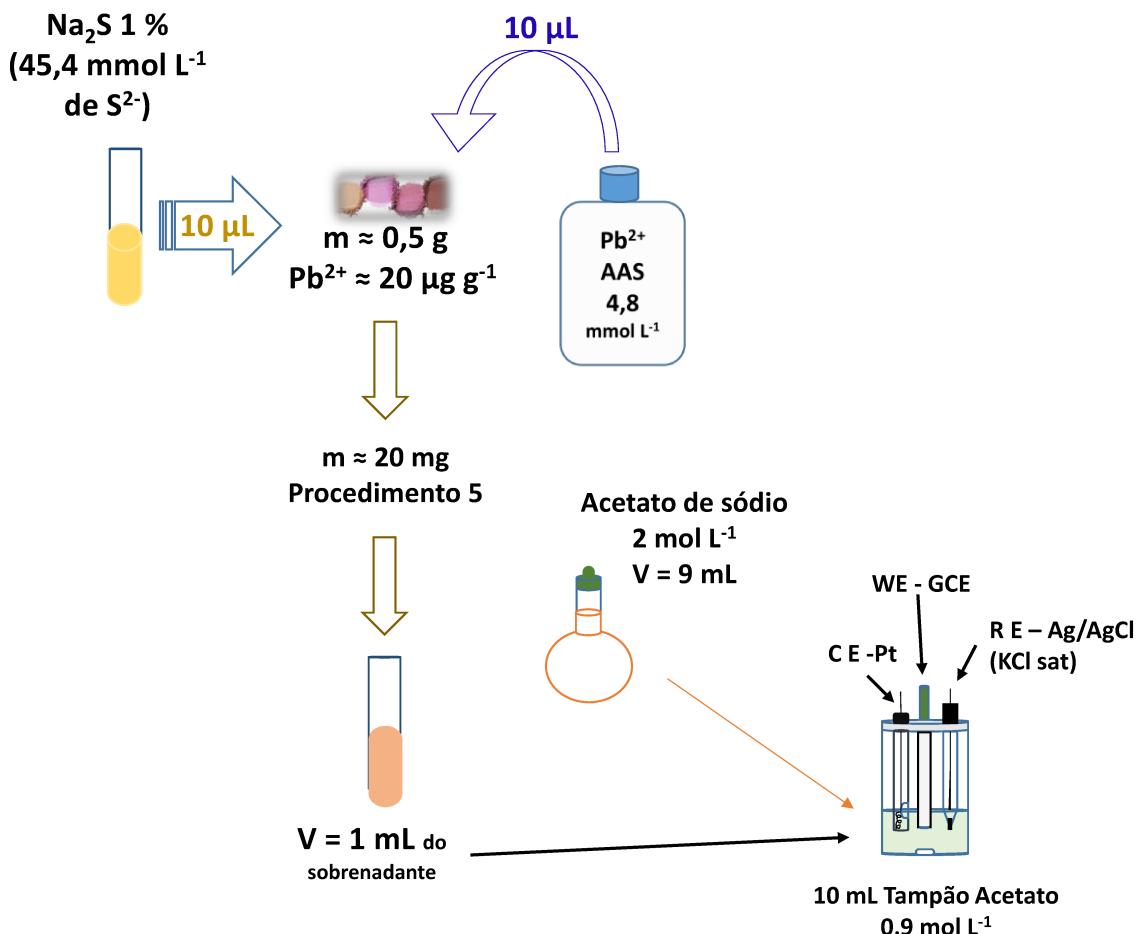
3.2.2 Estudos de adição e recuperação de Pb²⁺ para as amostras de sombra para olhos

O enriquecimento das amostras N2, N8, N11 e N12 foi realizado adicionando PbS, em 0,5 g de cada amostra (para N2 e N11, as massas disponíveis foram menores). Para a obtenção do sulfeto de chumbo, 10 μ L do padrão AAS 1000 mg L⁻¹ de Pb²⁺ (4,8 mmol L⁻¹) foram misturados com 10 μ L de uma solução de Na₂S.9H₂O 1 % (m / m). Para o preparo desta solução foram pesados 10,9 mg do Na₂S.9H₂O e a massa foi dissolvida em 1 mL de água ultrapura. O objetivo foi obter uma solução com concentração de sulfeto quase 10 vezes superior à de chumbo, ou seja, 45,4 mmol L⁻¹, para garantir a precipitação quantitativa do PbS. Em 10 μ L do padrão de Pb²⁺ 4,8 mmol L⁻¹ há o correspondente, em massa, de 10 μ g de Pb²⁺. A massa de cada amostra foi enriquecida com 10 μ g de Pb²⁺ (na forma de PbS), para se chegar a uma relação de concentração aproximada de 20 μ g de Pb²⁺ para cada grama de amostra. Esta concentração foi escolhida por ser o limite máximo de Pb²⁺ tolerado em amostras de sombra para olhos, segundo a legislação internacional e brasileira [25,18].

Porções de aproximadamente 20 mg das amostras enriquecidas com Pb²⁺ foram submetidas ao procedimento 5 de pré-tratamento. 1 mL dos sobrenadantes resultantes foram misturados a 9 mL de uma solução 2,0 mol L⁻¹ de acetato de sódio. Após esta mistura, forma-

se uma solução tampão acetato aproximadamente 0,9 mol L⁻¹ com pH próximo a 4,7. A Figura 5, apresenta a etapa de enriquecimento das amostras com PbS e da recuperação de Pb²⁺.

Figura 5 – Etapa do enriquecimento das amostras de sombra para olhos com PbS, seguida pela recuperação de Pb²⁺.



3.3 Instrumentação

3.3.1 Eletrodos de trabalho

3.3.1.1 Eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês *Glassy Carbon Electrode*)

Neste trabalho, foi utilizado um eletrodo de disco de carbono vítreo (Alfa Aesar) com 3 mm de diâmetro. Polimento manual foi realizado diariamente, antes e após o término das sessões experimentais, empregando quatro séries compostas por 45 movimentos em forma de “8”, realizados sobre pano para polimento metalográfico com alumina (Teclago®) fixado sobre uma superfície lisa de vidro. Para auxiliar no polimento, suspensão de alumina [78] com granulação apresentando diâmetro de 0,5 µm foi adicionada ao pano umedecido. Este fator contribuiu para a reproduzibilidade de superfície do GCE e desempenho analítico. Após

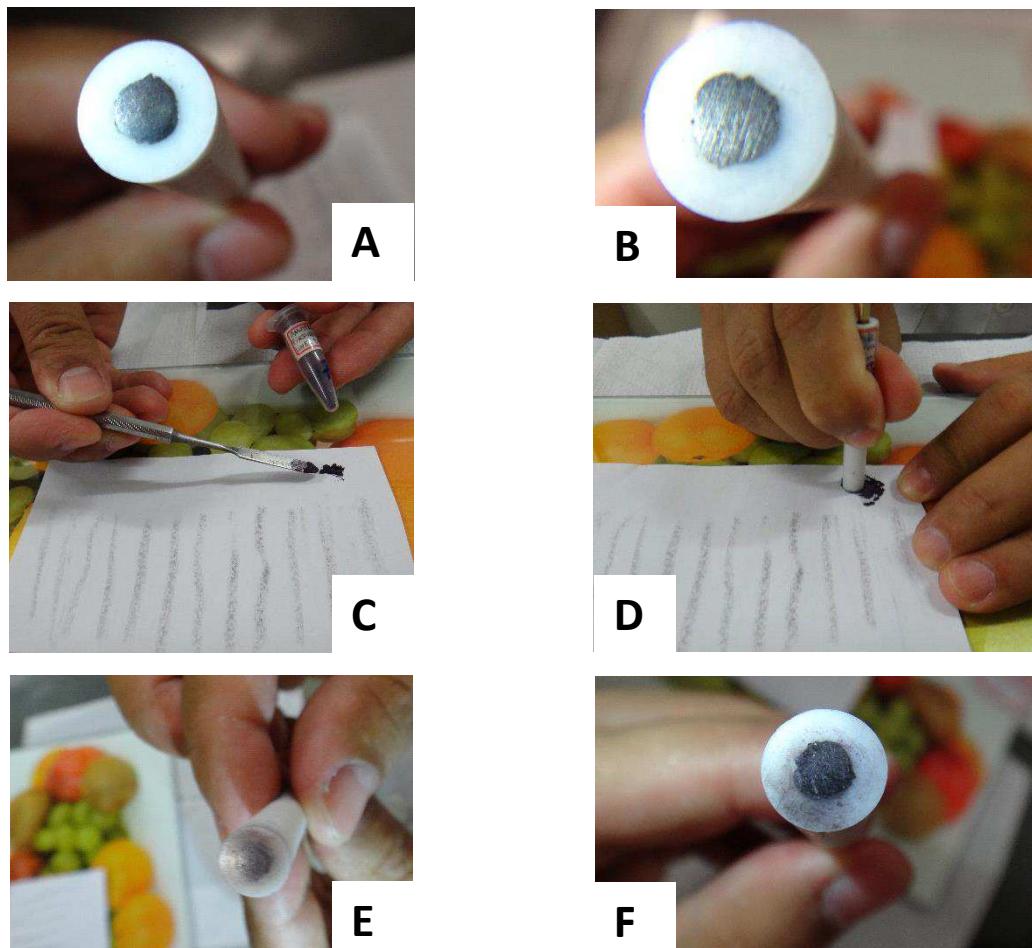
polimento, o eletrodo de trabalho foi enxaguado exaustivamente com água ultrapura antes do emprego nas análises. Finalizadas as análises, a superfície ativa do GCE foi imersa por alguns minutos em solução ácida (HNO_3 10 % v / v), para limpeza química, antes do polimento final.

3.3.1.2 Eletrodo de pasta de carbono (CPE) e voltametria de partículas imobilizadas

Para ser utilizado na imobilização de partículas sólidas eletroativas, foi preparado um eletrodo de pasta de carbono com a seguinte constituição em massa: 80 % de pó de grafite (Sigma-Aldrich® partículas menores que 20 μm) e 20 % de aglutinante parafina sólida (m / m) (Synth). A parafina sólida foi fundida em banho aquecido ($T \approx 50^\circ\text{ C}$), seguido pela adição do pó de grafite. Foram necessários 10 minutos até que a mistura apresentasse consistência uniforme. Então, a pasta foi compactada cuidadosamente em um suporte cilíndrico inerte de politetrafluoroetileno (PTFE), com diâmetro interno de 3 mm. Este suporte foi equipado com êmbolo de cobre para estabelecer o contato elétrico. Para a obtenção do sinal para o branco, a superfície ativa do CPE foi polida sobre papel A4 fixado sobre uma placa vítreia plana e lisa. O eletrodo teria de apresentar superfície lisa, brilhante e uniforme para as medidas, como pode ser observado pela imagem apresentada na Figura 6-A.

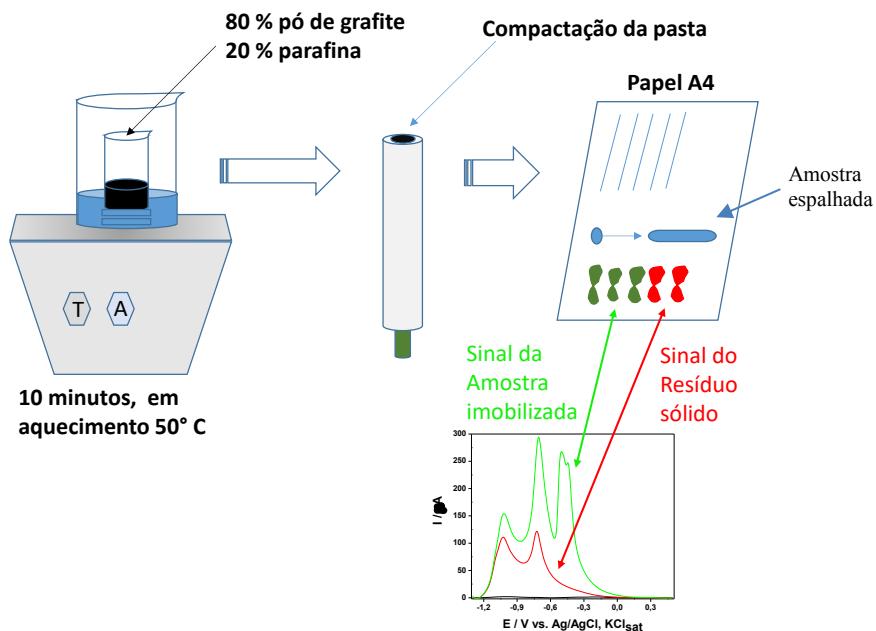
Para a imobilização de partículas, pequenas ranhuras foram produzidas sobre a superfície ativa do CPE (corpo do eletrodo perpendicular à superfície do papel), empregando movimentos verticais, repetitivos, um ao lado do outro, em papel A4. Essas ranhuras são perceptíveis ao olho nu, conforme apresentado nas imagens da Figura 6-B.

Figura 6 – Imagens do CPE antes e após o procedimento de imobilização de partículas. A) CPE polido sobre papel A4; B) Obtenção de ranhuras empregando movimentos verticais; C) Disposição da amostra; D) Movimentos em “8” para imobilização das espécies sólidas; E) e F) Conformação do sólido imobilizado na superfície eletródica.



Em outro papel, uma pequena quantidade da amostra ou do resíduo sólido proveniente do pré-tratamento foi espalhada com o auxílio de uma espátula de aço inoxidável. Por fim, a superfície ativa do eletrodo foi friccionada sobre a área contendo o sólido, em movimentos na forma de “8” (Figura 6-C e D, respectivamente). A Figura 6-E e F apresenta a disposição das partículas imobilizadas sobre o CPE após fricção. O excesso do sólido foi removido mergulhando o CPE em um bêquer com água ultrapura, para posterior medida voltamétrica na célula eletroquímica. A Figura 7 apresenta esquematicamente este procedimento.

Figura 7 – Imagem representativa do processo de imobilização de espécies sólidas em um CPE.



3.3.2 Eletrodo de referência, auxiliar e célula voltamétrica

Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, mantida em temperatura ambiente e acoplada a um potenciómetro. O eletrodo de referência foi um eletrodo de Ag/AgCl imerso em solução saturada de KCl. Como eletrodo auxiliar foi empregado um fio de platina espiralado.

3.3.3 Equipamentos

As medidas voltamétricas foram efetuadas em um potenciómetro / galvanostato modelo µAutolab tipo III (EcoChemie, Utrecht, Holanda), interfaceado a um microcomputador e gerenciado pelos softwares GPES versão 4.9, ou NOVA 2.1.

Medidas do pH da solução tampão foram realizadas em temperatura ambiente, com a utilização de um pHmetro modelo HI 3221 (HANNA) e um eletrodo de vidro combinado.

Ultrassom: modelo LS-3DA-2X/X-UNIQUE (EmbrasolTec, São Paulo, Brasil). Frequência 60 Hz e potência: 70 W. Utilizado nas misturas de amostras e soluções ácida / oxidante, nos tempos específicos: 10 minutos; 5 minutos seguidos de mais 5 minutos; ou 10 minutos seguidos de mais 5 minutos, conforme a proporção das soluções utilizadas no pré-tratamento das amostras de sombra para olhos.

Difratogramas de Raios-X para amostras e resíduos sólidos obtidos após pré-tratamento da amostra pelo método ASTM D335-85a e para o BiOCl sintetizado, foram obtidos em um difratômetro de Raios-X, modelo XRD-6000 (Shimadzu). A fonte de radiação foi a linha

de emissão do cobre (λ Cu = 1,5418), no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, velocidade de varredura 2° min^{-1} e incremento de varredura de $0,02^\circ$. Voltagem do tubo de emissão do cobre: 40 kV e corrente de 30 mA. O tratamento de dados foi efetuado com auxílio dos softwares Crystallographica Search-Match® e Microcal Origin® Versão 8.

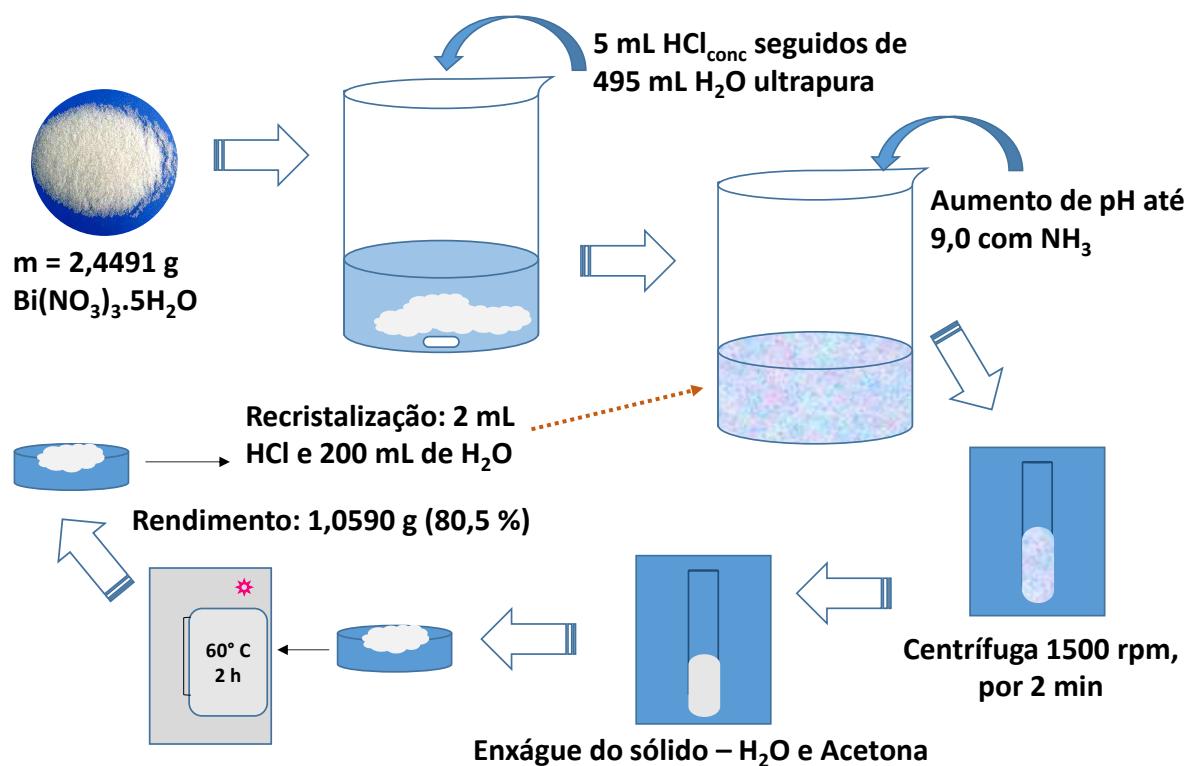
Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS): foi utilizado um equipamento modelo Anlytikjena ContrAA 300 (Analytic Jena, Jena, Alemanha); comprimento de onda 223,0608 nm; chama ar/acetileno, vazões respectivas de 469 e 50 L h^{-1} ; altura da leitura: 6 mm e taxa de aspiração 5 mL min^{-1} , para a determinação de bismuto nas amostras de sombra para olhos.

3.4 Sínteses

3.4.1 Síntese do BiOCl

A síntese do sólido BiOCl foi realizada conforme método adotado por López-Salinas *et al.* [77], com algumas modificações, esquematizada na Figura 8. A massa experimental de 2,4491 g de Bi(NO₃)₃.5H₂O foi medida em uma balança analítica e dissolvida em 5 mL de HCl concentrado. Após a dissolução, foram cuidadosamente adicionados 495 mL de água ultrapura a esta solução, em agitação, havendo a formação imediata de um precipitado de cor branca. O pH da solução foi aumentado gradualmente utilizando uma solução de NH₃ concentrada, até alcançar o valor 9,0. A mistura foi dividida em tubos de ensaio de 20 mL, os quais foram centrifugados a 1500 rpm por 2 min. Os sobrenadantes foram descartados e o sólido de cor branca formado foi lavado três vezes com água ultrapura e três vezes com acetona para remoção de resíduos de reagentes. O sólido foi recolhido em uma placa de Petri e mantido em estufa a 60° C por 2 h. Após retornar à temperatura ambiente, o produto foi recristalizado, sendo redissolvido em 2 mL de HCl concentrado, seguido pela adição cuidadosa de 200 mL de água ultrapura com agitação vigorosa. NH₃ concentrada foi adicionada em pequenas alíquotas até que fosse atingido o pH = 9. A mistura foi submetida novamente à centrifugação, sendo o sólido resultante lavado três vezes com água ultrapura e três vezes com acetona. Em seguida, foi seco em estufa a 60° C por 2 h. Após retornar à temperatura ambiente, o produto final foi estocado em frasco fechado e submetido à caracterização por Difração de Raios-X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*). A massa obtida do produto foi 1,0590 g, correspondendo a um rendimento de 80,5 %.

Figura 8 – Etapas para a síntese do BiOCl utilizado nos estudos de adição e recuperação de Bi³⁺ em amostras de sombras.



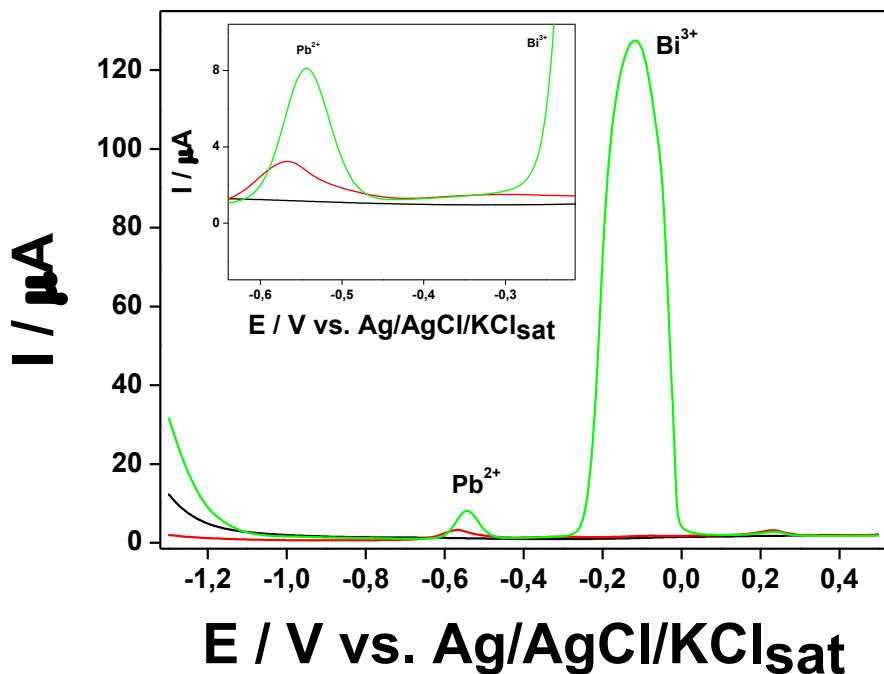
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos preliminares

O objetivo inicial deste trabalho era quantificar metais pesados em cosméticos, como sombra para olhos, com enfoque para o Pb^{2+} e Cd^{2+} , através do desenvolvimento de um método voltamétrico utilizando um GCE recoberto com filme de bismuto, pois são poucos os trabalhos disponíveis que relatam o emprego desta técnica neste contexto. Ampla parcela das pesquisas descreve a utilização de técnicas espectrométricas.

Estudos preliminares foram desenvolvidos para obtenção de uma concentração ideal de Bi^{3+} em uma célula eletroquímica de 10 mL, que oferecesse o melhor sinal de corrente e boa repetitividade considerando a redissolução anódica do Pb^{2+} , mantido em concentração fixa relativamente baixa, de 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} (104 ppb). Para isto, foi utilizado um GCE, cuja superfície foi modificada pela formação de filme de bismuto *in situ*. O filme de bismuto foi escolhido por apresentar uma série de vantagens como modificador do eletrodo de trabalho, por exemplo: potencializar a resposta por possuir a propriedade de formação de ligas intermetálicas com dois ou mais metais [55]. Efeito similar ao processo de amalgamação que o Pb^{2+} estaria envolvido, se fosse empregado eletrodo de mercúrio. Caso a superfície não fosse modificada, menor quantidade de chumbo seria depositada, porque é maior a afinidade deste metal pela superfície modificada, a qual facilita a nucleação de íons metálicos durante a eletrodeposição em temperatura ambiente [55]. O filme intermetálico formado em monocamada apresenta-se uniforme, o que se reflete na demanda energética para a redissolução anódica dos metais constituintes deste filme [79]. Portanto, pode-se seguramente concluir que a sensibilidade na eletroanálise de Pb^{2+} é aumentada na presença do bismuto, em associação com a correta escolha do eletrólito de suporte e parâmetros otimizados de onda quadrada [61], oferecendo uma resposta voltamétrica com sinal bem definido, sem distorções e reproduzível [55]. A Figura 9 apresenta os voltamogramas da redissolução anódica do Pb^{2+} em 10 mL de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,7), utilizando um GCE. A curva em vermelho, apresenta o sinal obtido para o Pb^{2+} na ausência de bismuto; e, em verde, a resposta para o mesmo metal, na presença de 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Bi^{3+} (1 ppm), em solução, na célula eletroquímica. Foi empregado um potencial de eletrodeposição inicial de -1,3 V, por 120 s. Os resultados evidenciaram uma melhora efetiva do sinal voltamétrico para o chumbo quando na presença de bismuto. A magnitude da corrente de pico foi 150 % superior à obtida sem a presença do bismuto, nas mesmas condições, conforme registrado na curva em verde.

Figura 9 – Voltamogramas de onda quadrada em tampão de acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,7), utilizando um GCE: (—) sem Pb²⁺ e Bi³⁺ (—) com Pb²⁺ 0,5 μmol L⁻¹ (104 ppb); (—) com Pb²⁺ 0,5 μmol L⁻¹ e Bi³⁺ 5,0 μmol L⁻¹ (1 ppm). E_{dep}: -1,3 V e t_{dep}: 120 s. ΔE: 25 mV; f: 25 Hz; ΔE_s: 2 mV.



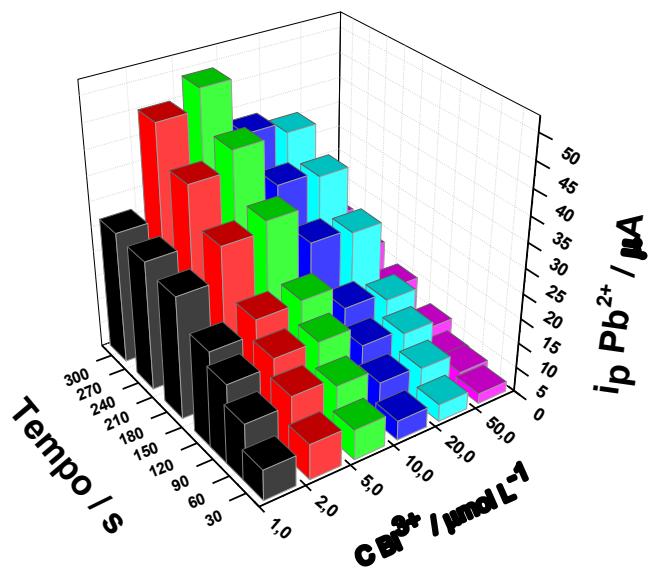
O sinal da redissolução anódica para metais exibe estreita dependência com a espessura do filme formado sobre a superfície eletródica do GCE, espessura esta, relacionada à concentração de bismuto em solução [80]. Por exemplo, picos voltamétricos relativos à redissolução anódica do Pb²⁺ tendem a diminuir em altura e alargar, quando presentes altas concentrações de bismuto na célula eletroquímica. Para o Cd²⁺ apesar de a altura não ser tão afetada, o pico pode também se alargar. Com relação ao Zn²⁺ esta dependência não é tão evidente pois, para este metal, o pico voltamétrico pode aumentar [80]. Além da concentração de bismuto na célula eletroquímica, o filme de bismuto formado também depende de condições experimentais empregadas na eletrodeposição do bismuto, ou seja, potencial e tempo de eletrodeposição, eletrólito de suporte e agitação empregados.

Um estudo para o crescimento do filme de bismuto sobre o GCE foi realizado *in situ*, em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,7), para diferentes concentrações de Bi³⁺: 1; 2; 5; 10; 20 e 50 μmol L⁻¹, em diferentes tempos de eletrodeposição, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 s, fixando o potencial de deposição (E_{dep}) em -1,3 V. Os parâmetros de onda quadrada (SWV) foram: amplitude de pulso (ΔE): 25 mV; frequência (f): 25 Hz e incremento de potencial (ΔE_s): 2 mV. A varredura de potencial foi realizada no intervalo de -1,3 a +0,5 V. Entre as medidas, foi empregado um potencial para limpeza eletroquímica da superfície do eletrodo de trabalho

(ΔE_{cond}) de +0,5 V, por 30 segundos, para assegurar a remoção de qualquer remanescente, tanto do analito, quanto do filme de bismuto.

A Figura 10 apresenta a corrente de pico (i_p) obtida para a redissolução anódica do Pb^{2+} 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sob influência do tempo de eletrodeposição em diferentes concentrações de Bi^{3+} .

Figura 10 – Gráfico da variação de i_p de redissolução anódica de Pb^{2+} 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,7), com GCE, em função do t_{dep} para diferentes concentrações de Bi^{3+} : (—) 1; (—) 2; (—) 5; (—) 10; (—) 20 e (—) 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, $\Delta E = 25$ mV, $f = 25$ Hz, $\Delta E_s = 2$ mV.



Na Figura 10, em preto, está representada a corrente de pico para a redissolução anódica do chumbo em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} , empregando um GCE; e concentração de Bi^{3+} 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na célula eletroquímica. Os valores de i_p para Pb^{2+} permanecem praticamente constantes para tempos superiores a 180 s, indicando que, nestas condições, apesar da aplicação de tempos maiores de eletrodeposição, não foi observada a ampliação significativa da corrente de pico para o chumbo. Em contrapartida, este efeito não foi observado para os filmes formados em maiores concentrações, pois estes são mais espessos, sendo capazes de acumular maiores quantidades de chumbo. Apesar de filmes espessos apresentarem maior reprodutibilidade, são mais frágeis à degradação, quando repetições frequentes de medidas são realizadas [81]. A natureza e a condição de preparo do material eletródico a base de carbono exercem influência direta no desempenho dos filmes de bismuto sobre eles crescidos, porque podem interferir durante a nucleação e crescimento do filme depositado. Outro parâmetro importante é o

potencial de deposição empregado, que pode influenciar na morfologia do filme, que na maioria das vezes não se revela homogênea, quando observadas através de imagens de microscopia [55].

Também é possível observar na Figura 10, que as concentrações de 2,0 e 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} forneceram as melhores respostas para praticamente todos os tempos de eletrodeposição, sendo que para valores superiores a 100 segundos, o desempenho do filme formado com 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi significativamente superior, apresentando boa repetitividade. Para as concentrações maiores que 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, as respostas foram inferiores para todos os tempos de eletrodeposição estudados. Isto se explica considerando que em altas concentrações de Bi^{3+} , este metal é eletrodepositado preferencialmente sobre a superfície do GCE em relação ao Pb^{2+} , diminuindo, consequentemente, a corrente da redissolução anódica do chumbo [62], além da fragilidade maior do filme formado na presença de altas concentrações de bismuto [81]. Outra explicação foi apresentada por Ping *et al.* [13], os quais sugeriram que filme espesso de bismuto poderia atuar como impedimento mecânico à re-oxidação de espécies metálicas como o Pb^{2+} , devido à retenção no interior deste filme com espessura maior, semelhante ao que acontecia quando a gota de mercúrio era utilizada como eletrodo de trabalho.

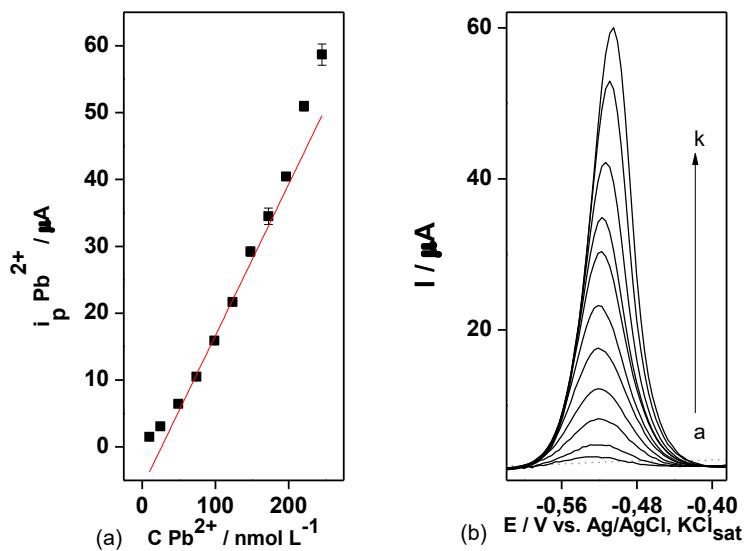
Nas concentrações de Bi^{3+} de 2,0 e 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, para tempos maiores que 180 segundos, a resposta analítica foi maior, mas pouco expressiva devido ao acréscimo não significativo de corrente, ao mesmo tempo em que reduziria a frequência analítica, observando que tempos prolongados de análise não se justificam, principalmente quando associados a uma técnica sensível e rápida como a SWV. O tempo adotado para eletrodeposição foi de 180 s e a concentração escolhida de Bi^{3+} para crescimento do filme na determinação de Pb^{2+} foi 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

4.2 Construção de curvas analíticas em diferentes eletrólitos de suporte

Curvas analíticas foram construídas para o estudo da faixa de concentrações lineares para o Pb^{2+} em três eletrólitos: tampão de acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,5) e NaOH 0,1 e 1,0 mol L^{-1} . Para estes estudos, foi empregado um GCE e Bi^{3+} 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em uma célula voltamétrica de 10 mL. O crescimento do filme de bismuto foi realizado *in situ*. As condições e parâmetros empregados foram: E_{dep} : -1,3 V, por 180 s, um tempo de equilíbrio de 5 s e um potencial de condicionamento +0,5 V, por 30 s, entre as medidas. Os parâmetros SWV: frequência 50 Hz, amplitude de pulso de potencial 25 mV e incremento de potencial 4 mV. A faixa de varredura foi fixada de -1,3 a +0,5 V.

A Figura 11-a apresenta a curva analítica em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5).

Figura 11 – (a) Curva analítica para Pb²⁺ 10 a 250 nmol L⁻¹ em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5), com GCE. Na solução Bi³⁺ 5,0 μmol L⁻¹ (b) Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas de solução padrão de Pb²⁺: a 10; b 25; c 50; d 75; e 100; f 125; g 150; h 175; i 200; j 225; k 250 nmol L⁻¹. Em cinza e pontilhado, branco. E_{dep} = -1,3 V, por 180 s, f = 50 Hz, ΔE = 25 mV, ΔE_s = 4 mV, E_{cond} = +0,5 V por 30 s, t_{eq} = 5s. Varredura = -1,3 a +0,5 V.



A faixa de concentrações para a construção da curva variou entre 10 e 250 nmol L⁻¹. Os voltamogramas obtidos (Figura 10-b) apresentaram picos voltamétricos estreitos e bem definidos, além apresentarem repetitividade satisfatória, como mostrado pelas pequenas barras de erro dos pontos da curva analítica (Figura 10-a). O desvio padrão relativo (RSD) para três medidas em 25 nmol L⁻¹ de Pb²⁺ foi de 3,8 %. Podem ser observadas tendências de formação de intervalos lineares diferenciados em toda a faixa de concentrações estudada. Um para os intervalos iniciais da curva (entre 10 e 50 nmol L⁻¹), outro para a faixa entre 75 a 175 nmol L⁻¹ e outro para valores superiores a 175 nmol L⁻¹. Para a faixa completa de concentrações, nestas condições, a linearização forneceu um R² = 0,97712. A existência de duas regiões lineares poderia ser explicada em termos da competição entre Pb²⁺ e Bi³⁺ pela superfície do eletrodo. Em baixas concentrações de Pb²⁺, a deposição de Bi³⁺ é favorecida, conduzindo a uma menor sensibilidade para o Pb²⁺, fornecendo a primeira região linear com menor coeficiente angular. À medida que a concentração de Pb²⁺ aumenta e torna-se comparável à de Bi³⁺, ocorre deposição de maiores quantidades relativas de Pb²⁺, conduzindo a um aumento da sensibilidade para este metal, originando a segunda região linear com maior coeficiente angular. [2].

A partir da linearização da curva foi obtida a equação 3:

$$i_p \text{ Pb}^{2+} (\mu\text{A}) = -5,99452 + 0,22652 \text{ CPb}^{2+} (\text{nmol L}^{-1}) \quad (3)$$

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) calculados foram respectivamente: 0,73 e 2,43 nmol L⁻¹. Para estes cálculos foram empregadas as seguintes equações:

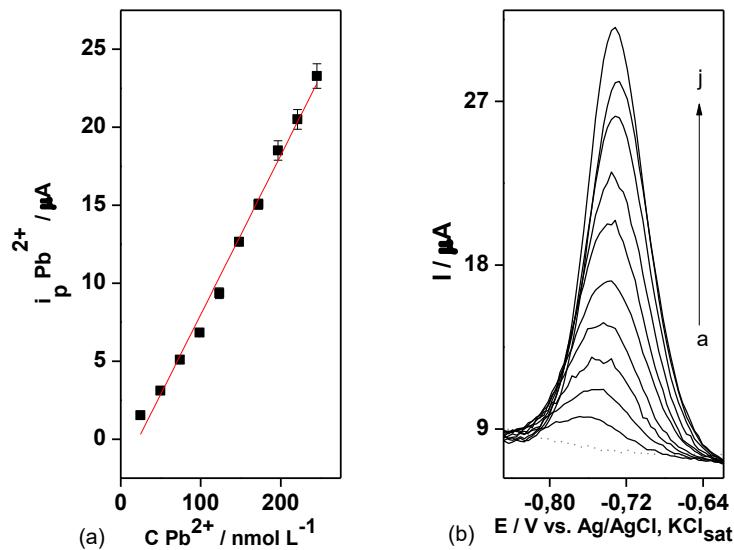
$$LD = 3 \times \frac{sd_b}{m} \quad (4)$$

$$LQ = 10 \times \frac{sd_b}{m} \quad (5)$$

Onde sd_b corresponde ao desvio padrão do intercepto e m refere-se ao coeficiente angular da curva obtida.

Também foram construídas curvas em NaOH 0,1 e 1,0 mol L⁻¹ nas mesmas condições voltamétricas utilizadas para tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5), em presença de 5 μmol L⁻¹ de Bi³⁺. A curva construída em NaOH 0,1 mol L⁻¹ é apresentada na Figura 12-a. A faixa de concentração linear estudada compreendeu-se entre 25 e 250 nmol L⁻¹.

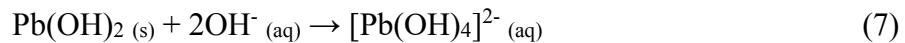
Figura 12 – a) Curva analítica para Pb²⁺ 25 a 250 nmol L⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹ utilizando GCE. Na solução Bi³⁺ 5,0 μmol L⁻¹. **(b)** Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas de solução padrão de Pb²⁺: a 25; b 50; c 75; d 100; e 125; f 150; g 175; h 200; i 225; j 250 nmol L⁻¹. Em cinza e pontilhado, branco. $E_{dep} = -1,3$ V, por 180 s, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{cond} = +0,5$ V por 30 s, $t_{eq} = 5$ s. Varredura = -1,3 a +0,5 V.



A linearização resultou na equação 6, apresentando um $R^2 = 0,99027$.

$$i_p \text{ Pb}^{2+} (\mu\text{A}) = -2,21728 + 0,1021 \text{ CPb}^{2+} (\text{nmol L}^{-1}) \quad (6)$$

Os valores de LD e LQ calculados foram respectivamente, 15,1 e 50,4 nmol L⁻¹. Comparando os voltamogramas da Figura 12-b, com os obtidos na Figura 11-b, percebe-se pelo perfil voltamétrico da redissolução anódica do Pb²⁺ que o potencial de oxidação deste metal desloca-se no sentido de potenciais mais negativos, isto é, de aproximadamente -0,50 para -0,8 V. Isto confirma que em solução altamente alcalina, a oxidação do chumbo é facilitada, pela formação de hidroxicomplexos estáveis (pH elevado), devido ao excesso de ânions OH⁻ no meio [82]. O chumbo, nestas condições, apresenta-se como o íon complexo representado na equação 7:

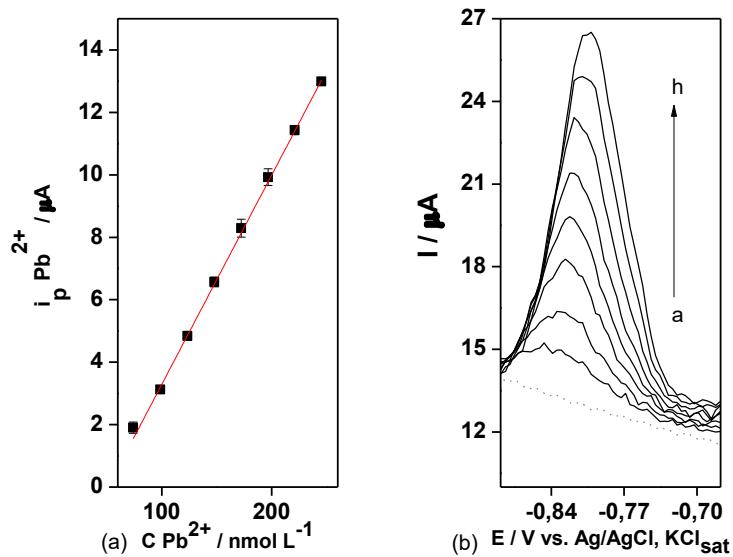


Comportamento similar foi observado para o bismuto, com o deslocamento do pico de reoxidação, de -0,1 para -0,5 V. Os hidroxicomplexos de bismuto são muito estáveis e podem ser: [Bi(OH)]²⁺ ($\log \beta = 12,9$), [Bi(OH)₂]⁺ ($\log \beta = 22,54$), [Bi(OH)₄]⁻ ($\log \beta = 32,57$), [Bi₆(OH)₁₂]⁶⁺, [Bi₉(OH)₂₁]⁶⁺ e [Bi₉(OH)₂₂]⁵⁺; porém, pressupõe-se que espécies monoméricas sejam predominantes, pois a concentração de bismuto em solução está na faixa de $\mu\text{mol L}^{-1}$ [60].

A terceira curva foi construída em NaOH 1,0 mol L⁻¹, nas mesmas condições e parâmetros SWV anteriores. A faixa de concentração linear obtida foi de 75 a 250 nmol L⁻¹ e a que apresentou a melhor linearização, com $R^2 = 0,99908$, conforme apresentado na Figura 13-a. A equação representativa foi:

$$i_p \text{ Pb}^{2+} (\mu\text{A}) = -3,41997 + 0,06709 C \text{ Pb}^{2+} (\text{nmol L}^{-1}) \quad (8)$$

Figura 13 – a) Curva analítica para Pb^{2+} 75 a 250 nmol L⁻¹ em NaOH 1,0 mol L⁻¹ com GCE. Na solução Bi³⁺ 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (b) Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas de solução padrão de Pb^{2+} : a 75; b 100; c 125; d 150; e 175; f 200; g 225; h 250 nmol L⁻¹. Em cinza e pontilhado, branco. $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{\text{cond}} = +0,5$ V por 30 s, $t_{\text{eq}} = 5$ s. Varredura = -1,3 a +0,5 V.



A Figura 13-b apresenta os voltamogramas obtidos para cada adição. Os valores calculados para LD e LQ foram 5,3 e 18,0 nmol L⁻¹, respectivamente. Estes limites sugerem a possível determinação do analito em baixíssimas quantidades. Apesar da menor intensidade do pico voltamétrico para o Pb^{2+} observada em NaOH 1,0 mol L⁻¹, este eletrólito de suporte forneceu a melhor linearidade e repetitividade. Além disso, o objetivo inicial deste trabalho era realizar um tratamento alcalino (com NaOH 1,0 mol L⁻¹) das amostras de sombra para olhos, similar ao realizado por Fonseca *et al.* [59] para amostras de polivitamínicos. Assim, utilizando NaOH 1,0 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, as etapas de pré-tratamento da amostra e determinação voltamétrica poderiam ser efetuadas diretamente na célula eletroquímica, o que tornaria o método analítico mais rápido e eficiente. Portanto, a solução 1,0 mol L⁻¹ de NaOH foi utilizada como eletrólito de suporte nos estudos subsequentes.

4.3 Pré-tratamento de amostras em solução alcalina

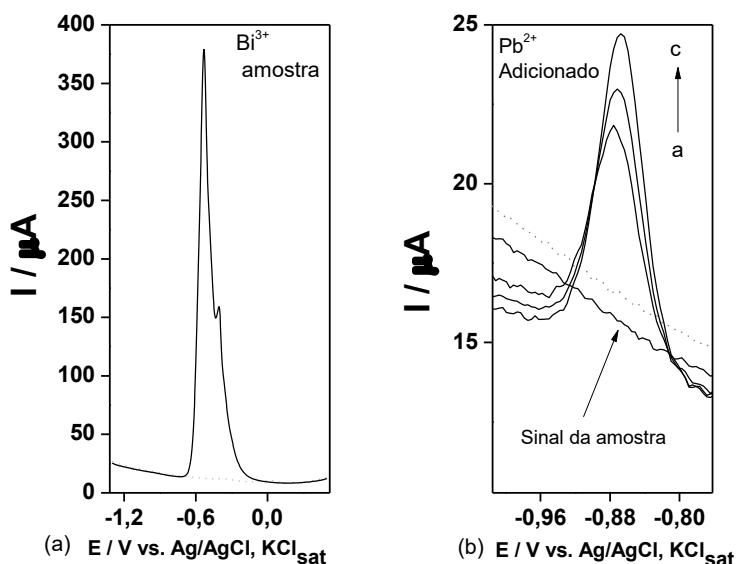
As sombras para olhos N1 e N2 foram utilizadas em estudos qualitativos iniciais, para avaliação da eficiência do tratamento da amostra em solução alcalina, objetivando a determinação de íons metálicos que poderiam estar presentes. Conforme apresentado na seção de procedimentos experimentais, foram utilizados 10 mL de solução NaOH 1,0 mol L⁻¹, em

uma célula eletroquímica com agitação magnética por 20 minutos. As massas medidas, respectivamente, para N1 e N2 foram: 0,0620 e 0,0610 g.

Uma medida do sinal do branco foi efetuada antes da adição da amostra, para confirmar a ausência de espécies metálicas no eletrólito e que os eletrodos estavam isentos de contaminantes. O eletrodo de trabalho utilizado foi o GCE.

Após a adição das massas de N1 e N2, cada uma foi mantida em agitação controlada por 20 minutos na solução alcalina. Atingido o tempo, a agitação foi cessada e a solução contendo a amostra tratada foi mantida por breve período de repouso, para decantação de resíduos sólidos não dissolvidos. Em seguida, foram realizadas as medidas voltamétricas de redissolução anódica de onda quadrada, diretamente na célula onde o pré-tratamento foi realizado. A Figura 14-a apresenta os resultados obtidos para a amostra N1.

Figura 14 – (a) Voltamogramas SWV após tratamento em NaOH 1,0 mol L⁻¹, por 20 minutos, de amostra sombra para olhos (N1 - cinza chumbo), na própria célula onde foi realizado o procedimento de extração, com um GCE. Em cinza e pontilhado, branco. (b) Voltamogramas SWV após adição de padrão de Pb^{2+} na célula: a 200; b 225; c 250 nmol L⁻¹. $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{\text{cond}} = +0,5$ V por 30 s, $t_{\text{eq}} = 5$ s. Varredura = -1,3 a +0,5 V



Não foram observados metais como Pb^{2+} e Cd^{2+} , apenas Bi^{3+} em altíssima quantidade, representado por uma corrente expressiva de 380 μA . Diante da magnitude do sinal obtido para o íon Bi^{3+} , não foi possível a quantificação deste metal pelo método de adição de padrão. Para a amostra N2 (figura não apresentada) o comportamento foi similar. Como o Pb^{2+} estava ausente, foram feitas adições de padrão em baixas concentrações (200; 225 e 250 nmol L⁻¹) e registrados os voltamogramas respectivos, indicando o potencial redox deste

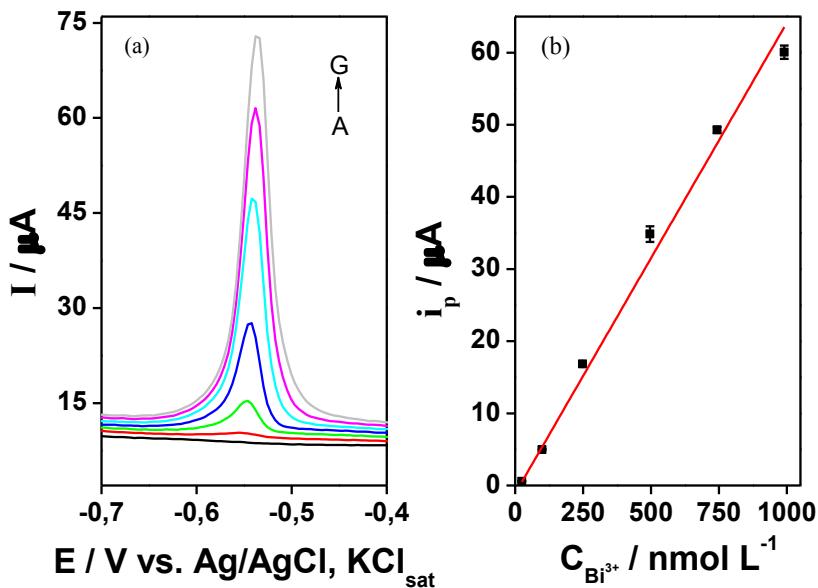
íon em solução alcalina, caso estivesse presente, conforme apresentado na Figura 14-b. Importante ressaltar que a embalagem destas amostras, que correspondem a uma mesma marca, sequer citava a presença de bismuto na constituição da sombra. Isto representa uma tendência da indústria cosmética, salvas algumas exceções. Deve ser enfatizado que, em julho de 2013, a União Europeia estabeleceu a lei EC 1223/2009, obrigando as indústrias cosméticas a informarem na embalagem, ou recipiente, os constituintes de cada produto [16].

O fato de ter sido encontrado bismuto nestas amostras impossibilitou o emprego de eletrodos de trabalho modificados com bismuto para a determinação dos íons metálicos Pb^{2+} e Cd^{2+} , observando que, para as duas primeiras amostras estudadas, estes últimos íons estavam ausentes. Considerando a atual preocupação com o descarte descontrolado do bismuto no meio-ambiente e adição contínua na biosfera [16,83]; os resultados das recentes pesquisas sobre os prejuízos que este íon metálico pode trazer à saúde humana, em decorrência da exposição crônica a esta espécie, presente em medicamentos e cosméticos [16,29,83]; e a ausência de uma legislação regulatória que estabeleça limites seguros para a adição de bismuto em cosméticos, como acontece para outros metais pesados [30]; surgiu a motivação em tornar o Bi^{3+} um analito de interesse neste trabalho. Para as análises posteriores, o GCE foi mantido, porém, sem qualquer modificação, com o qual foi construída uma curva analítica para bismuto em $NaOH\ 1,0\ mol\ L^{-1}$.

4.4 Curva analítica para bismuto em $NaOH\ 1,0\ mol\ L^{-1}$

Voltamogramas SWV foram registrados para diferentes concentrações de Bi^{3+} em $NaOH\ 1,0\ mol\ L^{-1}$, utilizando um GCE, conforme apresentado na Figura 15-a. Estes voltamogramas foram utilizados para a construção da curva analítica para o bismuto, conforme apresentada na Figura 15-b.

Figura 15 – (a) Voltamogramas SWV registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando um GCE para diferentes concentrações de Bi³⁺: A 0; B 25; C 100; D 250; E 500; F 750; G 1000 nmol L⁻¹. (b) Curva analítica para o Bi³⁺. E_{dep}: -1,3 V, por 180 s; t_{eq}: 5 s. Parâmetros SWV: f: 50 Hz, ΔE: 25 mV, ΔE_s: 4 mV. E_{cond}: +0,5 V, por 30 s.



A partir da curva analítica apresentada na Figura 15-b, um intervalo linear de concentração foi obtido na faixa de 25 a 1000 nmol L⁻¹. Para concentrações maiores de Bi³⁺ um desvio negativo da linearidade foi observado. A curva analítica está representada pela equação 9:

$$i_p\text{Bi}^{3+} (\mu\text{A}) = -1,1 + 0,065 C_{\text{Bi}^{3+}} (\text{nmol L}^{-1}) \quad (9)$$

A linearização mostrou-se aceitável com um R² = 0,9933. Os valores de LD e LQ foram calculados utilizando, respectivamente, as equações 4 e 5 e obtidos os resultados: 8 nmol L⁻¹ (1,7 ppb) e 26 nmol L⁻¹ (5,4 ppb). O erro do intercepto da curva analítica (0,173), foi utilizado para os cálculos. Ashrafi e Vytrás [84], empregaram um CPE modificado com filme de antimônio, para a determinação de Bi³⁺ em meio ácido, por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada. Estes pesquisadores relataram a obtenção de um LD = 1,55 ppb, muito próximo ao obtido neste trabalho, considerando que, no processo atual, foi empregado um GCE, sem modificação e meio alcalino. Por conseguinte, isto sugere um bom desempenho, considerando as atuais condições experimentais adotadas, que se mostraram promissoras para a determinação de Bi³⁺ em nível traço. O desvio padrão relativo (RSD) para três replicatas medidas em 25 nmol L⁻¹ Bi³⁺ foi 4,5 %; portanto, a linearidade, detectabilidade e repetitividade deste método é adequada para a determinação de Bi³⁺ em amostras de sombra

para olhos. O próximo passo foi avaliar a eficiência de diferentes procedimentos de tratamento prévio das amostras de sombra para olhos objetivando a extração de bismuto.

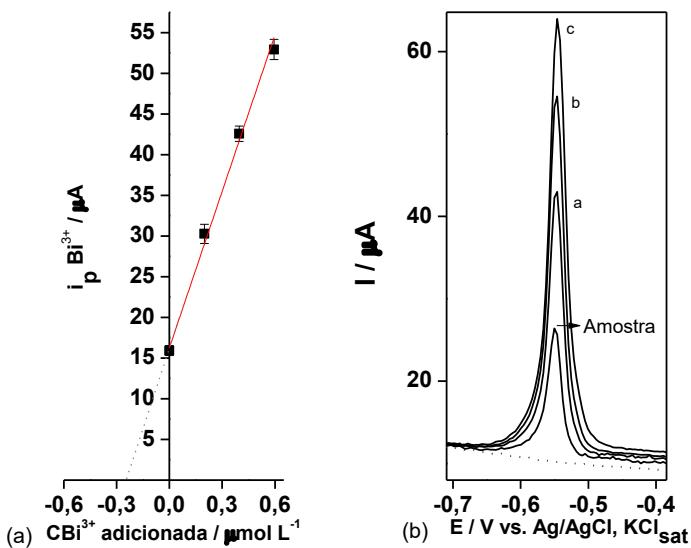
4.5 Determinação de Bi³⁺ após tratamento em solução alcalina *versus* método ASTM D335-85a

Estudos apresentados por Fonseca *et al.* [59] demonstraram a eficiência da extração de íons Zn²⁺ de amostras de polivitamínicos através da formação de complexos estáveis com ligantes OH⁻, em meio altamente alcalino, ao mesmo tempo em que eram precipitados interferentes como o Cu²⁺, na forma de Cu(OH)₂. Esta ideia foi adotada para avaliar a extração de íons Bi³⁺ da matriz de sombra para olhos. Paralelamente, para efeitos comparativos, as mesmas amostras também foram tratadas pelo método de referência para tratamento de amostras de tinta, o ASTM D335-85a. Este método de extração ácida foi adaptado para o pré-tratamento das amostras de sombra para olhos, justamente por não existir um método padrão descrito pelas normas técnicas para estes casos [27].

O objetivo inicial seria realizar o pré-tratamento das amostras em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e as medidas voltamétricas em um mesmo compartimento, pois isto simplificaria muito o procedimento analítico. Porém, conforme discutido anteriormente no item 4.3, a quantidade de bismuto encontrado nas amostras N1 e N2 foi muito alta, o que impossibilitou a adoção desta estratégia. O pré-tratamento destas amostras em solução alcalina foi realizado novamente, porém, desta vez, ao final, foram transferidas alíquotas do sobrenadante obtido (50 µL) para uma célula eletroquímica contendo 10 mL de eletrólito de suporte. O eletrodo de trabalho foi um GCE. As massas utilizadas para N1 e N2, foram, respectivamente: 0,0510 e 0,0516 g. Em outro momento, foi empregado o método ASTM D335-85a para o tratamento prévio das mesmas amostras.

A curva da adição de padrão para a amostra N2 é apresentada na Figura 16-a

Figura 16 – (a) Curva de adição de padrão para Bi^{3+} em NaOH 1,0 mol L^{-1} , para a amostra N2 empregando um GCE (b) Voltamogramas SWV: (---) branco; Sinal da amostra (50 μL do sobrenadante) seguido das adições de padrão: a \rightarrow c, adições de 0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s. $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{\text{cond}} = +0,5$ V, por 30 s. $t_{\text{eq}} = 5$ s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.



A curva de adição de padrão está representada pela seguinte equação:

$$i_p \text{Bi}^{3+} (\mu\text{A}) = 16,2 + 64,0 \text{ CBi}^{3+} (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (10)$$

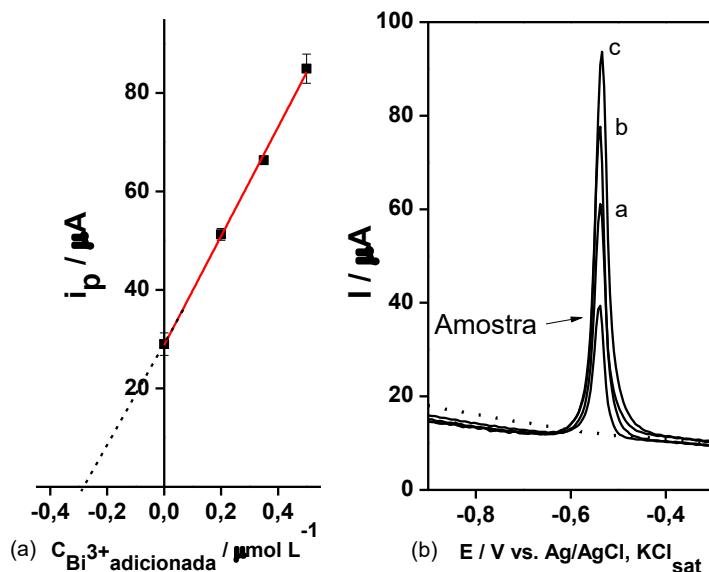
A linearização apresentou um valor de $R^2 = 0,99465$. Com este método foi possível calcular a concentração de Bi^{3+} , com valores expressos como: (valor médio $\pm sd$), onde sd é o desvio padrão, para $n = 3$. A quantidade de bismuto determinada para esta amostra foi $(2,20 \pm 0,12)$ mg de bismuto g^{-1} de amostra, com um desvio padrão relativo de 5,3 %. A Figura 16-b apresenta os voltamogramas da redissolução anódica do bismuto, com picos estreitos e bem definidos.

Para a amostra de sombra para olhos N1, a concentração determinada foi $(1,50 \pm 0,01)$ mg de $\text{Bi}^{3+} \text{ g}^{-1}$ de amostra, com um desvio padrão relativo de 0,6 %.

Conforme relatado anteriormente, o método ASTM D335-85a foi empregado para averiguar a quantidade de Bi^{3+} , que poderia ser extraído das amostras de sombra para olhos N1 e N2. Após o tratamento prévio da amostra N2, 15 μL do sobrenadante foram adicionados em uma célula voltamétrica contendo 10 mL de NaOH 1,0 mol L^{-1} . A quantidade de bismuto determinada foi $(9,0 \pm 0,5)$ mg de $\text{Bi}^{3+} \text{ g}^{-1}$ de amostra, com um desvio padrão relativo de 5,8 %. Diante do resultado, observou-se que o método de extração em solução alcalina não foi eficaz para extrair todo o bismuto presente na matriz desta amostra, pois os teores determinados após

tratamento prévio em solução ácida mostraram-se 4 vezes superiores. A Figura 17-a apresenta a curva de adição de padrão média ($n = 3$) para determinação de bismuto na amostra N2. A partir dos voltamogramas apresentados na Figura 17-b, observa-se o excelente perfil do sinal, com picos voltamétricos estreitos e intensos. Para a amostra N1 a quantidade determinada foi $(9,8 \pm 0,9)$ mg de Bi^{3+} g^{-1} de amostra, com um desvio padrão relativo de 9,1%. Quantidade 6 vezes superior, comparado com o obtido para a mesma amostra, após tratamento em solução alcalina.

Figura 17 – (a) Curva de adição de padrão Bi^{3+} em NaOH 1,0 mol L^{-1} , para a amostra N2, empregando um GCE. (b) Voltamogramas SWV: (---) branco; (—) sinal da amostra (15 μL do sobrenadante, após tratamento ácido da amostra pelo método ASTM D335-85a) seguido das adições de padrão: a → c, de 0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s. $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{\text{cond}} = +0,5$ V, por 30 s. t_{equ} = 5 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.



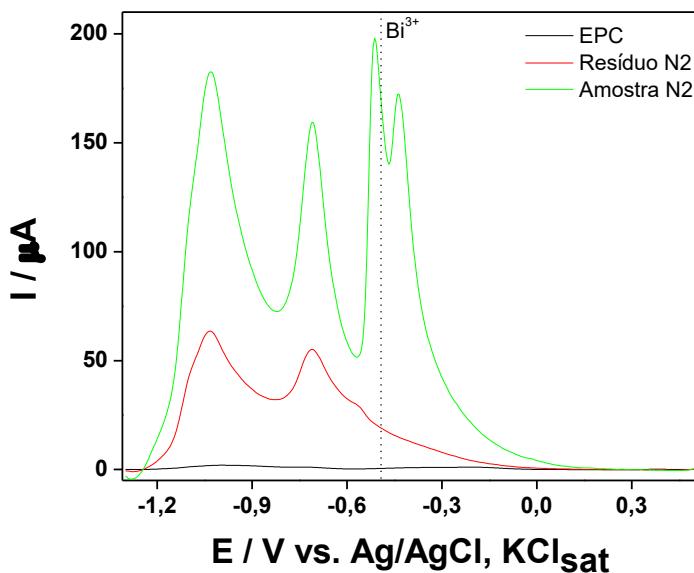
Nesta etapa, concluiu-se que o pré-tratamento das amostras em solução alcalina não foi eficiente para a extração quantitativa de Bi^3 . Os teores de Bi^{3+} encontrados nestes cosméticos foram consideravelmente maiores após o tratamento prévio com solução ácida; portanto, o pré-tratamento de amostras de sombra para olhos com solução alcalina foi descontinuado.

Para avaliação eletroquímica da eficiência da extração do Bi^{3+} da matriz das amostras, após pré-tratamento pelo método ASTM, o sólido particulado das amostras N1 e N2, tanto antes, quanto após tratamento em solução ácida (respectivos resíduos sólidos que permanecem), foram immobilizados em um CPE, por fricção, sobre superfície lisa e plana. A técnica utilizada foi SWV. O registro de voltamogramas poderia fornecer informações qualitativas características da presença ou ausência de espécies metálicas, tanto nas amostras immobilizadas em CPE antes do tratamento, quanto nos resíduos sólidos resultantes, após o tratamento prévio

com solução ácida. Na literatura não foram encontrados trabalhos com cosméticos, que confirmem a eficiência de um procedimento de pré-tratamento deste tipo de amostra, objetivando a extração de metais. Independentemente do método adotado para tal fim, técnicas de caracterização para resíduos sólidos (pós), como XRD, por exemplo, mostram-se necessárias como métodos complementares, os quais auxiliam na percepção da remoção completa de espécies metálicas em amostras com matrizes complexas.

A Figura 18 apresenta os voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada do íon Bi^{3+} para a amostra N2. (A amostra N1 apresentou comportamento similar).

Figura 18 - Voltamogramas SWV de espécies imobilizadas em CPE 80:20 (m / m) (grafite / parafina), em NaOH 1,0 mol L^{-1} . Amostra de sombra para olhos N2 e resíduo sólido R2, após tratamento prévio da amostra pelo método ASTM D335-85a. Condições e parâmetros SWV utilizados: $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s; $t_{\text{eq}} = 5$ s; $f = 50$ Hz; $\Delta E = 25$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV. Varredura: -1,3 até +0,5 V.



A curva preta representa o sinal para o CPE antes da imobilização das partículas. Em verde, a curva representativa do sinal da amostra N2 imobilizada no CPE por fricção. São observados 3 picos. O referente ao Bi^{3+} próximo a -0,5 V, indicado pela linha pontilhada. Outros dois picos surgem nos potenciais -0,71 e -1,04 V. Estas espécies são resistentes ao ataque ácido, portanto apresentam características refratárias, próprias de minerais contidos em cosméticos como: mica, sílica, alumina, ou mesmo espécies químicas como dióxido de titânio. A literatura relata que estes materiais refratários podem ser dissolvidos parcialmente em alguns casos, deixando remanescentes que, na maioria das vezes, somente são extraídos na presença de HF [33]. Hepp *et al.* [33] observaram que metais como Cr, Fe, Pb e Cu podem estar presentes em pequenas quantidades como contaminantes da mica [85], que é um mineral permitido para uso

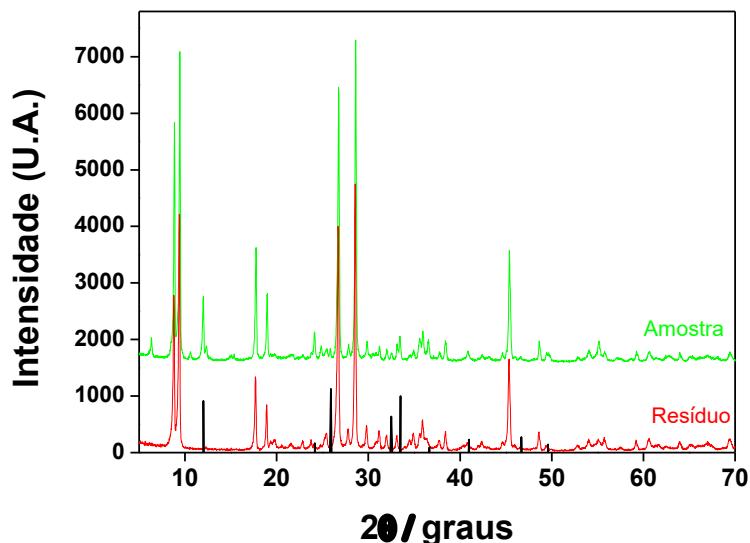
em sombra para olhos, como aditivo de cor. Okamoto *et al.* [86] encontraram uma correlação entre BiOCl adicionado nos cosméticos e a presença de Pb²⁺ como contaminante em suas pesquisas com espectrometria de absorção atômica em chama. A curva em vermelho refere-se ao sinal voltamétrico para o resíduo sólido remanescente (R2), após pré-tratamento da amostra pelo método ASTM D335-85a. Pode ser observado que todo o Bi³⁺ foi extraído da amostra após o pré-tratamento (ausência do pico voltamétrico no resíduo). Esta ferramenta voltamétrica mostrou-se excelente alternativa na caracterização qualitativa rotineira destas amostras, por ser rápida, simples e de baixo custo. Apesar de outros picos ainda presentes sugerirem a presença de espécies refratárias, estes serão estudados posteriormente. A voltametria de redissolução anódica de onda quadrada de partículas imobilizadas foi utilizada nas demais amostras e resíduos sólidos. Os resultados foram comparados com os obtidos por Difração de Raios-X (XRD).

A técnica de XRD é ideal para investigar a composição de cosméticos com acurácia, justamente por estas amostras apresentarem compostos de alta cristalinidade, como minerais e materiais cerâmicos. Com XRD, a amostra sólida pode ser analisada, sendo desnecessária a dissolução prévia [28]. A caracterização para elucidação e identificação da estrutura cristalina de inúmeros materiais analisados é feita pela comparação com os arquivos conhecidos por PDF (do inglês, *Powder Diffraction Files*), ou seja, uma coleção de cartões indexados que formam uma enorme biblioteca de referência. Cada estrutura cristalina possui um padrão único de difração correspondente, no qual as linhas de difração se situam em lugares específicos dependendo do tamanho de cada célula unitária que forma o cristal. A intensidade destas linhas está relacionada com o tipo e arranjo dos átomos nas células unitárias que compõem a estrutura cristalina. Portanto, por comparação com os arquivos PDF da biblioteca do instrumento, torna-se possível a identificação de uma amostra desconhecida. Quando a correspondência entre amostras diferentes e os arquivos PDF é duvidosa ou ambígua, esta técnica deverá ser utilizada em conjunto com outras, principalmente Fluorescência de Raios-X para confirmação de resultados. A biblioteca de arquivos PDF foi desenvolvida pelo Comitê Misto em Padrões de Difração de Pó (JCPDS, do inglês *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [28]. A maior dificuldade com a técnica está justamente na multiplicidade de linhas de difração sobre os padrões, devido à inúmeras espécies que possam estar presentes nas amostras e também às fracas linhas de difração de alguns padrões, tornando a análise por comparação penosa e muitas vezes necessitando a complementação com resultados provenientes de um outro método [28].

Os resíduos sólidos das amostras N1 e N2 obtidos após tratamento ácido, codificados por R1 e R2 respectivamente, foram caracterizados por XRD para comparação com os

resultados obtidos pelo método voltamétrico de imobilização. Pressupõe-se que a ausência de picos de difração correspondentes à forma cristalina do BiOCl nestes resíduos evidencia a eficiência do método de extração preconizado pela ASTM para a remoção do Bi³⁺ das amostras de sombras. Este difratograma foi sobreposto ao PDF 82-485, da JCPDS, para confirmar a ausência dos picos relacionados ao oxicloreto de bismuto. Difratogramas da amostra antes do pré-tratamento também foram apresentados e sobrepostos na Figura 19 (pela similaridade dos resultados, foram apresentados somente os difratogramas referentes à amostra N2, curva em verde e respectivo resíduo R2, em vermelho).

Figura 19 – Difratogramas XRD correspondentes ao resíduo sólido R2 (em vermelho), após tratamento ácido da amostra N2 (em verde) pelo método ASTM D335-85a. Padrão JCPDS 82-485 (linhas em preto). Varredura 2θ de 5 a 70 graus.



Na parte superior da figura, o sinal referente à amostra N2. Na parte inferior da Figura 19 está apresentado o difratograma de R2. Os picos principais que identificam o oxicloreto de bismuto estão ausentes. Ao se estabelecer uma varredura 2θ de 5 a 70 graus, estes picos se localizam especificadamente em: 12,02°; 24,16°; 25,90°; 32,55°; 33,52°; 36,65°, 40,95°; 46,69° e 49,6° [28,87], conforme padrão PDF (picos em preto). Este resultado permitiu concluir que o método da ASTM foi eficiente para a remoção de todo o bismuto presente na amostra. A amostra, por apresentar matriz com constituição diversa, exibiu um padrão de difração semelhante a uma banda, com sobreposição de picos, pouco definidos ao se comparar com o próprio padrão (vide ângulos anteriormente citados), exceto para o de 12,02°. As amostras de sombras para olhos são misturas de fases múltiplas e isto pode dificultar a obtenção de picos de difração, somente evidenciando alguns destes [28]. Para confirmação, seria necessária a análise

por Fluorescência de Raios-X [28]. Portanto, a SWV, através da imobilização de espécies sólidas em CPEs, mostrou-se um método alternativo promissor para caracterização; e, conforme pôde ser observado na Figura 18, todo o bismuto contido na amostra foi extraído pelo método da ASTM, resultados confirmados, com os difratogramas de Raios-X obtidos e apresentados na Figura 19.

Portanto, o pré-tratamento das amostras pelo método ASTM D335-85a, foi eficiente para extração quantitativa do Bi^{3+} presente nas sombras e adotado para o estudo das demais amostras, apesar da desvantagem do tempo demandado, que torna o procedimento muito moroso. Após o tratamento de todas as amostras, o sobrenadante foi filtrado e reservado sob refrigeração em frascos de polietileno, devidamente identificados com o código de cada amostra. Os resíduos sólidos foram enxaguados com água ultrapura e secos em estufa. Após secagem, foram acondicionados em microtubos tipo *eppendorf* e identificados com os códigos de R1 a R12.

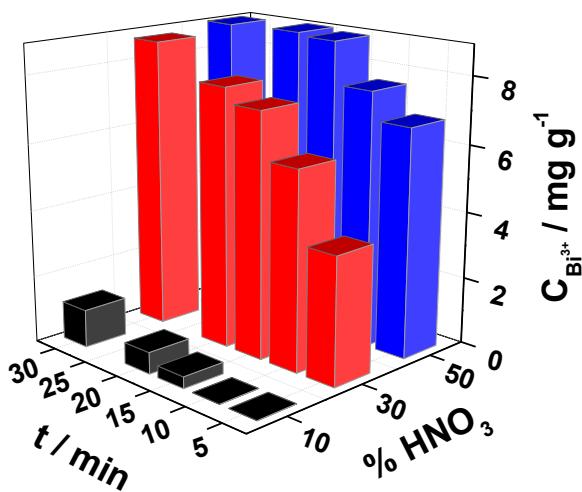
4.6 Tratamento ácido pelo método ASTM D335-85a vs. solução HNO_3 1:1 (v / v)

Diante das dificuldades técnicas, principalmente com relação ao tempo despendido para cada amostra tratada pelo método ASTM D335-85a, fez-se necessário o desenvolvimento de um método de extração mais simples e rápido para as amostras de sombra para olhos.

Incialmente avaliou-se a eficiência de diversas soluções feitas a partir de HNO_3 concentrado, em diluições variadas: 10, 30 e 50 %; na extração do íon Bi^{3+} presente como BiOCl nas amostras de sombra para olhos. Foi avaliado também o efeito da variação do tempo do pré-tratamento das amostras em cada solução, fixados em: 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.

As primeiras amostras de sombra tratadas por este método foram: N1 e N2. A Figura 20 apresenta os teores de bismuto (mg g^{-1} de amostra) determinados por SWV referentes à amostra N2.

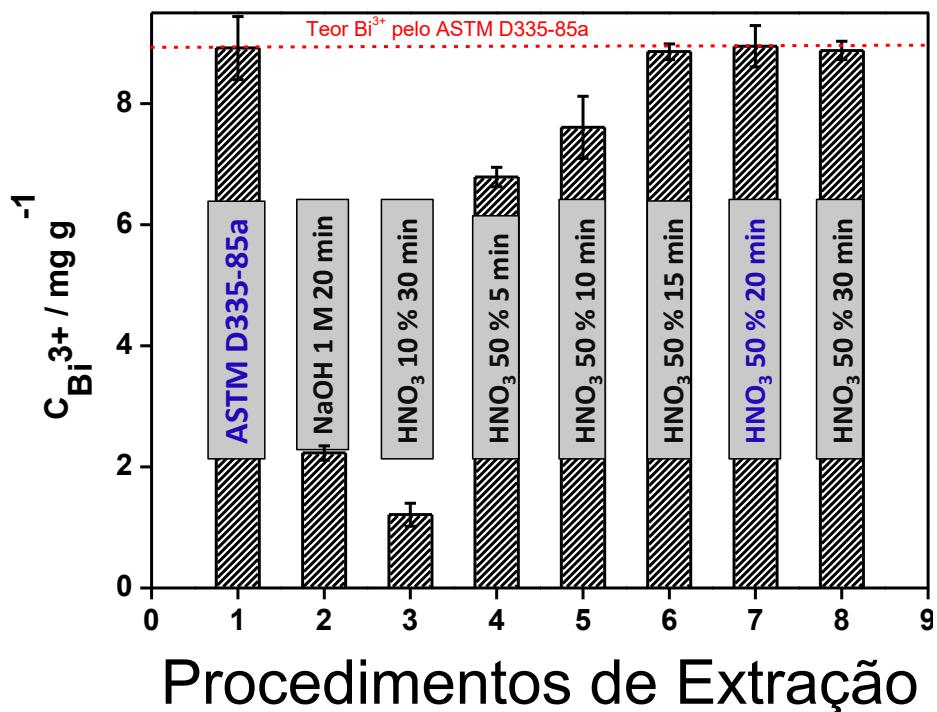
Figura 20 - Gráfico comparativo dos teores de bismuto (mg g^{-1}) determinados para a amostra N2, após pré-tratamento em soluções de HNO_3 10 %, 30 % e 50 % nos tempos: 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.



Pode ser observado que a solução de HNO_3 50 % foi a que apresentou melhor desempenho na extração de bismuto da matriz de N2, para todos os tempos. As diluições de 10 e 30 %, foram ineficientes para extrair quantitativamente o bismuto sugerindo que, grande quantidade se manteve na matriz, na forma de BiOCl . Com a solução HNO_3 50 % e tempo igual ou acima de 20 minutos, o teor de bismuto determinado foi $(9,0 \pm 0,3) \text{ mg de Bi}^{3+} \text{ g}^{-1}$ de amostra, com um desvio padrão relativo de 3,8 %, resultado que não diferiu estatisticamente do valor obtido para a mesma amostra, quando tratada pelo método ASTM D335-85a (apresentado na seção 4.5, resultados e discussão). Para a sombra N1, os teores obtidos para bismuto foram $(10,2 \pm 0,4) \text{ mg de Bi}^{3+} \text{ g}^{-1}$ de amostra, com um desvio padrão relativo de 3,4 %. Novamente, equivale estatisticamente ao teor obtido com o método ASTM D335-85a para esta amostra.

O método alternativo mostrou-se um potencial substituto para o método preconizado pela ASTM, acrescido de vantagens como: simplicidade, tempo reduzido de análise e trabalho em temperatura ambiente. A Figura 21 compara a eficiência na remoção de Bi^{3+} em diferentes soluções para a amostra de sombra N2. O pré-tratamento em HNO_3 50 %, para tempos iguais ou acima de 20 minutos permitiu a determinação de bismuto equivalente à obtida para a mesma amostra com o método ASTM D335-85a.

Figura 21 - Teores de Bi^{3+} encontrados na amostra N2 após diferentes procedimentos de pré-tratamento. (1) método ASTM D335-85a, (2) NaOH 1,0 mol L^{-1} durante 20 minutos, (3) HNO_3 10% por 30 minutos, (4) HNO_3 50 % por 5 minutos, (5) 10 minutos, (6) 15 minutos, (7) 20 minutos e (8) 30 min. $E_{\text{dep}} = -1,3$ V, por 180 s. $f = 50$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{\text{cond}} = +0,5$ V, por 30 s. $t_{\text{eq}} = 5$ s. Varredura: -1,3 a +0,5 V. Eletrólito de suporte: NaOH 1,0 mol L^{-1} . Eletrodo de trabalho: GCE.



Procedimentos de Extração

As demais amostras: N3 a N12, foram submetidas ao pré-tratamento em solução HNO_3 50%, por 20 minutos, em temperatura ambiente, para subsequente determinação de Bi^{3+} utilizando SWV. Após o pré-tratamento, alíquotas de 15 μL do sobrenadante foram adicionadas em células eletroquímicas, com 10 mL de NaOH 1,0 mol L^{-1} , seguida pela análise voltamétrica com GCE. Caso não houvesse qualquer resposta, mais duas adições de mesmo volume seriam adicionadas no meio, intercaladas por medidas voltamétricas, totalizando 45 μL da amostra. As amostras de sombra em que foi possível a detecção de bismuto nestas condições foram: N1, N2, N11 e N12 (para as demais não foi detectado Bi^{3+}).

Pelo método ASTM D335-85a, as outras amostras que apresentaram bismuto, além de N1 e N2, foram: N8, N11 e N12. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados da determinação de Bi³⁺ em amostras de sombra para olhos, após pré-tratamento em HNO₃ 50 % por 20 minutos e utilizando o método ASTM D335-85a.

Amostra codificada	HNO ₃ 50% ^{a,b,c}	RSD % ^c	ASTM D335-85a ^{a,b,c}	RSD % ^c
N1	10,2 ± 0,4	3,4	9,8 ± 0,9	9,1
N2	9,0 ± 0,3	3,8	9,0 ± 0,5	5,8
N3	nd	-	nd	-
N4	nd	-	nd	-
N5	nd	-	nd	-
N6	nd	-	nd	-
N7	nd	-	nd	-
N8	nd	-	9,0 ± 0,9	9,7
N9	nd	-	nd	-
N10	nd	-	nd	-
N11	7,0 ± 0,5	7,7	38,0 ± 1,0	2,6
N12	32,3 ± 1,4	4,3	68,0 ± 6,0	8,8

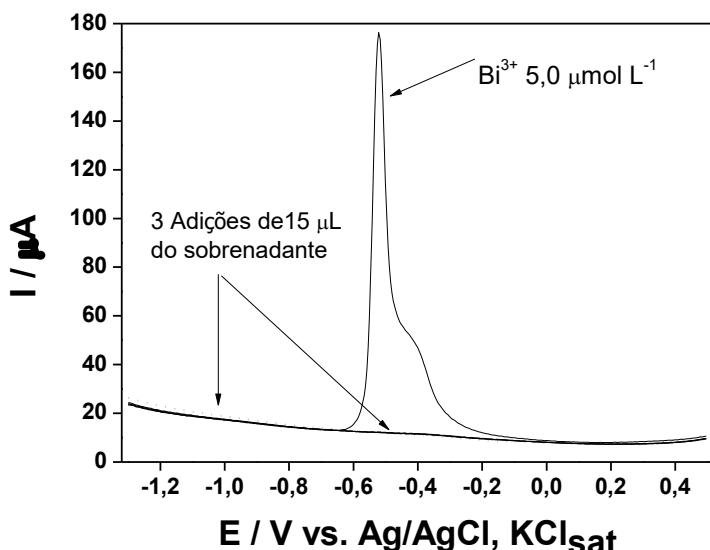
^aBi³⁺ (mg g⁻¹ amostra). ^bValores expressos como: (valor médio ± sd), ^cn = 3. nd = não detectado.

Esperava-se que, após o tratamento ácido das amostras N8, N11 e N12 em HNO₃ 50 %, as alíquotas de cada sobrenadante adicionadas nas células eletroquímicas apresentassem resultados similares aos obtidos pelo método ASTM, conforme aconteceu para resultados experimentais referentes às amostras N1 e N2. Entretanto, estes resultados divergiram. Ao serem efetuadas as medidas voltamétricas para a amostra N8, nenhum sinal de corrente para bismuto foi detectado, mesmo após a adição das três alíquotas de 15 µL do sobrenadante. Para as amostras N11 e N12 o bismuto foi determinado, porém, os teores foram muito inferiores quando comparados com os obtidos pelo método ASTM D335-85a. Entende-se que, para estas duas últimas amostras, a extração do Bi³⁺ foi incompleta. Como a constituição dos cosméticos é complexa e diversificada, mesmo que sejam produtos destinados a uma mesma finalidade, esta pode variar entre as marcas. Provavelmente, ocorreu interferência de matriz durante o processo de tratamento das amostras.

Para exemplificar, os resultados voltamétricos da análise do sobrenadante de N8 após tratamento prévio em HNO₃ 50 % são apresentados na Figura 22. Pode ser observado que não houve sinal para o bismuto ou qualquer outro metal. Para contribuir na detecção de espécies

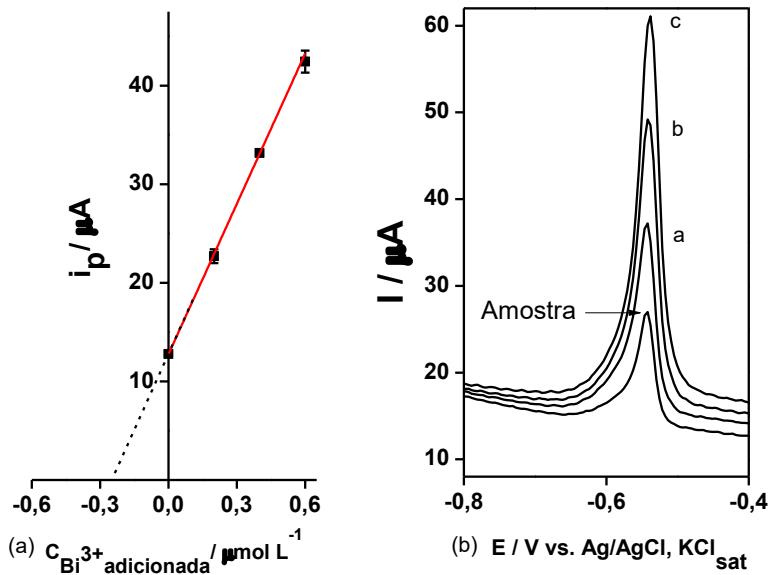
metálicas que pudessem estar presentes em nível traço, foram então adicionados $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de solução padrão de Bi^{3+} na célula voltamétrica. Novamente, os resultados se mantiveram negativos para metais.

Figura 22 - Voltamogramas SWV, amostra N8, em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com GCE. Pré-tratamento da amostra: solução HNO_3 50 %, por 20 minutos, em agitação. (---) sinal do branco. Somados, 45 μL de sobrenadante foram adicionados na célula (3 adições de 15 μL , cada). Ao final das medidas voltamétricas, adição de $\text{Bi}^{3+} 5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Condições e parâmetros SWV: $E_{\text{dep}} -1,3 \text{ V}$, por 180 s; $t_{\text{eq}} 5 \text{ s}$; $f: 50 \text{ Hz}$; $\Delta E: 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s: 4 \text{ mV}$. $E_{\text{cond}} +0,5 \text{ V}$, por 30 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.



A Figura 23-a apresenta a curva média de adição de padrão de Bi^{3+} ($n = 3$) em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, para determinação de Bi^{3+} na amostra N8, após tratamento prévio ASTM D335-85a, utilizando um GCE. Com este método de pré-tratamento foi possível determinar por voltametria, todo o bismuto extraído a partir do BiOCl contido nesta amostra de sombra.

Figura 23 – (a) Curva de adição de padrão Bi³⁺ em NaOH 1,0 mol L⁻¹, amostra N8, empregando um GCE. (b) Voltamogramas SWV: A seta indica o sinal da amostra (15 µL do sobrenadante, após tratamento com o método ASTM D335-85a) seguido das adições de padrão: a →c, 3 adições de 0,2 µmol L⁻¹. E_{dep} = -1,3 V, por 180 s. f = 50 Hz, ΔE = 25 mV, ΔE_s = 4 mV, E_{cond} = +0,5 V, por 30 s. t_{eq} = 5 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.



Esta curva está representada pela equação 11, com um $R^2 = 0,99972$:

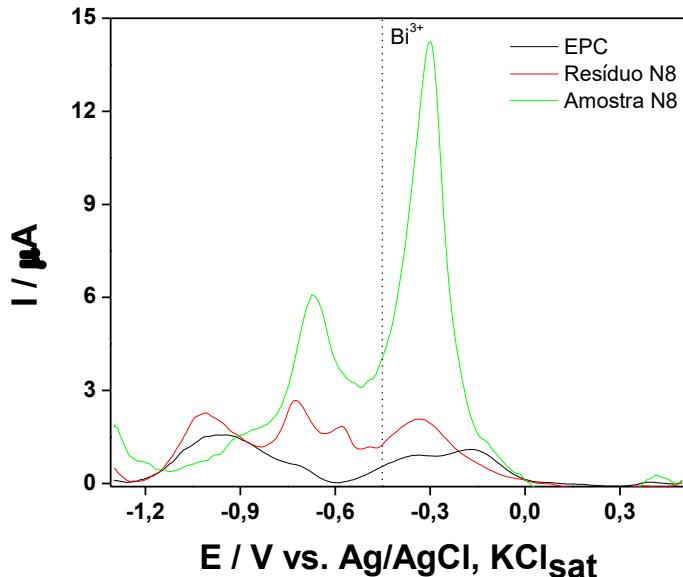
$$i_p\text{Bi}^{3+} (\mu\text{A}) = 12,8 + 50,8 \text{ C}\text{Bi}^{3+} (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (11)$$

O teor de Bi³⁺ encontrado para N8 foi $(9,0 \pm 0,9)$ mg de Bi³⁺ g⁻¹ de amostra, com um desvio padrão relativo de 9,7 %. Na Figura 23-b são apresentados os voltamogramas SWV, que apresentam picos bem definidos, intensos e estreitos.

Portanto, concluiu-se que a extração de bismuto pelo método alternativo, não funcionou. Conforme ocorreu com as amostras N11 e N12, provavelmente algum efeito de matriz não pode ser contornado por este processo de tratamento prévio, como por exemplo, a presença de sulfetos, cujo odor foi percebido durante o procedimento de tratamento da amostra em HNO₃ 50 %. Os sais de sulfeto são insolúveis; portanto, metais que poderiam estar em nível traço, seriam precipitados [82]. O método ASTM elimina esta interferência. Estes resultados dirimiram qualquer expectativa em prol da utilização do método alternativo para tratamento de amostras em solução ácida HNO₃ 50 %, por 20 minutos.

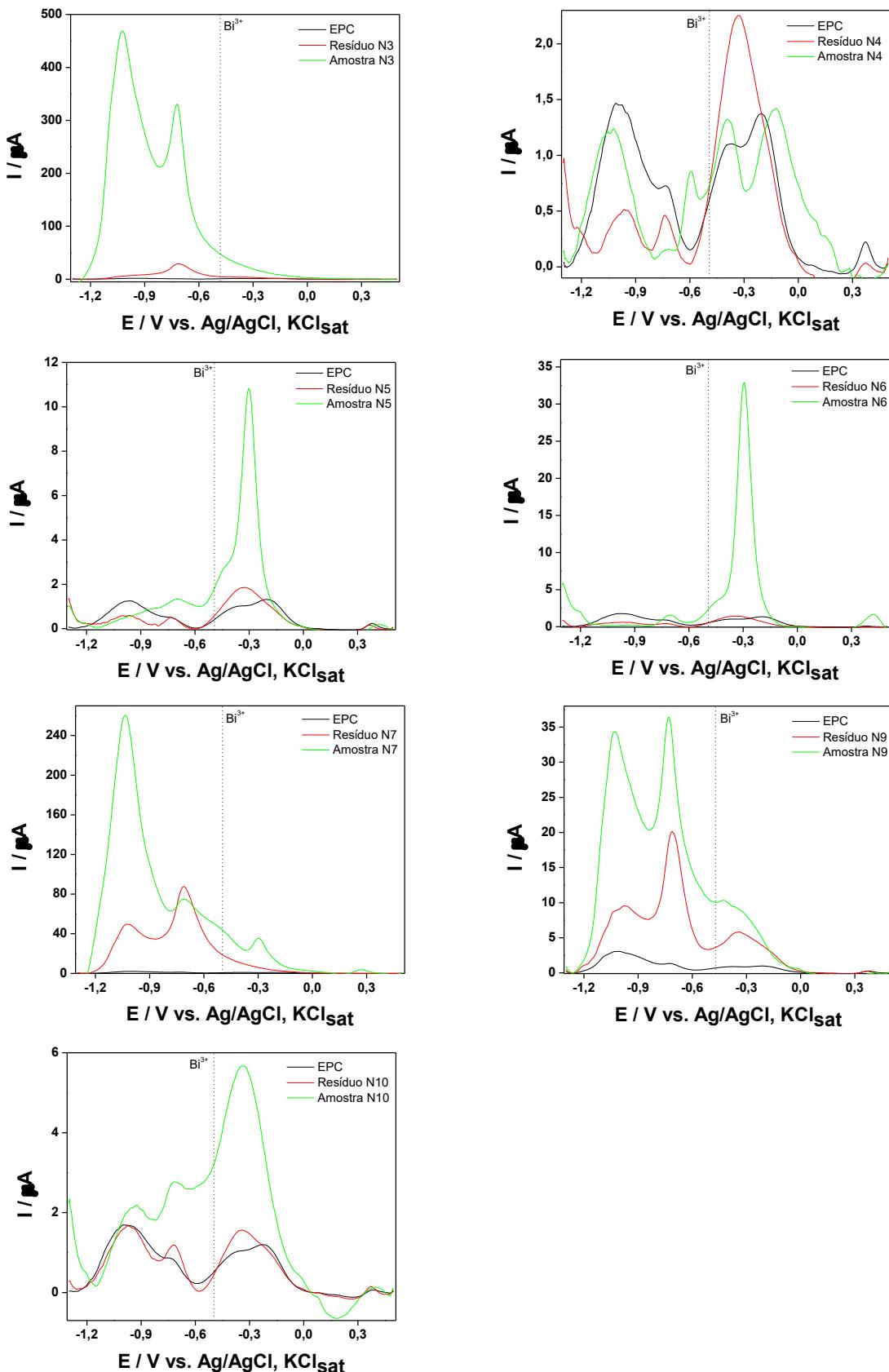
Voltamogramas SWV registrados para espécies imobilizadas da amostra N8 e o respectivo resíduo sólido pós-tratamento (R8 - curva em vermelho) foram registrados para confirmar a eficiência da remoção do bismuto, empregando o método ASTM D335-85a, conforme apresentado na Figura 24:

Figura 24 - Voltamogramas SWV de espécies immobilizadas em CPE 80:20 (m / m grafite / parafina), em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Condições e parâmetros SWV: E_{dep} – 1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s, f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV.



A Figura 24 mostra que, além do pico voltamétrico relativo ao Bi³⁺, a amostra N8 apresenta outro pico voltamétrico ainda não identificado. Após o tratamento pelo método ASTM, a intensidade de ambos os picos é drasticamente diminuída, sugerindo que o método de pré-tratamento da amostra foi eficiente para remover estas espécies. Este mesmo estudo foi realizado para as amostras nas quais não foi detectado Bi³⁺ e os voltamogramas registrados estão apresentados na Figura 25

Figura 25 - Voltamogramas SWV de espécies imobilizadas em CPE, registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Amostras nas quais o bismuto não foi detectado. Condições e parâmetros SWV: E_{dep} -1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s, f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. Varredura: -1,3 a +0,5 V.



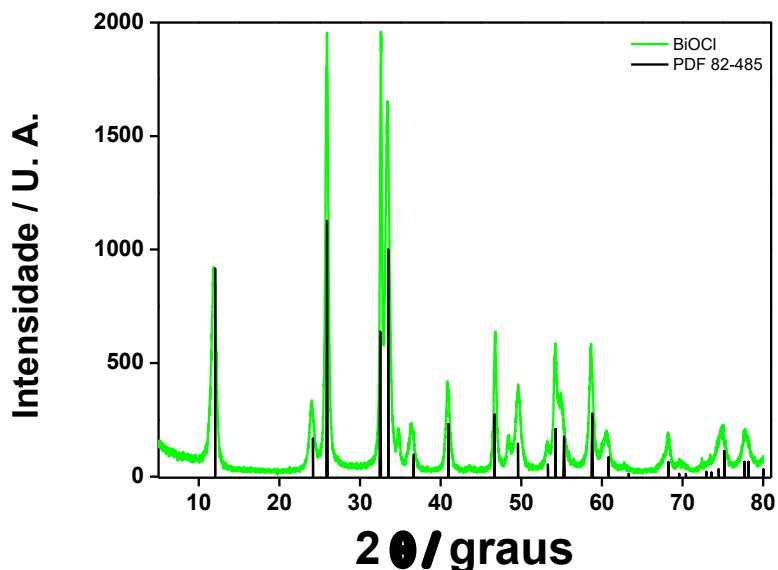
Como evidenciado nos voltamogramas da Figura 25, o bismuto não foi detectado, sugerindo que este metal esteja, de fato, ausente nestas amostras. Apesar do bom desempenho do método ASTM para o tratamento das amostras de sombra para olhos, o tempo e o volume de reagentes gastos são significativamente altos, o que dificultaria a adoção deste método em análises de rotina. Visando o desenvolvimento de métodos de pré-tratamento da amostra que sejam mais rápidos, optou-se por estudar procedimentos de pré-tratamento baseados no uso de HCl concentrado. Este ácido foi escolhido, pois é capaz de solubilizar completa e rapidamente o BiOCl.

4.7 Pré-tratamentos baseados em HCl concentrado

O objetivo do uso do HCl concentrado foi utilizar pequenos volumes de ácido e aumentar a velocidade do tratamento da amostra, uma vez que o BiOCl se dissolve rapidamente em HCl concentrado, associado à alta capacidade complexante dos ânions Cl⁻. Além do HCl concentrado, foram estudadas associações deste ácido com os oxidantes HNO₃ concentrado e com H₂O₂ 30 %. O uso de um oxidante visou oxidar o sulfeto presente nas amostras a enxofre elementar, evitando a formação de sulfetos insolúveis dos metais de interesse, como o Bi₂S₃, por exemplo. Em todos os procedimentos, o volume total de ácido e oxidante foi mantido igual a 2 mL e a massa de amostra foi mantida em 20 mg. A mistura da amostra mais a solução ácida/oxidante foi mantida em banho ultrassom por 10 ou 15 min, visando aumentar a eficiência do procedimento de pré-tratamento.

Para avaliar a eficiência dos procedimentos baseados no uso de HCl concentrado, a amostra N9 foi enriquecida com 9,2 mg g⁻¹ de Bi (na forma de BiOCl) e o teor de Bi³⁺ nesta amostra foi determinado por adição de padrão após cada um dos procedimentos de pré-tratamento estudados. Como o BiOCl utilizado neste estudo foi sintetizado, inicialmente, foi necessário determinar a pureza do produto obtido, o que foi feito qualitativamente por XRD e quantitativamente por voltametria de redissolução anódica. A Figura 26 apresenta o difratograma de Raios-X obtido para o BiOCl, juntamente com as posições e intensidades dos picos esperados para o BiOCl, segundo o padrão PDF.

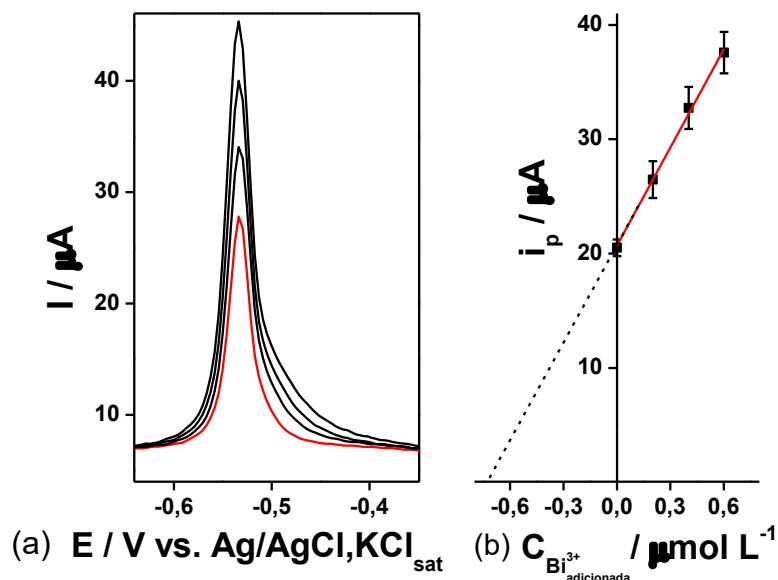
Figura 26 – Difratograma XRD obtido para o BiOCl sintetizado para utilização nos estudos de adição e recuperação. Os picos em verde correspondem ao sinal para o oxicloreto de bismuto. Em preto, PDF 82-485. Varredura 2 θ de 5 a 80 graus.



Os picos referentes ao BiOCl apresentaram excelente concordância tanto em posição, quanto intensidade, quando comparados com os picos (em preto), do padrão PDF 82-485, em toda a extensão 2 θ trabalhada. Estes resultados, associados à ausência de picos diferentes daqueles esperados com base no padrão, sugerem que a espécie obtida apresenta uma única fase, correspondente ao BiOCl, sendo este resultado um excelente indicativo da pureza do BiOCl sintetizado.

Visando determinar quantitativamente a pureza do BiOCl, 19,1 mg do produto obtido foram dissolvidos em 1 mL de HCl concentrado, 100 μ L desta solução foram transferidos para um balão volumétrico de 10 mL, sendo o volume completado com uma solução 10 % (v / v) de HCl. Uma alíquota de 10 μ L desta solução foi transferida para uma célula eletroquímica contendo 10 mL de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e a concentração de Bi³⁺ foi determinada por voltametria de redissolução anódica pelo método de adição de padrão, utilizando as mesmas condições experimentais adotadas anteriormente. A Figura 27 apresenta os voltamogramas de onda quadrada obtidos neste estudo, juntamente com a respectiva curva de adição de padrão.

Figura 27 – (a) Voltamogramas SWV registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹: (—) sinal do sobrenadante referente à dissolução do BiOCl sintetizado. (—) sucessivas adições de 0,2 µmol L⁻¹ de Bi³⁺. (b) Curva de adição de padrão. Condições e parâmetros SWV: E_{dep} = -1,3 V, por 180 s. f = 50 Hz, ΔE = 25 mV, ΔE_s = 4 mV, E_{cond} = +0,5 V, por 30 s. t_{eq} = 5 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.



A partir da curva de adição de padrão apresentada na Figura 27, a concentração de Bi³⁺ encontrada na célula eletroquímica foi de $(0,72 \pm 0,02) \mu\text{mol L}^{-1}$, ($n = 3$). Esta concentração equivale a uma pureza de $(98,6 \pm 2,9)\%$, ($n = 3$). Com base neste resultado, o BiOCl sintetizado foi considerado como sendo 100 % puro e foi utilizado para enriquecer a amostra N9.

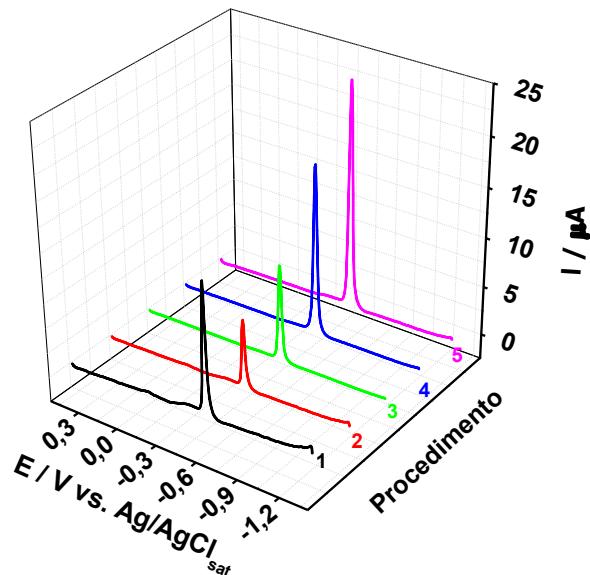
Cinco procedimentos alternativos de pré-tratamento das amostras de sombra para olhos foram avaliados, sendo os detalhes experimentais de cada um destes procedimentos apresentados na Tabela 4. Para cada um destes procedimentos, a massa de amostra utilizada foi de 20 mg.

Tabela 4 – Procedimentos alternativos utilizados no tratamento prévio de amostras de sombra para olhos.

Procedimento	V HCl conc / mL	Oxidante V / mL	Banho em Ultrassom min
1	2,0	-----	10
2	1,0	H ₂ O ₂ 30 % 1,0	10
3	1,5	HNO ₃ conc 0,5	10
4	1,5	H ₂ O ₂ 30 % 0,5	5 com HCl + 5 após adição do oxidante
5	1,5	H ₂ O ₂ 30 % 0,5	10 com HCl + 5 após adição do oxidante

A Figura 28, apresenta os voltamogramas obtidos após a adição de uma alíquota de 10 µL do sobrenadante de cada um dos 5 procedimentos adotados a uma célula eletroquímica contendo 10 mL de NaOH 1,0 mol L⁻¹.

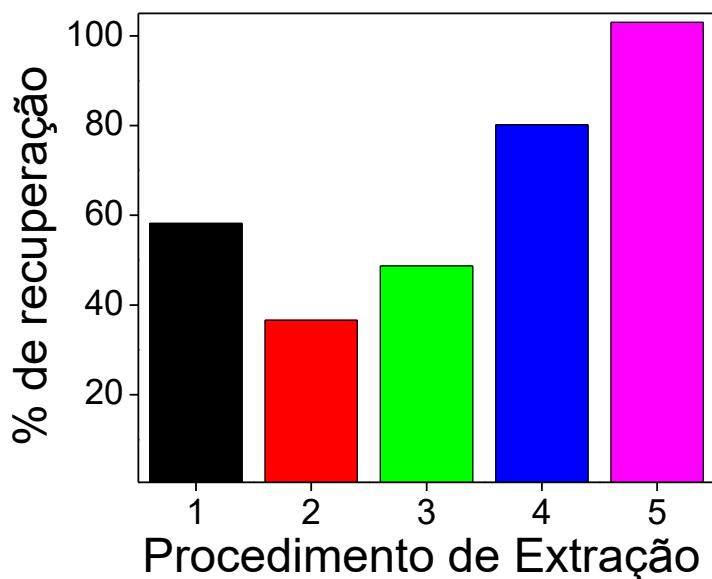
Figura 28 - Voltamogramas SWV registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹ para diferentes procedimentos de pré-tratamento da amostra N9. Condições e parâmetros SWV: E_{dep} = -1,3 V, por 180 s. f = 50 Hz, ΔE = 25 mV, ΔE_s = 4 mV, E_{cond} = +0,5 V, por 30 s. t_{equ} = 5 s. Varredura: -1,3 a +0,5 V.



A Figura 28 mostra que foram observados picos relativos ao Bi³⁺ no sobrenadante de todos os procedimentos adotados. Verificou-se que o procedimento 5 foi que forneceu o pico de Bi³⁺ mais intenso, sugerindo que este seja o procedimento mais apropriado. Visando avaliar esta hipótese, o teor de Bi³⁺ na amostra N9 foi determinado pelo método de adição de padrão após cada um dos procedimentos de pré-tratamento e a porcentagem de recuperação de Bi³⁺ foi determinada.

A Figura 29 apresenta as porcentagens de recuperação obtidas para cada um dos procedimentos de pré-tratamento da amostra avaliados.

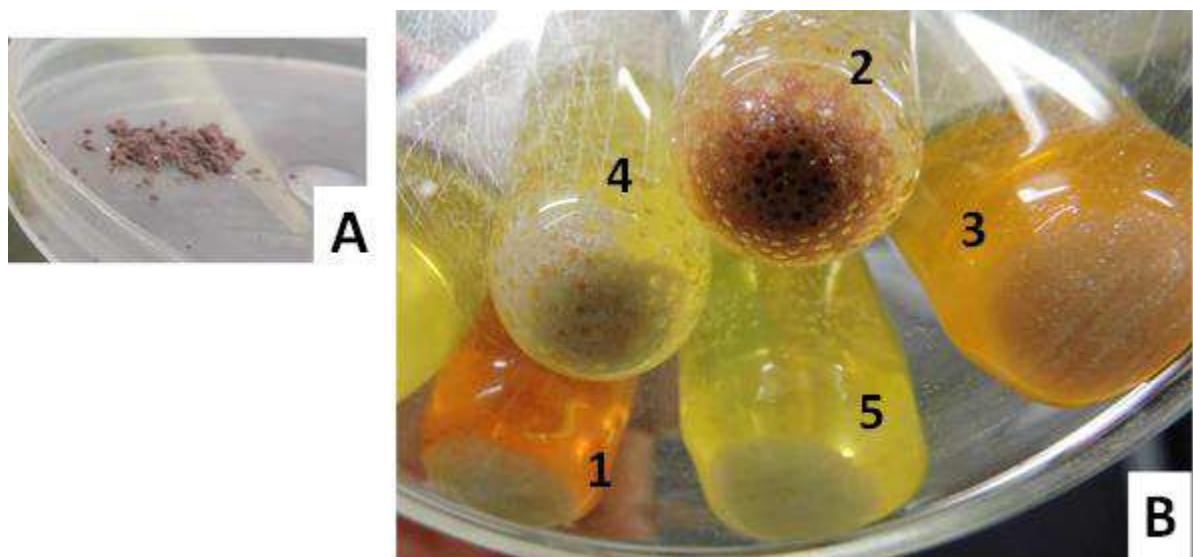
Figura 29 – Porcentagens de recuperação do Bi³⁺ na amostra N9 enriquecida com 9,2 mg Bi³⁺ g⁻¹ para cada um dos pré-tratamentos avaliados.



A Figura 29 mostra que, de fato, o procedimento 5 foi o mais adequado, pois forneceu uma porcentagem de recuperação próxima a 100 %. No procedimento 1, provavelmente, a ausência do oxidante tenha favorecido a formação de sulfeto de bismuto, que é insolúvel e, portanto, não pode ser determinado voltametricamente, levando a uma baixa porcentagem de recuperação. No procedimento 2, embora haja o H₂O₂, este foi adicionado juntamente com o HCl, diluindo-o e tornando a mistura menos efetiva para dissolver o BiOCl, levando a uma porcentagem de recuperação ainda menor do que a obtida quando somente o HCl concentrado foi usado. No procedimento 3, a utilização de HNO₃ como oxidante leva a uma ligeira melhora na porcentagem de recuperação, mas esta ainda fica muito abaixo dos 100 %. Os melhores resultados são obtidos quando a amostra é tratada sequencialmente com HCl concentrado e H₂O₂ 30 %, o que foi efetuado nos procedimentos 4 e 5. Este resultado indica que, em um

primeiro momento, é necessário que a amostra reaja com o HCl, levando a dissolução de grande parte do BiOCl e facilitando a posterior oxidação do sulfeto e de eventuais compostos orgânicos pelo H₂O₂. Esta hipótese é coerente com as imagens das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de pré-tratamento, as quais são apresentadas na Figura 30.

Figura 30 – (A) Imagens da amostra N9 original e (B) após os diferentes procedimentos de pré-tratamento estudados. Os algarismos arábicos correspondem aos procedimentos específicos de pré-tratamento empregados para a amostra N9, em cada tubo de ensaio.



Conforme sugerem as imagens apresentadas na Figura 30 B, os procedimentos 4 e 5, aparentemente, foram os mais efetivos pois, além de fornecerem as maiores porcentagens de recuperação de Bi³⁺, produziram os sobrenadantes e resíduos sólidos de coloridos menos intensos, após o pré-tratamento da amostra, quando comparados aos demais. O resíduo sólido produzido pelo procedimento 2 mostrou-se semelhante à amostra original quanto à cor, sugerindo que este procedimento foi o menos efetivo, o que é concordante com a menor porcentagem de recuperação de Bi³⁺ fornecida por este procedimento.

Com base nestes resultados, o procedimento 5 foi adotado para determinar o teor de Bi³⁺ nas demais amostras estudadas. Para aquelas amostras que continham Bi³⁺ em sua composição original, a concentração obtida após o tratamento da amostra pelo procedimento 5 foi comparada às concentrações obtidas após o tratamento pelo método ASTM. O sobrenadante obtido após o tratamento da amostra pelo método ASTM foi analisado pelas técnicas de SWV e FAAS. A Tabela 5 apresenta uma comparação entre estes resultados.

Tabela 5 – Comparação entre as concentrações de Bi^{3+} encontradas pelo método ASTM e pelo procedimento 5 ($\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{Ultrassom}$).

Amostra	ASTM D335-85a				$\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{Ultrassom}$			
	FAAS	SWV			SWV			F^d
		$C_{\text{Bi}}^{\text{a,b}}$	$C_{\text{Bi}}^{\text{a,b}}$	t^c	F^d	$C_{\text{Bi}}^{\text{a,b}}$	t^c	
N1	$10,0 \pm 0,3$	$9,8 \pm 0,8$	0,36	9	-----	-----	-----	-----
N2	$9,5 \pm 0,5$	$8,9 \pm 0,5$	1,47	1	$8,9 \pm 0,2$	0	6	
N8	$8,4 \pm 0,5$	$9,0 \pm 0,9$	1,00	3	$8,6 \pm 0,4$	0,70	5	
N11	43 ± 2	38 ± 1	2,40	4	40 ± 6	0,51	4	
N12	70 ± 1	68 ± 6	0,57	18	68 ± 7	0	1	

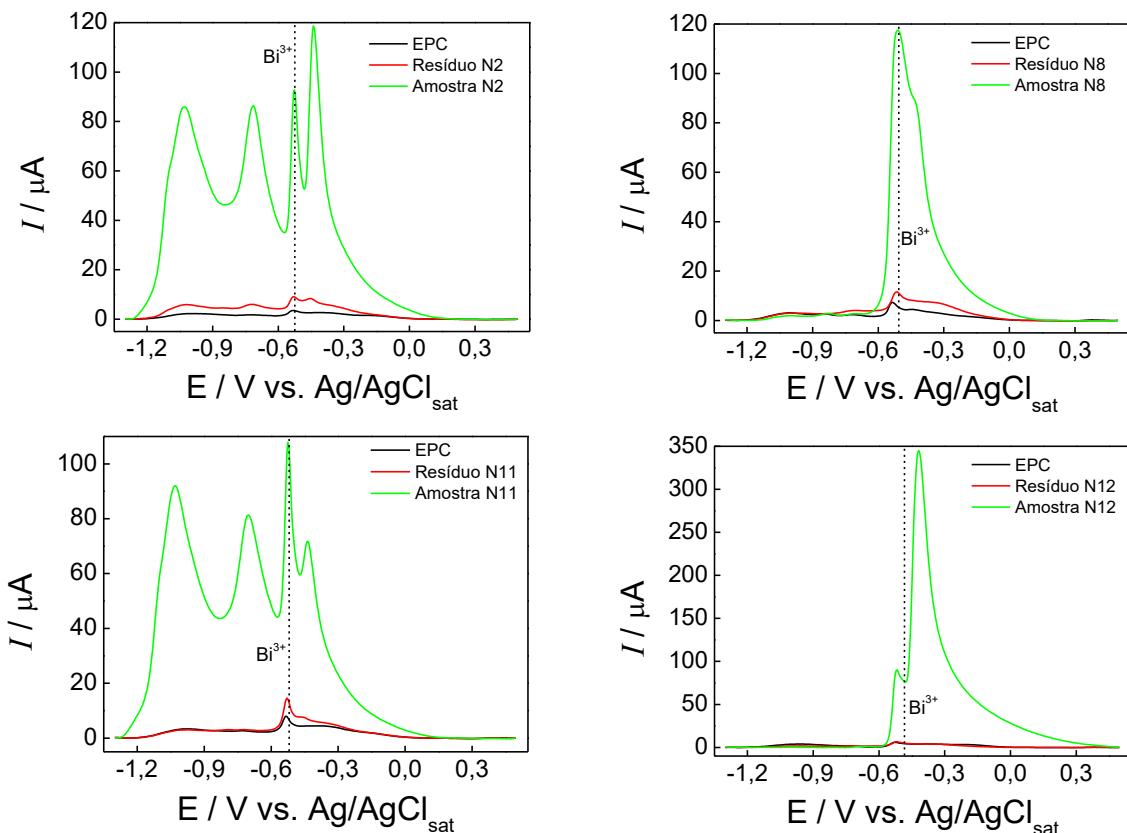
^amg g⁻¹. ^b Valores expressos como: (valor médio $\pm sd$), n = 3. ^ct = 2,78 (P = 0,05 e 4 graus de liberdade).

^dF_{2/2} = 39.

Fonte: Referência para os cálculos de F e t [88].

A Tabela 5 mostra que não existem diferenças estatísticas entre as concentrações de Bi^{3+} obtidas por SWV e por FAAS quando as amostras são pré-tratadas pelo método ASTM. Este resultado é um bom indicativo da exatidão do método voltamétrico. A amostra N1 não pode ser analisada após o tratamento pelo procedimento 5, pois não havia quantidade suficiente. A Tabela 5 mostra, ainda, que o procedimento 5 forneceu concentrações de Bi^{3+} estatisticamente equivalentes às fornecidas pelo método ASTM, sugerindo que o procedimento 5 seja efetivo para a remoção de Bi^{3+} dessas amostras de sombra para olhos. Visando verificar esta hipótese, os resíduos sólidos provenientes do procedimento 5 foram imobilizados em eletrodos de pasta de carbono e foram registrados voltamogramas de onda quadrada, os quais são apresentados na Figura 31.

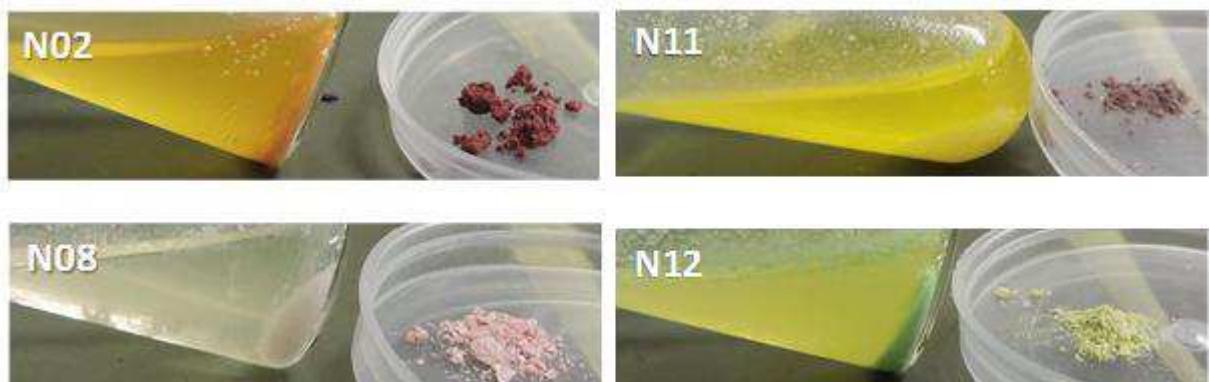
Figura 31 - Voltamogramas SWV de espécies immobilizadas em CPE registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Condições: E_{dep} = 1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s, f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV.



A Figura 31 mostra que todas as amostras analisadas apresentaram o pico voltamétrico referente ao Bi³⁺, o qual para algumas amostras encontra-se desdobrado na forma de picos duplos. Em tampão acetado (pH 4-5) é comum o registro de pico único de redissolução anódica referentes ao Bi³⁺ nos voltamogramas; porém, conforme os estudos relatados por Gich *et al.* [89], o processo de oxidação do bismuto em solução alcalina pode ser evidenciado no voltamograma como picos voltamétricos desdobrados, no potencial referente à oxidação deste metal. Tal efeito de picos duplicados foi atribuído à formação de óxidos e hidróxidos de Bi³⁺ durante o processo [89,90]. Também relataram que em solução fortemente ácida, o mesmo perfil voltamétrico duplicado, referente ao sinal para o bismuto, pode ser observado devido à formação de diferentes espécies a partir do Bi³⁺ [89]. O perfil voltamétrico das amostras N2 e N11 é parecido, enquanto alguma similaridade entre os perfis voltamétricos das amostras N8 e N12 pode ser observado. As amostras N2 e N11 são de marcas diferentes, porém são de tonalidades mais escuras e matiz predominantemente avermelhado, as amostras N8 e N12 são de marcas e matizes diferentes, porém de tonalidades mais claras. Assim, o perfil voltamétrico parece estar mais relacionado à cor e tonalidade da sombra para olhos do que à marca, sugerindo

que alguns dos picos voltamétricos observados para estas amostras sejam relacionados aos pigmentos. Verifica-se uma drástica diminuição na intensidade de todos os picos voltamétricos após o pré-tratamento da amostra pelo procedimento 5. Os picos voltamétricos relativos aos resíduos sólidos imobilizados são da mesma magnitude dos picos voltamétricos obtidos para o CPE sem espécies imobilizadas ou apenas ligeiramente superiores. Provavelmente, os picos voltamétricos obtidos para o CPE sem espécies imobilizadas sejam devido às impurezas do pó de grafite. Assim, a drástica diminuição da intensidade dos picos voltamétricos obtidos para os resíduos sólidos provenientes do procedimento 5 é um indicativo de que este procedimento foi eficiente para extrair quantitativamente o Bi^{3+} das amostras de sombra para olhos, sendo também efetivo para extrair / destruir as demais espécies eletroativas presentes nas amostras. Embora os demais picos voltamétricos ainda não tenham sido identificados, estudos posteriores serão conduzidos visando determinar se estes picos estão relacionados a metais pesados. A Figura 32 apresenta as imagens das amostras listadas na Tabela 5 antes e após o tratamento pelo procedimento 5.

Figura 32 – Imagens das amostras antes e após o tratamento pelo procedimento 5.



A Figura 32 mostra que, apenas para a amostra N8, o procedimento 5 conseguiu remover a cor, tanto do resíduo sólido, quanto do sobrenadante. Para todas as demais amostras, tanto o sobrenadante quanto o resíduo sólido permaneceram coloridos. Esse resultado indica que a remoção completa da cor não é um pré-requisito necessário para a eficiente determinação voltamétrica do Bi^{3+} , conforme indicado pela Tabela 5, o que é uma vantagem do método proposto.

As amostras que não continham Bi^{3+} em sua composição original foram enriquecidas com quantidades conhecidas de BiOCl e submetidas a estudos de adição e recuperação após pré-tratamento pelo procedimento 5. Os resultados obtidos nestes estudos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados dos estudos de adição e recuperação de Bi nas amostras de sombra para olhos pré-tratadas pelo procedimento 5.

Amostra	Bi _{Adicionado} / mg g ⁻¹	Bi _{Encontrado} * / mg g ⁻¹	Recuperado* / %
N3	10,8	10,7 ± 0,3	99 ± 2
N4	10,8	11,0 ± 0,4	103 ± 4
N5	9,3	9,8 ± 0,4	105 ± 4
N6	9,8	10,5 ± 0,4	107 ± 4
N7	9,8	10,0 ± 0,6	103 ± 6
N9	9,3	8,8 ± 0,1	96 ± 2
N10	11,6	11,0 ± 0,4	93 ± 4

* Valores expressos como: (valor médio ± *sd*), n = 3.

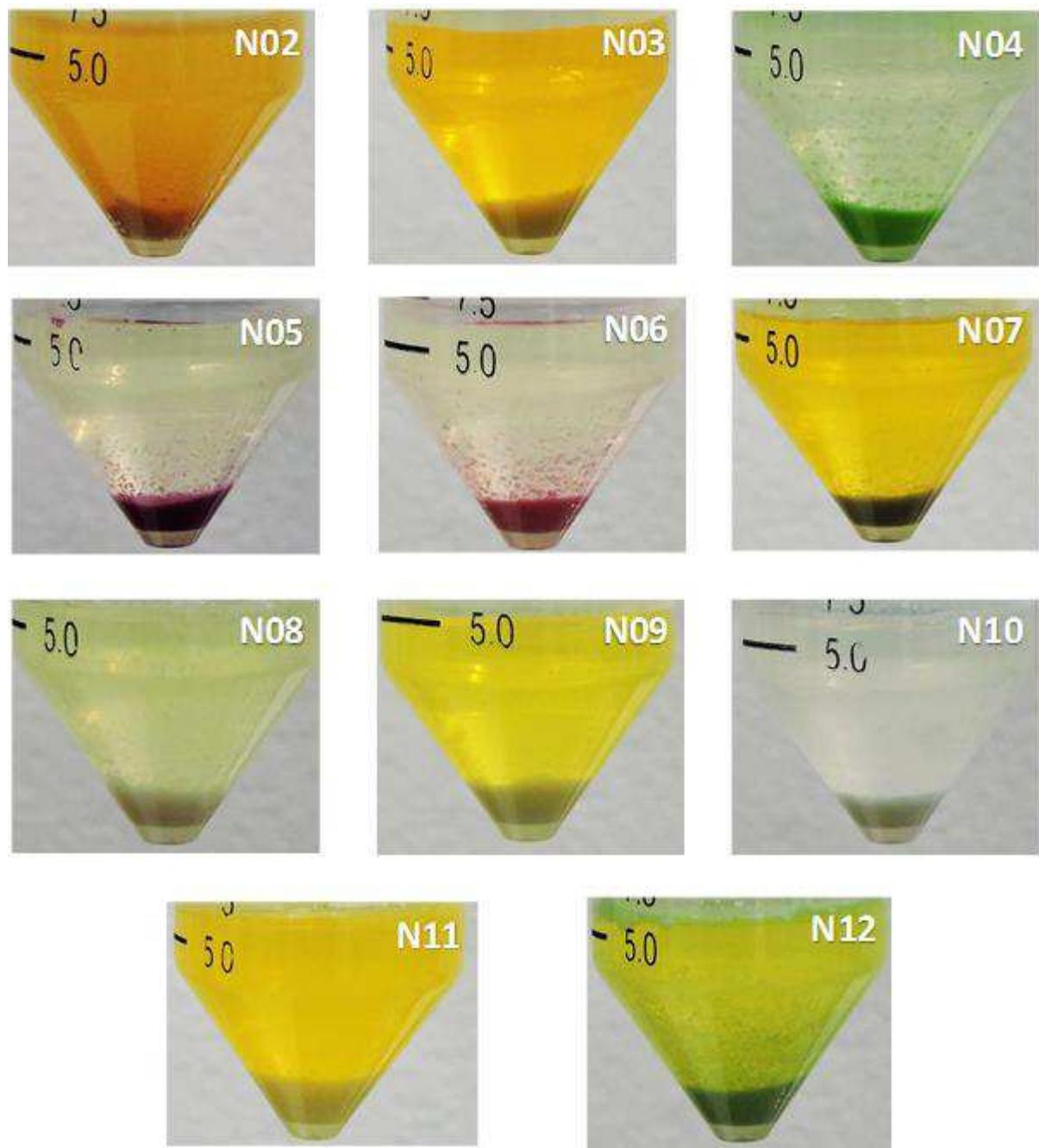
A Tabela 6 mostra que, para todas as amostras estudadas, foram encontradas porcentagens de recuperação equivalentes a 100 %. Desta forma, os resultados obtidos com as amostras que originalmente continham Bi³⁺ e com as amostras enriquecidas, demonstram que o procedimento 5 é eficiente para a remoção do Bi³⁺ das amostras de sombra para olhos. A Figura 33 apresenta as imagens para as amostras listadas na Tabela 6, antes e após o pré-tratamento pelo procedimento 5.

Figura 33 – Imagens das amostras enriquecidas com BiOCl antes e após o pré-tratamento pelo procedimento 5.



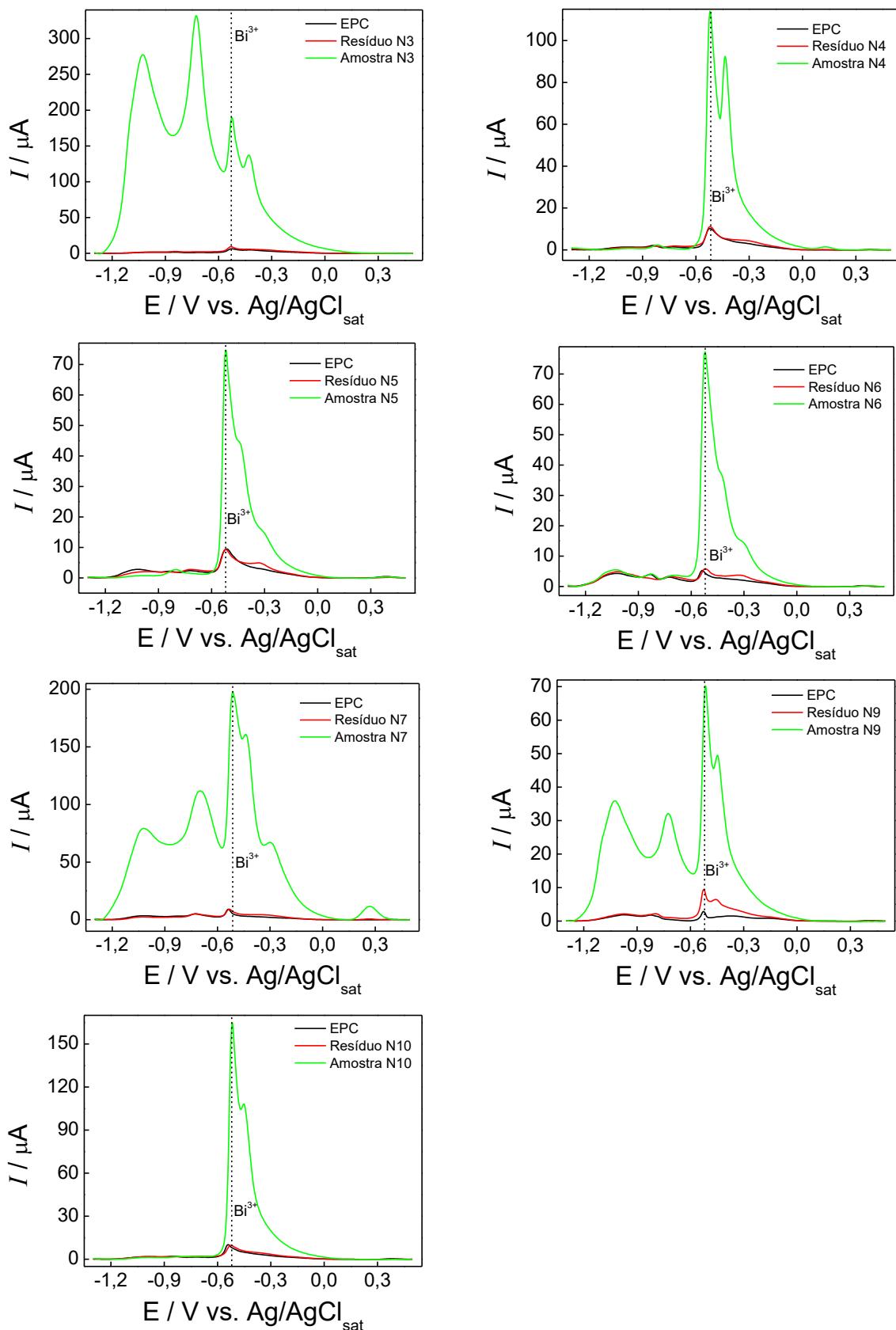
Assim como para as amostras anteriores, observou-se que algumas das amostras tratadas pelo procedimento 5 produziram sobrenadantes e resíduos sólidos coloridos, porém, como mostrado na Tabela 6, isso não prejudicou a determinação voltamétrica do Bi^{3+} e porcentagens de recuperação próximas a 100 % foram obtidas para todas as amostras analisadas. As cores dos sobrenadantes e dos resíduos sólidos de todas as amostras analisadas podem ser melhor visualizadas na Figura 34.

Figura 34 – Imagens das amostras N2 a N12 após o pré-tratamento pelo procedimento 5 e decantação do resíduo sólido.



Os resíduos sólidos das amostras enriquecidas com Bi^{3+} também foram immobilizados em CPEs e analisados empregando voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, sendo os respectivos voltamogramas apresentados na Figura 35.

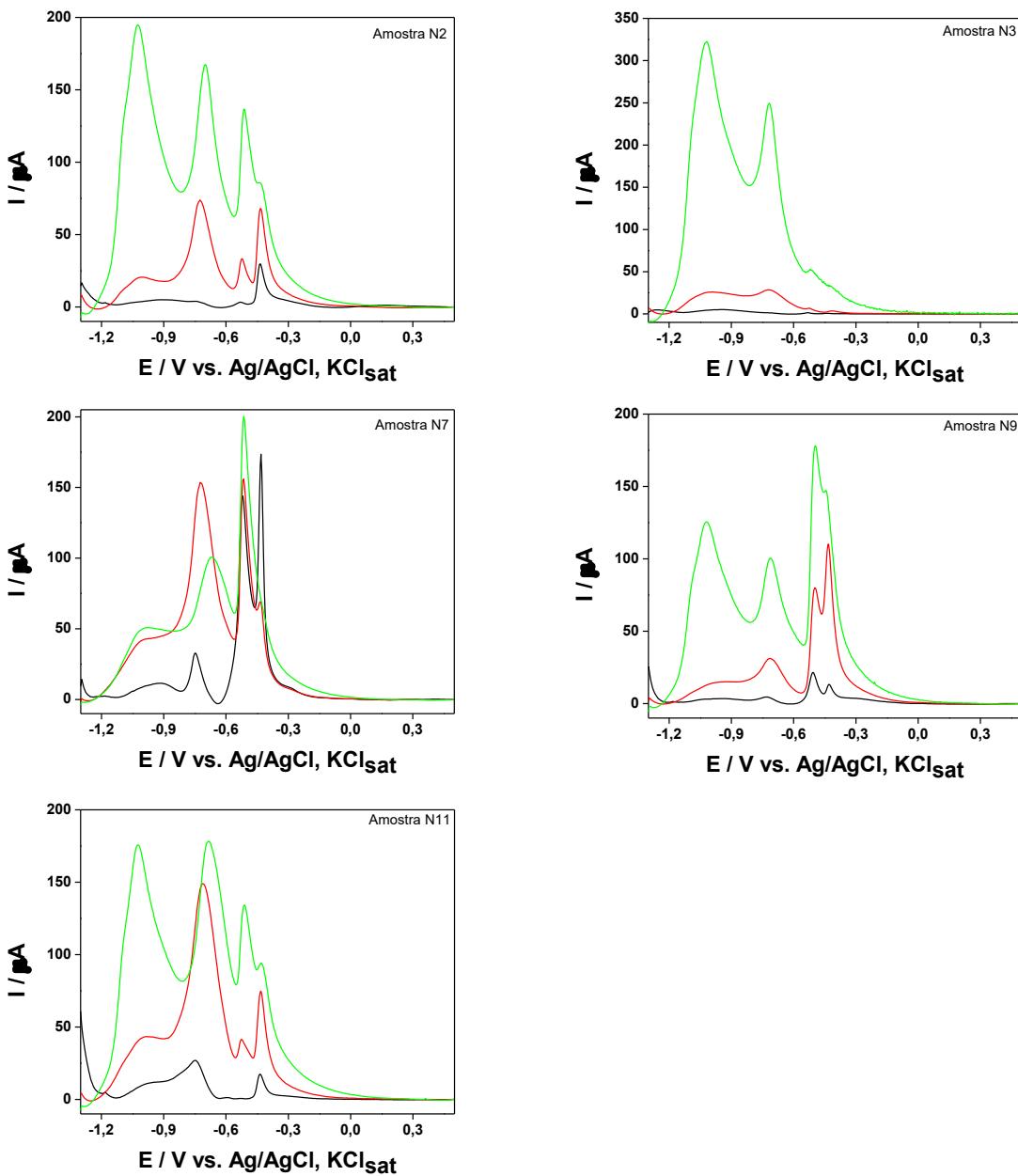
Figura 35 - Voltamogramas SWV de espécies immobilizadas em CPE registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Condições: E_{dep} = 1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s, f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV.



Assim como o observado para as amostras que originalmente continham Bi³⁺, o procedimento 5 também foi eficiente para extrair quantitativamente o Bi³⁺ das amostras enriquecidas. Portanto, este é um procedimento eficiente para o tratamento de amostras de sombra para olhos para viabilizar a determinação de Bi³⁺ em análises rotineiras.

Novamente, foi verificada uma relação entre matiz e tonalidade das amostras e o perfil voltamétrico obtido para as espécies imobilizadas em CPE. Nas amostras que possuíam matiz avermelhado ou marrom como cor predominante, ou mesmo parcial, como N2 e N11, por exemplo, foram registrados, além do pico voltamétrico referente ao Bi³⁺ (-0,5 V), outros anteriormente mencionados, que surgem em aproximadamente -0,7 V e -1,0 V, em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Estes picos também foram observados nas amostras N3, N7 e N9, enriquecidas com o BiOCl. O perfil voltamétrico obtido foi similar ao das duas anteriores, provavelmente por também apresentarem pigmentos vermelhos em sua constituição. Para as demais amostras, enriquecidas ou não, isto é, N4, N5, N6, N8, N10 e N12, de tonalidades claras e matizes diversos, não foram detectados picos voltamétricos diferentes do atribuído ao bismuto e apresentaram um perfil voltamétrico, também, semelhante entre si. Estas amostras, visualmente não possuíam qualquer coloração avermelhada em sua matriz. Portanto, suspeitou-se que os picos voltamétricos diferentes do bismuto estivessem intimamente relacionados ao matiz vermelho amarronzado, constituinte de algumas amostras, independente da tonalidade ou marca de cada uma. Estudos voltamétricos foram então implementados para a verificação da natureza da (s) espécie (s) química (s) referente (s) aos picos em, aproximadamente, -0,7 e -1,0 V, em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Visando verificar a hipótese de que estes picos voltamétricos poderiam estar associados a espécies metálicas, foram feitos estudos voltamétricos de onda quadrada para amostras imobilizadas em um CPE, mantendo um E_{dep} em -1,3 V e variando o t_{dep}. Os demais parâmetros SWV permaneceram inalterados. A Figura 36 apresenta os voltamogramas obtidos para as amostras N2, N3, N7, N9 e N11.

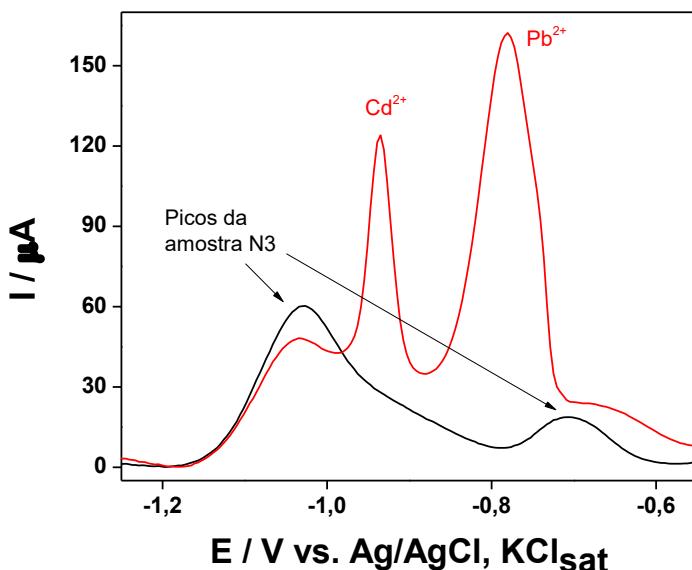
Figura 36 – Voltamogramas SWV de espécies immobilizadas em CPE registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Condições: E_{dep} -1,3 V, por diferentes t_{dep}: (—) 0; (—) 5 e (—) 180 s; t_{eq} 5 s. f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s.



Os picos voltamétricos apresentados na Figura 36 provavelmente estão associados a espécie (s) metálica (s), considerando que a intensidade destes picos variou proporcionalmente com o aumento do t_{dep}. Entretanto, estes picos, supostamente, parecem não estar associados a espécies tóxicas como o Pb²⁺ e o Cd²⁺. Para verificar esta suposição, em uma célula voltamétrica foram adicionados 5 mL de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Após registro do voltamograma referente ao branco, utilizando um GCE, foram adicionados 40 μL do sobrenadante obtido após tratamento da amostra N3 (previamente enriquecida com BiOCl) com o procedimento 5, e novamente

registrado outro voltamograma, apresentado na Figura 37 (em preto). Foram detectados os dois picos voltamétricos anteriormente observados, um próximo a -0,7 e outro em -1,0 V. A esta célula foram adicionados 36 e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente, e registrado outro voltamograma. Com a adição destes metais foi possível observar que surgiram picos voltamétricos em posições diferentes dos picos registrados somente para o sobrenadante da amostra, ou seja, para o chumbo em -0,8 V e para o cádmio em -0,9 V (curva em vermelho, na Figura 37). Caso estes metais estivessem presentes nesta amostra, provavelmente em concentrações extremamente baixas, poderiam ter o sinal mascarado pelo da espécie apresentada no voltamograma em cor preta, o que impossibilitaria a determinação neste meio.

Figura 37 – Voltamogramas SWV registrados com GCE em NaOH 1,0 mol L^{-1} . (—) 40 μL do sobrenadante proveniente após tratamento da amostra N3 com o procedimento 5. (—) 40 μL do sobrenadante da amostra N3 e adição de 36 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Cd^{2+} e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Pb^{2+} . Condições e parâmetros: E_{dep} -1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s; f : 50 Hz; ΔE : 25 mV; ΔE_s : 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s.

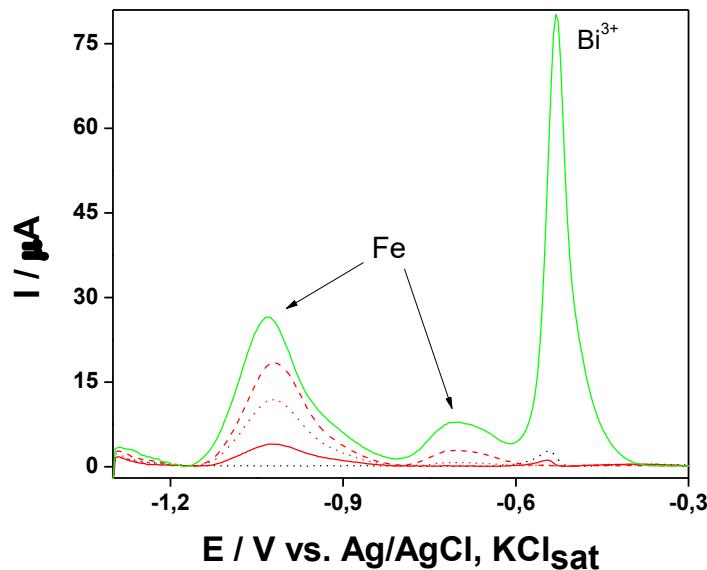


Portanto, constatou-se que os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} não poderiam estar associados aos picos observados em -0,7 e -1,0 V. Importante ressaltar que estes picos voltamétricos foram observados em sombras com coloração avermelhada, que normalmente possuem constituintes a base de ferro em sua composição [31], o que foi comprovado qualitativamente com a adição de duas gotas de solução de KSCN 1,0 mol L^{-1} no sobrenadante de cada amostra tratada, que rapidamente apresentou uma coloração vermelho escuro, indicando, portanto, a presença de ferro. Van Staden *et al.* [91] observaram que o Fe pode apresentar picos voltamétricos duplicados em solução alcalina (pH 9,0) na presença do ânion pirofosfato e que o posicionamento destes picos, atribuídos aos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , são influenciados pelo pH. Posteriormente, Kladeková *et al.* [92] relataram que tanto o pH de soluções utilizadas como

eletrólito de suporte, quanto o tamanho das partículas que contenham o íon Fe (quando for o caso de espécies imobilizadas sobre CPEs) podem influenciar no processo de redissolução deste metal, o que se reflete nos voltamogramas registrados, em função da formação de espécies insolúveis adsorvidas na superfície do eletrodo. O voltamograma registrado para o sobrenadante da amostra N3, apresentado na Figura 37, em NaOH 1,0 mol L⁻¹ sugere que a espécie detectada realmente seja o íon ferro. Estudos envolvendo o íon ferro foram realizados em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e, posteriormente, em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹, utilizando um GCE, para avaliar o comportamento voltamétrico desta espécie metálica nestes diferentes meios.

A Figura 38 apresenta voltamogramas SWV registrados em célula voltamétrica contendo 5 mL de NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando um GCE. Soluções padrão de Fe²⁺ com concentração conhecida foram adicionadas e, a cada adição, os voltamogramas foram obtidos.

Figura 38 – Voltamogramas SWV para o Fe registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando um GCE. (---) branco. Adições de padrão de Fe²⁺: (—) 72; (···) 126; (--) 180 μmol L⁻¹; (—) 180 μmol L⁻¹ Fe²⁺ + 10 μmol L⁻¹ Bi³⁺. Condições e parâmetros de onda quadrada: E_{dep} -1,3 V, por 180 s, t_{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s.



Através dos voltamogramas apresentados na Figura 38 foi possível inferir que, à medida em que o padrão de íon Fe²⁺ era adicionado na célula, dois picos voltamétricos surgiram, exatamente em: -0,7 e -1,0 V, justamente como observado para o sinal da alíquota do sobrenadante da amostra N3, após tratamento pelo procedimento 5, em NaOH 1,0 mol L⁻¹ (Figura 37). O mesmo também pôde ser observado nos voltamogramas SWV para espécies imobilizadas em CPE, apresentados na Figura 36. Os picos voltamétricos em -0,7 V e -1,0 V são possivelmente atribuídos à presença do Fe, em solução alcalina [91]. O bismuto adicionado

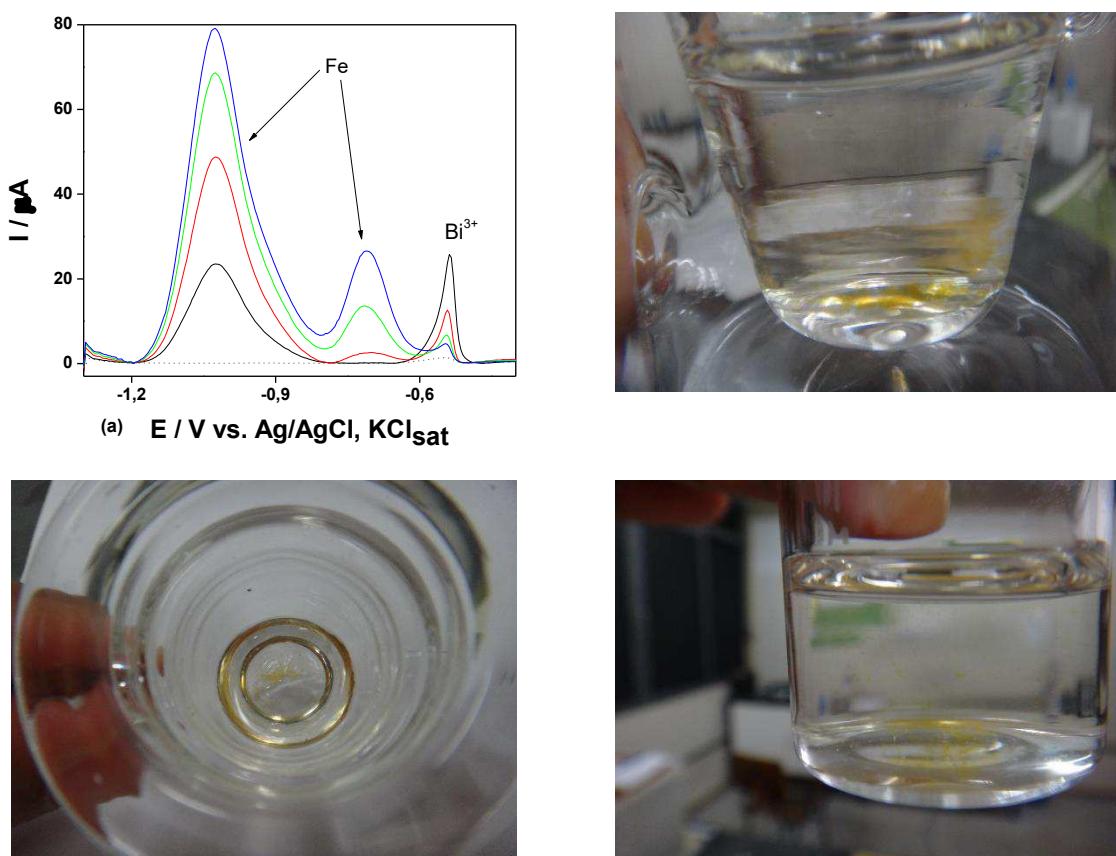
gerou um pico voltamétrico em –0,5 V. Neste estudo não houve a adição de alíquota de sobrenadante de qualquer amostra, após tratamento pelo procedimento 5.

A quantificação de Fe não foi possível em NaOH 1,0 mol L⁻¹ pois, decorrido algum tempo, ocorre a formação de precipitados de íon Fe³⁺, de cor marrom amarelado, gelatinoso, conforme a equação 12 [82]:



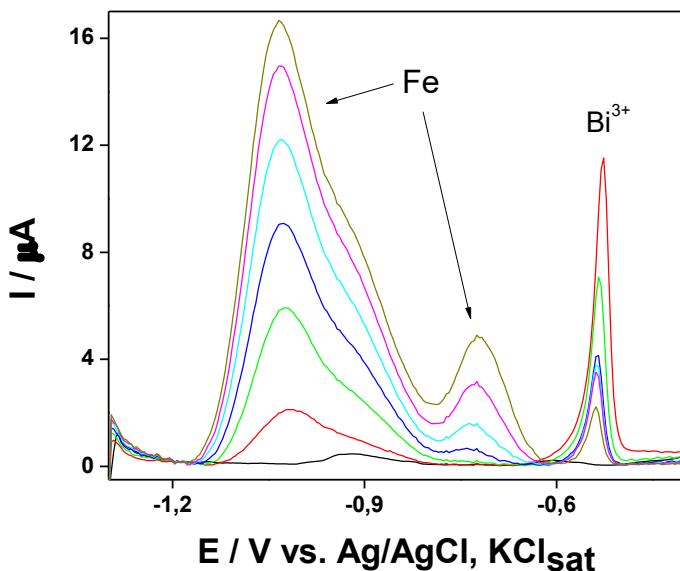
A precipitação do íon ferro na forma de hidróxido não foi imediata após a adição de 40 µL do sobrenadante da amostra N3 tratada pelo procedimento 5, seguida pelas adições de padrão (Figura 39-a), apesar do excesso do ânion OH⁻ no meio e do reduzido produto de solubilidade do Fe(OH)₃, que é $3,8 \times 10^{-38}$ [82]. O precipitado tornou-se visível após decorridos 10 minutos da finalização dos estudos de adição de padrão, que ocorreram sempre com agitação. As imagens estão apresentadas na Figura 39.

Figura 39 – (a) Voltamogramas SWV registrados em 5 mL NaOH 1,0 mol L⁻¹ utilizando um GCE (---) branco; (—) 40 µL do sobrenadante de N3, após tratamento pelo procedimento 5; Adições de padrão de Fe²⁺: (—) 0,8; (—) 1,6; (—) 2,4 µmol L⁻¹; e imagens do precipitado de Fe(OH)₃ formado após finalização dos estudos de adição. Condições e parâmetros de onda quadrada: E_{dep}: -1,3 V, por 180 s; t_{eq}: 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s.



Os resultados obtidos em NaOH 1,0 mol L⁻¹ mostraram que neste eletrólito não seria possível a determinação de metais tóxicos como o Pb²⁺ e Cd²⁺, caso estivessem presentes em nível traço, em função da presença do íon ferro, que produz picos voltamétricos razoavelmente intensos, os quais podem se sobrepor aos dos metais investigados [91]. Como descrito, a presença do ânion OH⁻ em excesso poderia servir como agente mascarador do íon ferro presente, através da precipitação na forma de Fe(OH)₃, com o decorrer do tempo, permitindo assim, a determinação do Pb²⁺. Para verificar esta hipótese, após 72 h, o descarte referente ao estudo apresentado na Figura 39 foi analisado e os voltamogramas são apresentados na Figura 40. Entre uma medida e outra foi realizada uma limpeza voltamétrica da superfície do GCE empregando um E_{cond} +0,5 V, por 30 s. A imposição do E_{dep} -1,3 V, por 180 s, ocorreu com agitação do meio, exceto para a primeira medida (curva em preto), quando não foi aplicado o E_{dep} para averiguar o comportamento dos metais presentes através dos picos voltamétricos resultantes.

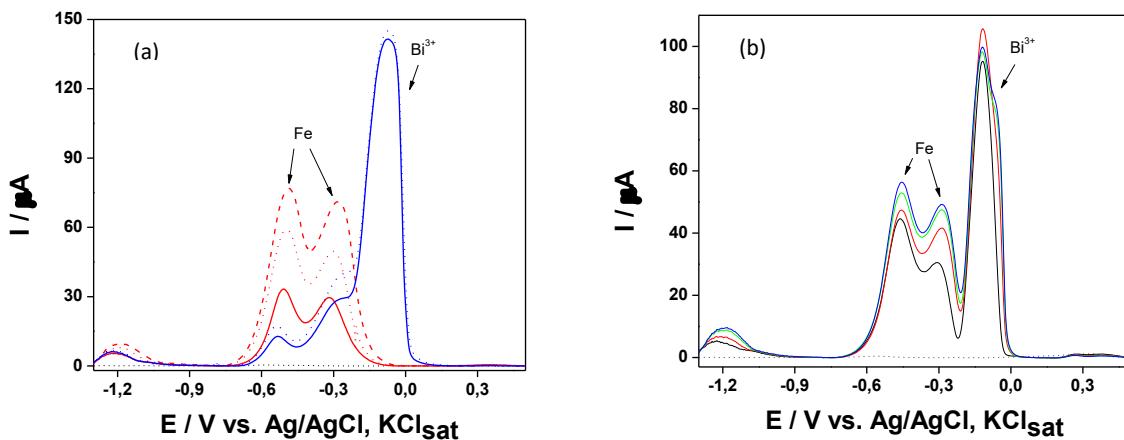
Figura 40 – Voltamogramas SWV registrados em NaOH 1,0 mol L⁻¹ empregando um GCE. (—) descarte contendo 40 µL do sobrenadante de N3, após tratamento pelo procedimento 5 + 2,4 µmol L⁻¹ Fe²⁺ e sem emprego de E_{dep}. Demais medidas, E_{dep} -1,3 V, por 180 s, com agitação do meio: (—) 1^a; (—) 2^a; (—) 3^a; (—) 4^a; (—) 5^a; (—) 6^a medida. Condições e parâmetros de onda quadrada: t_{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s.



Os voltamogramas apresentados na Figura 40 mostram que, entre uma medida e outra, realizadas com um t_{dep} de 180 s, os picos voltamétricos referentes ao Fe começaram a evidenciar e aumentar, enquanto que, para o bismuto, o comportamento mostrou-se aleatório. Após aproximadamente 20 minutos, o sinal para o Fe estabilizou-se. Isso sugere que haja algum equilíbrio envolvendo este metal e a presença de um forte agente complexante no sobrenadante analisado [91], capaz de extrair as espécies de Fe³⁺ do hidróxido formado. Este resultado mostrou que, ainda assim, nestas condições, ocorreria interferência pelo Fe na determinação de Pb²⁺ e Cd²⁺ em NaOH 1,0 mol L⁻¹.

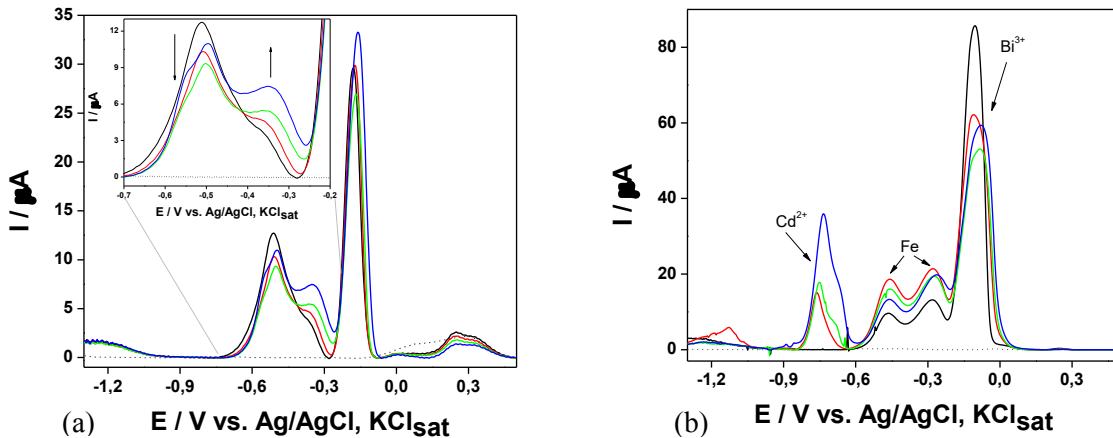
O mesmo estudo foi então conduzido em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) para avaliar se o Fe presente no sobrenadante das amostras N2, N3, N7, N9 e N11, poderia interferir na detecção e quantificação de Cd²⁺ e Pb²⁺. A Figura 41 apresenta voltamogramas em duas situações: em (a) o perfil voltamétrico para o Fe neste eletrólito, mediante a adição de padrão Fe²⁺, sem a presença de alíquota do sobrenadante de qualquer amostra. Novamente observou-se o padrão de picos voltamétricos desdobrados, porém mais próximos, quando comparados com o que foi observado para a mesma espécie em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Desta vez, um em -0,5 V e outro próximo a -0,3 V, perfil que muito se assemelha ao observado nos estudos de Kladeková *et al.* [92] com partículas imobilizadas de Fe sobre CPE, porém utilizando tampão acetato 0,5 mol L⁻¹ (pH 4,3) e KCl 1,0 mol L⁻¹.

Figura 41 – (a) Voltamogramas SWV registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ utilizando um GCE. (----) branco; Adição de padrão de Fe²⁺: (—) 72; (---) 126; (—) 180 µmol L⁻¹. Seguido de adição de Bi³⁺: (—) 20 µmol L⁻¹ e (---) + 54 µmol L⁻¹ Fe²⁺. (b) Voltamogramas SWV no mesmo eletrólito: (----) branco; (—) 40 µL do sobrenadante de N3, após tratamento pelo procedimento 5; adição de padrão Fe²⁺: (—) 0,65; (—) 1,3; (—) 1,9 µmol L⁻¹. Condições e parâmetros de onda quadrada: E_{dep} -1,3 V, por 180 s, t_{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s.



A Figura 41-b apresenta os voltamogramas da adição de padrão do íon Fe²⁺ em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹, utilizando um GCE, após o registro do voltamograma referente à adição de 40 µL do sobrenadante de N3 tratada com o procedimento 5. Observa-se um aumento dos picos voltamétricos referentes ao sobrenadante da amostra N3 com as sucessivas adições de Fe²⁺, o que é um forte indicativo de que estes picos voltamétricos sejam, de fato, associados a este metal. Utilizando o tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ novamente percebe-se que a determinação de Pb²⁺, nestas condições, poderia ser dificultada, mesmo adicionando uma alíquota menor do sobrenadante de N3 (20 µL), em virtude da sobreposição do sinal voltamétrico do ferro sobre o do chumbo, em aproximadamente -0,5 V, como pode ser observado nos voltamogramas da Figura 42-a. Nos voltamogramas apresentados no detalhe da Figura 42-a pode ser observado que, após a adição de 20 µL do sobrenadante da amostra N3, o sinal voltamétrico para o ferro apresenta um pico em -0,5 V e outro, de menor magnitude, próximo a -0,3 V, semelhante a um ombro, que se torna mais evidente quando são adicionados 40 µL da amostra na célula, conforme apresentado na Figura 42-b (curva em preto). Com a sucessiva adição de padrão de chumbo, apresentada na Figura 42-a, este pico voltamétrico também se tornou mais expressivo, com um aumento da corrente na região de -0,3 V, enquanto que próximo a -0,5 V, o comportamento mostrou-se aleatório, evidenciando a possível interferência com o Pb²⁺ adicionado.

Figura 42 – (a) Voltamogramas SWV registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ utilizando um GCE. (.....) branco; (—) 20 µL do sobrenadante de N3, após tratamento pelo procedimento 5; adição de padrão Pb²⁺: (—) 25; (—) 50; (—) 75 nmol L⁻¹ (b) Voltamogramas SWV no mesmo eletrólito: (.....) branco; (—) 40 µL do sobrenadante de N3, após tratamento pelo procedimento 5; adição de padrão Cd²⁺: (—) 1; (—) 2; (—) 3 µmol L⁻¹. Condições e parâmetros de onda quadrada: E_{dep} -1,3 V, por 180 s; t_{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s.



Para o íon Cd²⁺, caso estivesse presente, seria registrado um pico voltamétrico próximo a -0,7 V neste eletrólito de suporte, e o ferro, neste caso, não seria um interferente em potencial para a detecção (Figura 42-b) deste metal. Foi perceptível alguma influência do Cd²⁺ sobre o Fe presente no sobrenadante da amostra. Com a adição do padrão de Cd²⁺, a resposta voltamétrica registrada para este metal não se mostrou proporcional entre uma e outra adição, enquanto que, para o Fe, os picos apresentaram um comportamento aleatório à medida que ocorria a adição do cádmio. Esta influência pode ser observada nos voltamogramas apresentados na Figura 42-b. Nas demais amostras não foi detectado pico voltamétrico referente ao cádmio.

4.8 Estudos de adição e recuperação de Pb²⁺ em amostras de sombra para olhos

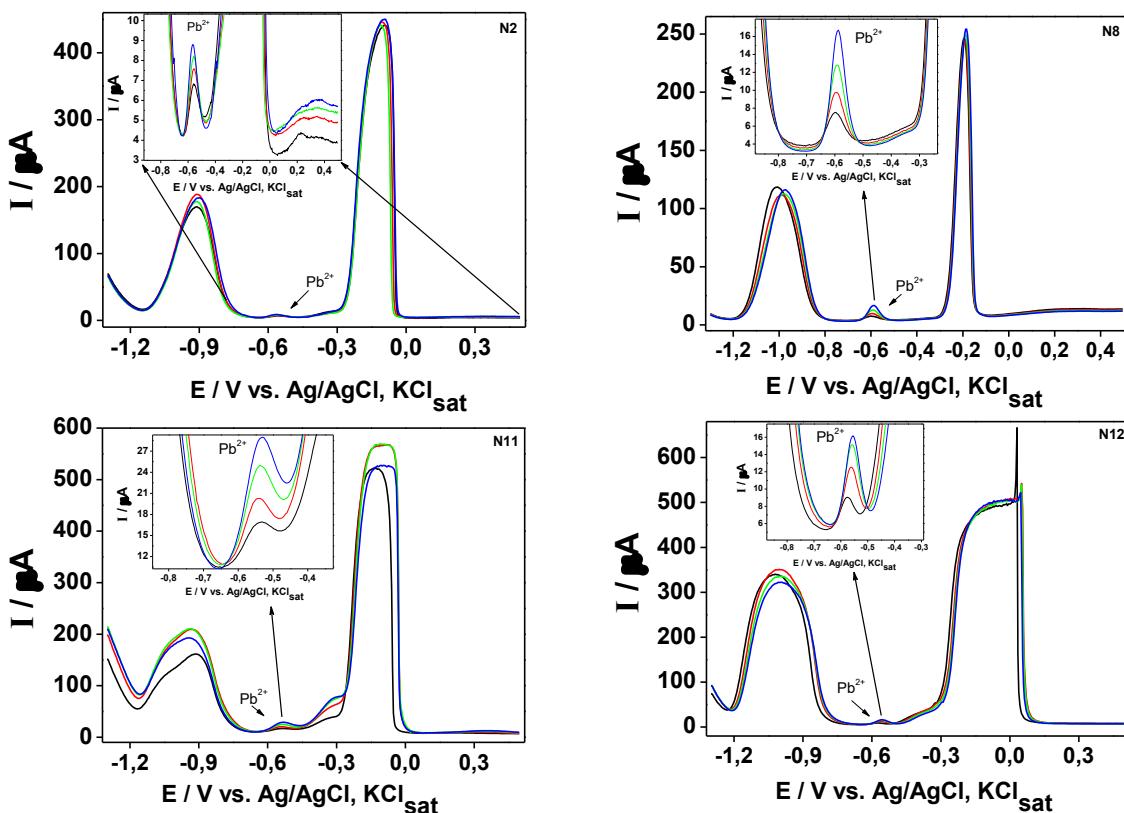
As amostras de sombra utilizadas neste estudo foram: N2, N8, N11 e N12, escolhidas por se apresentarem na composição original, sem o enriquecimento com oxicloreto de bismuto. As amostras foram enriquecidas com PbS, de forma que, a quantidade adicionada de Pb²⁺ para cada 0,5 g de amostra corresponderia ao teor de 20 µg de Pb²⁺ g⁻¹ de amostra, que é o teor máximo permitido pela legislação [25,18]. Como não havia massa suficiente para todas as amostras, foi utilizada uma quantidade menor para algumas delas, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Quantidade em massa de amostra utilizada nos estudos de adição e recuperação e o teor final de Pb²⁺ adicionado na forma de PbS.

Amostra	Massa / g	Teor de Pb ²⁺ / µg g ⁻¹
N2	0,3639	28
N8	0,5008	20
N11	0,4542	22
N12	0,5052	20

Alíquotas de aproximadamente 20 mg de cada amostra enriquecida foram submetidas ao pré-tratamento pelo procedimento 5 e 1 mL do sobrenadante foi adicionado a 9 mL de uma solução de NaOH 2,1 mol L⁻¹. Foi utilizado um volume maior do sobrenadante para garantir que o Pb²⁺, se presente em nível traço, fosse detectado. Após a mistura do sobrenadante, rico em íons H⁺, com a solução alcalina, ocorreria a neutralização e, portanto, a solução final permaneceria com NaOH 1,0 mol L⁻¹, aproximadamente. Nestas condições, a concentração de Pb²⁺ na célula eletroquímica seria aproximadamente 100 nmol L⁻¹, porém, neste meio, não foi observado nenhum pico voltamétrico para este metal. Isto ocorreu, provavelmente, devido à alta concentração de Bi³⁺, outros metais e à baixa sensibilidade para o Pb²⁺ em meio alcalino. Foi então utilizado tampão acetato para os estudos de recuperação do Pb²⁺ adicionado às amostras. Neste caso, 1 mL do sobrenadante obtido após o tratamento prévio das amostras pelo procedimento 5 foi misturado a 9 mL de uma solução de acetato de sódio 2,0 mol L⁻¹, pois, assim, forma-se uma solução de tampão acetato 0,9 mol L⁻¹, com pH próximo a 4,7. Nestas condições, foi possível a detecção de um pico voltamétrico muito pequeno, próximo a -0,5 V, referente ao Pb²⁺. Também foram observados picos largos e grandes na região do zinco (-1,0 V) e do bismuto (-0,2 V). Apesar do pico voltamétrico do Pb²⁺ ter sido pequeno, foi possível a quantificação pelo método de adição de padrão. Em todos os casos, observou-se um aumento da intensidade do pico do Pb²⁺ com as adições de padrão, o que pode ser observado nos voltamogramas SWV, apresentados na Figura 43.

Figura 43 – Voltamogramas SWV registrados em tampão acetato 0,9 mol L⁻¹ utilizando um GCE, para as amostras N2, N8, N11 e N12. (—) sinal do sobrenadante da amostra, correspondente a aproximados 100 nmol L⁻¹ de Pb²⁺; Adição de padrão de Pb²⁺: (—) 50; (—) 100; (—) 150 nmol L⁻¹. No detalhe em cada voltamograma, o perfil voltamétrico do Pb²⁺. Condições e parâmetros de onda quadrada: E_{dep} -1,3 V, por 180 s, t_{eq} 5 s; f: 50 Hz; ΔE: 25 mV; ΔE_s: 4 mV. E_{cond} +0,5 V, por 30 s.



Foram efetuadas três adições de 50 nmol L⁻¹ de Pb²⁺, assim, somados aos 100 nmol L⁻¹ da amostra, tem-se 250 nmol L⁻¹, que é o limite do intervalo linear. A Tabela 8 apresenta os resultados dos estudos de adição e recuperação.

Tabela 8 – Resultados dos estudos de adição e recuperação de Pb²⁺ nas amostras de sombra para olhos pré-tratadas pelo procedimento 5. Enriquecimento a partir do precursor PbS.

Amostra	Pb ²⁺ Adicionado ^a	Pb ²⁺ Encontrado ^{a,b,c}	% Recuperação ^{b,c}
N2	28	28 ± 5	100 ± 17
N8	20	20 ± 1	102 ± 7
N11	22	22 ± 3	101 ± 14
N12	20	21 ± 3	105 ± 15

^aµg g⁻¹. ^b Valores expressos como: (valor médio ± sd), ^cn = 3.

A Tabela 8 mostra que, para todas as amostras utilizadas nos estudos de adição e recuperação, o teor médio de chumbo encontrado não diferiu do teor adicionado. Isto sugere que praticamente todo o chumbo foi recuperado, com taxa de recuperação média próxima a 100 %. Segundo critérios sugeridos em 2012, pela Associação Oficial de Químicos Analíticos (AOAC, do inglês *Association of Official Analytical Chemists*) e apresentados no Documento Orientativo da Qualidade, pela Coordenação Geral de Acreditação do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) [93], são aceitáveis recuperações entre 80 e 110 %, quando se trabalha com analito em nível traço, como foi o caso do Pb²⁺, que estava na ordem de 100 nmol L⁻¹ (100 ppb). Os critérios de aceitação para recuperação da AOAC, portanto, estão vinculados ao nível de concentração do analito estudado [93]. O mesmo infere-se ao RSD e, o valor aceito referente à ordem de concentração de 100 ppb, situa-se em 15 % [93]. Para a maior parte das amostras, o RSD variou entre 7 e 15 %, exceto para a amostra N2, que apresentou um RSD de 17 %. Portanto, os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que, o procedimento 5 é eficiente para a extração quantitativa de Pb²⁺ das amostras, considerando que a taxa de recuperação média ficou próxima de 100 %. Além disso, a Tabela 8 demonstra que o método voltamétrico desenvolvido mostrou-se adequado para a determinação de Pb²⁺ em amostras de sombra para olhos.

5. CONCLUSÃO

Considerando os métodos de pré-tratamento apresentados neste trabalho, o ASTM D335-85a mostrou-se eficiente para a extração quantitativa de Bi³⁺ das amostras de sombra para olhos. Os teores de Bi³⁺ determinados por SWV foram estatisticamente concordantes com os que foram obtidos por FAAS, o que indica a exatidão do método voltamétrico empregado em NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando um GCE, sem modificação. Com os parâmetros SWV otimizados foi possível obter um baixo LD de 8 nmol L⁻¹ (1,7 ppb) para Bi³⁺, refletindo o bom desempenho analítico alcançado na determinação de Bi³⁺ nestas condições.

Um método alternativo ao ASTM para o pré-tratamento das amostras de sombra para olhos foi elaborado empregando-se as seguintes condições: 1,5 mL de HCl concentrado e 10 minutos em banho ultrassom, seguido pela adição de 0,5 mL de H₂O₂ 30 % e mais 5 minutos em ultrassom. Por este método foi possível a extração quantitativa de Bi³⁺ presente nas amostras de sombra para olhos e os resultados mostraram-se estatisticamente concordantes com os teores obtidos pelo método ASTM. Para as amostras que não apresentaram Bi³⁺ em sua composição original, os resultados obtidos pelos estudos de adição e recuperação, utilizando este método alternativo de pré-tratamento, forneceram taxas médias de recuperação estatisticamente equivalentes a 100 %, para um grau de confiança de 95 %. Este método desenvolvido mostrou-se eficiente para a extração de todo Bi³⁺ presente nas amostras de sombra para olhos, com as vantagens de menor tempo para análise e baixo consumo de reagentes.

A Voltametria de Partículas Imobilizadas foi utilizada para avaliar a eficiência dos métodos de pré-tratamento das amostras de sombra para olhos. Este estudo foi realizado através do registro de voltamogramas SWV da amostra imobilizada em um CPE, antes e após o pré-tratamento (imobilização do resíduo sólido que permanece após o pré-tratamento da amostra). Por comparação, estes voltamogramas sinalizaram a extração quantitativa do Bi³⁺ das amostras estudadas, ou seja, a ausência do pico voltamétrico do Bi³⁺ referente à análise do resíduo sólido. É importante ressaltar que a Voltametria de Partículas Imobilizadas não é restrita aos metais, mas pode ser utilizada para avaliar a eficiência da extração de qualquer espécie eletroativa. Esta ferramenta voltamétrica apresenta grande potencial para utilização na triagem da matéria-prima utilizada em cosméticos, visando detectar precocemente metais pesados, que poderiam estar presentes como contaminantes no produto final.

Não foi possível a detecção de Pb²⁺ e Cd²⁺ nas amostras de sombra estudadas. As amostras que apresentaram picos voltamétricos diferentes do bismuto foram: N2, N3, N7, N9 e N11, sendo estes picos provavelmente relacionados ao Fe. Os estudos de adição e recuperação

de Pb²⁺ foram realizados para algumas amostras (N2, N8, N11 e N12), após o pré-tratamento pelo procedimento alternativo desenvolvido neste trabalho. Os resultados forneceram porcentagens médias de recuperação equivalentes a 100 %, para um grau de confiança de 95 %. Portanto, os resultados apresentados mostraram que, a técnica de SWV pode ser empregada para a determinação de Bi³⁺ e Pb²⁺ em amostras de sombra para olhos, após um procedimento simples e rápido de pré-tratamento, utilizando a combinação entre HCl, H₂O₂ e ultrassom.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 PING, J. F.; WU, J.; YING, Y. B. Determination of trace heavy metals in milk using an ionic liquid and bismuth oxide nanoparticles modified carbon paste electrode. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, p. 1781-1787, 2012.
- 2 MONTEIRO, S. P.; RIBEIRO, L. A. R.; FONSECA, W. T.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Determinação de chumbo em águas de abastecimento utilizando filmes de bismuto crescidos *in situ* sobre eletrodos de pasta de carbono. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, p. 29-38, 2014.
- 3 LV, M.; WANG, X.; LI, J.; XUYU, Y.; ZHANG, C.; YANG, J.; HU, H. Cyclodestrin-reduced graphene oxide hybrid nanosheets for the simultaneous determination of lead (II) and cadmium (II) using square wave anodic stripping voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 412-420, 2013.
- 4 ZHAO, Q.; CHAI, Y.; YUAN, R.; LUO, J. Square wave anodic stripping voltammetry determination of lead based on the Hg (II) immobilized graphene oxide composite film as an enhanced sensing platform. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 178, p. 379-384, 2013.
- 5 NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 4. ed. London: Academic Press, 2015. Cap. 1.
- 6 PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. H. **Para Entender a Terra**. 4. ed. São Paulo: Bookman, 2006. Cap. 7.
- 7 MARÍN, M. R. P.; GIL, E. P.; BLÁZQUEZ, L. C. Determination of lead in ambient aerosol samples by anodic stripping voltammetry on a bismuth film electrode. **Electroanalysis**, v. 23, p. 215-221, 2011.
- 8 FLOREA, A. M.; BÜSSELBERG, D. Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. **Bio Metals**, v. 19, p. 419-427, 2006.
- 9 SILVA, C. P.; VOIGT, C. L.; CAMPOS, S. X. Determinação de íons metálicos em cigarros contrabandeados no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 1249-1259, 2014.
- 10 MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e o seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Saúde Pública**, v. 15, p. 119-129, 2004.
- 11 ZHU, L.; XU, L.; HUANG, B.; JIA, N.; TAN, L.; YAO, S. Simultaneous determination of Cd (II) and Pb (II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 471-477, 2014.
- 12 GONDAL, M. A.; DASTAGEER, M. A.; AL-ADEL, F. F.; NAQVI, A. A.; HABIBULLAH, Y. B. Detection of highly toxic elements (lead and chromium) in commercially available eyeliner (kohl) using laser induced break down spectroscopy. **Optics & Laser Technology**, v. 75, p. 99-104, 2015.

-
- 13 PING, J.; WU, J.; YING, Y.; WANG, M.; LIU, G.; ZHANG, M. Evaluation of trace heavy metal levels in soil samples using an ionic liquid modified carbon paste electrode. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 4418-4423, 2011.
- 14 VOLPE, M. G.; NAZZARO, M.; COPPOLA, R.; RAPUANO, F.; AQUINO, R. P. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy and USA. **Microchemical Journal**, v. 101, p. 65-69, 2012.
- 15 ORISAKWE, O. E.; OTARAKU, J. O. Metal concentrations in cosmetics commonly used in Nigeria. **The Scientific World Journal**, v. 2013, p. 1-7, 2013.
- 16 AMNEKLEV, J.; AUGUSTSSON, A.; SÖRME, L.; BERGBÄCK, B. Bismuth and silver in cosmetic products: a source of environmental and resource concern? **Journal of Industrial Ecology**, v. 20, p. 99-106, 2015.
- 17 EKERE, N. R.; IHEDIOHA, J. N.; OPARANOZIE, T. I.; OGBUEFI-CHIMA, F. I.; AYOGU, J. Assessment of some heavy metals in facial cosmetic products. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 6, p. 561-564, 2014.
- 18 ANVISA, **Resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000**, Brasília, DF: Diário Oficial da União, 2000.
- 19 MOUSSAVOU, U. P. A.; DUTRA, V. C. **Dossiê técnico: controle de qualidade de produtos cosméticos**. Rio de Janeiro: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas SBRT, 2012. p. 1-35.
- 20 MA, Q.; BAI, H.; LI, W.; WANG, C.; LI, X.; COOKS, R. G.; OUYANG, Z. Direct identification of prohibited substances in cosmetics and foodstuffs using ambient ionization on a miniature mass spectrometry system. **Analytica Chimica Acta**, v. 912, p. 65-73, 2016.
- 21 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008, Cap. 3, 13.
- 22 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5a. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. Cap. 13, 28.
- 23 PARSONS, P. J.; MCINTOSH, K. G. Human exposure to lead and new evidence of adverse health effects: Implications for analytical measurements. **Powder Diffraction**, v. 25, p. 175-181, 2010.
- 24 RIVA, M. A.; LAFRANCONI, A.; D'ORSO, M. I.; CESANA, G. Lead poisoning: historical aspects of paradigm “occupational and environmental disease”. **Shaw Safety and Health at Work**, v. 3, p. 11-16, 2012.
- 25 NOGUEIRA, A. B.; SEVERINO, P. B.; PINHEIRO, N. P.; SOUZA, E. F.; ETCHEGARAY, A.; MENDES, R. K. Aplicação de planejamento de experimentos para a otimização da extração em ponto de nuvem para a determinação de metais em maquiagem de olho. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 1371-1383, 2015.

-
- 26 FIGUEIREDO JUNIOR, J. C. D. **Química aplicada à conservação e restauração de bens culturais: uma introdução.** Belo Horizonte: São Jerônimo, 2012. Cap. 2.
- 27 BENTLIN, R. S.; POZEBON, D.; DEPOI, F. S. Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metaloides por técnicas de espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 32, p. 884-890, 2009.
- 28 KULIKOV, E. **Spectroscopic analysis and characterization of cosmetic powders.** 2013. 206 f. A thesis submitted in fulfilment of requirements for the degree of Doctor of Philosophy, School of Applied Science, RMIT University, Melbourne, 2013. Cap. 1, 3.
- 29 LIU, X.; XIAO, M.; XU, L.; MIAO, Y.; OUYANG, R. Characteristics, applications and determination of bismuth. **Journal of Nanoscience and nanotechnology**, v. 16, p. 6679-6689, 2016.
- 30 US FDA Summary of color listed for use in the United States in food, drugs, cosmetics and medical devices, 2007b. **Color additives approved for use in cosmetics Part 73, subpart C: color additives exempt from batch certification.** Disponível em: <<http://www.fda.gov/ForIndustry/ColorAdditives/ColorAdditiveInventories/ucm115641.htm#table3A>> Acesso em: 08 agosto 2016.
- 31 AL-SALEH, I.; AL-ENAZI, S.; SHINWARI, N. Assessment of lead in cosmetic products. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 54, p. 105-113, 2009.
- 32 ALSAFFAR, N. M.; HUSSEIN, H. J. Determination of heavy metals in some cosmetics available in locally markets. **Journal of Environmental Science**, v. 8, p. 9-12, 2014.
- 33 HEPP, N. M.; MINDAK, W. R.; CHENG, J. Determination of total lead in lipstick: development and validation of a microwave-assisted digestion, inductively coupled plasma-mass spectrometric method. **Journal of Cosmetic Science**, v. 60, p.405-414, 2009.
- 34 OUREMI, O. I.; AYODELE, O. E. Lipsticks and nail polishes: potential sources of heavy metal in human body. **International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences**, v. 3, p. 45-51, 2014.
- 35 MARINOVICH, M.; BORASO, M. S.; TESTAI, E.; GALLI, C. L. Metals in cosmetics: an a posteriori safety evaluation. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 69, p. 416-424, 2014.
- 36 CHAUHAN, S. B.; CHANDAK, A.; AGRAWAL, S. S. Evaluation of heavy metals contamination in marketed lipsticks. **International Journal of Advanced Research**, v. 2, p. 257-262, 2014.
- 37 BOCCA, B.; PINO, A.; ALIMONTI, A.; FORTE, G. Toxic metals contained in cosmetics: a status report. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 68, p. 447-467, 2014.
- 38 BASKETTER, D. A.; ANGELINI, G.; INGBER, A.; KERN, P. S.; MENNÉ, T. Nickel, chromium and cobalt in consumer products: revisiting safe levels in the new millennium. **Contact Dermatitis**, v. 49, p. 1-7, 2003.

-
- 39 NG, S. Y.; DEWI, F.; WANG, J.; SIM, L. P.; SHIN, R. Y. C.; LEE, T. K. Development of a cosmetic cream certified reference material: certification of lead, mercury and arsenic mass fractions in cosmetic cream. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 389, p. 59-65, 2015.
- 40 FLICK, E. W. **Cosmetic and Toiletry Formulations**. 2. ed. New Jersey: Noyes Publications, 1995. Cap. 4.
- 41 GONDAL, M. A.; SEDDIGI, Z. S.; NASR, M. M.; GONDAL, B. Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using laser induced breakdown spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 726-732, 2010.
- 42 TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M. STRADOTTO, N. R. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, v. 71, p. 771-777, 2007.
- 43 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008. Cap. 28.
- 44 BALARAM, V. Recent developments in analytical techniques for characterization of ultra-pure materials – an overview. **Bulletin of Material Science**, v. 28, p. 345-348, 2005.
- 45 SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada, primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003.
- 46 PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 516-537, 2013.
- 47 ALEIXO, L. M. **Voltametria**: conceitos e técnicas. Disponível em: <<http://chemkeys.com.br/wp-content/themes/chemkeysbr/article1.php?u=dm9sdGFtZXRYaWEtY29uY2VpdG9zLWUtdGVjbmljYXM=>> Acesso em: 09 agosto 2016.
- 48 BAREK, J. 50 anniversary of Nobel Prize for polarography. **Review of Polarography**, v. 55, p. 27-31, 2009.
- 49 BAREK, J.; ZIMA, J. Eighty years of polarography – history and future. **Electroanalysis**, v. 15, p. 467-472, 2002.
- 50 ŠVANCARA, I.; PRIOR, C.; HOČEVAR, S. B.; WANG, J. A decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 22, p. 1405-1420, 2010.
- 51 TUFA, L. T.; SIRAJ, K.; SORETA, T. R. Electrochemical determination of lead using bismuth modified glassy carbon electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 49, p. 59-66, 2013.

-
- 52 CALDEIRA, A.; GOUVEIA-CARIDADE, C.; PAULIUKAITÉ, R.; BRETT, C. M. A. Application of square wave anodic stripping voltammetry for determination of traces of Tl (I) at carbon electrodes *in situ* modified with Bi films. **Electroanalysis**, v. 23, p. 1301-1305, 2011.
- 53 KOKKINOS, C.; ECONOMOU, A. Disposable nafion-modified micro-fabricated bismuth-film sensors for voltammetric stripping analysis of trace metals in the presence of surfactants. **Talanta**, v. 84, p. 696-701, 2011.
- 54 TIAN, Y.; HU, L.; HAN, S.; YUAN, Y.; WANG, J.; XU, G. Electrodes with extremely high hydrogen overvoltages as substrate electrodes for stripping analysis based on bismuth-coated electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 738, p. 41-44, 2012.
- 55 WANG, J. Stripping analysis at bismuth electrodes: a review. **Electroanalysis**, v. 17, p. 1341-1346, 2005.
- 56 ALVES, G. M. S.; MAGALHÃES, J. M. C. S.; SOARES, H. M. V. M. Simultaneous determination of copper (II), lead (II) and zinc (II) at bismuth film electrode by multivariate calibration. **Electroanalysis**, v. 23, p. 1410-1417, 2011.
- 57 CAO, L.; JIA, J.; WANG, Z. Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with *in situ* bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2177-2182, 2008.
- 58 LI, D.; JIA, J.; WANG, J. Simultaneous determination of Cd (II) and Pb (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry based on graphite nanofibers-Nafion composite modified bismuth film electrode. **Talanta**, v. 83, p. 332-336, 2010.
- 59 FONSECA, W. T.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Combining alkaline extraction and *in situ* plated bismuth film for reliable quantifications of Zn in multivitamin formulations. **Electroanalysis**, v. 27, p. 1616-1624, 2015.
- 60 SALLES, M. O.; SOUZA, A. P. R.; NAOZUKA, J.; OLIVEIRA, P. V.; BERTOTTI, M. Bismuth modified gold microelectrode for Pb (II) determination in wine using alkaline medium. **Electroanalysis**, v. 21, p. 1439-1442, 2009.
- 61 PAULIUKAITÉ, R.; METELKA, R.; ŠVANCARA, I.; KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A.; VYTRÁS, K.; EUGENIJUS, N.; KALCHER, K. Carbon paste electrodes modified with Bi_2O_3 as sensors for the determination of Cd and Pb. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, p. 1155-1158, 2002.
- 62 AGUSTINI, D.; MANGRICH, A. S.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. Sensitive voltammetric determination of lead released from ceramic dishes by using of bismuth nanostructures anchored on biochar. **Talanta**, v. 142, p. 221-227, 2015.
- 63 HUTTON, E. A.; HOČEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Ex situ preparation of bismuth film microelectrode for use in electrochemical stripping microanalysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, p. 285-292, 2005.

-
- 64 ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; WANG, J. Carbon past electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 21, p. 7-28, 2009.
- 65 ŠVANCARA, I.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; VYTRÁS, K. **Electroanalysis with carbon paste electrodes**. 1a. ed. New York: CRC Press, 2012. Cap. 1.
- 66 DEY, M. K.; SATPATI, A. K.; SAHOO, S.; KAMESWARAN, R.; REDDY, A. V. R.; MUKHERJEE, T. Bi-film on a carbon paste electrode modified with nafion film embedded with multiwall carbon nanotubes for the determination of heavy metals. **Analytical Methods**, v. 3, p. 2540-2546, 2011.
- 67 SCHOLZ, F.; SCHRÖDER, U.; GULABOSKI, R. **Electrochemistry of immobilized particles and droplets**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. Cap. 1, 2, 3.
- 68 BLUM, D.; LEYFFER, W.; HOLZE, R. Pencil-leads as new electrodes for abrasive stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 8, p. 296-297, 1996.
- 69 CEPRIÁ, G.; ARANDA, C.; PÉREZ-ARANTEGUI, J.; LACUEVA, F.; CASTILLO, J. R. Voltammetry of immobilized microparticles: a powerful analytical technique to study the physical and chemical composition of brass. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 513, p. 52-58, 2001.
- 70 SCHOLZ, F.; NITSCHKE, L.; HENRION, G.; DAMASCHUN, F. Abrasive stripping voltammetry – the electrochemical spectroscopy for solid state: application for mineral analysis. **Analytische Chemie**, v. 335, p. 189-194, 1989.
- 71 SCHOLZ, F.; LANGE, B.; JAWORSKY, A.; PELZER, J. Analysis of powder mixtures with the help of abrasive stripping voltammetry and coulometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 340, p. 140-144, 1991.
- 72 SEDANO, A. B. A.; GARCÍA, M. L. T.; BARBADO, M. D. V.; BATANERO, P. S. Electrochemical study of copper and iron compounds in the solid state by using voltammetry of immobilized particles: application to copper ferrite characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 566, p. 433-441, 2004.
- 73 KOMORSKY-LOVRIC, S.; LOVRIC, M.; BOND, A. M. Comparison of the square-wave stripping voltammetry of lead and mercury following their electrochemical or abrasive deposition onto a paraffin impregnated graphite electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 258, p. 299-305, 1992.
- 74 FREITAS, P. C.; CARVALHO, R. M.; SILVA, J. S. A.; PRADO, T.; DUARTE, E. R.; FRESCURA, V. L. A.; CHAVES, E. S. Extração assistida por ultrassom para determinação colorimétrica de ferro em solo: uma comparação com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. **Química Nova**, v. 38, 570-574, 2015.
- 75 BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultra-som (I): influência do ultra-som na química. **Química Nova**, v. 15, 302-316, 1992.

-
- 76 FREITAS, H. C.; ALMEIDA, E. S.; TORMIN, T. F.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Ultrasound-assisted digestion of biodiesel samples for determination of metals by stripping voltammetry. **Analytical Methods**, v. 7, p. 7170-7176, 2015.
- 77 LÓPES-SALINAS, F. I.; MARTÍNEZ-CASTAÑÓN, G. A.; MARTÍNEZ-MENDOZA, J. R.; RUIZ, F. Synthesis and characterization of nanostructured powders of Bi_2O_3 , BiOCl and Bi . **Materials Letters**, v. 64, p. 1555-1558, 2010.
- 78 DIMOVASILIS, P. A.; PRODROMIDIS, M. I. Bismuth-dispersed xerogel-based composite films for trace Pb (II) and Cd (II) voltammetric determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 769, p. 49-55, 2013.
- 79 MIRCESKI, V.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B.; GULABOSKI, R.; DRANGOV, I. Diagnostics of anodic stripping mechanisms under square-wave voltammetry conditions using bismuth film substrates. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 4429-4436, 2012.
- 80 KEFALA, G.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A; SOFONIOU, M. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tap water and human hair. **Talanta**, v. 61, p. 603-610, 2003.
- 81 DANSBY-SPARKS, R.; CHAMBERS, J. Q.; XUE, Z. L. Trace vanadium analysis by catalytic adsorptive stripping voltammetry using mercury-coated micro-wire and polystyrene-coated bismuth film electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 643, p. 19-25, 2009.
- 82 VOGUEL, A. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981. Cap. 3, 4.
- 83 KOPER, A.; GRABARCZYK, M. Determination of bismuth by adsorptive stripping voltammetry using aluminum oxide for elimination of environmental sample matrix interferences. **Electroanalysis**, v. 26, p. 697-703, 2014.
- 84 ASHRAFI, A. M.; VYTŘAS, K. Determination of trace bismuth (III) by stripping voltammetry at antimony-coated carbon paste electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 68-76, 2012.
- 85 Geochemical Reference Standards, USGS **Certificate of Analysis Mica Schist, SDC-1, 2014**. Disponível em: <http://crustal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/mica.html> Acesso em: 25 agosto 2016.
- 86 OKAMOTO, M.; KANDA, M.; MATSUMOTO, I.; MIYA, Y. Fast analysis of trace amounts of lead in cosmetics by atomic absorption spectrophotometry. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 22, p. 589-598, 1971.
- 87 PENG, H.; CHAN, C. K.; MEISTER, S.; ZHANG, X. F.; CUI, Y. Shape evolution of layer-structured bismuth oxychloride nanostructures via low-temperature chemical vapor transport. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 247-252, 2009.
- 88 MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Estadística y Quimiometría para Química Analítica**. 4. ed. Madrid: Prentice Hall, 2002. Cap. 3

-
- 89 GICH, M.; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, C.; COTET, L. C.; NIU, P.; ROIG, A. Facile synthesis of porous bismuth-carbon nanocomposites for the sensitive detection of heavy metals. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 11410-11418, 2013.
- 90 ESPINOSA, A. M.; SAN JOSÉ, M. T.; TASCÓN, M. L.; VÁZQUEZ, M. D.; SÁNCHEZ BATANERO, P. Electrochemical behaviour of bismuth (V) and bismuth (III) compounds at carbon paste electrode. Application to the study of the superconductor BiSrCaCuO. **Electrochimica Acta**, v. 36, p. 1561-1571, 1991.
- 91 VAN STADEN, J. F.; MATOETOE, M. C. Simultaneous determination of traces of iron (II) and iron (III) using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow-through configuration on a glassy carbon electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 376, p. 325-330, 1998.
- 92 KLADEKOVÁ, D.; GÁLOVÁ, M.; PIKNA, L. Voltammetric investigation of the oxidation of iron powder. **Particulate Science and Technology**, v. 23, p. 189-199, 2005.
- 93 INMETRO, Orientação sobre validação de métodos analíticos: documento de caráter Orientativo. **DOQ-CGC-008, Revisão 05, de agosto de 2016**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br>> Acesso em: 27 abril 2017.

ANEXO A – Tratamento Estatístico: Transcrição das equações e tabelas empregadas neste trabalho.

1 - Equação para o cálculo da média aritmética, ou simplesmente, média (\bar{X}):

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Onde:

$\sum x_i$ = soma de todo o conjunto de medidas;

n = número de medidas.

Fonte: Referência [88].

2 - Equação para o cálculo do desvio padrão (sd , do inglês *standard deviation*):

$$sd = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$$

Onde:

x_i = conjunto de medidas;

\bar{x} = média aritmética das medidas;

n = número de medidas.

Fonte: Referência [88].

3 – Equação para o cálculo do desvio padrão relativo (RSD, do inglês *Relative Standard Deviation*) ou coeficiente de variação (CV, do inglês *Coefficient of Variation*), utilizado para comparar a precisão de resultados de diferentes magnitudes, com objetivo de avaliar a propagação de erros:

$$RSD = 100 \frac{sd}{\bar{x}} \%$$

Onde:

sd = desvio padrão;

\bar{x} = média aritmética das medidas;

Fonte: Referência [88].

4 - Equação para o cálculo do $t_{\text{crítico}}$, para decidir se a diferença entre as duas medidas experimentais \bar{x}_1 e \bar{x}_2 é significativa, tomando como hipótese nula que os dois métodos proporcionem o mesmo resultado, ou seja, $H_0: \mu_1 = \mu_2$ (para comparação de médias e detecção de erros sistemáticos):

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Onde:

\bar{x}_1 = média do método 1;

\bar{x}_2 = média do método 2;

n_1 = número de medidas do método 1;

n_2 = número de medidas do método 2;

s = estimativa conjunta do desvio padrão, a partir dos desvios padrão individuais, sd_1 e sd_2 , respectivamente, do método 1 e do método 2, que não sejam significativamente diferentes.

Fonte: Referência [88].

5 – Equação para o cálculo de s (desvio padrão conjunto):

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)sd_1^2 + (n_2 - 1)sd_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

Onde:

n_1 = número de medidas do método 1;

n_2 = número de medidas do método 2;

sd_1 = desvio padrão das medidas do método 1;

sd_2 = desvio padrão das medidas do método 2;

O grau de liberdade é dado por: $(n_1 + n_2 - 2)$. Neste trabalho $n_1 = n_2 = 3$, portanto o grau de liberdade foi: $(3 + 3 - 2 = 4)$. Também foi utilizado um $t_{\text{crítico}}$ com 4 graus de liberdade e $P = 0,05$ bilateral igual a 2,78. Fonte: Referência [88].

6 – Equação utilizada para o teste F (para comparação do desvio padrão de dois métodos e informar se existem erros aleatórios em um conjunto de dados. Neste trabalho, o teste F foi utilizado para informar se existiu diferenças na precisão entre dois métodos diferentes, ou seja, um contraste bicaudal ou bilateral):

$$F = \frac{sd_1^2}{sd_2^2}$$

Fonte: Referência [88].

Neste trabalho: $F_{2/2}$ bicaudal igual a 39.

Tabela A.1. – A distribuição t .

Valor de t para um intervalo de confiança de:	90 %	95 %	98 %	99 %
Valor crítico de $ t $ para valores de P de números de grau de liberdade:	0,10	0,05	0,02	0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,76	2,14	2,62	2,98
16	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
50	1,68	2,01	2,40	2,68
∞	1,64	1,96	2,33	2,58

Os valores críticos de $|t|$ são adequados para um contraste bicaudal. Para contraste unicaudal o valor da coluna considerada é o que corresponde a duas vezes o P desejado. Ex: Para um contraste unicaudal, para $P = 0,05$, e 5 graus de liberdade, o valor de $t_{\text{crítico}}$ deve ser lido na coluna de $P = 0,10$ e é igual a 2,02.

Fonte: Referência [88].

Tabela A.2. - Valores críticos de F para um contraste bicaudal / bilateral ($P = 0,05$)

v_2	v_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647,8	799,5	864,2	899,6	921,8	937,1	948,2	956,7	963,3	968,6	976,7	984,9	993,1
2	38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37	39,39	39,40	39,41	39,43	39,45
3	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62	14,54	14,47	14,42	14,34	14,25	14,17
4	12,22	10,65	9,979	9,605	9,364	9,197	9,074	8,980	8,905	8,844	8,751	8,657	8,560
5	10,01	8,434	7,764	7,388	7,146	6,978	6,853	6,757	6,681	6,619	6,525	6,428	6,329
6	8,813	7,260	6,599	6,227	5,988	5,820	5,695	5,600	5,523	5,461	5,366	5,269	5,168
7	8,073	6,542	5,890	5,523	5,285	5,119	4,995	4,899	4,823	4,761	4,666	4,568	4,467
8	7,571	6,059	5,416	5,053	4,817	4,652	4,529	4,433	4,357	4,295	4,200	4,101	3,999
9	7,209	5,715	5,078	4,718	4,484	4,320	4,197	4,102	4,026	3,964	3,868	3,769	3,667
10	6,937	5,456	4,826	4,468	4,236	4,072	3,950	3,855	3,779	3,717	3,621	3,522	3,419
11	6,724	5,256	4,630	4,275	4,044	3,881	3,759	3,664	3,588	3,526	3,430	3,330	3,226
12	6,554	5,096	4,474	4,121	3,891	3,728	3,607	3,512	3,436	3,374	3,277	3,177	3,073
13	6,414	4,965	4,347	3,996	3,767	3,604	3,483	3,388	3,312	3,250	3,153	3,053	2,948
14	6,298	4,857	4,242	3,892	3,663	3,501	3,380	3,285	3,209	3,147	3,050	2,949	2,844
15	6,200	4,765	4,153	3,804	3,576	3,415	3,293	3,199	3,123	3,060	2,963	2,862	2,756
16	6,115	4,687	4,077	3,729	3,502	3,341	3,219	3,125	3,049	2,986	2,889	2,788	2,681
17	6,042	4,619	4,011	3,665	3,438	3,277	3,156	3,061	2,985	2,922	2,825	2,723	2,616
18	5,978	4,560	3,954	3,608	3,382	3,221	3,100	3,005	2,929	2,866	2,769	2,667	2,559
19	5,922	4,508	3,903	3,559	3,333	3,172	3,051	2,956	2,880	2,817	2,720	2,617	2,509
20	5,871	4,461	3,859	3,515	3,289	3,128	3,007	2,913	2,837	2,774	2,676	2,573	2,464

v_1 = número de graus de liberdade do numerador e v_2 = número de graus de liberdade do denominador.

Fonte: Referência [88].