

UNESP- UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA

GLÁUCIA TINOCO CORRÊA

Determinação eletroanalítica de corantes de cabelos temporários em água,
tintura comercial e fio de cabelo usando eletrodo compósito e partículas
magnéticas modificadas com carboxilatos

Araraquara
2017

Gláucia Tinoco Corrêa

Determinação eletroanalítica de corantes de cabelos temporários em água,
tintura comercial e fio de cabelo usando eletrodo compósito e partículas
magnéticas modificadas com carboxilatos

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Maria Valnice Boldrin Zanoni
Coorientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

Araraquara
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

C824d Corrêa, Gláucia Tinoco
 Determinação eletroanalítica de corantes de cabelo
 temporários em água, tintura comercial e fio de cabelo usando
 eletrodo compósito e partículas magnéticas com carboxilatos /
 Gláucia Tinoco Corrêa. – Araraquara-SP : [s.n.], 2017
 131 f. : il.

 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto
 de Química
 Orientador: Maria Valnice Boldrin Zanoni
 Coorientador: Auro Atsushi Tanaka

 1. Análise eletroquímica. 2. Cabelo. 3. Voltametria.
 4. Corantes. 5. Eletrodos. I. Título.

GLÁUCIA TINOCO CORRÊA

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 17 de agosto de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. Maria Valnice Boldrin (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara – SP



Prof^a. Dr^a. Mirian Cristina dos Santos
Instituto de Química – UNESP, Araraquara – SP



Dr. Sabir Khan
Instituto de Química – UNESP, Araraquara – SP



Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCAR, São Carlos – SP



Prof^a. Dr^a. Silvia Helena Pires Serrano
Instituto de Química – USP, São Paulo – SP

Dados Curriculares

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Gláucia Tinoco Corrêa

Nome em citações bibliográficas: CORRÊA, G.T.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

1) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Laboratório de Eletroanalítica
Rua Prof. Francisco Degni, 55. Jd. Quitandinha, CEP: 14800-900 – Araraquara – SP
Telefone: 16 3301-9519

E-mail: glauciacorrea_15@hotmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Graduação

Licenciatura

Instituição: Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Local: São Luís - MA

Curso: Química Licenciatura

Período: 2005 - 2011

Trabalho Orientado em Química – Departamento de Química Analítica

- “Desenvolvimento de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filmes de qt/nitspc para determinação do herbicida paraquat” - Bolsista PIBIC, sob orientação da Profa. Dr. Sônia Maria Carvalho Neiva Tanaka.

Pós Graduação

Mestrado

Instituição: Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Local: São Luís - MA

Período: 2011-2013

Bolsista: CAPES

Título da Dissertação: Determinação eletroanalítica do herbicida paraquat em soluções aquosas sobre eletrodos modificados com o sistema quitosana - nitspc

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

Doutorado

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus Araraquara

Local: Araraquara – SP

Período: 2014-2017

Bolsista: FAPESP

Título da Tese: Determinação eletroanalítica de corantes de cabelo temporários em água, tintura comercial e fio de cabelo usando eletrodo compósito e partículas magnéticas com carboxilatos

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Valnice Boldrin Zanoni

Coorientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. **CORRÊA, GLÁUCIA TINOCO; TANAKA, AURO ATSUSHI; PIVIDORI, MARIA ISABEL; ZANONI, MARIA VALNICE BOLDRIN**

Use of a composite electrode modified with magnetic particles for electroanalysis of azo dye removed from dyed hair strands. Journal of Electroanalytical Chemistry. , v.782, p.26 - 31, 2016.

2. **CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ)**

Desenvolvimento de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filmes de Quitosana-NiTsPc para determinação voltamétrica do herbicida paraquat. Cadernos de Pesquisa. , v.19, p.102 - , 2012.

3. **SANTOS, A. C. F.; CORRÊA, G. T.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ)**

Eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana e ftalocianina tetrassulfonada de níquel como sensor voltamétrico de ácido lipóico. Cadernos de Pesquisa. , v.19, p.109 - , 2012.

Capítulos de livros publicados

1. **HUDARI, F. F.; ZANONI, T. B.; CORRÊA, G. T.; OLIVEIRA, D. P.; ZANONI, M. V. B.** Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento In: **CORANTES: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TOXICOLÓGICA, MÉTODOS DE DETECÇÃO E TRATAMENTO.1**, 2016, p. 87-104.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

1. CORRÊA, G. T.; TANAKA, A. A. (PQ); PIVIDORI, MARIA ISABEL; ZANONI, M. V. B.

Determinação simultânea dos corantes de cabelo *basic brown 16*, *basic red 51* e *basic yellow 57* usando eletrodos modificados por partículas magnéticas, 2016. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: sensores eletroquímicos, corantes de cabelo, partículas magnéticas

Áreas do conhecimento: Química Analítica

Referências adicionais: México/Português; Cidade: CANCÚN-MÉXICO; Evento: VI Congreso Iberoamericano de Química Analítica y Encuentro Nacional de Química Ambiental (CIAQA)

2. CORRÊA, G. T.; TANAKA, A. A. (PQ); PIVIDORI, MARIA ISABEL; ZANONI, M. V. B.

Extração e quantificação do corante *basic brown 16* de fios de cabelo usando eletrodos modificados por partículas magnéticas, 2016. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: sensores eletroquímicos, corantes de cabelo, partículas magnéticas

Áreas do conhecimento: Química Analítica

Referências adicionais: Costa Rica/Português; Cidade: SAN JOSÉ-COSTA RICA; Evento: XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE)

3. CORRÊA, G. T.; TANAKA, A. A. (PQ); ZANONI, M. V. B.

Partículas magnéticas modificadas com tosila e carboxilato aplicados na determinação de corantes em cabelo, 2015. (Simpósio, Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: sensores eletroquímicos, partículas magnéticas, corantes de cabelo

Áreas do conhecimento: Química Analítica

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: UBERLÂNDIA; Evento: XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

4. SANTOS, A. C. F.; TANAKA, A. A. (PQ); CORRÊA, G. T.; QUÉSIA GUEDES; Sônia Maria C. N. Tanaka

Eletrodo modificado com filmes de quitosana-NiTsPc para determinação de ácido lipóico em suplemento dietético, 2013. (Outra, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Evento: 17º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA (ENQA)

5. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ)

Desenvolvimento de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filmes de QT/NiTsPc para determinação do herbicida paraquat, 2012. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: são luís-MA; Evento: 64ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC

6. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; Sônia Maria C. N. Tanaka; QUÉSIA GUEDES; TANAKA, A. A. (PQ)

Desenvolvimento de um sensor eletroquímico a base de filmes de QT-NiTsPc para a determinação de ácido lipóico, 2012. (Outra, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: são luís-MA; Evento: IX ENCONTRO DE QUÍMICA DO MARANHÃO E III WORKSHOP DO PROGRAMA DA PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA; Inst.promotora/financiadora: Universidade Federal do Maranhão

7. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; SÔNIA MARIA C. N. TANAKA; QUÉSIA GUEDES; TANAKA, A. A. (PQ)

Determinação eletroanalítica do herbicida paraquat em soluções aquosas sobre eletrodos modificados com o sistema quitosana-NiTsPc, 2012. (Outra, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: CAMPINAS-SP; Evento: 1ª ESCOLA DE BIONALÍTICA; Inst. promotora/financiadora: UNICAMP

8. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ); QUÉSIA GUEDES

Estudo da aplicabilidade do eletrodo modificado com o sistema QT-NiTsPc para determinação do herbicida paraquat em soluções aquosas, 2012. (Outra, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: São Luís - MA; Evento: IX ENCONTRO DE QUÍMICA DO MARANHÃO E III WORKSHOP DO PROGRAMA DA PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA; Inst. promotora/financiadora: Universidade Federal do Maranhão

9. FARIAS, R. C.; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ); TROIANE, E. P.; CORRÊA, G. T.; QUÉSIA GUEDES

Avaliação de eletrodo modificado com filme de poli-1-aminonaftaleno para a determinação de norepinefrina em amostra farmacêutica, 2011. (Simpósio, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: BENTO GONÇALVES-RS; Evento: XVIII SIBEE-SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

10. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ)

Desenvolvimento de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filmes de QT/NiTsPc para determinação do herbicida paraquat, 2011. (Seminário, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: São Luís - MA; Evento: XXIII SEMIC - SEMANA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

11. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ)

Desenvolvimento de um sensor eletroquímico a base de filmes de QT-NiTsPc para a determinação de ácido lipóico, 2011. (Seminário, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: São Luís - MA; Evento: XXIII SEMIC - SEMANA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

12. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ)

Determinação de ácido lipóico sobre eletrodo de grafite pirolítico modificado com ftalocianina de cobalto, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: Florianópolis - SC; Evento: 34ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

13. CORRÊA, G. T.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; SANTOS, A. C. F.; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ); LAURO KUBOTA

Determinação de ácido 6-mercaptopurônico sobre eletrodo de grafite pirolítico modificado com copc, 2011. (Simpósio, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: Bento Gonçalves - RS; Evento: XVIII SIBEE-SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

14. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; Sônia Maria C. N. Tanaka; QUÉSIA GUEDES; TANAKA, A. A. (PQ)

Determinação do antioxidante ácido lipóico sobre eletrodos de carbono vítreo quimicamente modificado com qt/nitspc, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: São Luís - MA; Evento: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA

15. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ)

Determinação do herbicida paraquat sobre

16. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ)

Determinação voltamétrica do herbicida paraquat sobre eletrodos modificados com filmes NiTsPc/QT, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: Florianópolis - SC; Evento: 34ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

17. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; TANAKA, A. A. (PQ); Sônia Maria C. N. Tanaka
DETERMINAÇÃO DO HERBICIDA PARAQUAT SOBRE ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO MODIFICADOS COM FILMES NiTsPc/QT, 2010. (Seminário, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Bretão; Local: UFMA; Cidade: São Luís - MA; Evento: XXII SEMIC - SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA; Inst. promotora/financiadora: UFMA

18. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ)

Determinação do herbicida paraquat sobre eletrodos de carbono vítreo quimicamente modificado com filmes NiTsPc/QT, 2010. (Seminário, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: São Luís - MA; Evento: XXII SEMIC - SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA; Inst. promotora/financiadora: Universidade Federal do Maranhão

19. CORRÊA, G. T.; SANTOS, A. C. F.; FERREIRA, ANA PAULA MOTA; Sônia Maria C. N. Tanaka; TANAKA, A. A. (PQ)

Determinação do herbicida paraquat sobre eletrodos de carbono vítreo quimicamente modificado com Hist/NiTsPc, 2010. (Seminário, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: São Luís - MA; Evento: XXII SEMIC - SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA; Inst. promotora/financiadora: Universidade Federal do Maranhão

*Aos meus queridos pais Werberthe e Rosalina
pelo amor incontestado e por não medirem esforços
em todo meu processo de formação.*

*A minha irmã Gládys, pela amizade e
respeito.*

*Ao Carlos e família pelo apoio e incentivo, além
do amor e cumplicidade.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, que me concedeu o dom da vida, por ser meu guia e sempre iluminar o meu caminho;

A minha família, pelo amor e incentivo oferecido por toda a minha vida pessoal e acadêmica;

À Prof^a. Dr^a. Maria Valnice, meu especial agradecimento não só apenas pela orientação, mas também pela ajuda nos momentos mais difíceis que passei, pela força, incentivo e ensinamentos no decorrer do trabalho e amizade;

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” pelo amparo e aos professores que, durante o curso, proporcionaram crescimento intelectual, profissional e pessoal;

A todos meus professores da Universidade Federal do Maranhão, pelos conhecimentos transmitidos e por muito ter contribuído para minha formação profissional.

Ao grupo de eletroanalítica de Araraquara (GEAr) pelo aprendizado e pelas colaborações;

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica, que sempre ajudaram em dificuldades, em especial ao Delfino “Pai Dell”, pela amizade e principalmente por ter feito companhia algumas vezes durante noites no laboratório;

Ao Carlos Oliveira, em especial, pelo seu amor, compreensão e carinho.

A FAPESP pela bolsa concedida.

*“Bem aventurado o homem que encontra a sabedoria,
e o homem que adquire conhecimento, pois ela é mais
proveitosa do que a prata, e dá mais lucro do que o
ouro.”*

Provérbios 3:13 e 14

RESUMO

Corantes de cabelo, provenientes principalmente da tintura comercial de cabelo em salões de beleza, quando não convenientemente descartados, podem gerar efluentes de difícil tratamento. Além disso, a análise de corante de cabelo em fios de cabelo tingidos, poderia favorecer informações úteis para análise forense. Em virtude de alto consumo de corantes de cabelo, que podem ser encontrados na forma de tinturas permanente, semipermantes e temporárias, com diferentes estruturas e comportamento físico-químico, a demanda por métodos analíticos sensíveis e robustos para sua quantificação é altamente pertinente. Diante disso, o presente trabalho descreve a construção de sensores eletroquímicos para quantificação de corantes de cabelo do tipo temporário, pois são classe de corantes facilmente removidos do cabelo e, conseqüentemente, podem ser liberados para o meio ambiente. O sensor eletroquímico consiste no desenvolvimento de um eletrodo compósito com partículas magnéticas modificadas como grupos carboxílicos (CFMP) para determinação dos corantes *basic brown 16* (BB16), *basic red 51* (BR51) e *basic yellow 57* (BY57) em amostras de extratos de fios de cabelos, amostras comerciais de tintura temporária, água de lavagem, amostras de água de rio e de torneira. Os três corantes apresentam grupos azos como cromóforos. No presente trabalho, investigou-se a oxidação de aminas e hidroxilas presentes como grupos auxocromos nos corantes. Os resultados mostraram que a oxidação do grupo funcional nos corantes sobre o eletrodo compósito modificados por grupos carboxílicos pode ocorrer em potenciais de 0,44 V, 0,86 V e 0,65, respectivamente para os corantes BB16, BR51 e BY57 e a corrente de pico aumenta significativamente em relação ao eletrodo sem modificação. A interação entre corante + CFMP foi comprovada por espectroscopia de UV/Vis e FTIR. Foram construídas curvas analíticas para os corantes BB16, BR51 e BY57, usando as condições otimizadas na técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ): frequência de aplicação dos pulsos (f) = 30 s⁻¹, amplitude de pulsos (a) = 50 mV e incremento de varredura (ΔE_s) = 2 mV para os corantes. Relações lineares foram obtidas nos intervalos de $2,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ a $9,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, $1,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $5,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $2,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ a $1,2 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para os corantes BB16, BR51 e BY57, respectivamente. Foram obtidos limites de detecção de $1,01 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, $1,19 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e $2,89 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para os corantes BB16, BR51 e BY57, respectivamente. O método foi aplicado em amostras de extratos de fios de cabelo, água de lavagem, água de torneira e formulações comerciais. A determinação simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 foi também proposto usando o método descrito e otimizado. O método foi aplicado em amostras de água de torneira e água de rio com recuperações de aproximadamente 100% e em amostra da tintura de cabelo comercial (COLOR EXPRESS® (Vermelho intenso). O método eletroquímico foi comparado com o método de referência usando cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo (HPLC/DAD).

Palavras-chave: Eletrodo modificado. Corantes de cabelo. *Basic brown 16*. *Basic red 51*. *Basic yellow 57*. Métodos eletroanalíticos.

ABSTRACT

Hair dyes, mainly coming from commercial hair colorants in beauty salons, when not properly discarded, can generate effluents that are difficult to treat. In addition, hair dye analysis in dyed hair strands could be used as useful information for forensic analysis. Due to high consumption of hair dyes, which can be found in the form of permanent, semipermanent and temporary dye, with different structures and physicochemical behavior, the demand for sensitive and robust analytical methods for their quantification is highly relevant. Therefore, the present work describes the construction of electrochemical sensors for the quantification of hair dyes of the temporary type, because they are represent class of dyes easily removed from the hair and, consequently, are released in great quantity to the environment. The electrochemical sensor consists of a composite electrode using modified magnetic particles with carboxylic functional groups (CFMP) to determine the dyes *basic brown 16* (BB16), *basic red 51* (BR51) and *basic yellow 57* (BY57) in hair strands extracted samples, commercial samples of temporary colorant, wash water, samples of river water and tap water. The three dyes were analyzed have azide groups as chromophores. In the present work, the oxidation of amines and hydroxyls present as auxochromic groups in the dyes was investigated. The results shows that the oxidation of the functional group in the dyes on the composite electrode modified by carboxylic groups can occur in $E_a = 0.44$ V, $E_a = 0.86$ V and $E_a = 0.65$, respectively for the dyes BB16, BR51, and BY57 and the peak current increases significantly with respect to the electrode without modification. The interaction between dye with CFMP was confirmed by UV/Vis and FTIR spectroscopy. Analytical curves for the BB16, BR51 and BY57 dyes were constructed using the optimized conditions in the square wave voltammetry (SWV) technique: pulse frequency (f) = 30 s^{-1} , pulse amplitude (a) = 50 mV and scanning increment (ΔE_s) = 2 mV for the dyes. Linear relationships were obtained at intervals of $2.0 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ to $9.0 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$, $1.5 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ at $5.5 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, $2.0 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ to $1.2 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ for the dyes BB16, BR51, and BY57, in this order, using the SWV technique. Detection limits of $1.01 \times 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$, $1.19 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$, $2.89 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ were obtained for the dyes BB16, BR51, and BY57, respectively. The method was applied to hair strands, wash water, tap water and commercial formulation samples. The simultaneous determination of the dyes BB16, BR51 and BY57 was also proposed using the method described and optimized. The proposed method was applied to tap water and river water samples with approximately 100% recoveries were obtained for commercial hair dye sample (COLOR EXPRESS®). The electrochemical method was compared with the reference method using high performance liquid chromatography with diode arrangement detector (HPLC/DAD).

Keywords: Modified electrode. Hair dyes. *Basic brown 16*. *Basic red 51*. *Basic yellow 57*. Electroanalytical methods.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Interação do grupo carboxila da partícula magnética com o BB16.....	57
Esquema 2 - Proposta de mecanismo de oxidação do grupo hidroxila presente na estrutura do corante BB16.	64
Esquema 3 - Interação do grupo carboxila da partícula magnética com o BR51.....	81
Esquema 4 - Proposta de mecanismo de oxidação do grupo amina terciária presente na estrutura do corante BR51.	89
Esquema 5 - Interação do grupo carboxila da partícula magnética com o BY57.	98
Esquema 6 - Proposta de mecanismo de oxidação do grupo amina presente na estrutura do corante BY57.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (A) Visão simplificada de um fio de cabelo humano e (B) Seção transversal de uma cutícula capilar.....	32
Figura 2 - Estruturas moleculares da (A) eumelanina e (B) feomelanina.	33
Figura 3 - Estrutura química do 2-hidroxi-1,4-naftoquinona.	33
Figura 4 - Estruturas químicas encontradas com frequência em tinturas temporárias para cabelos. Nomes com base no Color Index.....	35
Figura 5 - Estruturas químicas de corantes frequentemente encontrados em tinturas de cabelo semipermanentes.	36
Figura 6 - Estruturas químicas do resorcinol (1) e do <i>p</i> -fenilenodiamina (2), agentes acopladores muito empregados nas indústrias de corantes de cabelo.	37
Figura 7 - Formação de corantes indólicos corantes permanentes. Reação usando o <i>p</i> -fenilenodiamina como intermediário primário e acopladores resorcinol e <i>m</i> -fenilenodiamina.	38
Figura 8 - Estrutura molecular dos corantes temporário: corante basic brown 16 (BB16), basic red 51 (BR51) e basic yellow 57 (BY57).	45
Figura 9 - Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas.....	46
Figura 10 - Esquema ilustrativo da modificação da superfície do eletrodo compósito com as partículas magnética CFMP.	49
Figura 11 - Comparação dos espectros de UV - Vis obtidos para o corante BB16 ($3,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em presença de partículas magnéticas (0,1 mg / mL) modificadas com grupos tosila (a) e carboxilatos (c) em tampão de fosfato de pH 7,0.....	53
Figura 12 - Variação do tempo de pré-concentração mantendo constante a concentração de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ do corante BB16 e 0,1 mg L ⁻¹ de partícula em tampão fosfato pH 7 (I): (a) 25 s, (b) 35 s, (c) 55 (d) 45 s.	54
Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura da partícula magnética Dynabeads® My One Carboxylic Acid na superfície de um eletrodo compósito (A), da partícula magnética Dynabeads® com o corante BB16 na superfície de um eletrodo compósito (B), da partícula magnética Dynabeads® na superfície de uma placa de alumínio metalizada com ouro (C) e da partícula magnética Dynabeads® com o corante BB16 na superfície de uma placa de alumínio metalizada com ouro (D).	55
Figura 14 - Espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm ⁻¹ , correspondentes à partícula magnética com o corante BB16 (a), partícula magnética (b) e corante BB16 (c).	56

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtido para oxidação de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BB16 em tampão fosfato (pH 7,0) sobre o eletrodo de carbono vítreo (a) e eletrodo compósito (b). Inserção: Ampliação da curva a..... 58

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos obtidos na oxidação de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 antes (a) e após (b) reação com partículas magnéticas de carboxilatos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0). Tempo de acúmulo = 40 s. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ 59

Figura 17 - Estudo de adsorção do corante BB16 sobre a superfície do eletrodo compósito em uma solução tampão fosfato de pH 7. $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 60

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos registrados para a oxidação do corante em tampão fosfato (pH 7,0) contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de corante BB16 submetido a pré-concentração na presença de CFMP: (a) $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$, (b) $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, (c) $0,15 \text{ mg mL}^{-1}$ e (d) $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$. 60

Figura 19 - Voltamogramas de varredura linear de oxidação do corante BB16 registrados sobre o eletrodo compósitos em diferentes velocidades de varredura do potencial. Solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 (A). Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. I vs. v . $I = 33,14 \mu\text{A} + 0,2 v (\text{mV s}^{-1})$, $r^2 = 0,9881$ (B). 61

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 em tampão fosfato (pH 7,0) registrados sobre o eletrodo compósitos com partículas magnéticas modificadas em diferentes velocidades de varredura do potencial: 10 (a), 25 (b), 50 (c), 75 (d) e 100 mV s^{-1} (e) (A). Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. I vs. v . $I = 5,5 \mu\text{A} + 0,36 v (\text{mV s}^{-1})$, $r^2 = 0,9887$ (B). 62

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos para oxidação do corante BB16 sobre o eletrodo compósito para $0,05 \text{ V s}^{-1}$ numa solução tampão fosfato (I) e sobre o eletrodo compósito com partículas modificadas (II) em diferentes pH: 3 (a), 4 (b), 5 (c), 6(d), 7 (e), 8 (f), 9 (g). 63

Figura 22 - Influência do pH sobre a corrente de pico e potencial de pico obtidos de voltamogramas de $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16: (A) antes, e (B) após reação com partículas magnéticas. Medidas conduzidas sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 63

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo compósito modificados com partículas magnéticas registrados em diferentes soluções tampão pH 7,0, contendo $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16: Britton-Robinson (a), Sörensen (b), McIlvaine (c) e Fosfato (d). $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 65

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo compósito modificado com partículas magnéticas registrados em diferentes concentrações da solução tampão fosfato de pH 7,0 contendo $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16: 0,01 (b), 0,05 (c), 0,1 (e), 0,15 (d) e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (a). $i = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 65

Figura 25 - Voltametria de varredura linear (a) e onda quadrada (b) na concentração de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0). Tempo de pré-concentração: 40 s. 66

Figura 26 - Voltamogramas de Onda Quadrada obtidos para o corante BB16 após pré-concentração com CFMP sobre eletrodo compósito em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) (A): branco (a) $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (b), $3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (c), $4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

(e), $6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (f), $7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (g), $8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (h), $9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (i). Curva analítica obtida para o corante BB16 mais CFMP em tampão fosfato (pH 7,0) com eletrodo compósito modificado (B). $f=30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Tempo de pré-concentração: 15 s..... 68

Figura 27 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo concentrações do corante BB16 entre $1,25 \times 10^{-6}$ e $1,75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 69

Figura 28 - Curva de adição de padrão para determinação do corante BB16 em água destilada contaminada artificialmente com o corante 69

Figura 29 - Cabelo antes (A) e após (B) o processo de descoloração e (C) cabelo tingindo com o corante BB16 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). 70

Figura 30 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo concentrações de BB16 entre $2,0 \times 10^{-7}$ e $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A). Curva de adição de padrão para determinação do corante BB16 em água de lavagem (B). 71

Figura 31 - XIC (cromatograma do íon extraído) m/z 321 referente ao corante BB16 (MM 320). 72

Figura 32 - XIC (cromatograma do íon extraído) m/z 321 referente ao corante BB16 (MM 320) na água de lavagem..... 72

Figura 33 - Comparação dos espectros de UV - Vis de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 em 2 mol L^{-1} de NaOH (24 h) (A) e após neutralização e ajuste do pH a 7,0 (curva B). 73

Figura 34 - (1) XIC (cromatograma do íon extraído) m/z 321 referente ao corante BB16 (MM 320) diluído com NaOH. (2) XIC (cromatograma do íon extraído) m/z 321 referente ao corante BB16 (MM 320). 74

Figura 35 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7) contendo concentrações do corante BB16 entre $2,0 \times 10^{-7}$ e $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A). Curva de adição de padrão para determinação do corante a partir do cabelo tingido (B). 76

Figura 36 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7) contendo concentrações de BB16 entre $2,0 \times 10^{-7}$ e $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 77

Figura 37 - Curva de adição de padrão para a determinação do corante BB16 em extrato de cabelo após a extração em SPE. 77

Figura 38 - Comparação dos espectros de UV - Vis obtidos para $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 (b) e na presença de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ partículas magnéticas modificadas com grupos Tosyla (a) e Ácidos Carboxílatos em meio aquoso (c). 78

Figura 39 - Microscopia eletrônica de varredura da partícula magnética Dynabeads® My One Carboxylic Acid na superfície de um eletrodo compósito (A), da partícula magnética Dynabeads® com o corante BR51 na superfície de um eletrodo compósito (B), da partícula

magnética Dynabeads® na superfície de uma placa de alumínio metalizada com ouro (C) e da partícula magnética Dynabeads® com o corante BR51 na superfície de uma placa de alumínio metalizada com ouro (D). 79

Figura 40 - Espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , correspondentes à partícula magnética com o corante BR51 (a), partícula magnética (b) e o corante BR51 (c).. 80

Figura 41 - Voltamogramas cíclicos obtido para oxidação de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 em tampão fosfato (pH 7,0) sobre o eletrodo de carbono vítreo (a) e eletrodo compósito (b). 82

Figura 42 - Voltamogramas de varredura linear de oxidação de BR51 registrados sobre o eletrodo compósitos em diferentes velocidades de varredura do potencial (A). Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. I vs. v . $I = 68,32 \mu\text{A} + 0,79 v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$, $r^2 = 0,9890$ (B). 82

Figura 43 - Gráficos de Laviron (E_{pa} vs. $\log v / \text{Vs}^{-1}$) para a) primeiro pico anódico do corante BR51 sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7. 83

Figura 44 - Voltamogramas cíclicos obtidos na oxidação do corante BR51 antes (a) e após (b) reação com partículas magnéticas em uma solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0) sobre o eletrodo compósito. Tempo de acúmulo = 30 s. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ 84

Figura 45 - Voltamogramas de varredura linear de oxidação do corante BR51 registrados sobre o eletrodo compósitos com CFMP em diferentes velocidades de varredura do potencial: 10 (a), 25 (b), 50 (c), 75 (d) e 100 mV s^{-1} (e). Solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante (A). Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. I vs. v . $I = 2,21 \mu\text{A} + 0,352 v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$, $r^2 = 0,9961$ (B). 85

Figura 46 - Estudo de adsorção do corante BR51 sobre a superfície do eletrodo compósito em uma solução tampão fosfato em pH 7,0. $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 86

Figura 47 - Voltamogramas cíclicos obtidos para oxidação do corante BR51 sobre o eletrodo compósito para 0,05 V s^{-1} numa solução tampão fosfato (I) em pH: 3 (a), 4 (b), 5 (c), 6 (d), 7 (e), 8 (f), 9 (g); e sobre o eletrodo compósito com partículas modificadas (II) em diferentes pH: 4 (a), 5 (b), 6 (c), 7 (d), 8 (e), 9 (f). 88

Figura 48 - Influência do pH e da corrente sobre a resposta do sensor para $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BR51: antes (A) e após reação com partículas magnéticas (B). Medidas conduzidas sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} ; $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 89

Figura 49 - Voltametria de varredura linear (a) e onda quadrada (b) em 0,10 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0) para $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BR51. Tempo de pré-concentração: 20 s. 90

Figura 50 - (A) Voltamogramas de Onda Quadrada obtidos para o corante BR51 sobre eletrodo compósito modificado com CFMP em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0): branco (a), $8,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (b), $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (c), $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (e), $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (f), $5,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (g). (B) Curva analítica obtida para o corante BR 51 sobre eletrodo compósito modificado com CFMP em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0). $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ 92

Figura 51 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo as seguintes concentrações de BR51: branco (a), amostra de água destilada contaminada artificialmente com BR51 (b), $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (c), $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (e), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	93
Figura 52 - Curva de adição de padrão para determinação do corante BR51 em água destilada contaminada artificialmente com o corante.....	93
Figura 53 - Cabelo antes (A) e após (B) o processo de descoloração e (C) cabelo tingindo com o corante BR51 ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).	94
Figura 54 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo as seguintes concentrações de BR51: branco (a), amostra de água de lavagem (b), $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (c), $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (e), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	95
Figura 55 - Curva de adição de padrão para determinação do corante BR51 em água de lavagem.....	95
Figura 56 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7) contendo as seguintes concentrações de BR51: branco (a), amostra de extrato de fios de cabelo (b), $4,95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (c), $9,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $1,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (e). $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	96
Figura 57 - Curva de adição de padrão para a determinação do corante em extrato de cabelo.	97
Figura 58 - Espectros de infravermelho na faixa de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes à partícula magnética com o corante BY57 (a), partícula magnética (b) e o corante BY57 (c). ..	98
Figura 59 - Voltamogramas cíclicos obtidos na oxidação de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BY57 antes (a) e após (b) reação com partículas magnéticas de carboxilatos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0). Tempo de acúmulo = 20 s. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	99
Figura 60 - Voltamogramas de varredura linear de oxidação do corante BY57 registrados sobre o eletrodo compósitos com partículas magnéticas modificadas em diferentes velocidades de varredura do potencial: 25 (a), 50 (b), 75 (c), 100 (d) e 125 mV s^{-1} (e). Solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante.	100
Figura 61 - Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. I vs. v . $I = 54,36 \mu\text{A} + 0,25 v (\text{mV s}^{-1})$, $r^2 = 0,99631$	100
Figura 62 - Estudo de adsorção do corante BY57 sobre a superfície do eletrodo compósito após 10 s (a), 20 s (b), 30 s (d) e 40 s (c) em uma solução tampão fosfato em pH 7,0. $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	101
Figura 63 - Estudo de adsorção do corante BY57 sobre a superfície do eletrodo compósito em uma solução tampão fosfato em pH 7,0. $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	102
Figura 64 - Voltamogramas cíclicos obtidos para oxidação do corante BY57 sobre o eletrodo compósito para $0,05 \text{ V s}^{-1}$ numa solução tampão fosfato sobre o eletrodo compósito com	

partículas modificadas em diferentes pH: 3 (a), 4 (b), 5 (c), 6 (d), 7 (e), 8 (f), 9 (g) e 10 (h).
..... 103

Figura 65 - Influência do pH sobre a resposta do sensor para $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BY57 após reação com partículas magnéticas. Medidas conduzidas sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 103

Figura 66 - Influência do pH sobre o potencial de pico para $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BY57 após reação com partículas magnéticas. Medidas conduzidas sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ 104

Figura 67 - Voltametria de varredura linear (a) e onda quadrada (b) em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0) para $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BY57. Tempo de pré-concentração: 20 s..... 105

Figura 68 - Voltamogramas de Onda Quadrada obtidos para o corante BY57 sobre eletrodo compósito modificado com CFMP em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) (A): $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (a), $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (b), $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (c), $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (e). Curva analítica obtida para o corante BY57 com CFMP em tampão fosfato (pH 7,0) com eletrodo compósito modificado (B). $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ 107

Figura 69 - Voltametria de onda quadrada para $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BB16 (A), BY57 (B) e BR51 (C) em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0). Tempo de pré-concentração: 15 s (A).
..... 108

Figura 70 - Voltamogramas de onda quadrada registrado sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) mantendo a concentração do corante BR51 e BY57 constante e variando concentrações do corante BB16, $\nu = 50 \text{ mV}$ 109

Figura 71 - Voltamogramas de onda quadrada de oxidação do corante BB16 (pico I), registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) usando partículas magnéticas CFMP em diferentes concentrações de BB16: (a) $5,0 \times 10^{-7}$, (b) $7,5 \times 10^{-7}$, (c) $1,0 \times 10^{-6}$, (d) $1,25 \times 10^{-6}$, (e) $1,5 \times 10^{-6}$ e (f) $1,75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, mantendo constante as concentrações dos corantes BY57 (pico II) e BR51 (pico III) em $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 110

Figura 72 - Curva analítica obtida para BB16 na presença de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ dos corantes BY57 e BR51. $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Tempo de acúmulo = 15 s. 110

Figura 73 - Voltamogramas de onda quadrada de oxidação do corante BB16 (I) e BR51(II) registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) usando CFMP nas concentrações de (a) $5,0 \times 10^{-7}$, (b) $7,5 \times 10^{-7}$, (c) $1,25 \times 10^{-6}$, (d) $1,5 \times 10^{-6}$ e (e) $1,75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 e concentração do corante BB16 = $7,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 111

Figura 74 - Curva analítica obtida para o corante BR51 na presença do corante BB16. $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ 111

Figura 75 - Voltamogramas de onda quadrada para os corantes BB16, BR51 e BY57 em diferentes concentrações em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Concentrações: (a) $9,0 \times 10^{-7}$, (b) $1,51 \times 10^{-6}$, (c) $1,84 \times 10^{-6}$, (d) $2,18 \times 10^{-6}$, (e) $2,66 \times 10^{-6}$. ($f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$). 113

Figura 76 - (A) Curva analítica obtida para o corante BB16. (B) Curva analítica obtida para o corante BR51. (C) Curva analítica obtida para o corante BY51. 113

Figura 77 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo concentrações de BB16, BY57 e BR51 entre $3,9 \times 10^{-7}$ e $1,14 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A). Curva de adição de padrão para determinação do corante BB16 (B), BY57 (C) e BR51 (D) em água potável.	114
Figura 78 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7) contendo concentrações de BB16, BR 51 e BY57 entre $1,64 \times 10^{-6}$ e $4,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A). Curva de adição de padrão para determinação do corante BR51 (B) e BY57 (C) em tintura de cabelo comercial.	115
Figura 79 - Água bruta captada corresponde à mistura das águas do ribeirão das Cruzes e do rio de Anhumas.	116
Figura 80 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7) contendo concentrações de BB16, BR 51 e BY57 entre $2,35 \times 10^{-6}$ e $6,31 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A). Curva de adição de padrão para determinação do corante BB16 (B), BR51 (C) e BY57 (D) em água bruta corresponde à mistura das águas do ribeirão das Cruzes e do rio de Anhumas.	117
Figura 81 - Cromatograma obtido por HPLC para uma solução padrão do corante BR51, comprimento de onda de 520 nm na concentração de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	118
Figura 82 - Cromatograma obtido por HPLC para uma solução padrão do corante BY57, comprimento de onda de 380 nm na concentração de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	119
Figura 83 - Curva analítica para o corante BR51 empregando HPLC.	119
Figura 84 - Curva analítica para o corante BY57 empregando HPLC.	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Determinação de corantes por métodos eletroanalíticos encontrados na literatura.	44
Tabela 2 - Estudo dos parâmetros na técnica de voltametria de onda quadrada para a oxidação do corante BB16 em tampão fosfato pH 7,0.	67
Tabela 3 - Influência da solução tampão ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH 7,0, sobre a corrente de pico referente a oxidação de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 sobre o eletrodo compósito com CFMP. $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	87
Tabela 4 - Influência da concentração da solução tampão fosfato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH 7,0, sobre a corrente de pico referente a oxidação de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 sobre o eletrodo compósito com CFMP. $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	87
Tabela 5 - Estudo dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada para a oxidação do corante BR 51 em tampão fosfato pH 7,0.	90
Tabela 6 - Estudo dos parâmetros na técnica de voltametria de onda quadrada para a oxidação do corante BY57 em tampão fosfato pH 7,0.	106
Tabela 7 - Parâmetros da VOQ selecionados para a determinação simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57.	112
Tabela 8 - Parâmetros analíticos para determinação do corante BR51 por HPLC e voltametria de onda quadrada utilizando eletrodo compósito.	120
Tabela 9 - Parâmetros analíticos para determinação do corante BY57 por HPLC e voltametria de onda quadrada utilizando eletrodo compósito.	121

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Abreviaturas e Siglas

ABP, 2-ABP, 4-ABP – Aminobifenol, 2-Aminobifenol, 4-Aminobifenol

BB16 – Corante *basic brown* 16

BR51 – Corante *basic red* 51

BY57 – Corante *basic yellow* 57

CFMP – Partículas magnéticas modificadas com grupos funcionais carboxilatos

CMC - Complexo de membrana celular

COI - Comitê olímpico internacional

CP - Cromatografia em papel

CV – Carbono vítreo

DAAE - Departamento autônomo de água e esgotos

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

HPLC/DAD - Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo

HPLC/EM - Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas

HPLC/UV - Cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV

IBOPE - Instituto brasileiro de opinião pública e estatística

IMETRO - Instituto nacional de metrologia, qualidade e tecnologia

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MEV - Microscopia de varredura linear

PB - Azul da prússia

PFD - *para*-fenilenodiamina ou *p*-fenilenodiamina

PPD - 1,4-Fenilenodiamina

RP/18 – Fase estacionária de fase reversa C18

RSD - Desvio padrão relativo

SPE- Extração em fase sólida

SRM - Monitorização de reações selecionadas

TGI - Target group index

VC - Voltametria cíclica

VOQ - Voltametria de onda quadrada

Símbolos - Letras latinas

a – Amplitude de pulso	[mV]
e^- – Elétron	
E – Potencial	[V]
E_a – Potencial anódico	[V]
E_p – Potencial de pico	[V]
$E_{p/2}$ – Potencial de pico à meia altura	[V ou mV]
E_{pa} – Potencial de pico anódico	[V ou mV]
E_{pc} – Potencial de pico catódico	[V ou mV]
F – Constante de Faraday	[C]
f – Frequência	[s ⁻¹]
I_{pa} – Corrente de pico anódico	[A ou μ A]
I_{pc} – Corrente de pico catódico	[A ou μ A]
k – Constante de velocidade de transferência eletrônica	
mH^+ – Número de prótons	
n – Número de elétrons	
r – Coeficiente de correlação	
R – Constante universal dos gases	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
T – Temperatura	[K]
v – Velocidade de varredura	[V ou mV s ⁻¹]

Símbolos - Letras gregas

α – Coeficiente de transferência de elétrons	
ΔE – Diferença de potencial	[V]
ΔE_s – Incremento de varredura	[mV]
ΔpH – Diferença de pH	
λ – Absorbância	[nm]
σ – Desvio padrão da média	

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	30
1.1 Características dos corantes de cabelo.....	30
1.2 A estrutura do cabelo.....	31
1.3 Classificação da tintura de cabelo	33
1.3.1 Corantes temporários.....	34
1.3.2 Corantes semipermanentes	34
1.3.3 Corantes permanentes ou oxidativos	36
1.4 Importância da análise de corantes de cabelo.....	39
1.5 Métodos analíticos para determinação de corantes	40
1.6 Sensores eletroquímicos	41
1.7 Uso de partículas magnéticas em sensores analíticos	42
 2 OBJETIVO	 45
 3 PARTE EXPERIMENTAL	 46
3.1 Célula eletroquímica	46
3.2 Equipamentos	46
3.3 Reagentes e soluções	48
3.4 Preparação do eletrodo de carbono vítreo e eletrodo compósito	48
3.5 Procedimento de análise.....	49
3.6 Preparo das amostras.....	50
3.6.1 Tingimento dos fios de cabelo.....	50
3.6.2 Digestão alcalina dos fios de cabelo para remoção do corante	50
3.6.3 Extração por SPE.....	50
3.7 Aplicação do método	50

3.7.1	Análise dos corantes BB16 e BR51 em água de lavagem.....	50
3.7.2	Análise dos corantes BB16 e BR51 em extratos de fios de cabelo	51
3.7.3	Análise simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 em água potável e de rio.....	51
3.7.4	Análise simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 em tintura comercial para cabelo	51
3.8	Análise dos corantes BB16 e BR51 por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo (HPLC/DAD)	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Análise voltamétrica do corante BB16.....	53
4.1.1	Interação do corante BB16 coma CFMP	53
4.1.2	Caracterização morfológica das partículas magnéticas na presença e ausência do corante BB16	55
4.1.3	Avaliação da interação entre corante BB16 e partículas modificadas pelo grupo carboxilato (CFMP) por espectroscopia na região do infravermelho.....	56
4.1.4	Determinação voltamétrica do corante BB16 sobre eletrodo de carbono vítreo não-modificado (CV) e eletrodo compósito modificado com CFMP.....	57
4.1.5	Estudo do efeito do tempo e concentração das CFMP sobre a pré-concentração do corante BB16	59
4.1.6	Efeito da velocidade de varredura	61
4.1.7	Influência do pH sobre a oxidação do corante BB16	62
4.1.8	Influência da composição do eletrólito sobre a oxidação do corante BB16.....	64
4.1.9	Influência da concentração do eletrólito sobre a oxidação do corante BB16.....	65
4.1.10	Voltametria de onda quadrada.....	66
4.1.11	Curva analítica.....	67
4.1.12	Aplicação da metodologia proposta para a determinação do corante BB16 em água de lavagem de tintura de cabelo	70
4.1.13	Determinação do corante BB16 em extrato de fios de cabelo.....	72

4.2 Análise Voltamétrica do corante BR51	78
4.2.1 Interação do corante BR51 com CFMP.....	78
4.2.2 Caracterização morfológica de partículas magnéticas na presença e ausência do corante BR51	78
4.2.3 Estudo de espectroscopia na região do infravermelho para o corante BR51	80
4.2.4 Determinação voltamétrica do corante BR51 sobre eletrodo de carbono vítreo não-modificado (CV) e eletrodo compósito	81
4.2.5 Comportamento voltamétrico do corante BR51 sobre o eletrodo compósito modificado com CFMP.....	84
4.2.6 Estudo de pré-concentração do corante BR51 modificado com CFMP sobre o eletrodo compósito.....	86
4.2.7 Influência da composição do eletrólito sobre a oxidação do corante BR51.....	86
4.2.8 Influência do pH sobre a oxidação do corante BR51	87
4.2.9 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada para a oxidação do corante BR51	89
4.2.10 Curva analítica.....	91
4.2.11 Análise de água coletada da lavagem do cabelo tingido	94
4.2.12 Aplicação da metodologia proposta para a determinação do corante BR51 em extratos de fios de cabelo	96
4.3 CORANTE BY57.....	97
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho para o corante BY57 na ausência e presença de CFMP	97
4.3.3 Efeito da Velocidade de Varredura	99
4.3.4 Estudo de pré-concentração do corante BY57 modificado com partículas sobre o eletrodo compósito.....	101
4.3.5 Influência do pH sobre a oxidação do corante BY57.....	102
4.3.6 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada para a oxidação do corante BY57	105
4.3.7 Curva analítica.....	106

4.4 Determinação simultânea dos corantes temporários BB16 e BR51.....	108
4.4.1 Oxidação dos corantes BB16 e BR51 em meio aquoso	108
4.4.2 Determinação simultânea do corante BB16 na presença dos corantes BR51 e BY57 ..	109
4.4.3 Determinações simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57	112
4.4.4 Aplicações da metodologia proposta para a determinação simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 em água potável e tinturas de cabelo comercial.....	114
4.4.5 Aplicações da metodologia proposta para a determinação simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 em amostras de água coletadas no Departamento Autônomo de Água e Esgotos (DAAE) em Araraquara-SP	116
4.4.6 Comparação entre a metodologia eletroanalítica e cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV	117
 5 CONCLUSÕES FINAIS	 122
 REFERÊNCIAS	 124

1 INTRODUÇÃO

1.1 Características dos corantes de cabelo

O uso de tinturas de cabelo como artifício para melhorar a aparência é uma prática antiga da nossa sociedade. De acordo com informações do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (IMETRO)¹, há mais de 4.000 anos a humanidade faz uso de tinturas capilares, tendo as primeiras ocorrências no Egito antigo, quando foram encontradas múmias com cabelos tingidos com hena, e na Roma antiga, em que pessoas com grisalhas escureciam seus cabelos através de pentes de chumbo umedecidos com vinagre.

O composto *para*-fenilenodiamina (PFD), que é a base para muitos corantes de cabelo dos tempos contemporâneos, foi descoberto primeiramente pelo químico alemão Dr. August Wilhelm Von Hofmann, em meados do século XIX.² A primeira patente, no entanto, de tingimento de cabelo por meio oxidativo é atribuída aos franceses Erdmann e Monnet, no ano de 1883, que usaram a PFD ou tolueno-2,5-diamina como um agente oxidante^{3,4}. A primeira tintura de cabelo de caráter comercial surgiu no início do século XX, mais precisamente em 1907, quando o químico francês Eugene Schueller sintetizou uma mistura chamada “Aureole”, que serviu de inspiração para o surgimento da marca L'Oréal, conhecida mundialmente.⁵

O desejo constante por um melhor aspecto visual faz com que milhões de pessoas no mundo inteiro usem tinturas de cabelo, fazendo deste setor, juntamente com a indústria de higiene pessoal e perfumaria, movimentar milhões de dólares anualmente.⁶ Segundo Søsted et al.⁷, no mundo mais de 50% das mulheres, e uma boa parte da população masculina, usam corantes para cabelo seja ele permanente ou temporário. Estima-se que nos EUA e na Europa aproximadamente de 33% das mulheres com idade acima de 18 anos e algo em torno de 10% dos homens acima dos 40 anos tingem seus cabelos.⁷

Conforme visto no site do Imetro¹, um estudo realizado pela empresa *Target Group Index* (TGI), que faz parte do grupo do Instituto Brasileiro de Opinião Pública e Estatística (IBOPE), apontou que cerca de 26% da população brasileira utiliza tintura para colorir cabelo. Desse percentual, 49% aplicam a tintura por conta própria e 51% recorrem a salão de beleza ou pedem ajuda a terceiros. O TGI ainda ressalta que 85% do total são referentes a mulheres e o restante, 15%, ao público masculino. Em consequência dessa grande procura as indústrias enfrentam o desafio de oferecer produtos eficientes tanto na fixação como na duração da cor frente aos efeitos do sol, lavagens, cloração e etc., bem como na versatilidade de coloração e segurança para uso humano e meio ambiente. Os produtos desenvolvidos para a tintura de

cabelo requerem alguns critérios mais rigorosos que a tintura de tecido. Deve-se considerar que a aplicação não pode ocorrer sob alta temperatura ou necessitar de longo tempo de ação e a cor deve tingir o fio de cabelo, e não tingir o couro cabeludo ou mudar a textura do mesmo. Ainda é necessário oferecer uma coloração estável aos efeitos do ar, sol, luz, transpiração e não ser tóxico e ecotoxicologicamente seguro.⁸

Apesar destes produtos terem impacto importante na vida das pessoas, é importante ressaltar os aspectos que tangem a segurança dos usuários. De acordo com Araldi e Guterres⁸, os produtos cosméticos não são avaliados pela relação risco-benefício, como acontece com os fármacos, e sim num cenário ideal de risco zero. Isto, portanto, está longe de ser a realidade, tendo em vista o grande número de evidências científicas que relacionam a alta exposição à componentes de tinturas de cabelo com o aparecimento de reações alérgicas e câncer.^{9,10}

1.2 A estrutura do cabelo

Os cabelos são formados a partir da base dos folículos pilosos nos quais as células se proliferam e, conforme fluem, ocorre inúmeros processos complexos e entrelaçados de síntese de proteínas, alinhamento estrutural e queratinização que transformam o citoplasma no material fibroso conhecido como cabelo¹¹. Os fios de cabelo consistem de um córtex, cercado por uma cutícula complexa multicamada com (as vezes sem), uma medula central e um complexo de membrana celular (CMC), como mostra a Figura 1A. Quimicamente, os fios são formados por proteínas, lipídios, água, melanina e outros elementos traços.¹²

A cutícula, que consiste da exocutícula e da endocutícula, tem uma função muito importante na regulação de entrada e saída de água ou produtos químicos para o córtex, fornecendo-o proteção contra fatores ambientais externos¹³. Em cabelos totalmente formados, as células cutículas estão na forma de folhas planas e quadradas de 0,5 µm de espessura e 50 µm de comprimento¹¹, formando de 6 a 10 camadas de células que cercam completamente o cabelo. As células das cutículas contêm uma membrana externa fina (entre 5-10 nm), a epicutícula, também conhecida como camada-F (*F-layer*), composta por ácidos graxos conectados à camada de proteína fibrosa profunda através de ligações de tioéster a resíduos de proteína de cisteína cuja característica lhe atribui o caráter hidrofóbico aparente da fibra capilar, fundamental nos mecanismos de tingimento de cabelo¹⁴. A ilustração simplificada de uma seção transversal de uma cutícula capilar pode ser vista na Figura 1B.

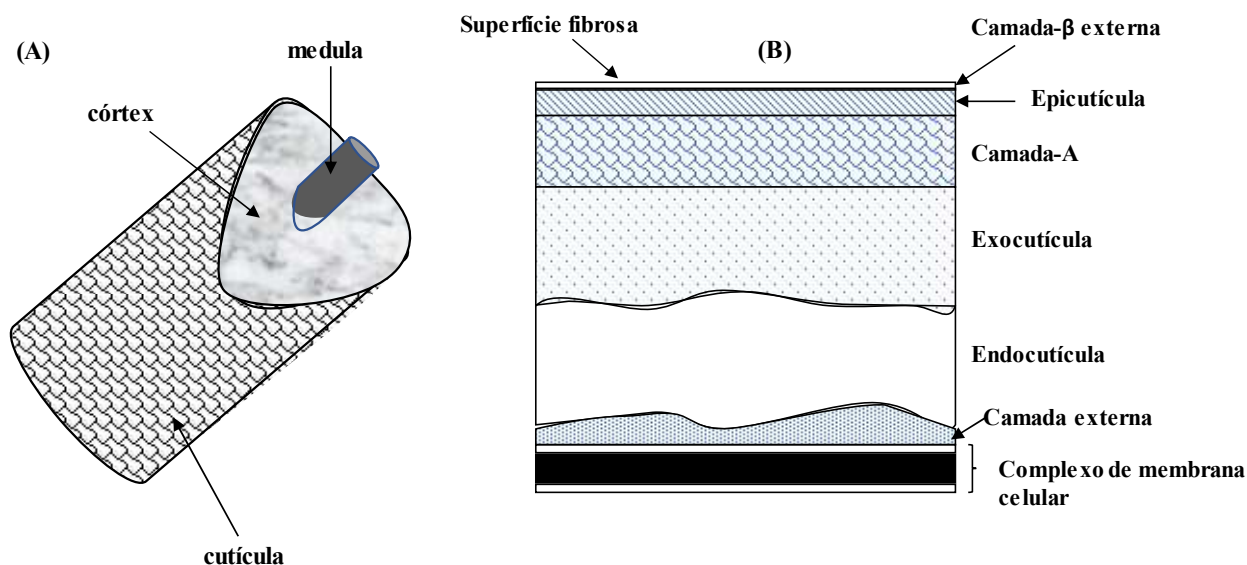


Figura 1 - (A) Visão simplificada de um fio de cabelo humano e (B) Seção transversal de uma cutícula capilar.

Fonte: Baseado em Wolfram¹¹.

Abaixo da cutícula capilar encontra-se o córtex, que é o componente dominante do cabelo, responsável por suas propriedades mecânicas, tais como força e elasticidade, além da cor¹². É constituído por células alongadas, interdigitadas com cerca de 100 µm de comprimento e 5 µm de largura total¹⁴. Localiza-se em torno da medula e suas células contêm matriz proteica de enxofre amorfo, nas quais as cadeias de queratina α -helicoidal estão incorporadas e cuja organização permite que elas sejam extensivamente espalhadas.^{15,16}

Com relação à medula, somente cabelos terminais, ou seja, os cabelos que são grossos, fortes e pigmentados e que estão completamente amadurecidos, podem contê-la¹⁶. Quando presente, a medula pode ser um filamento de único que se estende continuamente através do eixo. Este componente do cabelo é composto de células especializadas com espaços de ar. Tem função isolante e não tem papel importante no processo de tingimento dos cabelos.¹⁶

A coloração do cabelo humano é governada pela quantidade e tipo de melanina produzida e armazenadas nos melanosomas¹⁷, presente principalmente no córtex. As melaninas produzem pigmentos (melanócitos) e tem a eumelanina e a feomelanina com tipos dominantes de melaninas¹⁸ (Figura 2). Cabelos ricos em eumelanina tendem a ter tons mais escuros, enquanto os com maior quantidade de feomelanina tendem a ser loiros.

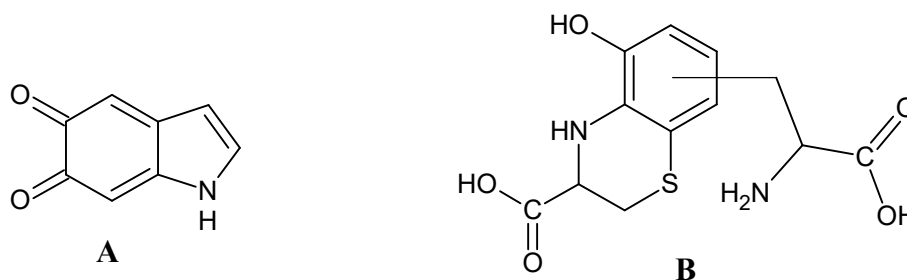


Figura 2 - Estruturas moleculares da (A) eumelanina e (B) feomelanina.
Fonte: Baseado em Morel e Christie¹⁴.

1.3 Classificação da tintura de cabelo

As tinturas para cabelos podem ser derivadas de origem natural, como é o caso da hena, ou de sintética. Os corantes naturais são produzidos, basicamente, a partir do 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (Figura 3), principal corante natural contido nas folhas de Hena (*Lawsonia inermis*).¹⁹ Marzin e Kirkland²⁰ demonstraram, em estudo realizado com ratos, que este composto não apresenta efeito tóxico sobre material genético. Por isso, os corantes naturais têm apresentado mercado ascendente.¹⁸

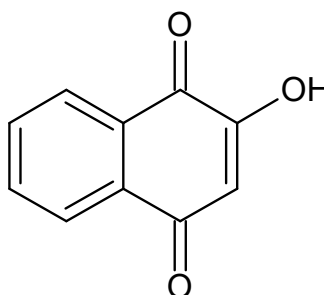


Figura 3 - Estrutura química do 2-hidroxi-1,4-naftoquinona.

Mesmo com as vantagens dos corantes naturais, os corantes sintéticos, devido à grande demanda mundial, têm dominado quase todos os campos de aplicação, inclusive as tinturas para cabelo²¹. Levando em conta o tempo de fixação, os corantes sintéticos são comumente divididos em corantes permanentes, semipermanentes e temporários²². No que diz respeito à química envolvida, os corantes de cabelo podem ser divididos em dois grandes grupos: oxidativos e não oxidativos²³. Os corantes advindos de processos não oxidativos incluem os corantes semipermanentes. Já os que envolvem processos oxidativos, podem ser divididos em três

subcategorias: permanentes, semipermanentes (que apresentam menor brilho e desaparecem com o tempo) e auto oxidativo, que proporciona o aparecimento de cores ao longo do tempo.²³

1.3.1 Corantes temporários

Os corantes temporários, como o próprio nome sugere, são tipos de corantes com efeito de curta duração, muito utilizados por pessoas que querem tingir o cabelo por um pequeno período de tempo²⁴. A principal característica desses produtos é a alta massa molar, que impedem sua penetração no córtex e são depositados na superfície do cabelo²⁵. Sua baixa afinidade com os componentes do cabelo permite que sejam facilmente removidos, por exemplo, usando shampoos aniônicos convencional. A deposição no cabelo ocorre por precipitação ou complexação devido a adição de surfactantes ou polímeros catiônicos em suas formulações.²⁴

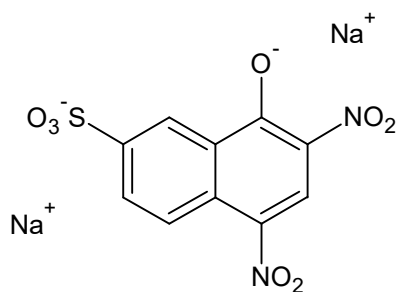
Usualmente, as tinturas temporárias são formuladas usando corantes ácidos solúveis em água. No entanto, corantes básicos também são utilizados pois apresentam alta força de coloração e substantividade. No entanto, são empregados em uma frequência menor que os corantes ácidos devido à baixa estabilidade em solução e à luz. Além disso, a substantividade diferenciada de corantes básicos para cabelos virgens e descolorado podem favorecer em instabilidade do tingimento que atenua contra uma maior utilização desses corantes²⁵. Alguns exemplos desses corantes estão mostrados na Figura 4, conforme classificação do *United States Certified Colors*.

1.3.2 Corantes semipermanentes

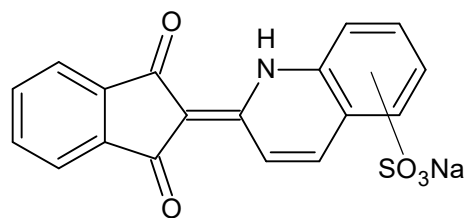
As tinturas semipermanentes são assim chamadas para classificar um grupo de tinturas de cabelo baseado em corantes cujo efeito de coloração tenha duração entre as tinturas temporárias e as permanentes²⁶. Essas tinturas empregam corantes de baixa massa molar, que em sua maioria são derivados de nitroanilinas, nitrofenilenodiaminas e nitroaminofenóis, além de pequena minoria contendo corantes antraquinona e azo²⁷, conforme estruturas químicas mostradas na Figura 5.

Essas tinturas atraem usuários jovens, geralmente de cabelos mais claros, que desejam destacar ou dar uma tonalidade mais brilhante à cor do cabelo.²⁶ O processo de coloração não envolve reações químicas, porém depende da difusão das moléculas do corante para dentro da

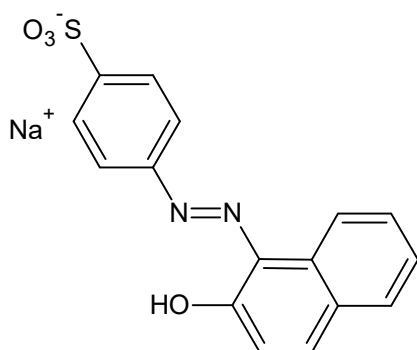
cutícula e parcialmente dentro do córtex do cabelo²⁷. Desse modo, são pouco resistentes à lavagem com shampoos, sendo necessárias de 6 a 12 lavagem para sua remoção.^{26,27}



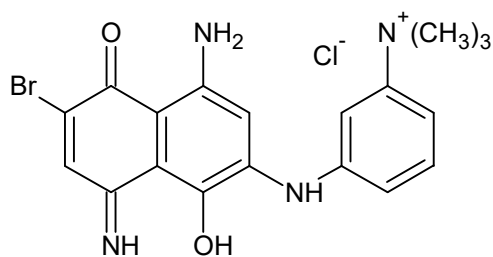
acid yellow 1 (CI 10316)



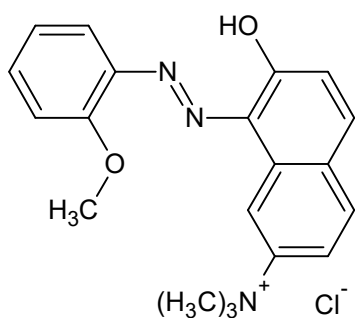
acid yellow 3 (CI 10316)



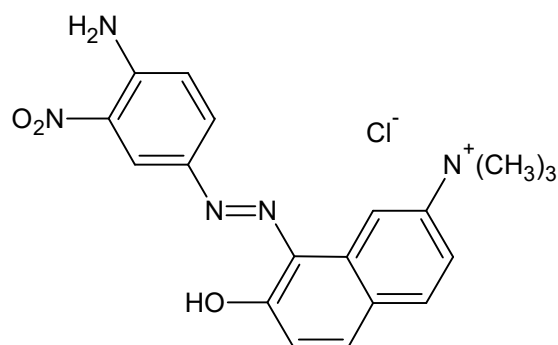
acid orange 7 (CI 11510)



basic brue 99 (CI 56059)



basic red 76 (CI 12245)



basic brown 17 (CI 12251)

Figura 4 - Estruturas químicas encontradas com frequência em tinturas temporárias para cabelos. Nomes com base no Color Index.

Fonte: Baseado em Oliveira et al.¹⁸

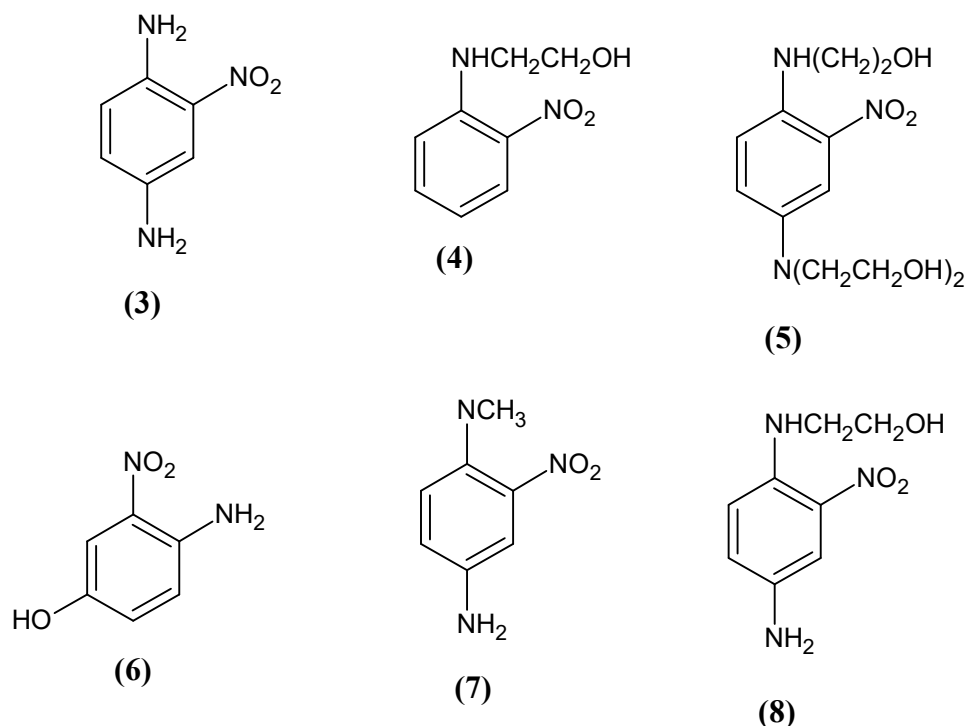


Figura 5 - Estruturas químicas de corantes frequentemente encontrados em tinturas de cabelo semipermanentes.

Fonte: Baseado em Corbett ⁶⁷ e Oliveira et al. ¹⁸

(3) 2-nitro-*p*-fenilenodiamina; (4) *N*-(2-hidroxietil)-*o*-nitroanilina; (5) *N*⁴-(2-hidroxietil)-2-nitro-*p*-anilina; (6) 4-amino-3-nitrofenol; (7) *N*¹-metil-2-nitro-*p*-fenilenodiamina; (8) *N*¹-(2-hidroxietil)-2-nitro-*p*-fenilenodiamina.

1.3.3 Corantes permanentes ou oxidativos

As tinturas a base de corantes permanentes envolvem processos oxidativos e são comercializados em grande escala por todo o mundo. A grande aceitação destes produtos deve-se à versatilidade de aplicação. É possível deixar o cabelo mais claro ou mais escuro e produzir um resultado duradouro, com difícil remoção frente à shampoo. ²⁷

As tinturas permanentes são preparadas usando os seguintes reagentes ²⁶: o primeiro grupo são os intermediários primários que incluem aminofenóis *orto* e *para* substituídos e fenilenodiaminas capazes de sofrer oxidação por peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em condições alcalinas (na presença de amônia, por exemplo), que por sua vez produzirão os corantes. O segundo grupo ou componente são os acopladores que em geral são compostos aromáticos contendo grupos doadores de elétrons arranjados na posição *meta* entre si. Os mais utilizados são *m*-fenilenodiamina, resorcinol, naftóis e seus derivados. Os compostos resorcinol e o *m*-fenilenodiamina são muito utilizados em tinturas de cabelo, e suas estruturas químicas estão

apresentadas na Figura 6. Isoladamente, os acopladores não produzem cores na oxidação, no entanto, conseguem interagir com intermediários primários e um agente oxidante¹⁴. Este agente oxidante é usualmente o peróxido de hidrogênio (amplamente usado) ou um derivado sólido como o peróxido de urea.^{14,26}

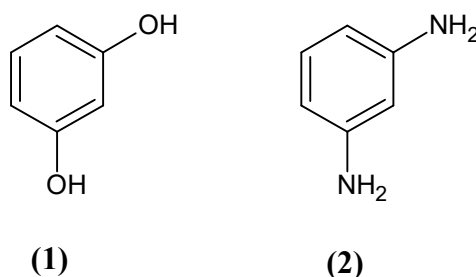


Figura 6 - Estruturas químicas do resorcinol (1) e do *p*-fenilenodiamina (2), agentes acopladores muito empregados nas indústrias de corantes de cabelo.

A cor é gerada logo após a mistura dos ingredientes e envolve reações complexas entre os precursores e o oxidante.²⁸ No processo, primeiramente o agente oxidante (usualmente o H_2O_2) em meio alcalino oxida o intermediário primário formando intermediários reativos¹⁴. Os produtos de oxidação dos intermediários primários (como *p*-aminofenóis e *p*-fenilenodiaminas) podem reagir com os acopladores (por exemplo os *m*-aminofenóis e *m*-diaminobezenos) para formar os corantes propriamente ditos.¹⁶ O meio reacional, geralmente é alcalino com pH em torno de 9 a 10, permitindo que as moléculas dos corantes passem através das cutículas. A tintura normalmente ocorre quando a solução é deixada sobre o cabelo por tempo entre 20 a 40 minutos, para em seguida ser retirada com água.¹¹

Um esquema do processo de formação de tinturas de cabelos permanentes está apresentado na Figura 7, que exemplifica a reação de um intermediário muito utilizado nas indústrias de tintura de cabelo, o *p*-fenilenodiamina, com acopladores diferentes, portanto gerando corantes de tonalidades diferentes. No primeiro processo, a reação de oxidação do *p*-fenilenodiamina (**a**) produz o intermediário imina (**b**), que por sua vez reage com um acoplador nucleofílico tal como resorcinol (**c**) ou *m*-fenilenodiamina (**d**), para produzir corantes leucos (**e**, **f**), que em oxidação adicional produzem seus respectivos corantes indos trinucleares indólicos (**g**, **h**).^{14,28}

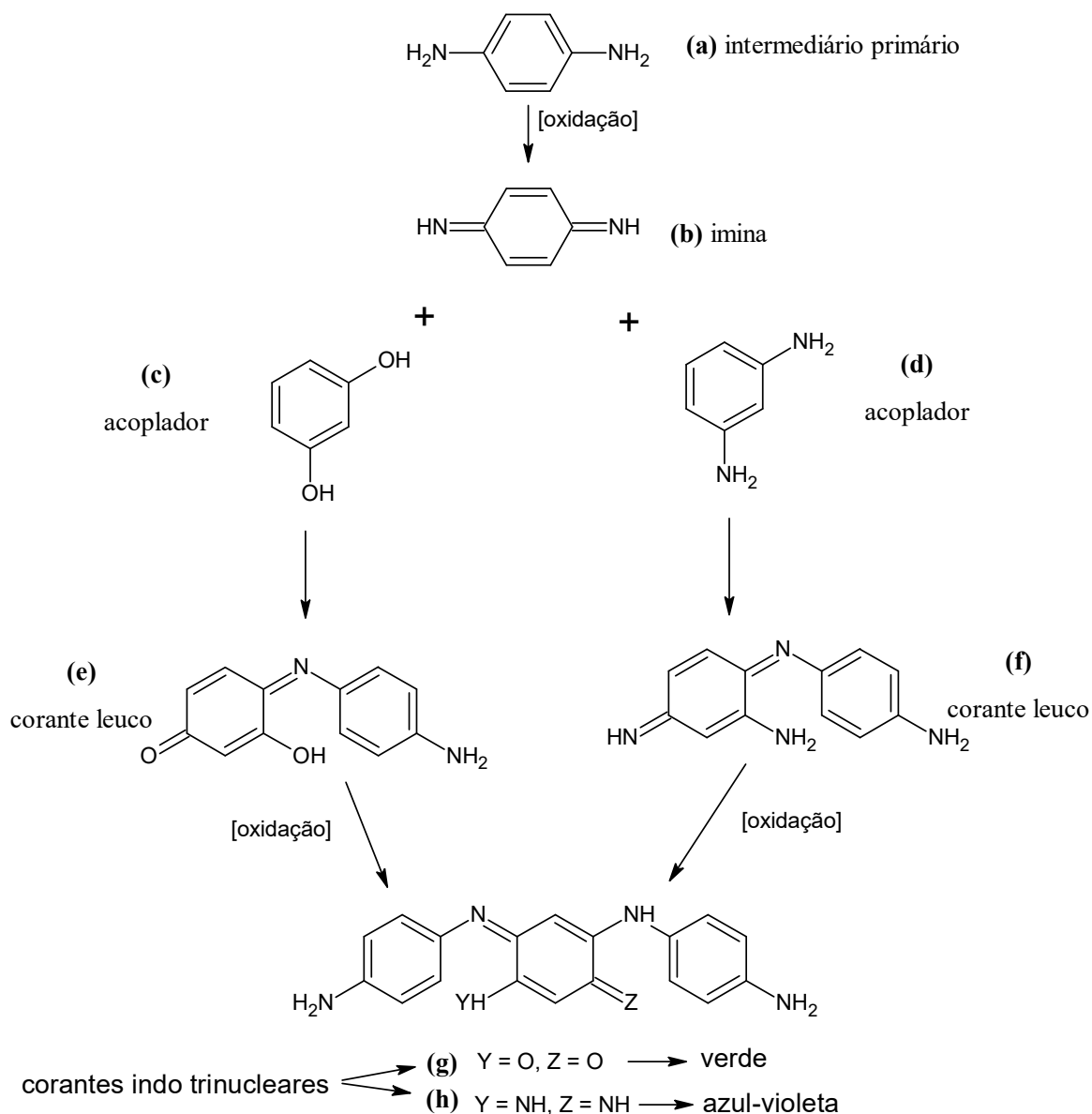


Figura 7 - Formação de corantes indólicos corantes permanentes. Reação usando o *p*-fenilenodiamina como intermediário primário e acopladores resorcinol e *m*-fenilenodiamina.

Fonte: Baseado em Morel e Christie⁵⁴ e Ghosh e Sinha.²⁸

Conforme Oliveira et al.¹⁸, em resumo, fatores como pH, tempo e temperatura de reação, difusão das moléculas para o interior dos fios de cabelo, além da composição, natureza e quantidades dos reagentes, são determinantes para a coloração final da tintura. Além disso, como se trata de reações entre os componentes químicos das formulações capilares e os componentes químicos capilares, a coloração final também depende dos constituintes capilares que evidentemente mudam para cada indivíduo.²⁹

1.4 Importância da análise de corantes de cabelo

A análise do cabelo é amplamente aceita e aplicada na toxicologia forense³⁰⁻³⁴. A sua aplicação para a detecção de drogas de abuso está bem documentada, e vários métodos analíticos são empregados para identificar drogas ilícitas.³⁵⁻⁴² A análise do cabelo também pode fornecer informações importantes sobre uma pessoa através da determinação da composição química do cabelo ou pela extração de DNA a partir do folículo do cabelo⁴³⁻⁴⁴, que permitam determinar a cor do cabelo, presença de corante e, portanto, ajudar os investigadores a compreender as características básicas de um suspeito. Este tipo de análise é tipicamente conduzido pela comparação da amostra com cabelos conhecidos.

O cabelo nestes casos pode dar pistas se uma pessoa esteve ou não em um lugar específico ou tem algo a ver com um objeto particular. No entanto, a identificação do cabelo não é tão específica ou simples como se acredita e usualmente não é considerada como evidência experimental comprobatória.

Deste modo, embora a análise de cabelo seja de grande aceitação em toxicologia forense^{45,46}, ainda não é aprovada pelo Comitê Olímpico Internacional (COI) para controle de agentes dopantes em testes de atletas, mas é aceita em inúmeras cortes de justiça nos últimos anos. Há várias controvérsias acerca da utilização do cabelo como matriz no controle de dopagem por alguns pesquisadores para controle de drogas ilícitas.⁴⁶⁻⁵⁰ Estas controvérsias podem estar relacionadas às características do cabelo tais como teor de melanina, lipofilicidade, permeabilidade dentre outras, que podem ser alteradas por interação com o agente dopante de interesse ou com substâncias exógenas como corantes. Modificações pelo suor e ambiente, também podem ocorrer. Estas e outras modificações podem influenciar na interação das drogas ou alteração original dificultando a elucidação destes compostos ilícitos no cabelo.

A análise dos corantes sintéticos no cabelo, no entanto, ainda não é bem estabelecida, e portanto merece investigação. A utilização de métodos padrão empregando técnicas de detecção mais sensíveis para análise destas substâncias extraídos do cabelo possibilitaria usá-lo como teste *screening* de detecção. Por exemplo, isto poderia auxiliar na identificação de corantes como marcadores de um tipo de cabelo permitindo seu uso na química forense ou para entender a estabilidade e detectabilidade do mesmo após a tintura de cabelo, aumentando em muito a janela de detecção nessa matriz à semelhança do que ocorre em outras matrizes.³³

A literatura relata vários métodos analíticos para a determinação de tinturas de cabelo em formulações comerciais ou em águas residuais, utilizando cromatografia⁵¹⁻⁶⁵ ou métodos

eletroanalíticos.⁶⁶⁻⁶⁹ No entanto, a determinação de corantes sintéticos extraídos de cabelo pode ser útil em muitos aspectos cujas análises requerem baixos limites de detecção e a literatura é carente de técnicas adequadas para este propósito.

Consequentemente, o desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis para a análise de corantes comerciais em fio de cabelo poderia auxiliar sobremaneira em vários aspectos da química forense, tais como verificação do nível prescrito de compostos marcadores em tinturas de cabelo comerciais, estabilidade destes compostos em função de agentes externos, etc. Neste cenário, as técnicas eletroquímicas baseadas em sensores altamente seletivos e sensíveis poderiam ser empregadas com sucesso para a determinação qualitativa e quantitativa de corantes de cabelo comerciais usados na tintura de cabelo.

Deste modo, o presente trabalho desenvolve um sensor eletroquímico utilizando eletrodo compósito com partículas magnéticas para a determinação dos corantes BB16, BR51 e BY57 em água potável e em extratos de fios de cabelo, bem como a determinação simultânea dos mesmos também em água potável e em água rio.

1.5 Métodos analíticos para determinação de corantes

Em virtude da importância econômica dos corantes de cabelo e alguns riscos oferecidos pelo uso de tinturas de cabelo aos usuários, estes produtos são regulados por normas definidas por diversas agências reguladoras.⁷⁰ Para este fim, métodos analíticos capazes de detectar e quantificar corantes de cabelo e seus derivados em matrizes ambientais e fluídos biológicos são importantes tanto para monitorar contaminação ambiental⁷¹ quanto para proteção da saúde humana.

Dentre os métodos analíticos, a cromatografia em papel (CP) é um dos métodos cromatográficos mais antigos utilizados para a separação e determinação dos componentes de corantes destinados a tintura de cabelo⁷², mas é raramente utilizado hoje devido a suas limitações. O método cromatográfico de camada delgada é uma versão posterior à CP e tem merecido destaque na identificação de *para*-fenilenodiamina, resorcinóis e aminofenóis em formulações comerciais, tal como descrito na literatura.⁷² No entanto são métodos pouco sensíveis e com baixa seletividade.

Mariani e colaboradores⁷³ empregaram o método de cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV (HPLC/UV) utilizando uma coluna empacotada com fase estacionária de fase reversa C18 (RP/18) para análise de 11 nitroderivados, 2 antraquinonas, 5 corantes ArianorTM e 8 corantes de cabelo comerciais da marca ArianorTM. As amostras foram

preparadas pela técnica de extração por sonificação com fase móvel 1:1 acetonitrila/água por 10 min e separados pelo modo gradiente usando acetonitrila/tampão fosfato (pH 3 com ácido fosfórico) e detecção no modo UV em comprimentos de onda de 210, 254 e 500 nm. A partir dessas análises foi realizada a quantificação de 1- β -hidroxietilamino-2-nitro-4-bis-(β -hidroxietil)-aminobenzeno, 1-metilamino-2-nitro-4-bis-(β -hidroxietil)-aminobenzeno, *Disperse Blue 3*, 1- β -hidroxietoxi-3-metilamino-4-nitrobenzeno e 1-metoxi-2- β -hidroxietilamino-3-nitrobenzeno em amostras de corantes usadas para tintura de cabelo preto.

Turesky *et al.*⁷⁴ desenvolveram um método analítico para o isolamento, identificação e quantificação de 4-aminobifenol (4-ABP) nas tinturas comerciais de cabelo, o qual foi detectado em oito das 11 tinturas de cabelo e encontrado em tintura de coloração preta, vermelha e loiro, mas não em tinturas de coloração castanha. Alguns grupos de pesquisa avaliaram que o 1,4-fenilenodiamina (PPD), componente chave para o desenvolvimento da cor de muitos corantes capilares permanentes, pode conter tanto o 4-ABP (até 500 ppb) quanto o 2-aminobifenol (2-ABP) (até 70 partes por milhão) e concluíram que isso pode ser uma fonte de contaminação de aminobifenol (ABP) em tinturas para o cabelo.

Um método de eletroforese capilar (EC) para analisar cinco corantes básicos (*basic red 76*, *basic brown 16*, *basic yellow 57*, *basic brown 17* e *basic Blue 99*), foi desenvolvido por Masukawa⁷⁵ (2006), sob condições otimizadas de ácido acético/acetato de amônio contendo metanol. Os autores alcançaram limites de detecção da ordem de 0,7 – 4,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Embora altamente versáteis e eficientes, os métodos eletroquímicos são pouco explorados para determinação de corantes de cabelo. Deste modo, seria altamente pertinente o desenvolvimento de sensores eletroquímicos capazes de determinar corantes de cabelo em extratos de fio de cabelo.

Diante disso, no presente trabalho escolheu-se estudar os seguintes corantes: (a) *basic red 51* e (b) *basic brown 16* e (c) *basic yellow 57* (Figura 8). Estes corantes foram escolhidos em função do seu amplo uso na indústria de cosméticos, principalmente na tintura de cabelos e por todos serem portadores de grupos azo como cromóforo e grupos auxocromos, como: (-N(CH₃)₂, -OH, -N(CH₃)₃ e -N⁺-CH₃).

1.6 Sensores eletroquímicos

Devido a sua simplicidade, a química eletroanalítica tem se revelado o ramo da química analítica com maior diversidade de técnicas disponíveis com diversas vantagens na determinação de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos, nas mais variadas

matrizes, com possibilidade de monitoramento do analito em solventes aquosos e não aquosos.⁷⁶

Dentre suas aplicações, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos é uma das classes de maior destaque entre os sensores químicos. Nesses dispositivos o sensor promove a resposta diretamente relacionada com a quantidade de uma espécie química específica em solução e são indicados para detectar e responder ao analito em estado sólido, líquido ou gasoso.

Nos últimos vinte anos, estes sensores eletroquímicos têm se destacado na Química Analítica por oferecer métodos rápidos, simples e econômicos aplicados na determinação de grande diversidade de analitos de interesse industrial, clínico, ambiental e farmacológico.^{76,77}

Assim, para atender o desenvolvimento destes sensores os eletrodos quimicamente modificados, são particularmente adequados não apenas para determinações analíticas mas também para a investigação de processos e mecanismos físico-químicos tanto de espécies orgânicas como inorgânicas.⁷⁸

Dentro deste contexto, a grande limitação da análise de resíduos de corantes em cabelo é o alto limite de detecção das técnicas empregadas para identificação e quantificação destes corantes e subprodutos provenientes das extrações, usualmente utilizando métodos cromatográficos extremamente trabalhosos e pouco econômicos. No entanto, devido à baixa concentração na maioria das vezes nos deparamos com o problema da pré-concentração, que requer coletas de grandes volumes de amostra para extrações e quantificação posterior, tornando o sistema pouco eficaz. Dessa forma, a versatilidade do uso de eletrodos modificados com partículas magnéticas seria bastante vantajoso para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em sistemas de eletrodos compósitos com imã, capazes de pré-concentrar analitos marcados por partículas magnéticas.

1.7 Uso de partículas magnéticas em sensores analíticos

Nos últimos anos, com o rápido desenvolvimento de materiais nanoestruturados e nanotecnologia nas áreas de biotecnologia e medicina, partículas magnéticas nanométricas têm recebido considerável atenção.⁷⁹ Nanomateriais podem ser preparados utilizando-se diversos compostos, como metais, polímeros, carbono e componentes biológicos. Neste sentido, os nanomateriais magnéticos baseados em Fe_3O_4 têm sido bastante explorados devido a sua propriedade intrínseca, o magnetismo.^{79,80}

Partículas magnéticas, como as de óxidos de ferro, possuem uma habilidade única de se mover pela influência de um campo magnético externo. Usualmente estas partículas

paramagnéticas (magnetitas) não são porosas e são muito estáveis e podem ser formadas por um conjunto de grãos paramagnéticos, os quais são magnetizados na presença de um campo magnético, alinhando seus pólos na direção do campo externo. Quando o campo é removido, os momentos magnéticos randomizam, de modo que a magnetização líquida do conjunto retorna a zero. Este processo pode ser explorado com sucesso na pré-concentração de analitos de interesse quando incorporados neste tipo de partícula.⁸⁰

Neste cenário, a manipulação destes materiais magnéticos em nanoescala aplicados em eletroquímica tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, principalmente para sistemas operando como sensores e biossensores.⁸¹⁻⁸³ Suas aplicações versam na exploração de imobilização de proteínas⁸⁴, detecção de hibridização de DNA⁸⁵. Chen e colaboradores⁸⁶ sintetizaram partículas de magnetita (Fe_3O_4) modificadas com Azul da Prússia (PB) sobre eletrodo de carbono vítreo para aplicações em bioeletrocatalise com muito sucesso. Estudos recentes do grupo da Profa. Pividori e outros autores tem demonstrado o seu uso na construção de imunossensores e genossensores.⁸⁷⁻⁹⁰ Os autores têm usado esferas eletromagnéticas para construções de genossensores eletroquímicos de DNA com alta sensibilidade e seletividade para uma grande quantidade de analitos em baixo nível de concentração.

Muitos sistemas utilizando modificação do analito com partículas magnéticas assumem papel importante na química analítica, devido à propriedade de identificar as espécies de interesse em amostras de grande complexidade por meio de gradiente de campo magnético externo. Dentro deste contexto, foi utilizado neste trabalho sistemas de eletrodos compósitos modificados por ímã capazes de coletar corantes de cabelo do tipo temporários, pré-concentrá-los sobre eletrodos modificados por partículas magnéticas de Fe_2O_3 modificadas por grupo tosíl e carboxílicos e usá-los como extratores destes compostos. Os corantes assim modificados são monitorados pela oxidação eletroquímica do grupo funcional diretamente no eletrodo utilizando em método eletroquímico convencional, tais como as voltametrias cíclica (VC) e de onda quadrada (VOQ).

A etapa de pré-concentração via partículas magnéticas tem fornecido alta sensibilidade quando comparado aos métodos convencionais.⁹¹ Em adição o uso destes dispositivos baseados nos princípios da nanotecnologia tem sido explorado para aumentar a relação sinal/ruído, redução do tempo de resposta, aumento de estabilidade e sensibilidade, e assim obter limite de detecção em concentrações entre nanomolar e picomolar.⁹²

Trabalhos envolvendo a determinação eletroanalítica de corantes temporários ainda são escassos na literatura. A Tabela 1 resume alguns trabalhos encontrados na literatura que determinaram corantes usando técnicas eletroquímicas. Alguns autores usaram sensores

eletroquímicos para determinação de corantes dispersos, que são de grande utilidade da indústria têxtil^{93,97}, e recentemente Hudari et al.⁹⁶ utilizaram eletrodo impresso modificado com grafeno para determinação do azul básico 41, um corante temporário usado em formulações capilares. Tendo em vista a grande utilização de corantes temporários e lacuna existentes na literatura em termos de para a determinação de tais corantes, pretende-se aliar a alta eficiência na pré-concentração através de partículas magnéticas com a alta seletividade dos sensores eletroquímicos, de forma a obter uma metodologia analítica altamente sensível e seletiva na determinação dos diferentes corantes do tipo temporários propostos neste trabalho.

Tabela 1 - Determinação de corantes por métodos eletroanalíticos encontrados na literatura.

Eletrodo	Eletrólito	Método	Faixa linear (mol L⁻¹)	LD (mol L⁻¹)	Analito	Ref.
CV/PGA	DMF/BR	VC	$2,5 \times 10^{-7}$ a $3,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-8}$	DR13	93
CV	DMF/BR	VOQ	$4,0 \times 10^{-6}$ a $18,0 \times 10^{-6}$	$0,9 \times 10^{-7}$	SO7	94
DDB	-	VOQ	$5,0 \times 10^{-7}$ a $8,4 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-8}$	IC	95
SPCE/Gr	BR	VOQ	$3,0 \times 10^{-8}$ a $2,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-9}$	BB41	96
CV/PGA	DMF	VPD	$2,5 \times 10^{-7}$ a $3,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-8}$	DR13	97

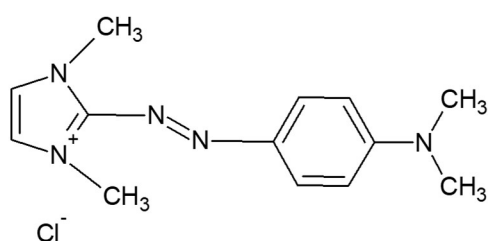
CV – carbono vítreo; PGA – ácido poliglutâmico; VC – voltametria cíclica; LD – limite de detecção; DMF – *N,N*-dimetilformamida; BR-Britton-Robinson; VOQ – voltametria de onda quadrada; VPD – voltametria de pulso diferencial; DDB – diamante dopado de boro; SPCE/Gr – eletrodo impresso modificado com grafeno; BR13 – vermelho disperso 13; SO7 – laranja solvente 7; IC – índigo-camim; BB41 – azul básico 41.

2 OBJETIVO

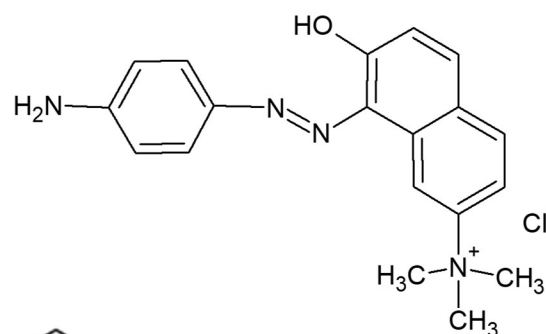
O objetivo do presente trabalho é desenvolver métodos eletroanalíticos sensíveis para a determinação dos corantes do tipo temporário: *basic brown* 16 (BB16), *basic red* 51 (BR51) e *basic yellow* 57 (BY57) em amostras de extratos de fios de cabelo, água potável e em tinturas capilares, utilizando eletrodo compósito modificado com partículas magnéticas modificadas com ácidos carboxílicos (CFMP). Para isto, pretende-se:

- Investigar o comportamento voltamétrico dos corantes BB16, BR51 e BY57 em meio aquoso, sobre o eletrodo compósito antes e após a modificação com CFMP utilizando-se técnicas voltamétricas de varredura linear e onda quadrada;
- Investigar a aplicação dos eletrodos compósito com CFMP na pré-concentração dos corantes BB16, BR51 e BY57 em meio aquoso e sua detecção em corantes extraídos do cabelo, água potável e amostras de tinturas comercial para cabelo.
- Comparação com métodos cromatográficos para validar a detectabilidade do sensor.

BR51



BB16



BY57

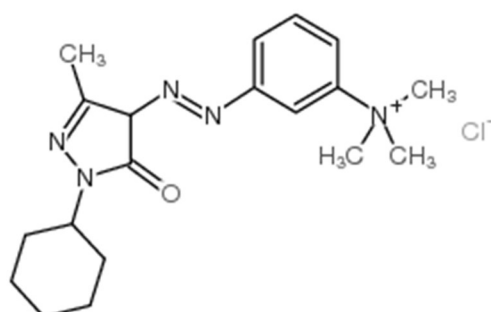


Figura 8 - Estrutura molecular dos corantes temporário: corante *basic brown* 16 (BB16), *basic red* 51 (BR51) e *basic yellow* 57 (BY57).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de compartimento único (Figura 9), contendo eletrodos de Ag /AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrodo de referência, fio de platina como contra – eletrodo, eletrodo de carbono vítreo (área geométrica de $0,07 \text{ cm}^2$) e eletrodo composto (previamente descrito) como eletrodos de trabalhos.

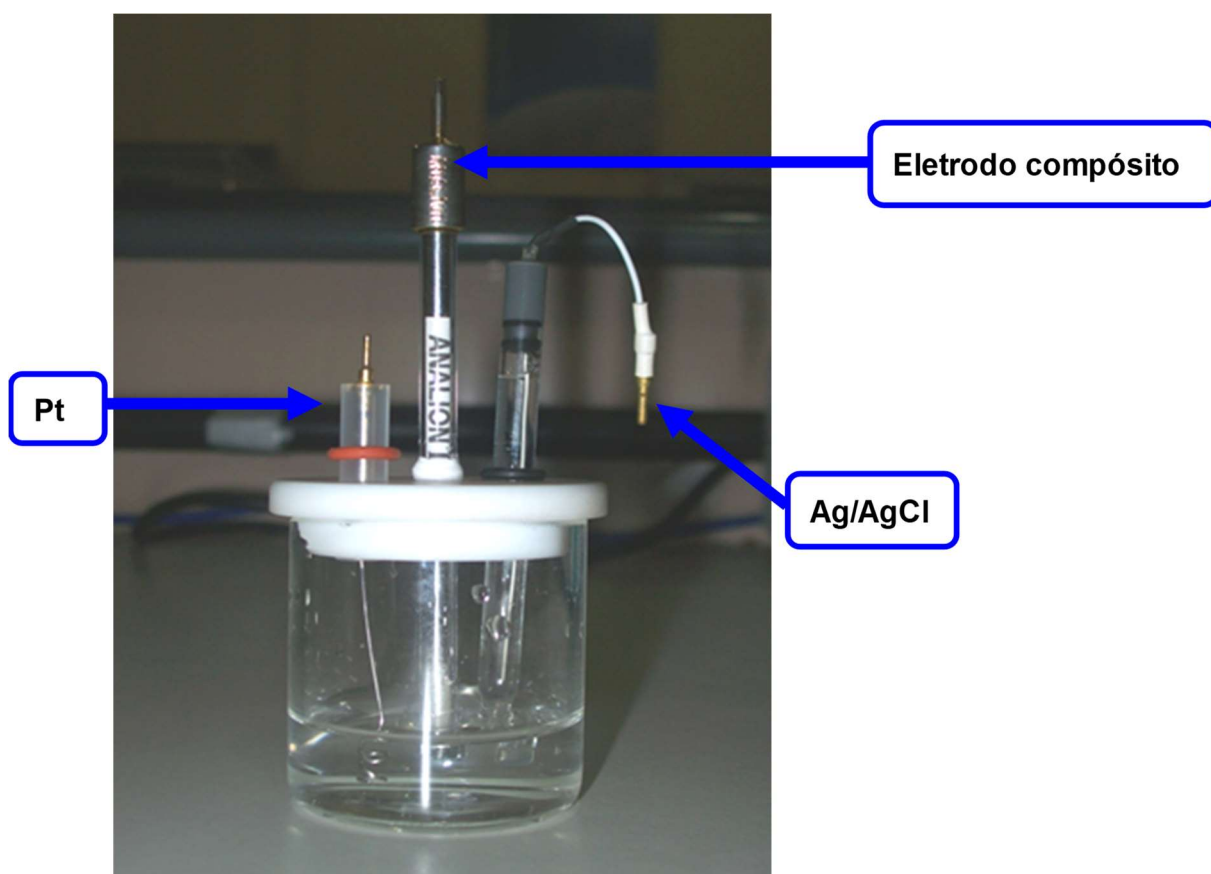


Figura 9 - Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas.

3.2 Equipamentos

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato μ Autolab-2 da EcoChemie, acoplado a um computador dotado de uma interface GPES, utilizando-se as técnicas voltamétricas, voltametria cíclica e onda quadrada.

As medidas de espectrofotometria na região do UV-Vis foram obtidas utilizando-se um espectrofotômetro da Hewlett Packard (HP) modelo 8453 interfaciado na faixa espectral de 200 a 1000 nm em cubeta de quartzo, da marca Hellma, com capacidade de 5,0 mL e caminho óptico de 1,0 cm.

As medidas espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro infravermelho Vertex 70 da Bruker, modelo ATR, na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

As caracterizações morfológicas da superfície dos eletrodos foram feitas no aparelho de microscopia eletrônica de varredura SM – 300 (Scanning Electron Microscope).

As análises de identificação das estruturas dos corantes presentes nas amostras de extratos de fios de cabelo foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com espectrometria de massas (HPLC/EM). As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo Agilent® 1200 equipado com bomba quaternária Agilent® 1200, amostrador automático de alta eficiência Agilent® 1200 e detector de diodo Agilent® 1260 acoplado com espectrômetro de massas 3200 QTRAP (*Linear Ion Trap Quadrupole LC/MS/MS Mass Spectrometer*) e coluna Luna C-18 (2), 5 μm (150 mm x 4.6 mm). Fluxo: 1 mL min^{-1} . Volume de injeção: 20 μL . Temperatura da coluna: 40 $^{\circ}\text{C}$.

A detecção por espectrometria de massas (3200 QTRAP) foi feita através do experimento de varredura de íons no modo de ionização *electrospray* (ESI), modo positivo. Previamente realizou-se a otimização das condições de ionização e parâmetros da fonte para os corantes padrões. Cada corante foi otimizado individualmente no espectrômetro de massas via infusão direta. Experimentos de íons fragmentos (EPI, *enhanced product ion*, utilizando novamente o íon trap linear) também foram conduzidos para maiores informações estruturais dos possíveis produtos formados. Todos os modos de análises foram realizados via software LightSight® da AB SCIEX, onde produtos de degradação foram investigados.

As análises por HPLC/DAD foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-10AT, equipado com duas bombas, injetor automático (volume de injeção de 20 μL) e utilizando detector de arranjo de diodos (modelo SPD-M10AVP). A separação cromatográfica dos corantes analisados foi realizada em coluna analítica de fase reversa e pré-coluna Luna C18, da marca Phenomenex. Fluxo: 1 mL min^{-1} .

As medidas de pH de todas as soluções foram realizadas em um pHmetro (Corning 555), equipado com eletrodo combinado de vidro, após as calibrações necessárias para sua utilização com padrões adequados.

As amostras foram pesadas em dois tipos de balanças de acordo com a precisão necessária: Mettler Toledo A245, com precisão de $\pm 0,1$ mg e Ohyo JK-200.

3.3 Reagentes e soluções

Todos os reagentes químicos usados foram de grau analítico e adquiridos da MERCK (Rio de Janeiro-Brasil). Os corantes de cabelo, BR51, BB16 e BY57 (ARIANOR) e fornecidos pela LCW Corantes, São Paulo, Brasil. As partículas magnéticas modificadas com grupos tosila e carboxílicos (DYNABEADS® M-280 e DYNABEADS® MYONE CARBOXYLNIC) foram obtidas da Dynalotech ASA (Oslo, Noruega).

Soluções estoques dos corantes BR51, BB16 e BY57 em concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ foram preparadas por dissolução direta do corante em água deionizada (MILLI-Q, condutividade de $18,2 \mu \Omega \text{ cm}^{-1}$). As soluções de trabalho foram sempre preparadas pela transferência de alíquotas quantitativas da solução estoque do corante para um volume final na célula eletroquímica.

As soluções tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4$), tampão de fosfato de potássio - hidróxido de sódio ($\text{K}_2\text{PO}_4 / \text{NaOH}$), McIlvaine ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), Sörensen ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$), ftalato ácido de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4 / \text{NaOH}$) e BR ($\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_3\text{PO}_4$) foram preparadas de acordo com os procedimentos descritos na literatura.¹⁰²

Nas análises realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com espectrometria de massas (HPLC/EM), foi utilizado como eluente uma mistura de tais solventes: Água contendo 0,1 % de ácido fórmico e acetonitrila. No modo gradiente de eluição: 0 – 1,5 min (10% ACN), 1,5 – 6,0 min (10 – 90 % ACN), 6,0 – 9,0 min (90 % ACN) e condicionalmente de 5 min em 10 % ACN.

Nas análises por HPLC/DAD, foi utilizada uma fase móvel de 40 % de Acetonitrila e 60 % de solução aquosa de líquido iônico (1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato) 9,0 g L⁻¹.

3.4 Preparação do eletrodo de carbono vítreo e eletrodo composto

Eletrodo de carbono vítreo (CV) de 0,7 cm² foi polido manualmente com alumina com diferentes tamanhos de partículas (0,5; 0,3 e 0,05 μm) da Micropolishing Material, Buehler LTDA por 5 min e lavado com água ultrapura.

Os eletrodos compósitos foram gentilmente cedidos pela Professora Dra. Maria Isabel Pividori (Universidade Autônoma de Barcelona, UAB) e construídos utilizando-se grafite em pó com tamanho de partícula de 50 μm e resina epoxi (Epotek H77) juntamente com o endurecedor comercial (ambos da Epoxy Technology, USA) e um ímã de acordo com metodologia descrita previamente na literatura.⁸⁷⁻⁹⁰ O tratamento da superfície deste eletrodo foi feito com lixas d'água com granulações 600 e 1200, antes de cada medida eletroquímica.

3.5 Procedimento de análise

A interação das partículas magnéticas com os corantes de cabelo foi realizada da seguinte forma: primeiramente adicionou-se no *ependorf* (5 mL) uma solução de partículas magnéticas na concentração de 0,1 mg mL^{-1} . Em seguida, o eletrodo compósito previamente limpo foi imerso nessa solução por um tempo de 50 s, como mostra a Figura 10. Após esse tempo, o eletrodo compósito já modificado na sua superfície com as partículas magnéticas, foi transferido para uma célula eletroquímica contendo 10 mL de eletrólito tampão fosfato pH 7,0 com $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante. Após um tempo de pré-concentração de 30s do corante na superfície do eletrodo, foi registrado voltamogramas de oxidação e/ou redução dos corantes, com técnicas de voltametria cíclica e/ou onda quadrada. Esse procedimento foi realizado da mesma forma para análises de todos os corantes estudados.

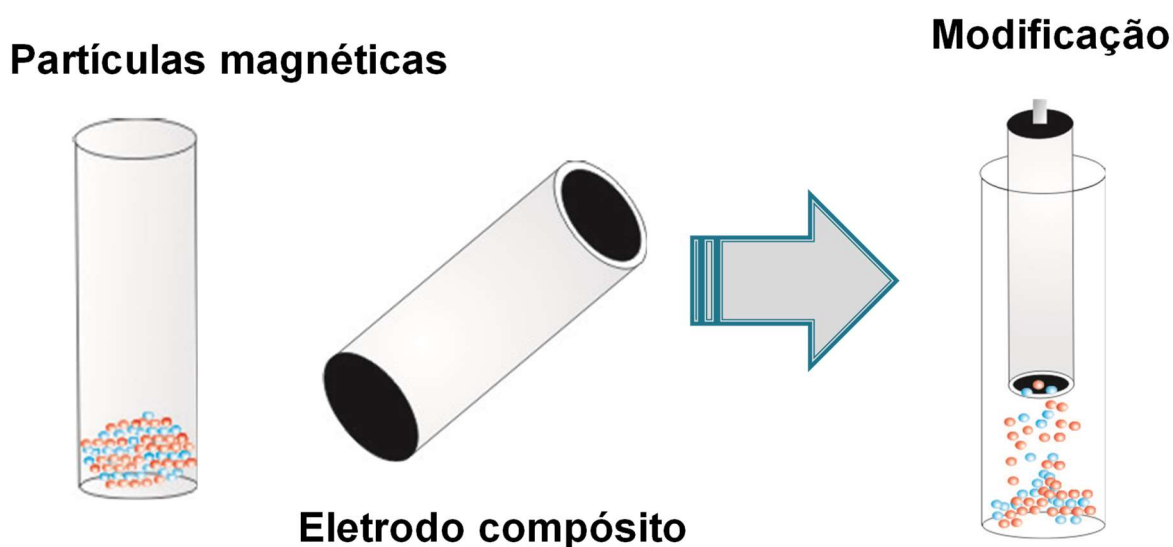


Figura 10 - Esquema ilustrativo da modificação da superfície do eletrodo compósito com as partículas magnética CFMP.

3.6 Preparo das amostras

3.6.1 Tingimento dos fios de cabelo

Após descolorir o cabelo com água oxigenada 30 V, o cabelo foi lavado e seco em temperatura ambiente e tingido com os corantes *basic brown 16*, *basic red 51* e *basic yellow 57* na seguinte concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Pesou-se 1,0 g do cabelo já previamente seco e descolorido. Em seguida foi colocado em um béquer contendo 70 mL do corante por 20 min para ocorrer o tingimento. Depois de tingido, o cabelo foi lavado com sabão neutro. A água de lavagem foi guardada para procedimento de análise.

3.6.2 Digestão alcalina dos fios de cabelo para remoção do corante

Após o cabelo tingido, foi realizada sua digestão alcalina. Foi pesado 1,0 g do cabelo tingido e incubado em 20 mL de uma solução de NaOH (2 M) por 24 horas à temperatura de 37 °C. Antes de realizar os experimentos, o pH da amostra foi ajustado à pH 7,0, uma vez que todas as otimizações foram feitas neste valor de pH. No passo seguinte, 50 µL da amostra foram diluídas em 10 mL do eletrólito de suporte, e as respectivas curvas voltamétricas de onda quadrada foram registradas. A seguir as amostras foram submetidas à adição de 0,25 µL da solução do padrão para cada corante a partir de uma concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.3 Extração por SPE

Nas medidas submetidas à análise no espectrofotômetro de massas foi necessário realizar o pré-tratamento das amostras. Para isto, o cartucho de extração em fase sólida STRATA-X foi ativado com 3 mL de metanol, em seguida a amostra foi condicionada com 3 mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob pH 2,0. A eluição foi realizada com 3 mL de metanol e em seguida analisada no espectrômetro de massas.

3.7 Aplicação do método

3.7.1 Análise dos corantes BB16 e BR51 em água de lavagem

Amostras de água de lavagem coletadas seguindo procedimentos descrito na seção 3.6.1 foram analisados por voltametria de onda quadrada sob condições otimizadas ($f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$). Uma alíquota de 1 mL da solução estoque da água de lavagem foi diretamente transferida para a célula eletroquímica contendo 10 mL de eletrólito tampão fosfato pH 7,0 e os voltamogramas registrados entre 0,2 e 0,5 V e 0,4 e 1,0 V, respectivamente para os corantes BB16 e BR51. A concentração da amostra foi determinada pelo método da adição de padrão a partir de soluções de corantes de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram feitas em triplicata para cada amostra.

3.7.2 Análise dos corantes BB16 e BR51 em extratos de fios de cabelo

Amostras dos extratos de fios de cabelo obtidas segundo procedimento descrito na seção 3.6.2 foram analisados por voltametria de onda quadrada sob condições otimizadas ($f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$). Uma alíquota de 100 μL da solução de cada amostra foi diretamente transferida para a célula eletroquímica contendo 10 mL de eletrólito suporte e os voltamogramas de onda quadrada foram obtidos. A concentração da amostra foi determinada pelo método da adição de padrão com soluções padrões dos corantes de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

3.7.3 Análise simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 em água potável e de rio

Análises de BB16, BR51 e BY57 em amostras de água potável e de rio foram realizadas fortificando as amostras coletadas no Departamento Autônomo de Água e Esgotos (DAAE) em Araraquara-SP com $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de soluções padrões de BB16, BR51 e BY57. Alíquotas de 50 μL das soluções foram transferidas diretamente para uma célula eletroquímica de 10 mL tampão fosfato pH 7,0. As análises eletroanalíticas foram feitas no intervalo de potencial de 0,2 a 1,1 V em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . A concentração da amostra foi determinada pelo método da adição de padrão com soluções de referência dos corantes $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

3.7.4 Análise simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 em tintura comercial para cabelo

As análises para determinação simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 em amostra comercial de tintura de cabelo foram realizadas utilizando amostras de corante capilar comercial da marca Color Express®. 1,0 g da formulação foi dissolvida em 5 mL de água ultrapura. Em seguida, 50 μL da solução, sem prévio tratamento, foram transferidas diretamente para cela

eletroquímica contendo 10 mL tampão fosfato pH 7,0. Para determinação da concentração de BB16, BR51 e BY57 na amostra, utilizou-se o método de adição de padrão. As análises eletroanalíticas foram feitas no intervalo de potencial de 0,2 a 1,1 V em velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

3.8 Análise dos corantes BB16 e BR51 por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo (HPLC/DAD)

Um método empregando a cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizado visando à comparação com os resultados obtidos por voltametria de onda quadrada.

A fase móvel utilizada foi 40 % Acetonitrila e 60 % de solução aquosa de líquido iônico 9,0 g L⁻¹. O fluxo da fase móvel foi de 1 mL min⁻¹ e o volume de injeção de 20 µL. Foram construídas curvas analíticas variando a concentração dos corantes de 5 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ a 6,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise voltamétrica do corante BB16

4.1.1 Interação do corante BB16 com a CFMP

A Figura 11 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos antes (b) e após 40 s da reação com $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de corante BB16 em meio aquoso e $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de partículas modificadas por grupos tosila (a) e carboxílicos (c) em tampão de fosfato de pH 7,0. O corante BB16 apresenta duas bandas de máxima absorbância em $\lambda = 416 \text{ nm}$ e $\lambda = 482 \text{ nm}$ e um ombro em $\lambda = 550 \text{ nm}$. O grupo cromóforo monitorado em $\lambda = 482 \text{ nm}$ apresenta relação linear entre absorbância e concentração no intervalo de $8,0 \times 10^{-6}$ a $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante segundo a equação: $y = -0,0051x + 6984,94$, $r^2 = 0,9983$. No entanto, observa-se uma diminuição de 60% na absorbância após reação do corante com CFMP modificada com o grupo carboxilato, indicando que a reação com as partículas magnéticas é mais efetiva quando a magnetita é derivada com grupos carboxílicos. Os espectros obtidos para a partícula modificada com o grupo tosila não mostra significativa alteração indicando ausência de interação.

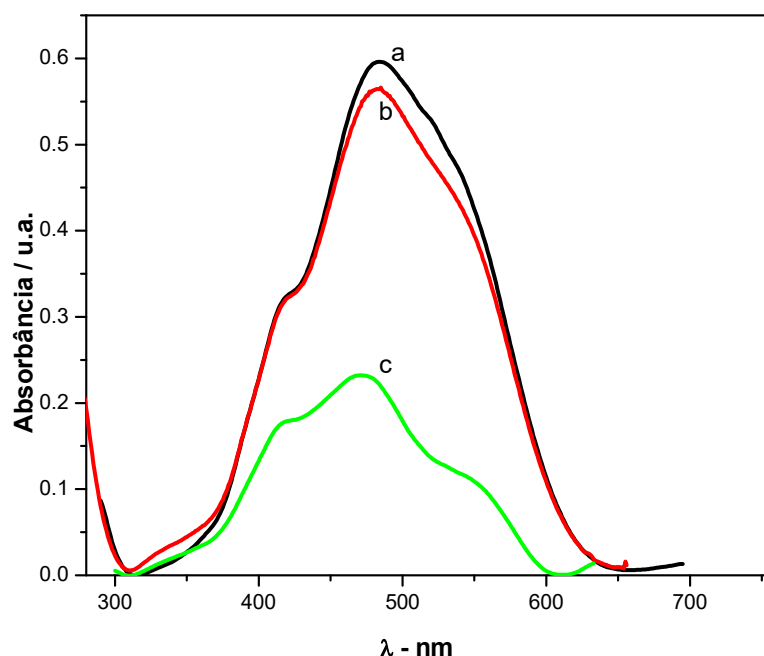


Figura 11 - Comparação dos espectros de UV - Vis obtidos para o corante BB16 ($3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de partículas magnéticas ($0,1 \text{ mg / mL}$) modificadas com grupos tosila (a) e carboxilatos (c) em tampão de fosfato de pH 7,0.

A influência da concentração de partículas CFMP sobre os espectros do corante BB16 foi estudado mantendo-se constante a concentração de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 e variando a concentração das CFMP entre 0,05 a $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. A absorvância em $\lambda = 482 \text{ nm}$ diminui em até 42 % quando aumenta até $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. Acima desta concentração, a diminuição é menor e deste modo escolheu-se esta concentração de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de CFMP para as medidas posteriores.

A fim de avaliar a influência do tempo de reação entre o corante e as partículas magnéticas modificadas com carboxilatos, foi feito um estudo no intervalo de tempo entre 10 a 60 s, como mostra a Figura 12.

Análise dos espectros obtidos apresentaram um ligeiro aumento na intensidade dos picos de absorvância com o aumento do tempo de reação entre 25 a 45 s, sugerindo que a reação entre o corante e as partículas magnéticas modificadas com carboxilatos acontece de forma bem rápida (Figura 12). Deste modo, o tempo de reação de 30 s foi adotado nas medidas posteriores.

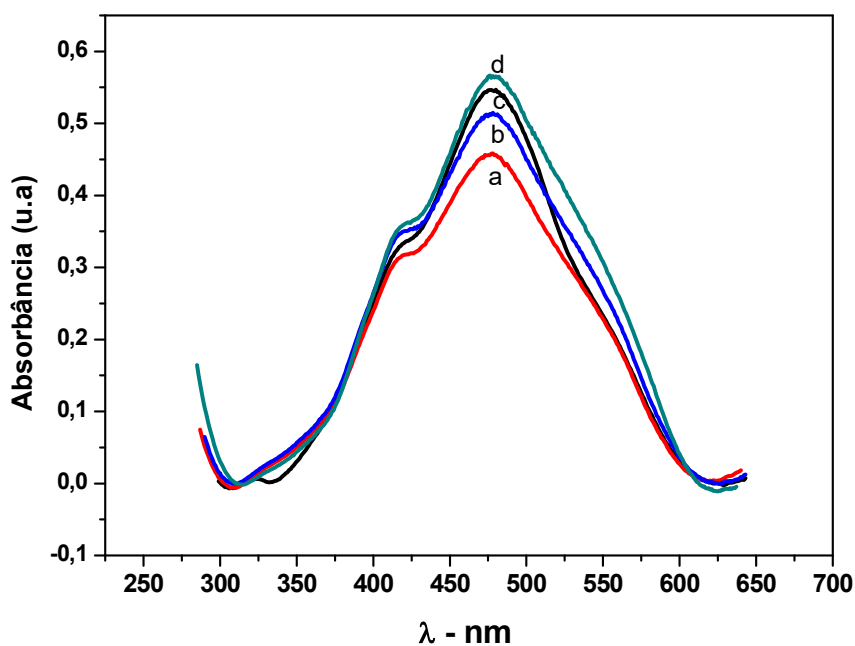


Figura 12 - Variação do tempo de pré-concentração mantendo constante a concentração de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de partícula em tampão fosfato pH 7 (I): (a) 25 s, (b) 35s, (c) 55 (d) 45 s.

4.1.2 Caracterização morfológica das partículas magnéticas na presença e ausência do corante BB16

A Figura 13 apresenta as imagens de microscopia de varredura linear (MEV) das CFMP na presença e ausência do corante BB16. Para melhor efeito de visualização e comparação, foram realizados em dois tipos de superfícies (eletrodo compósito e placa de alumínio metalizada com ouro). Estas partículas magnéticas possuem uniformidade e são bem estabilizadas com 1,0 μm de diâmetro.

As imagens utilizando as aproximações de 500 vezes na superfície da placa de alumínio (C) e metalizada com ouro (D) modificado mostraram grande diferença quando comparadas à superfície do eletrodo compósito que apresenta grande rugosidade e porosidade. Observa-se ainda que estas partículas magnéticas possuem uniformidade e são bem estabilizadas com 1,0 μm de diâmetro (Figura 13C) e que na presença do corante BB16, já se identifica as partículas magnéticas recobertas pelo corante (Figura 13D).

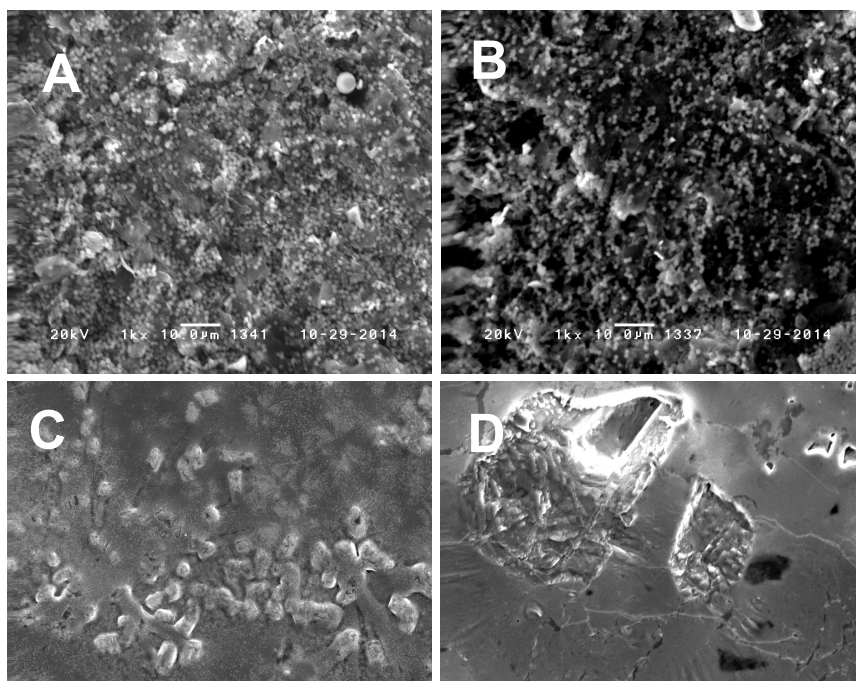


Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura da partícula magnética Dynabeads® My One Carboxylic Acid na superfície de um eletrodo compósito (A), da partícula magnética Dynabeads® com o corante BB16 na superfície de um eletrodo compósito (B), da partícula magnética Dynabeads® na superfície de uma placa de alumínio metalizada com ouro (C) e da partícula magnética Dynabeads® com o corante BB16 na superfície de uma placa de alumínio metalizada com ouro (D).

4.1.3 Avaliação da interação entre corante BB16 e partículas modificadas pelo grupo carboxilato (CFMP) por espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 14 mostra os estudos de espectroscopia na região do infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} correspondentes à partícula magnética modificada com grupos carboxilatos (NP) (b), para o corante BB16 (a) e do produto da reação entre partícula magnética e o corante BB16(c).

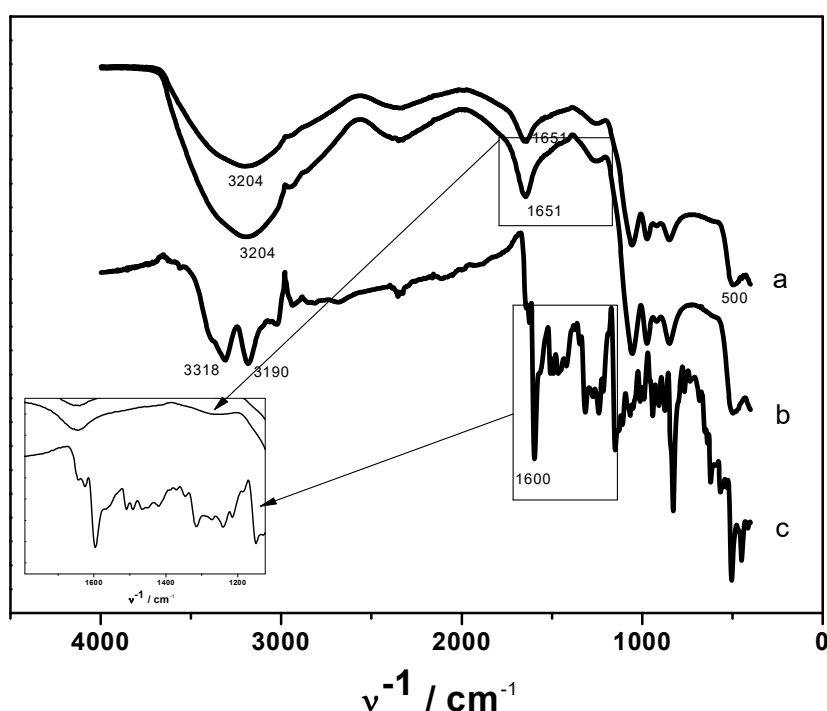
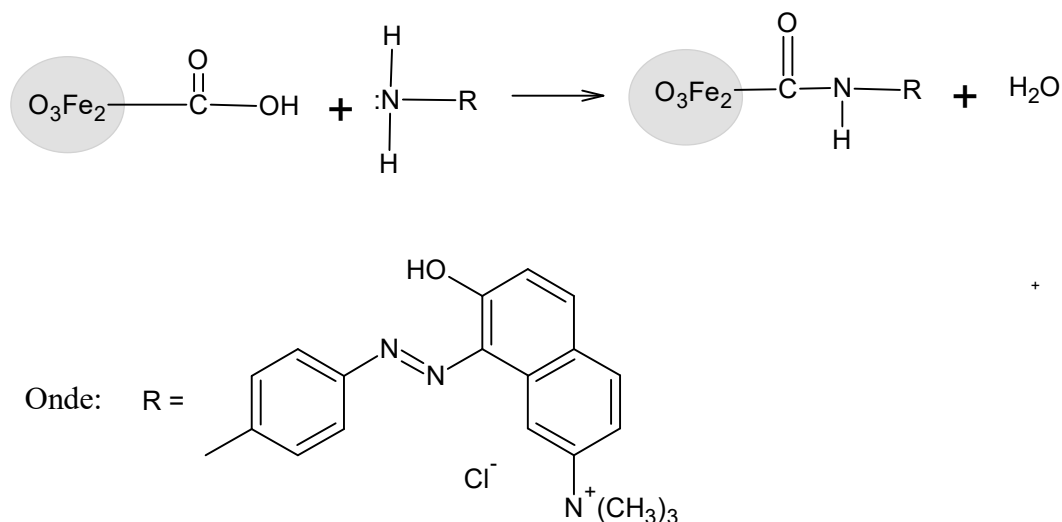


Figura 14 - Espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , correspondentes à partícula magnética com o corante BB16 (a), partícula magnética (b) e corante BB16 (c).

A curva 14c, apresenta o espectro do corante BB16 e mostra duas bandas em 3318 cm^{-1} e 3190 cm^{-1} atribuídas ao grupo amino no corante que desaparecem, apresentando somente uma banda larga e intensa em 3204 cm^{-1} no produto CFMP + BB16. Isto é atribuído à absorção de deformação axial de O-H dos ácidos carboxílicos presente nas partículas magnéticas e perda das bandas do grupo amino do corante (curva b). Este resultado evidencia que provavelmente a reação entre corante e CFMP ocorre pela interação entre grupo carboxilato e grupo amina do corante. Verifica-se também que há uma banda de absorção de intensidade média em 1600 cm^{-1} , correspondente à deformação angular simétrica no plano de N-H no corante + CFMP evidenciando a interação da amina secundária presente na estrutura do corante

BB16 com o grupo o carboxilato existente nas partículas magnéticas (Esquema 1), uma vez que essa banda desaparece quando o corante está adsorvido nas partículas magnéticas (curva a).

Esquema 1 - Interação do grupo carboxila da partícula magnética com o BB16.



4.1.4 Determinação voltamétrica do corante BB16 sobre eletrodo de carbono vítreo não-modificado (CV) e eletrodo composto modificado com CFMP

A Figura 15 compara voltamogramas cíclicos obtido para oxidação de $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do corante BB16 em tampão fosfato pH 7,0 sobre eletrodo de carbono vítreo (a) e no eletrodo composto (b) ($0,1 \text{ V s}^{-1}$). Sobre o eletrodo de carbono vítreo, o corante é oxidado em $E_a = + 0,42 \text{ V}$ e apresenta um pico de redução na varredura reversa em $E_p = + 0,38 \text{ V}$ com $E_{pa} - E_{pc} = 61\text{mV}$, a relação entre $I_{pa} / I_{pc} = 1$ mostrando uma reação de composto reversível.⁹⁹ Com o eletrodo composto observa-se uma corrente de pico de aproximadamente 10 vezes maior que no eletrodo de carbono vítreo. A relação entre $I_{pc} / I_{pa} = 0,51$ e variação entre $E_{pc} - E_{pa} = 61 \text{ mV}$.

Por meio da seguinte equação⁹⁹,

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{56,5}{n} \text{ mV} \quad (1)$$

estima-se que o mecanismo de eletro-oxidação do corante BB16 sobre o eletrodo composto com CFMP envolve aproximadamente um elétron ($n = 0,94$).

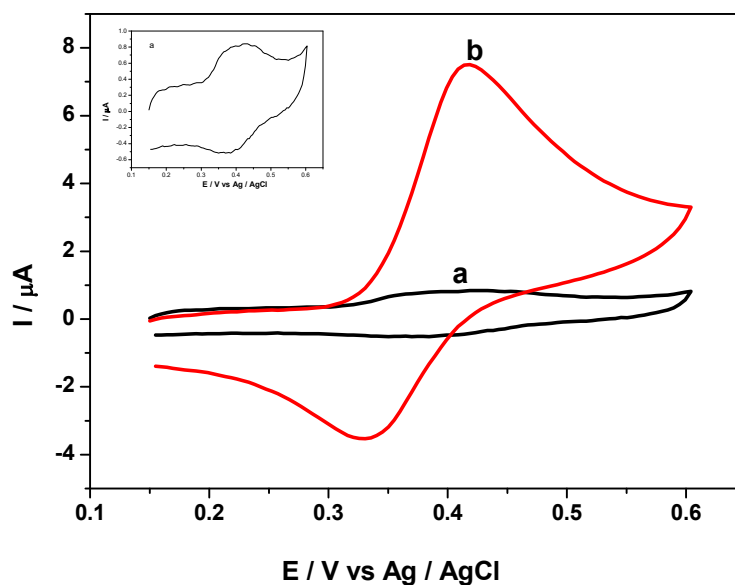


Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtido para oxidação de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BB16 em tampão fosfato (pH 7,0) sobre o eletrodo de carbono vítreo (a) e eletrodo compósito (b). Inserção: Ampliação da curva a.

A Figura 16 compara os voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação de corante BB16 ($3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 7,0 sobre o eletrodo compósito antes (curva a) e após (b) 40 s de pré-concentração do corante na presença de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ CFMP. A corrente é quatro vezes mais intensa na presença de CFMP, sugerindo que o corante + CFMP são acumulados na superfície do eletrodo. A razão entre $I_{pa} / I_{pc} = 0,91$ e $E_{pa} - E_{pc} = 10 \text{ mV}$ foi obtida para o par de pico de oxidação / redução do corante. Por outro lado, a oxidação direta do corante BB16 sem modificação com CFMP mostra uma relação entre $I_{pa} / I_{pc} = 0,51$ e $E_{pa} - E_{pc} = 90 \text{ mV}$. Substituindo esse valor na Equação 1, obteve-se o valor de $n = 0,93$. Este comportamento indica que o corante BB16 é pré-concentrado no eletrodo compósito modificado e oxidado no estado adsorvido, pois a diferença $E_{pa} - E_{pc}$ é aproximadamente igual a zero.

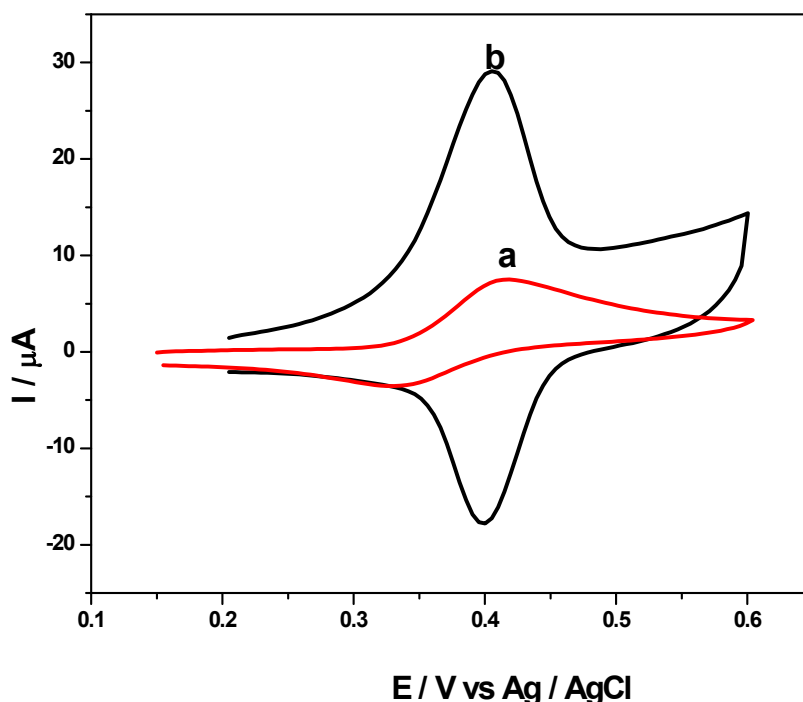


Figura 16 - Voltamogramas cíclicos obtidos na oxidação de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 antes (a) e após (b) reação com partículas magnéticas de carboxilatos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0). Tempo de acúmulo = 40 s. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

4.1.5 Estudo do efeito do tempo e concentração das CFMP sobre a pré-concentração do corante BB16

A Figura 17A ilustra a influência do tempo de pré-concentração (0 - 50 s) sobre os voltamogramas cíclicos obtidos para o corante BB16 + CFMP sobre o eletrodo composto. Os experimentos foram realizados registrando-se os voltamogramas cíclicos para o eletrodo inserido numa solução contendo $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante em tampão de fosfato pH 7,0 com $0,10 \text{ mg mL}^{-1}$ de CFMP, pré - acumulada em tempo controlado e transferidos para uma nova solução contendo apenas tampão fosfato de pH 7,0. O par de picos correspondentes a oxidação / redução do corante BB16 aumentou de 10 a 40 s, como mostrado na Figura 17B, o que indica que o corante + CFMP é pré-concentrado neste intervalo de exposição na superfície do eletrodo. Máxima intensidade de pico foi observada após 40 segundos, sugerindo saturação do corante + CFMP depositado sobre o eletrodo composto. Assim, nos estudos posteriores definiu-se o tempo de 40 s de exposição da solução contendo corante + CFMP.

O efeito da concentração das CFMP foi investigado mantendo-se constante a concentração do corante em $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados são mostrados na Figura 18. As maiores correntes para a oxidação do corante BB16 foram observadas usando as concentrações

0,1 e 0,15 mg L⁻¹ das CFMP. Foram utilizadas na pré-concentração e, portanto, a concentração de CFMP adotada nas medidas posteriores foi de 0,1 mg mL⁻¹.

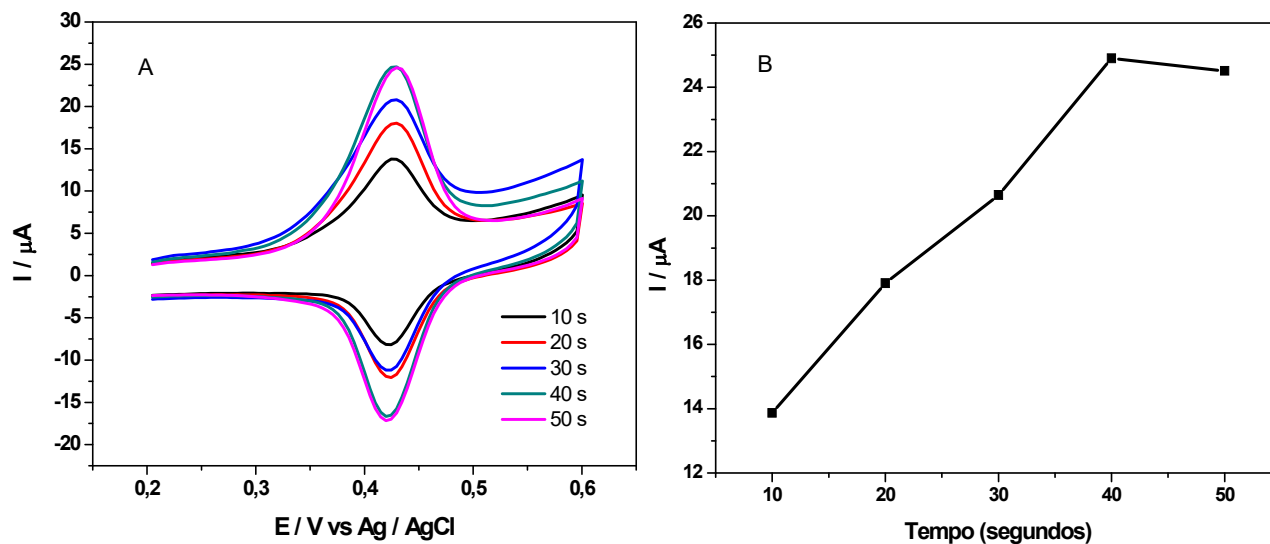


Figura 17 - Estudo de adsorção do corante BB16 sobre a superfície do eletrodo composto em uma solução tampão fosfato de pH 7. $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

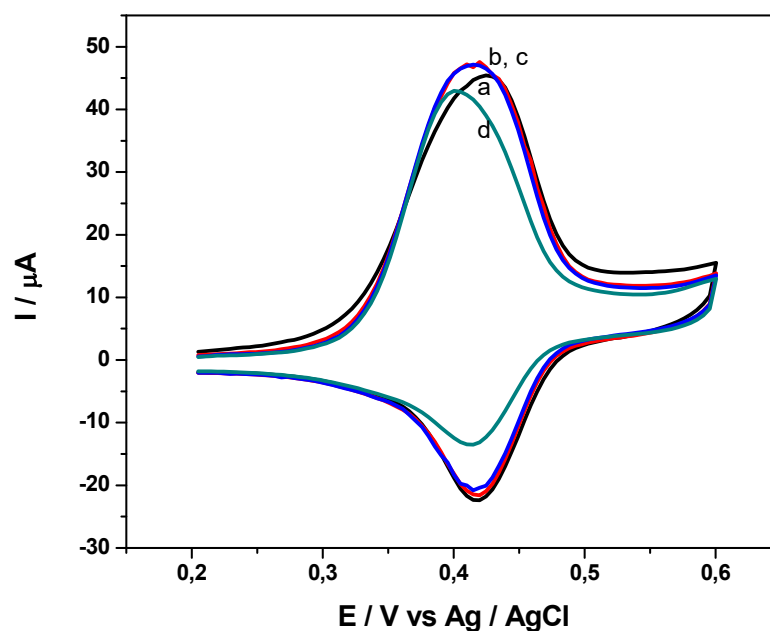


Figura 18 - Voltamogramas cíclicos registrados para a oxidação do corante em tampão fosfato (pH 7,0) contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de corante BB16 submetido a pré-concentração na presença de CFMP: (a) 0,05 mg mL⁻¹, (b) 0,1 mg mL⁻¹, (c) 0,15 mg mL⁻¹ e (d) 0,2 mg mL⁻¹.

4.1.6 Efeito da velocidade de varredura

A influência da velocidade de varredura foi investigada no intervalo de 10 a 200 mV s^{-1} para a oxidação de $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 em tampão fosfato sobre o eletrodo composto (Figura 19A). Os respectivos valores de corrente de pico, aumenta com o aumento da velocidade de varredura, como mostrado na Figura 19B.

Uma correlação linear foi obtida com $r^2 = 0,9881$ e equação da reta, $I (\text{A}) = 33,14 \mu\text{A} + 0,2 v (\text{mV s}^{-1})$, indicando que o processo eletródico é controlado pela adsorção das espécies na superfície do eletrodo¹⁰⁰.

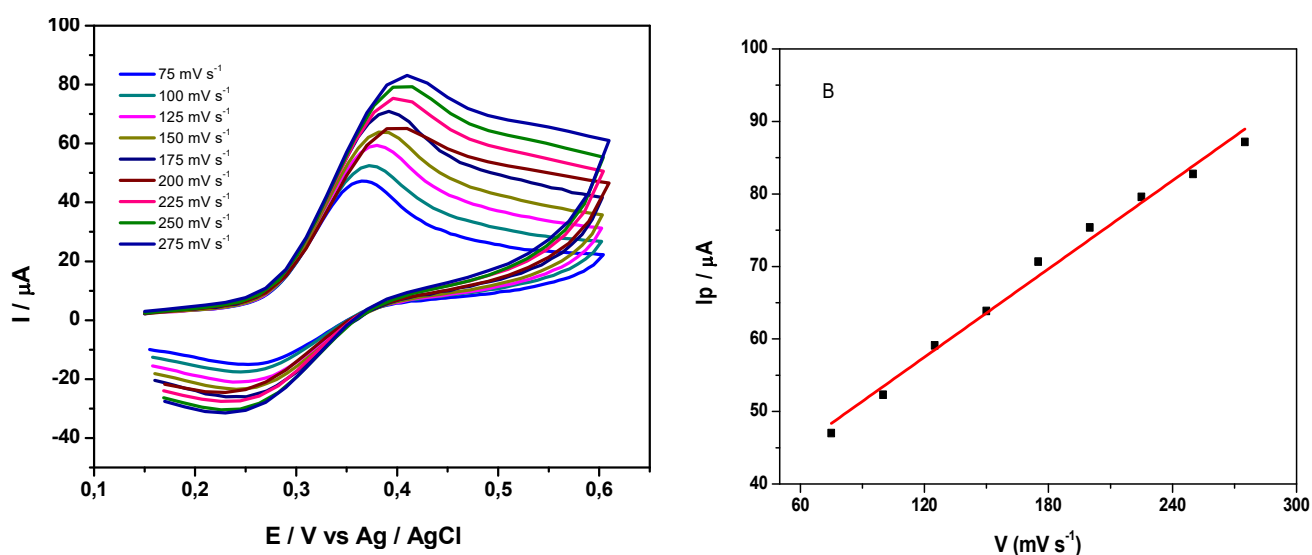


Figura 19 - Voltamogramas de varredura linear de oxidação do corante BB16 registrados sobre o eletrodo compósitos em diferentes velocidades de varredura do potencial. Solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 (A). Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. I vs. v . $I = 33,14 \mu\text{A} + 0,2 v (\text{mV s}^{-1})$, $r^2 = 0,9881$ (B).

O comportamento eletroquímico do corante BB16 também foi investigado sobre o eletrodo composto, porém com CFMP, e os resultados são apresentados na Figura 20.

O efeito de velocidade de varredura de potencial (10 a 100 mV s^{-1}) mostrado na Figura 20A foi investigado registrando-se voltamogramas cíclicos para corante BB16 $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato de pH 7,0, após a pré-concentração de 40 s. A Figura 19 (A) apresenta um aumento sucessivo da corrente de pico anódica e catódica em todo o intervalo estudado. Uma relação linear foi obtida a partir da corrente de pico anódica e velocidade de varredura (Figura 20B), de acordo com a equação: $I (\mu\text{A}) = 5,5 + 0,36 V (\text{mV s}^{-1})$, $r^2 = 0,9987$, $N = 7$. Este comportamento indica que a oxidação do corante no eletrodo magnético é controlada pela

adsorção sobre o eletrodo magneto composto¹⁰⁰. Verificou-se também que, para velocidades de varredura entre 10 e 50 mV s^{-1} , a relação $I_{pa}/I_{pc} = 1$ e $E_{pa} - E_{pc} = 0 \text{ mV}$. Este comportamento é típico de um processo reversível que envolve a adsorção das formas oxidadas e reduzidas sobre a superfície do eletrodo¹⁰⁰.

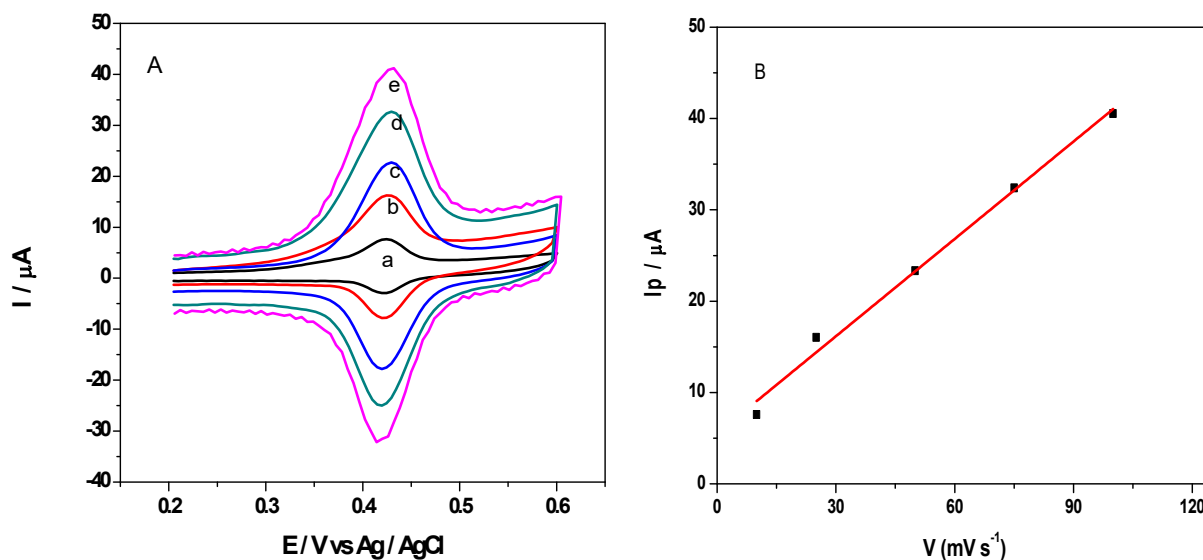


Figura 20 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 em tampão fosfato (pH 7,0) registrados sobre o eletrodo compósitos com partículas magnéticas modificadas em diferentes velocidades de varredura do potencial: 10 (a), 25 (b), 50 (c), 75 (d) e 100 mV s^{-1} (e) (A). Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. I vs. v . $I = 5,5 \mu\text{A} + 0,36 v (\text{mV s}^{-1})$, $r = 0,9887$ (B).

4.1.7 Influência do pH sobre a oxidação do corante BB16

O efeito do pH sobre a corrente de pico anódica e potencial de pico obtidas a partir de voltamogramas cíclicos (50 mV s^{-1}) foi investigada para $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 em tampão fosfato de pH 3,0 a 9,0, na ausência (Figura 21I) e presença (Figura 21II) de CFMP. As ondas voltamétricas deslocam-se para potencial menos positivo com o aumento do pH, em ambos os casos, sugerindo que o processo eletródico envolve reações de protonação.¹⁰⁰

A Figura 22A, apresenta o deslocamento dos potenciais de pico para potenciais menos positivos em função do aumento de pH na ausência das CFMP, logo seguindo uma relação linear de: $E_p (\text{V}) = 0,70 - 0,048 \text{ pH}$ (Figura 21B, curva 1). Observa-se também que a corrente de pico exibe um aumento gradual a partir de $\text{pH} > 5,0$ para o eletrodo sem CFMP (Figura 22A, curva 2). Neste caso, observa-se que provavelmente a relação de $E_p (\text{V})$ vs pH sugere a transferência de $1e^- / 1H^+$ (equação 2).

A Figura 22B mostra que após a modificação do eletrodo com CFMP há deslocamento dos potenciais de pico para potenciais menos positivos em função do aumento de pH, apresentando a seguinte relação linear de: E_p (V) = 0,70 - 0,050 pH (Figura 22B, curva 1). No entanto, a corrente máxima foi observada em pH = 7,0 (Figura 22B, curva 2) para o eletrodo modificado com CFMP.

Do mesmo modo, observa-se que em qualquer valor de pH a corrente de pico é muito maior para o corante com as partículas de CFMP.

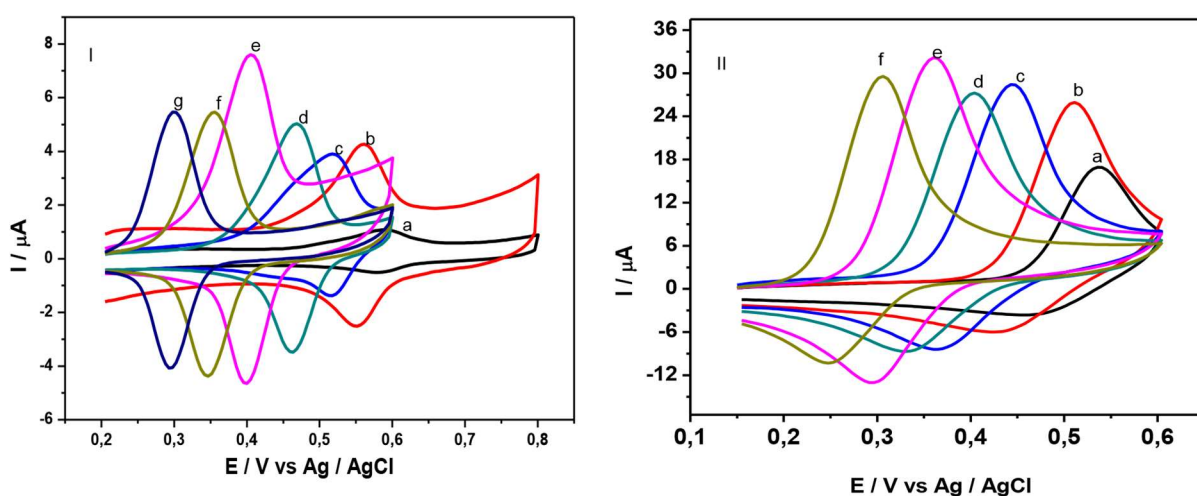


Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos para oxidação do corante BB16 sobre o eletrodo composto para $0,05 \text{ V s}^{-1}$ numa solução tampão fosfato (I) e sobre o eletrodo composto com partículas modificadas (II) em diferentes pH: 3 (a), 4 (b), 5 (c), 6 (d), 7 (e), 8 (f), 9 (g).

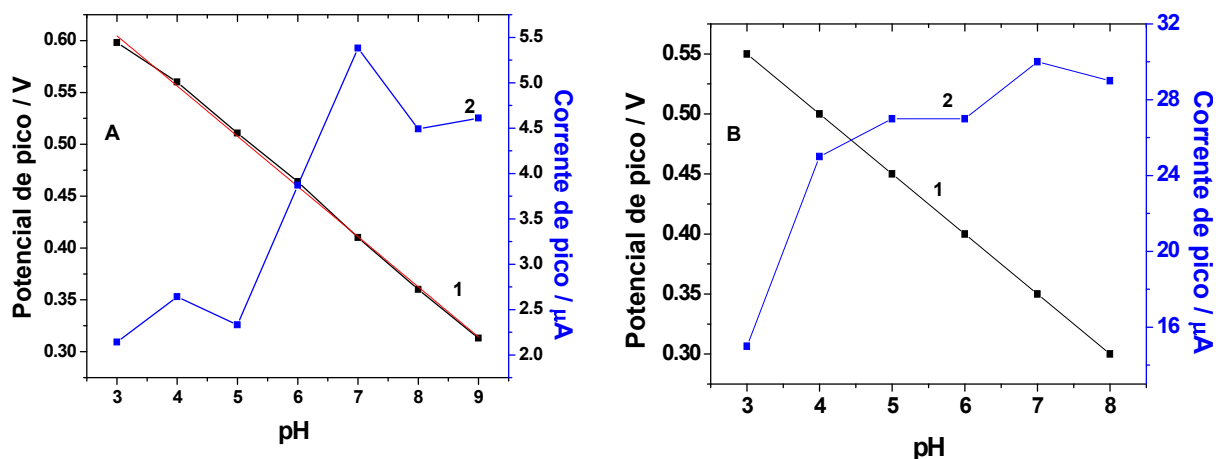


Figura 22 - Influência do pH sobre a corrente de pico e potencial de pico obtidos de voltamogramas de $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16: (A) antes, e (B) após reação com partículas magnéticas. Medidas conduzidas sobre o eletrodo composto em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

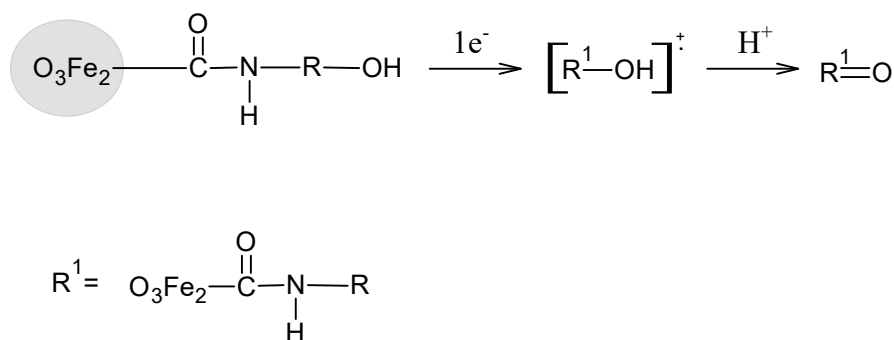
Através da seguinte equação⁹⁹:

$$\frac{\Delta E}{\Delta pH} = \frac{59mH^+}{n} \quad (2)$$

em que $\frac{\Delta E}{\Delta pH}$ corresponde a inclinação da curva, n o número de elétrons e mH^+ o número de prótons envolvidos na reação, podemos concluir que no processo de oxidação do corante BB16, a proporção de e^-/H^+ é a mesma, pois o coeficiente angular encontrado ($-0,050 \text{ V pH}^{-1}$) é próximo ao valor da equação de Nernst.

Estes resultados indicam que provavelmente o corante envolve a oxidação do grupo hidroxila presente na posição orto em relação ao grupo azo no corante BB16 e é oxidado em torno de $+0,40 \text{ V}$ gerando um radical quinona¹¹⁰, segundo o esquema de oxidação (Esquema 2). A corrente do voltamograma aumenta entre pH 3,0 a 6,0 e tem valores máximos acima de pH 7,0 onde possivelmente a interação entre o corante e CFMP é máxima. Portanto, pH 7,0 foi escolhido para análise posterior.

Esquema 2 - Proposta de mecanismo de oxidação do grupo hidroxila presente na estrutura do corante BB16.



4.1.8 Influência da composição do eletrólito sobre a oxidação do corante BB16

A influência da natureza do tampão sobre o sinal analítico foi avaliada em quatro diferentes soluções tampão: Fosfato, McIlvaine, Sørensen e Britton-Robinson em pH 7,0 sobre o eletrodo compósito com as CFMP. Os respectivos voltamogramas obtidos para o eletrodo compósito em concentração de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BB16 com CFMP são mostrados na Figura 23. A análise da forma e intensidade de picos é maior em tampão fosfato, adotado nas medidas posteriores.

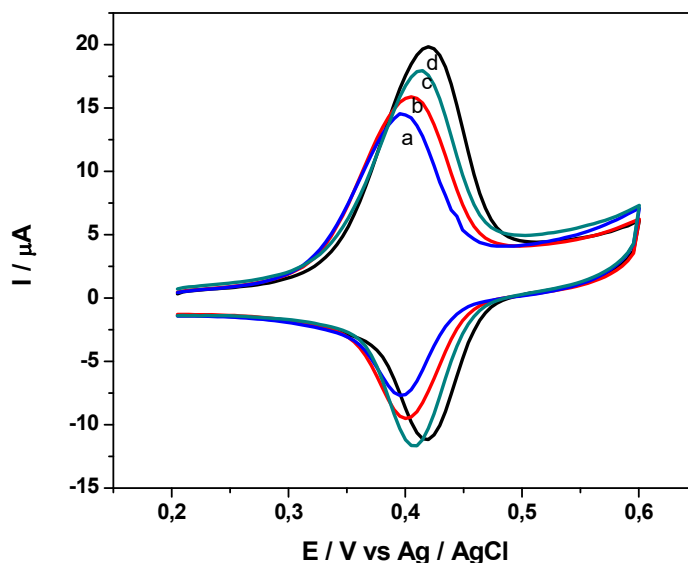


Figura 23 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo compósito modificado com partículas magnéticas registrados em diferentes soluções tampão pH 7,0, contendo $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16: Britton-Robson (a), Sørensen (b), McIlvaine (c) e Fosfato (d). $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

4.1.9 Influência da concentração do eletrólito sobre a oxidação do corante BB16

A influência da concentração da solução tampão fosfato sobre a curva voltamétrica também foi estudada (Figura 24) para a oxidação de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 e observou-se melhor sinal analítico em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, adotado a seguir.

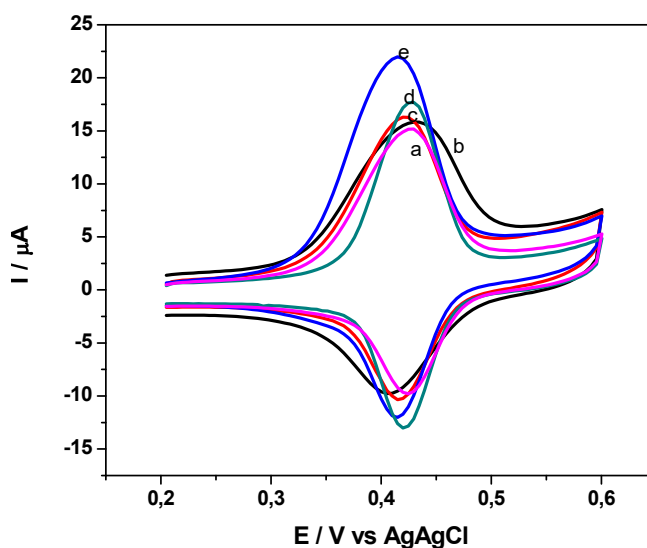


Figura 24 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo compósito modificado com partículas magnéticas registrados em diferentes concentrações da solução tampão fosfato de pH 7,0 contendo $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16: 0,01 (b), 0,05 (c), 0,1 (e), 0,15 (d) e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (a). $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

4.1.10 Voltametria de onda quadrada

O efeito do modo de varredura de potencial sobre a oxidação do corante BB16 em meio aquoso, foi investigado analisando o modo de varredura de onda quadrada (VOQ), com intuito de melhorar a sensibilidade do método. A Figura 25 compara a oxidação do corante BB16 em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão Fosfato (pH 7,0) por VOQ e VC após tempo de pré-concentração de 40s. Observa-se que a corrente de pico anódica é 400% maior na voltametria de onda quadrada quando comparada à voltametria de varredura linear, respectivamente. Sendo assim, a técnica de onda quadrada foi definida como a melhor para a quantificação do corante.

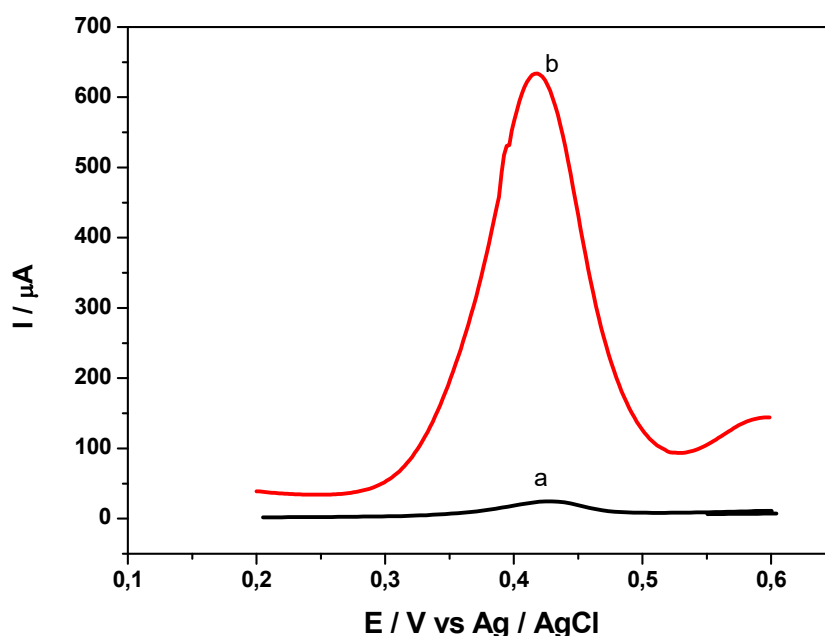


Figura 25 - Voltametria de varredura linear (a) e onda quadrada (b) na concentração de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0). Tempo de pré-concentração: 40 s.

A corrente de pico obtida em voltamogramas de onda quadrada depende de vários parâmetros instrumentais, tais como amplitude de varredura de potencial, frequência e incremento. Os parâmetros experimentais avaliados foram: frequência, f , (de 10 a 70 s^{-1}), o incremento de varredura, ΔE_s , (de 1 a 15 mV), e a amplitude de pulso, a , (de 10 a 150 mV). O sinal voltamétrico ótimo foi obtido para uma frequência de 30 s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV , e ΔE_s de 2 mV , onde obteve-se uma combinação de uma melhor resolução do voltamograma associado com maior corrente de pico, como visto na Tabela 2.

Tabela 2 - Estudo dos parâmetros na técnica de voltametria de onda quadrada para a oxidação do corante BB16 em tampão fosfato pH 7,0.

Parâmetros (Voltametria de Onda Quadrada)	Intervalo de Estudo	Corrente (μA)	Ótima definição
Frequência	$10 - 70 \text{ s}^{-1}$	87,11 a 236,71	30
Amplitude	$10 - 70 \text{ mV}$	49,29 a 213,40	50
Incremento	$1 - 4 \text{ mV}$	90,57 a 114,24	2

4.1.11 Curva analítica

Utilizando-se as melhores condições experimentais, construiu-se uma curva analítica no intervalo de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ com o eletrodo composto imerso em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) para voltamogramas de onda quadrada após cada adição e pré-concentração de 15 s (Figura 26A). Uma relação linear foi obtida entre a corrente de pico e a concentração do corante (Figura 26B) no intervalo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, segundo a equação: $\Delta I / (A) = [-1,23 \times 10^{-6} (\pm 3,38 \times 10^{-5})] + [183,62 (\pm 5,19)] [\text{Brown } 16] / \text{mol L}^{-1}$; $r^2 = 0,9960$ e $n = 6$.

Análises dos resultados experimentais obtidos com a técnica dos experimentos de VOQ mostraram que o desvio padrão da média das medidas do branco, calculado a partir da média de 3 brancos (eletrólito de suporte) tomadas no potencial equivalente ao pico de oxidação do corante BB16 de (0,43 V), foi da ordem de $8,08 \times 10^{-5} \text{ A}$ e $\sigma = 9,86 \times 10^{-7}$. A partir deste valor, os valores de LD e LQ calculados foram $1,61 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,37 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

A repetibilidade das medidas foi analisada para 5 determinações de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o corante BB16 utilizando $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de concentração das CFMP em tampão fosfato (pH 7,0). A média das correntes de pico obtida foi de $271,44 \mu\text{A}$, com desvio padrão relativo (RSD) de 6,79 %, sugerindo uma boa repetibilidade para a determinação do corante BB16.

A precisão intermediária foi estudada considerando-se 5 medidas diferentes, em soluções e dias distintos, em solução contendo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 nas condições otimizadas. A corrente de pico média foi de $397,8 \mu\text{A}$ e o RSD de 3,34 %, para $n = 5$. Os

resultados mostram que a metodologia apresentou precisão aceitável com valores menores que o limite recomendado para procedimentos analíticos (5,0%).

Amostras de água destilada foram contaminadas propositalmente com $7,5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ do corante BB16 e a amostra foi submetida à análise utilizando o método de adição de padrão. A recuperação obtida foi de 99,1 %, como mostra a Figura 27. Os resultados mostraram-se satisfatórios para análise do corante BB16 em amostra de água (Figura 28).

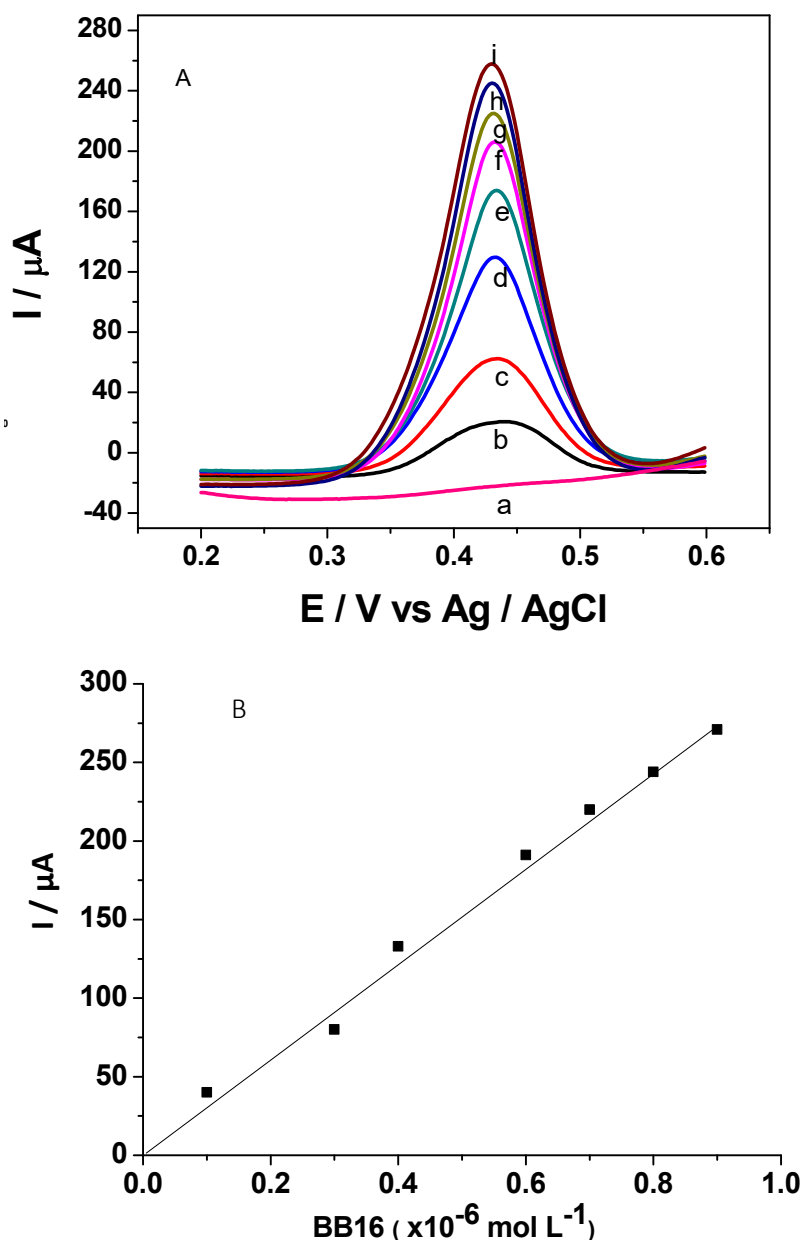


Figura 26 - Voltamogramas de Onda Quadrada obtidos para o corante BB16 após pré-concentração com CFMP sobre eletrodo composto em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) (A): branco (a) 2×10^{-7} mol L⁻¹ (b), 3×10^{-7} mol L⁻¹ (c), 4×10^{-7} mol L⁻¹ (d), 5×10^{-7} mol L⁻¹ (e), 6×10^{-7} mol L⁻¹ (f), 7×10^{-7} mol L⁻¹ (g), 8×10^{-7} mol L⁻¹ (h), 9×10^{-7} mol L⁻¹ (i). Curva analítica obtida para o corante BB16 mais CFMP em tampão fosfato (pH 7,0) com eletrodo composto modificado (B). $f=30$ s⁻¹, $a = 50$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV. Tempo de pré-concentração: 15 s.

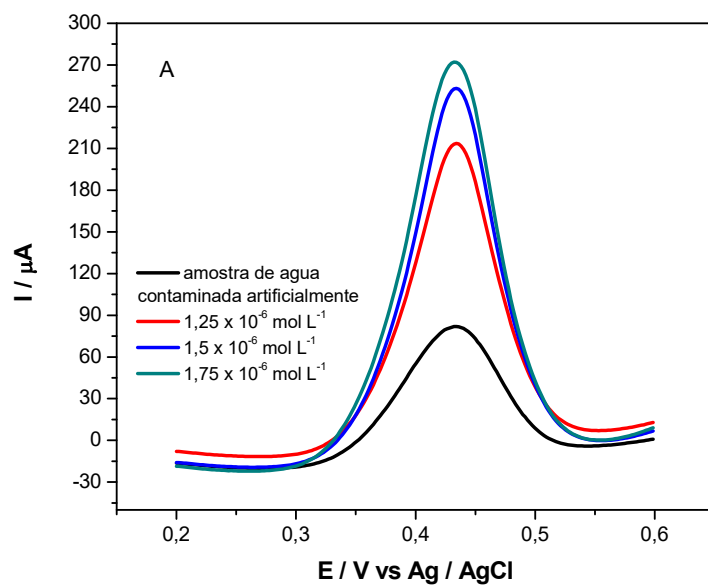


Figura 27 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo concentrações do corante BB16 entre $1,25 \times 10^{-6}$ e $1,75 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , $\nu = 50$ mV s^{-1} .

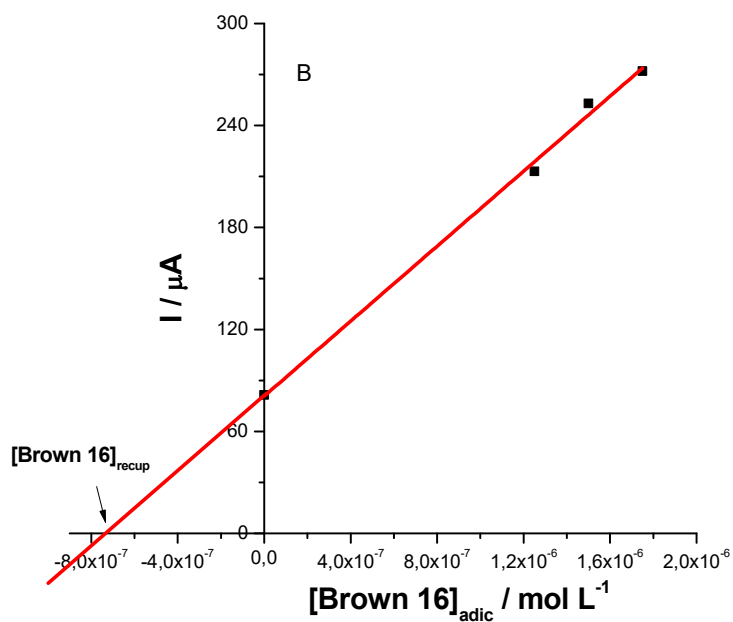


Figura 28 - Curva de adição de padrão para determinação do corante BB16 em água destilada contaminada artificialmente com o corante

4.1.12 Aplicação da metodologia proposta para a determinação do corante BB16 em água de lavagem de tintura de cabelo

O método proposto foi testado aplicando-o em água de lavagem proveniente do cabelo previamente tingido com corante BB16. Para isto, 1,0 g do cabelo tingido com o corante BB16, de acordo com as instruções da formulação comercial e descrito na parte experimental, foi submetida à lavagem com água e submetido a análise para determinar o grau de fixação do corante (Figura 29).

A amostra foi diluída em 10 mL de tampão fosfato pH 7,0 e os voltamogramas obtidos após 15 s de pré-concentração na presença de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de partículas de CFMP. Os voltamogramas foram registrados após adição de $1,08 \times 10^{-7}$ a $1,34 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ da solução padrão do corante usando o mesmo procedimento de adição de padrão (Figura 30A). Uma excelente relação linear foi obtida após a adição padrão do corante BB16 no intervalo de concentração de $1,08 \times 10^{-7}$ e $1,34 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, como mostrado na Figura 30B. Os resultados mostraram que 0,045 mg de corante foi lixiviada a partir de 1 g de cabelos tingidos durante a primeira lavagem, o que corresponde a uma perda de 1,26 % do corante usado para tingir o cabelo foi perdido na água de lavagem e pode ser facilmente detectado pelo método proposto.

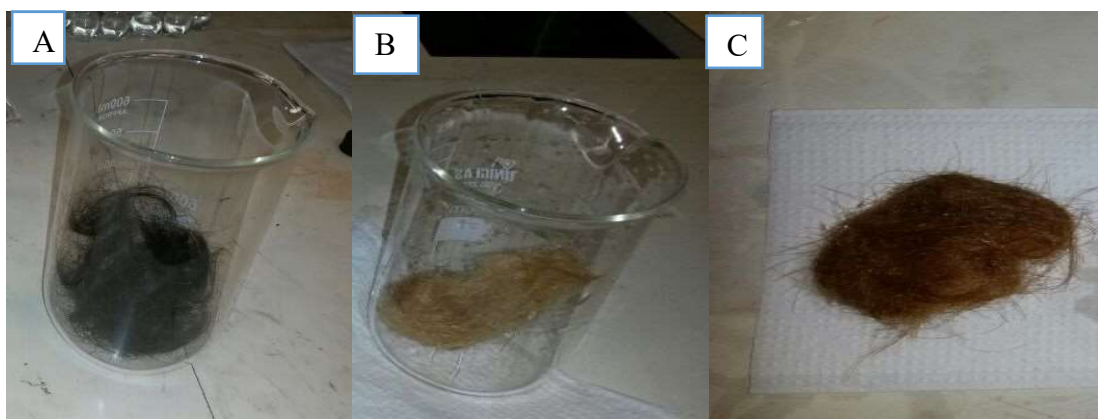


Figura 29 - Cabelo antes (A) e após (B) o processo de descoloração e (C) cabelo tingindo com o corante BB16 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

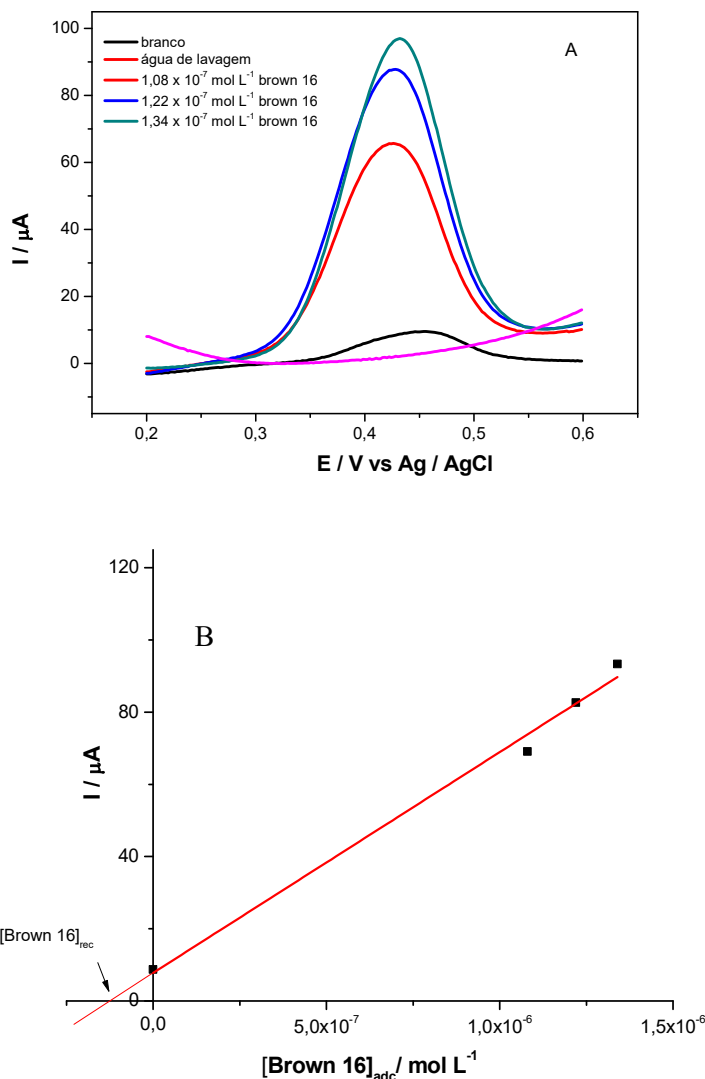


Figura 30 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo concentrações de BB16 entre $2,0 \times 10^{-7}$ e $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A). Curva de adição de padrão para determinação do corante BB16 em água de lavagem (B).

Para verificar a presença do corante BB16 nas amostras de água de lavagem, optou-se pelas análises de LC-MS/MS. Primeiramente, realizou-se as análises da solução padrão do corante via infusão direta, onde todos os parâmetros do equipamento foram ajustados. Em seguida, as amostras foram submetidas a extração em fase sólida, nas condições descritas na parte experimental.

Inicialmente, realizou-se análises de varredura de íons da faixa de massa entre 100 a 730 Da para a detecção tanto do corante padrão quanto de possíveis produtos de degradação do mesmo na amostra. Para melhor detecção do corante, realizou-se o monitoramento do mesmo através do íon molecular m/z 321 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, SIM (do inglês, *selected ion monitoring*)).

A análise do corante BB16 por LC-MS/MS, encontra-se ilustrada na Figura 31, onde pode-se observar a presença de m/z 321, referente ao corante no tempo de retenção de 5.8 minutos. A amostra da água oriunda da lavagem do cabelo indica que o corante é lixiviado do fio durante as lavagens sem nenhuma mudança estrutural do mesmo, como mostra a Figura 32.

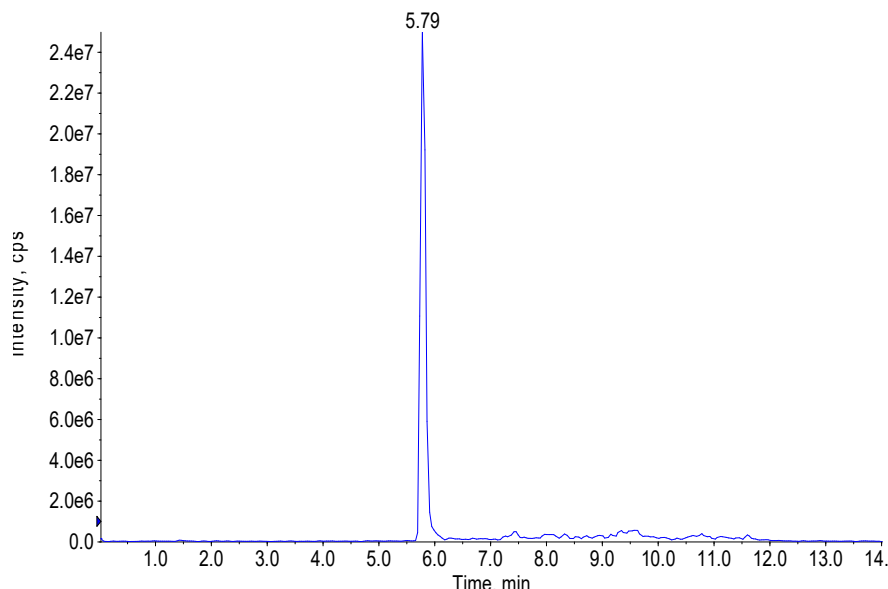


Figura 31 - XIC (cromatograma do íon extraído) m/z 321 referente ao corante BB16 (MM 320).

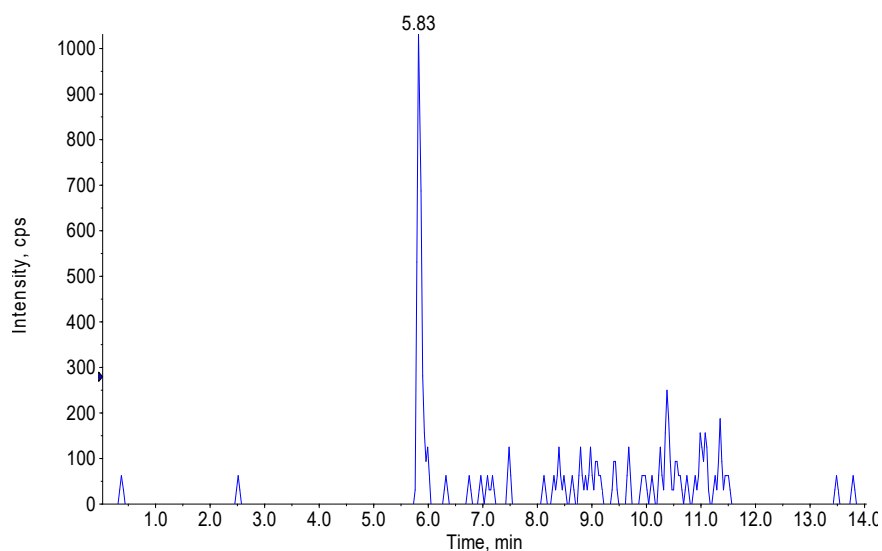


Figura 32 - XIC (cromatograma do íon extraído) m/z 321 referente ao corante BB16 (MM 320) na água de lavagem.

4.1.13 Determinação do corante BB16 em extrato de fios de cabelo

O método proposto foi testado na análise do corante BB16 extraído de fio de cabelo tingido seguindo a metodologia anteriormente descrita na secção experimental. Para isto, tomou-se 1 g de fios de cabelos tingidos com o corante temporário BB16, lavados e secos, os quais foram submetidos a digestão alcalina, como descrito na parte experimental. O corante extraído a partir do cabelo tingido foi testado usando a digestão alcalina. A metodologia foi avaliada através da análise dos espectros de UV - Vis e os espectros de massa do corante antes e após o tratamento com 2 mol L^{-1} de NaOH.

A Figura 33 mostra uma comparação dos espectros de UV-Vis registrados para $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 em 2 mol L^{-1} de NaOH (24 h) (A) e após neutralização e ajuste à pH 7,0 (curva B). A curva B apresenta um espectro típico UV - Vis para o corante BB16 pH 7,0, com bandas principais em comprimento de onda com máxima absorção em (1) 495 nm e (2) 425 nm), atribuídos ao grupo azo no corante BB16¹⁰³.

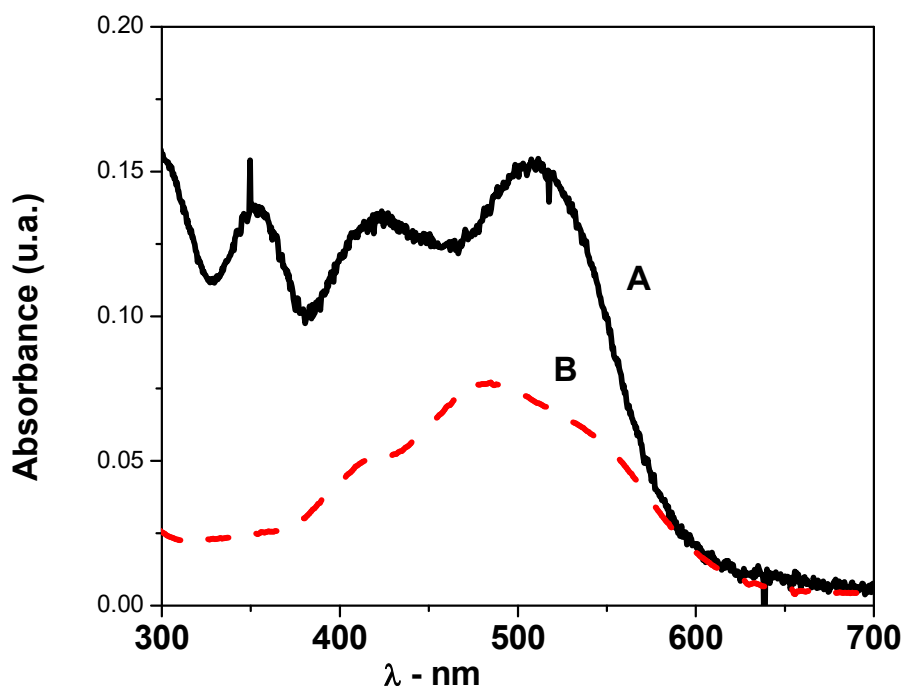


Figura 33 - Comparação dos espectros de UV - Vis de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 em 2 mol L^{-1} de NaOH (24 h) (A) e após neutralização e ajuste do pH a 7,0 (curva B).

Para o corante em meio alcalino, o espectro de UV-Vis mostrou quatro bandas em (1) = 509 nm, (2) = 416 nm, e (3) = 353 nm e (4) = 249 nm devido à desprotonação temporária (Figura 33, curva A). No entanto, os espectros UV - Vis foram recuperados quando a solução

alcalina foi novamente neutralizada para o pH 7,0, na qual mostra um espectro muito semelhante ao obtido anteriormente (Figura 33, curva B). Estes resultados mostraram que, em solução alcalina, o corante não sofreu alterações irreversíveis na sua estrutura química. Medidas de LC-ESI-MS / MS foram realizadas para o corante BB16 antes e após o tratamento com solução alcalina. Os cromatogramas obtidos para o corante BB16 em água contendo 0,1% de ácido fórmico e acetonitrila, utilizando a monitorização de reações selecionadas (SRM) e parâmetros otimizados MS estão apresentados na Figura 34.

Observou-se que o corante padrão (Figura 34, curva 2) mostra um pico bem definido no tempo de retenção de 5,80 min com $[M + H]^+$ íon, atribuído com $m/z = 321$. A fragmentação destes íons produziu o produto esperado, com maior abundância. A curva 1 mostra o cromatograma relativo ao corante BB16 submetidos a NaOH (120 min) analisados por LC-MS-MS. Nota-se também um pico no tempo de retenção de 5,80 min em ($m/z = 321$), indicando que o corante tratado com hidróxido de sódio não evidenciou qualquer modificação na estrutura química. Por isso, o procedimento foi adotado para a extração do corante de cabelo seguido por análise usando o método eletroanalítico.

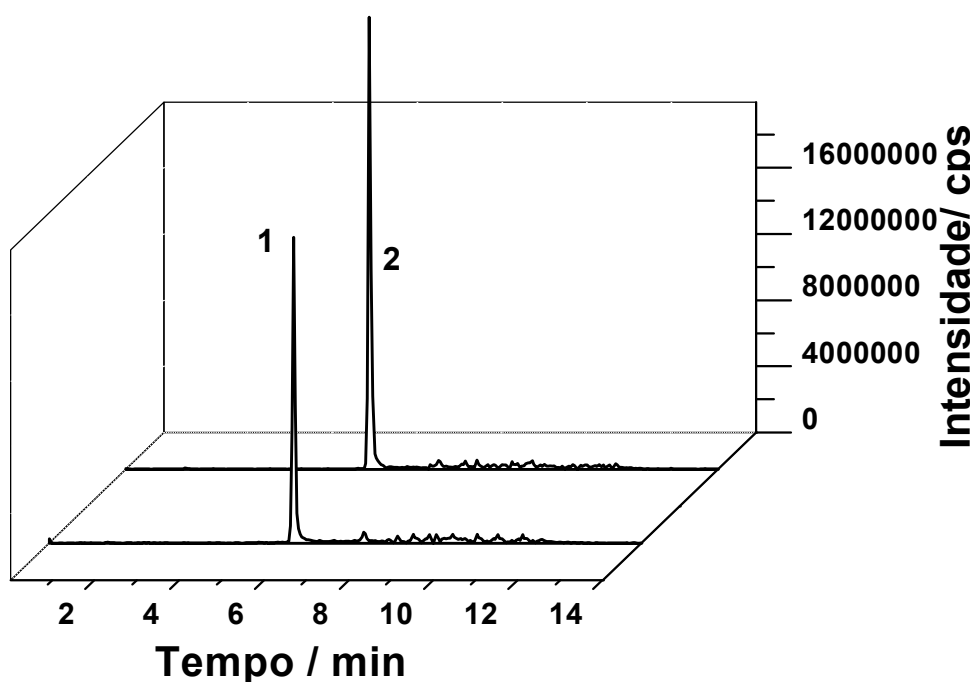


Figura 34 - (1) XIC (cromatograma do íon extraído) m/z 321 referente ao corante BB16 (MM 320) diluído com NaOH. (2) XIC (cromatograma do íon extraído) m/z 321 referente ao corante BB16 (MM 320).

Voltamogramas de onda quadrada foram obtidos após transferência direta de 1 mL do extrato (descrito na seção experimental) em tampão fosfato de pH 7,0 contendo $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de partículas magnéticas. Após 15 segundos de pré-concentração, o eletrodo composto foi transferido para 10 mL de tampão fosfato pH 7,0 contendo $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de partículas magnéticas. Voltamogramas de onda quadrada foram obtidos e submetidos à adição de um padrão de corante BB16 de $7,5 \times 10^{-7}$ a $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ sem qualquer pré-tratamento e mostrados na Figura 35A. Uma excelente relação linear foi obtida após adição do padrão (Figura 35B) e os resultados indicaram que $0,017 \text{ mg}$ do corante foi removido do fio de cabelo. Os resultados mostram que $3,51 \text{ mg}$ de corante foram extraídos em cada 1 grama de cabelos tingidos previamente. O procedimento de digestão alcalina mostrou ser uma excelente alternativa para identificação e quantificação de corante temporário em amostras de cabelo tingido.

4.1.13.1 Aplicação em extrato de fios de cabelo após a extração em fase sólida (SPE)

A aplicabilidade do sensor foi ainda avaliada em amostras de extrato de fios de cabelo tingido com o corante temporário após a extração SPE. Segundo procedimento descrito na parte experimental, após a extração SPE, uma alíquota foi utilizada para determinação do corante BB16 nessa amostra. A determinação deste corante foi realizada aplicando-se o método de adição de padrão, onde os voltamogramas apresentaram picos bem definidos (Figura 36) e excelente relação linear para a adição de padrão no intervalo de concentração entre $2,5 \times 10^{-7}$ e $1,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 37 mostra a relação de proporcionalidade, para as curvas de recuperação da amostra, entre corrente de pico e concentração adicionada do corante BB16. O valor encontrado para o corante BB16 na amostra após a digestão alcalina foi de $0,024 \text{ mg L}^{-1}$ o que corresponde $3,50 \text{ mg}$ do corante por 1 grama de cabelo, ilustrando que a metodologia não requer etapa prévia de pré-tratamento da amostra.

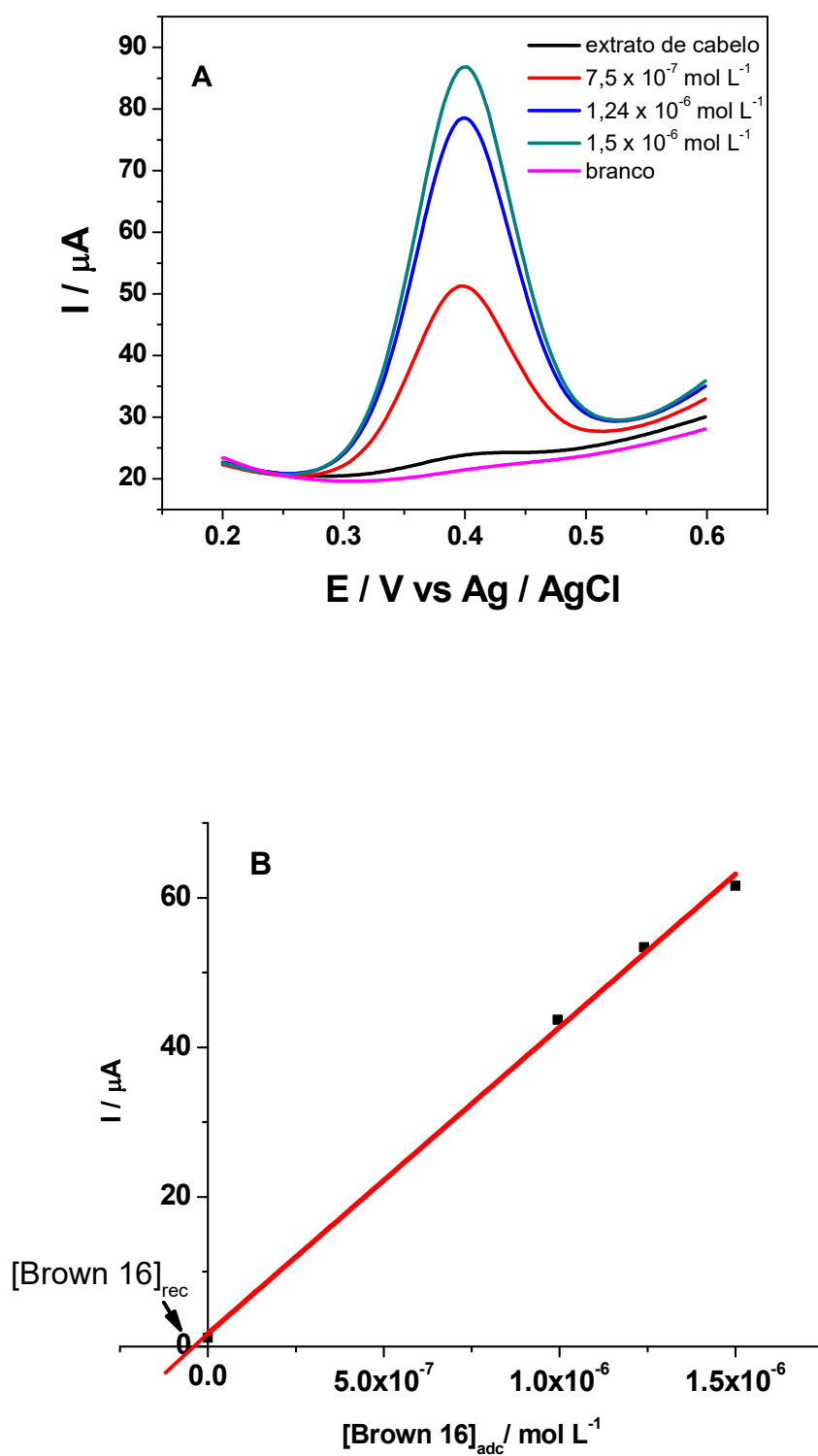


Figura 35 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7) contendo concentrações do corante BB16 entre $2,0 \times 10^{-7}$ e $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A). Curva de adição de padrão para determinação do corante a partir do cabelo tingido (B).

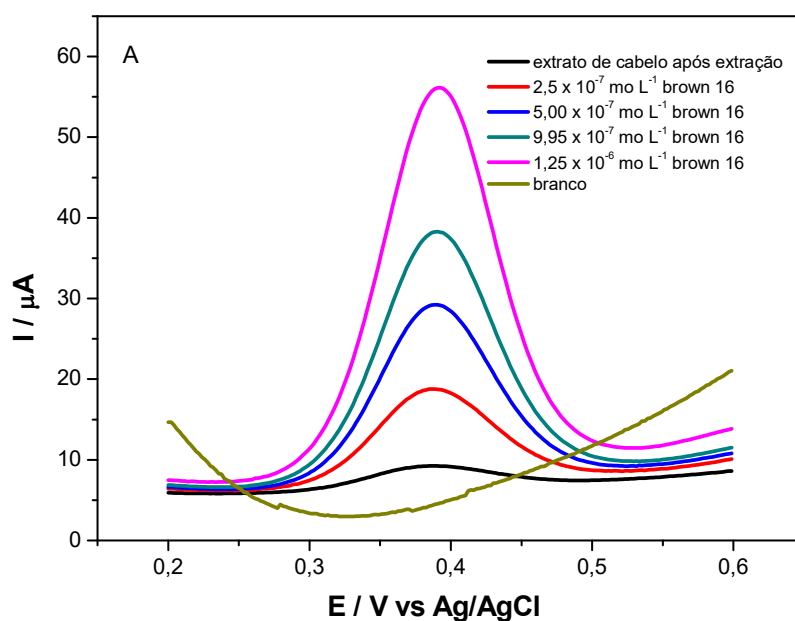


Figura 36 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7) contendo concentrações de BB16 entre $2,0 \times 10^{-7}$ e $7,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

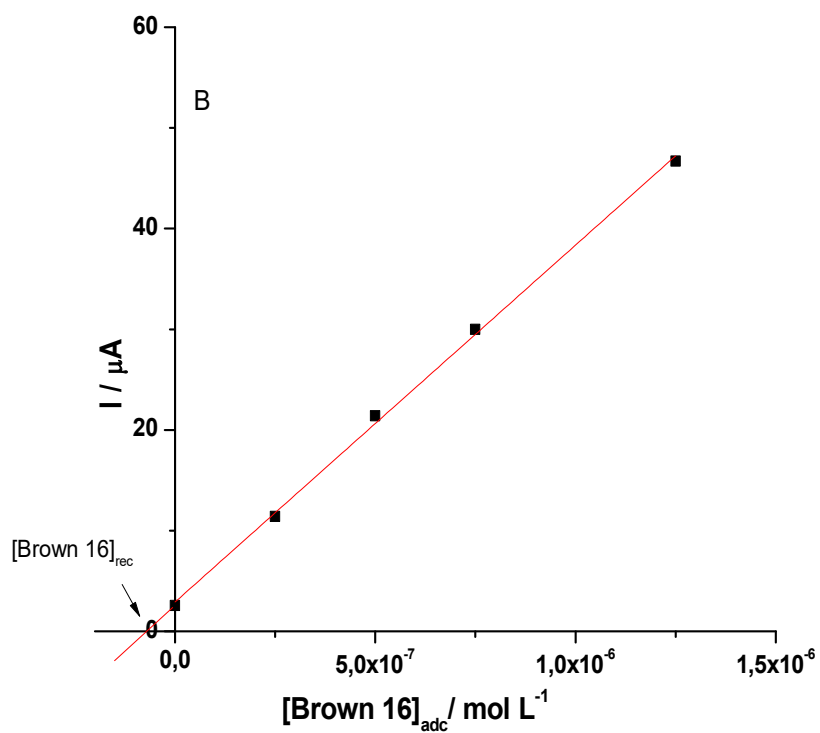


Figura 37 - Curva de adição de padrão para a determinação do corante BB16 em extrato de cabelo após a extração em SPE.

4.2 Análise Voltamétrica do corante BR51

4.2.1 Interação do corante BR51 com CFMP

A Figura 38 apresenta os espectros de UV - Vis obtidos antes (b) e após 30 s da reação contendo $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de corante BR51 em meio aquoso e $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de partículas modificadas por grupos tosila (a) e carboxílicos (c) em tampão de fosfato de pH 7,0.

Os espectros mostram um pico de máxima absorbância para o corante em $\lambda = 524 \text{ nm}$, apresentando uma relação linear entre absorbância e concentração no intervalo de $8,0 \times 10^{-6}$ a $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante segundo a equação: $y = -0,0016x + 36412,8$, $r^2 = 0,9951$. Portanto, observa-se uma diminuição de 73 % na absorbância após reação do corante com CFMP modificada com o grupo carboxilato, indicando que a reação com as partículas magnéticas é mais efetiva quando a magnetita é derivada com grupos carboxílicos. Os espectros obtidos para a partícula modificada com o grupo tosila não mostra significativa alteração indicando ausência de interação.

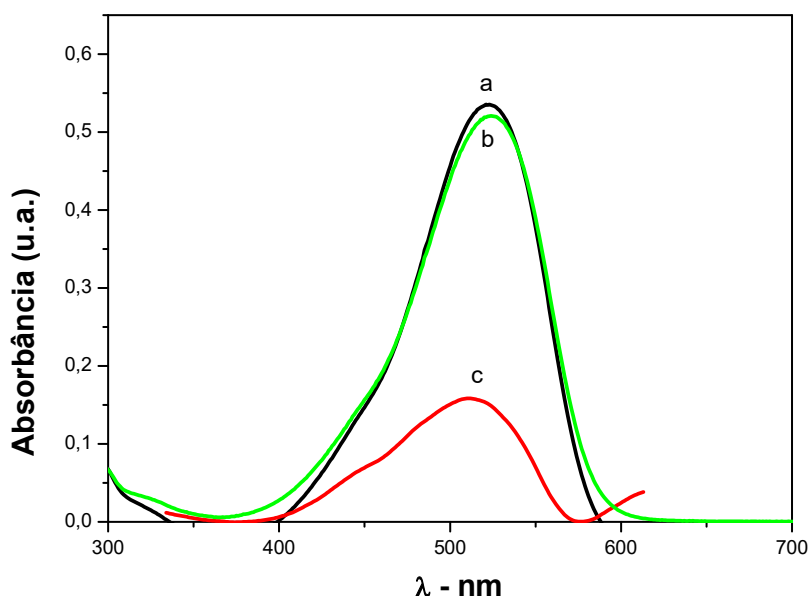


Figura 38 - Comparação dos espectros de UV - Vis obtidos para $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 (b) e na presença de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ partículas magnéticas modificadas com grupos Tosyla (a) e Ácidos Carboxilatos em meio aquoso (c).

4.2.2 Caracterização morfológica de partículas magnéticas na presença e ausência do corante BR51

A Figura 39 apresenta as imagens de microscopia de varredura linear (MEV) das partículas magnéticas CFMP na presença e ausência do corante BR51. Assim como ocorreu no

estudo para o corante BB16, as imagens utilizadas foram aproximadas 500 (vezes na superfície da placa de alumínio e metalizada com ouro mostraram grande diferença quando comparadas à superfície do eletrodo compósito que apresenta grande rugosidade e porosidade. Observa-se também que estas partículas magnéticas possuem uniformidade e são bem estabilizadas com $1,0\ \mu\text{m}$ de diâmetro (Figura 39C) e que na presença do corante BR51, já se identifica as partículas magnéticas recobertas na presença de grandes partículas referentes ao corante (Figura 39D).

A seguir investigou-se o comportamento voltamétrico das partículas mais o corante pela técnica de voltametria cíclica.

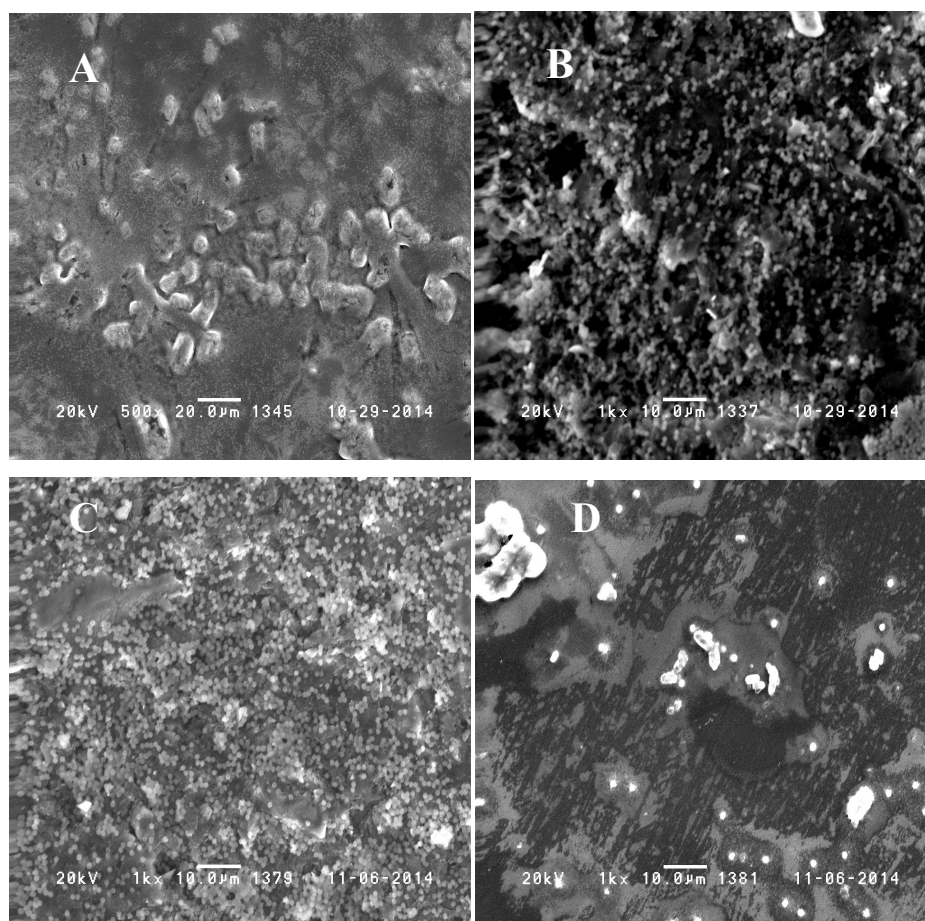


Figura 39 - Microscopia eletrônica de varredura da partícula magnética Dynabeads® My One Carboxylic Acid na superfície de um eletrodo compósito (A), da partícula magnética Dynabeads® com o corante BR51 na superfície de um eletrodo compósito (B), da partícula magnética Dynabeads® na superfície de uma placa de alumínio metalizada com ouro (C) e da partícula magnética Dynabeads® com o corante BR51 na superfície de uma placa de alumínio metalizada com ouro (D).

4.2.3 Estudo de espectroscopia na região do infravermelho para o corante BR51

A Figura 40 mostra o estudo de espectroscopia na região do infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} correspondentes à CFMP com o corante BR51 (a), partícula magnética (b) e o corante BR51 (c).

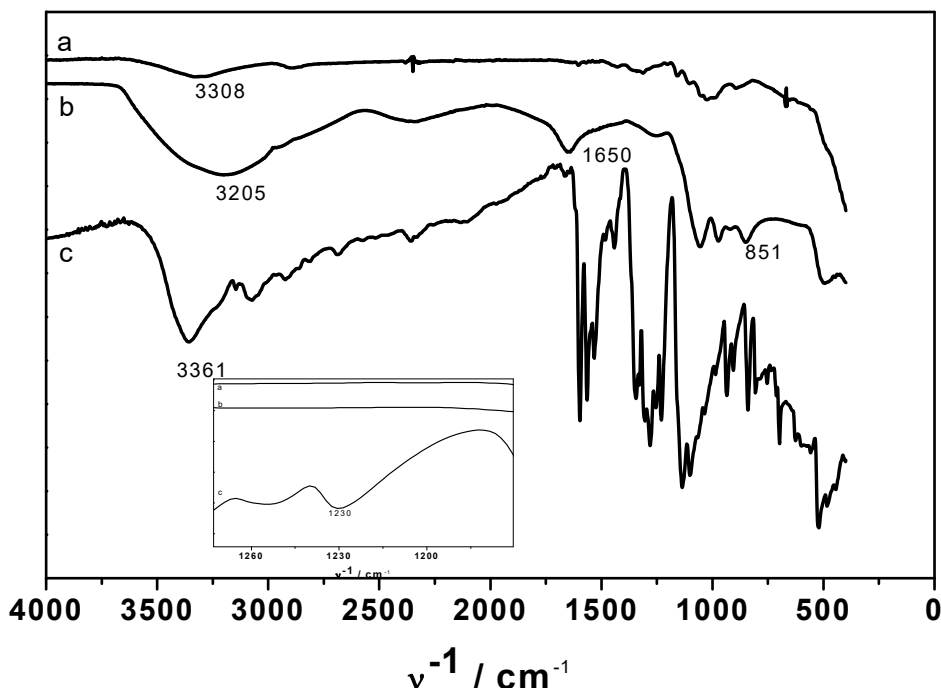


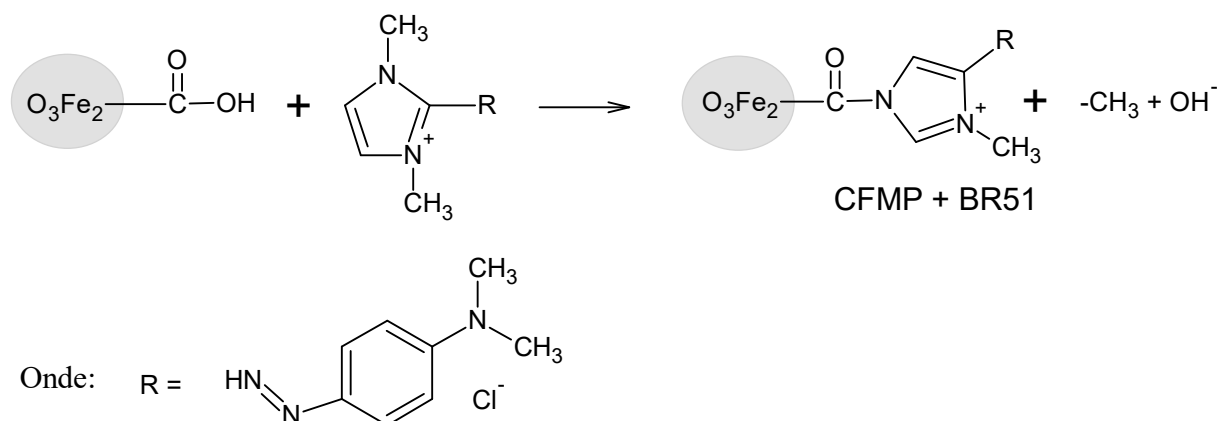
Figura 40 - Espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , correspondentes à partícula magnética com o corante BR51 (a), partícula magnética (b) e o corante BR51 (c).

O espectro do corante BR51 mostrado na Figura 40c apresenta uma banda aguda e larga em 3361 cm^{-1} correspondente à vibração de valência NH do imidazol presente na estrutura do corante, conforme mostrado no item 2. Pode-se observar que após reação do corante BR51 com as CFMP (curva a), a intensidade desta banda diminui, apresentado somente uma banda larga e de intensidade fraca em 3308 cm^{-1} atribuída à absorção de deformação axial de O-H dos ácidos carboxílicos ainda presente nas partículas magnéticas (curva b), mostrando que a interação deve ocorrer pelos sítios do grupo imidazol do corante com o grupo carboxilato das CFMP. Na curva (b), ainda se observa que a absorção em 1650 cm^{-1} , provenientes da deformação axial assimétrica do íon carboxilato e outra em 888 cm^{-1} , provenientes de vibrações atribuídas a Si-O presente nas partículas magnéticas. Novamente, na curva (c), verifica-se que há uma banda de absorção de intensidade média em 1230 cm^{-1} , correspondente à deformação axial do grupo C-N, e estão acopladas com a deformação axial das ligações adjacentes da molécula. Dessa

forma mostra a interação deste grupo presente no corante BR51 com o grupo carboxila existente nas partículas magnéticas.

Estes estudos corroboram com os estudos de espectrofotometria de UV-Vis obtidos para ambos os corantes na presença das NP, indicando que houve uma forte interação entre o corante e as CFMP.

Esquema 3 - Interação do grupo carboxila da partícula magnética com o BR51.



4.2.4 Determinação voltamétrica do corante BR51 sobre eletrodo de carbono vítreo não-modificado (CV) e eletrodo compósito

A Figura 41 compara voltamogramas cíclico obtido para oxidação de $3,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} do corante BR51 sobre eletrodo de carbono vítreo (a) e no eletrodo compósito (b) ($0,1 \text{ V s}^{-1}$). Nestes eletrodos o corante é oxidado em $E_a = + 0,87 \text{ V}$ e não apresenta nenhum pico na varredura reversa, mostrando características de um processo irreversível.¹⁰⁰ No entanto, a corrente de pico no eletrodo compósito é aproximadamente 11 vezes maior que no eletrodo de carbono vítreo, sugerindo alta pré-concentração do corante sobre o eletrodo compósito.

4.2.4.1 Efeito da velocidade de varredura

A influência da velocidade de varredura foi investigada na faixa de 25 a 150 mV s^{-1} para a oxidação de $4,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} do corante BR51 em tampão fosfato pH 7,0 sobre o eletrodo compósito (Figura 42A). Na primeira parte foi feito um gráfico da corrente de pico (I_p) vs. a velocidade (v) (Figura 42B), resultando em uma relação linear, de acordo com a equação da

reta, $I(A) = 68,32 \mu A + 0,79 v (mV s^{-1})$, $r^2 = 0,9890$, sugerindo que o processo eletródico é controlado pela adsorção das espécies até a superfície do eletrodo¹⁰⁰.

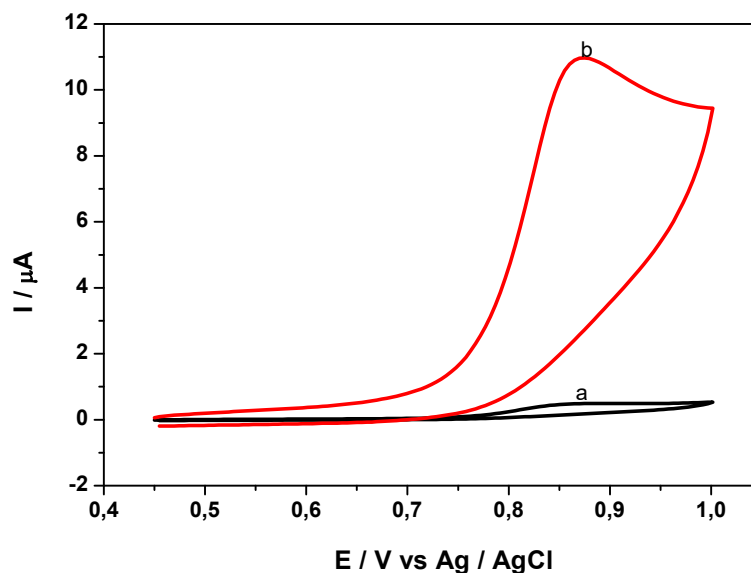


Figura 41 - Voltamogramas cíclicos obtido para oxidação de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 em tampão fosfato (pH 7,0) sobre o eletrodo de carbono vítreo (a) e eletrodo composto (b).

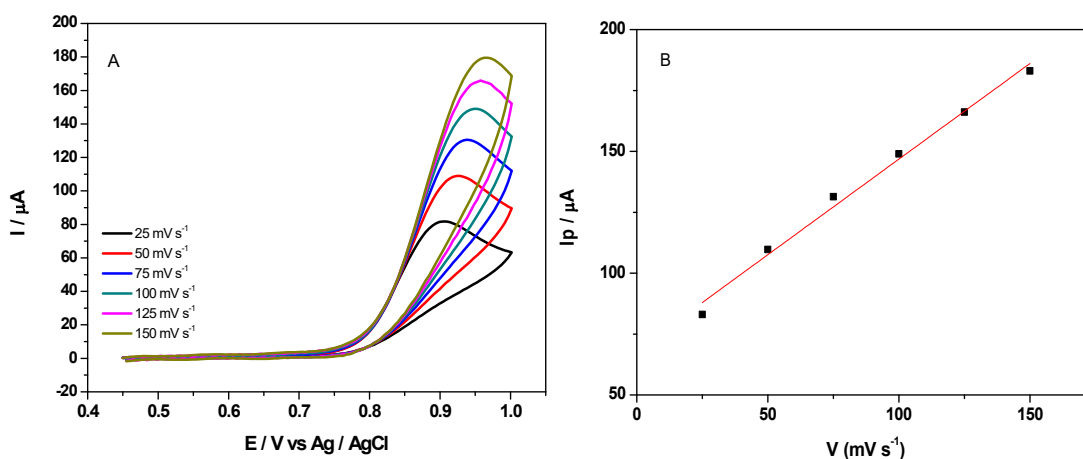


Figura 42 - Voltamogramas de varredura linear de oxidação de BR51 registrados sobre o eletrodo compostos em diferentes velocidades de varredura do potencial (A). Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. $I \text{ vs. } v$. $I = 68,32 \mu A + 0,79 v (mV s^{-1})$, $r^2 = 0,9890$ (B).

Com o aumento da velocidade de varredura foi observado também um deslocamento do pico para potenciais mais positivos. O módulo da diferença entre o potencial de pico e o potencial de meia altura de pico ($|E_{pa} - E_{p/2}|$) encontrado foi igual a 80 mV. Pelo critério de irreversibilidade (Equação 3)⁹⁹:

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{47,7}{\alpha n} mV \text{ a } 25^\circ \text{C}, \quad (3)$$

onde α é o coeficiente de transferência de carga anódica, que constitui uma medida da simetria da barreira de energia de ativação e n , o número de elétrons (Brett e Brett⁹⁹). A partir dessa equação, o valor de αn encontrado é igual a 0,6, considerando aproximadamente o valor de α igual a 0,5, o número de elétrons transferidos na reação seria de 1,2, ou seja, um elétron.

Por outro lado, de modo a confirmar o número de elétrons envolvidos na reação eletrodica, foram estimadas por voltametria cíclica mediante avaliação do comportamento dos potenciais de pico anódico com o logaritmo da velocidade de varredura do potencial elétrico empregando o método de Laviron.¹⁰¹

A Figura 43 mostra a relação do potencial de pico anódico em função do logaritmo da velocidade de varredura do potencial. A partir dos valores de velocidade de varredura, verifica-se uma dependência linear entre E_{pa} com $\log(v/Vs^{-1})$, de forma que é possível extrair o número de elétrons envolvidos na reação.

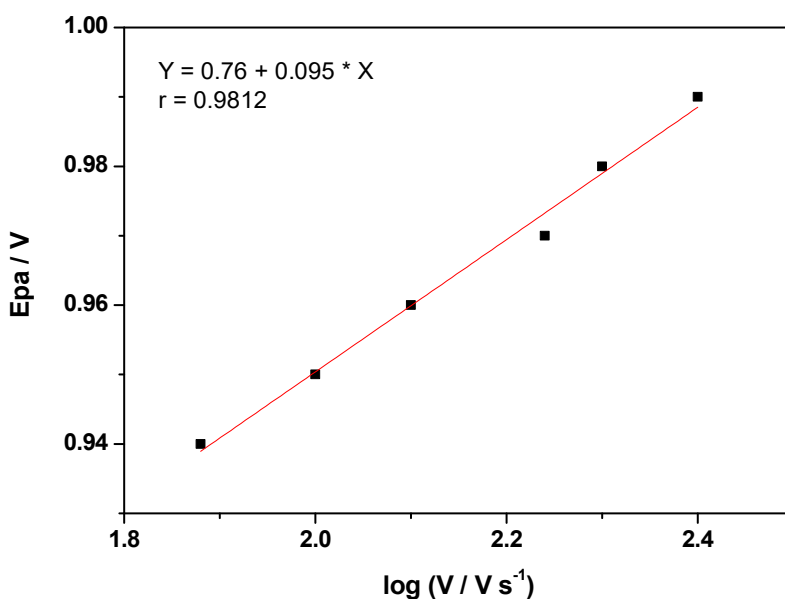


Figura 43 - Gráficos de Laviron (E_{pa} vs. $\log v / Vs^{-1}$) para a) primeiro pico anódico do corante BR51 sobre o eletrodo composto em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7.

O coeficiente angular para o segmento linear da curva de Laviron é dado pela expressão:

$$\frac{E_p}{\log v} = \frac{2,303RT}{\alpha nF}, \quad (4)$$

para os picos anódicos. O coeficiente angular (para a curva E_p/V vs. $\log v/Vs^{-1}$) encontrado para o pico de oxidação do corante BR51 é igual 0,095.

Substituindo o valor de α e do coeficiente angular na equação 4, foi possível obter um valor de n igual a 1,04 sugerindo que o mecanismo de eletro-oxidação do corante BR51 sobre o eletrodo compósito envolve um elétron. Estes resultados indicam que provavelmente a amina terciária do corante BR51 é oxidada pela transferência de um elétron e um próton (Esquema 4).¹⁰²

4.2.5 Comportamento voltamétrico do corante BR51 sobre o eletrodo compósito modificado com CFMP

A Figura 44 compara os voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação de $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do corante BR51 antes (a) e após (b) reação com 0,1 mg mL⁻¹ com CFMP em fosfato (pH 7,0) sobre o eletrodo compósito. O corante BR51 apresenta um pico de oxidação em $E = +0,86$, cuja a corrente de pico é ao redor de 10 vezes maior, após 30 s de pré-concentração na superfície do eletrodo compósito e o potencial é bastante próximo do eletrodo sem modificação, conforme mostrado previamente.

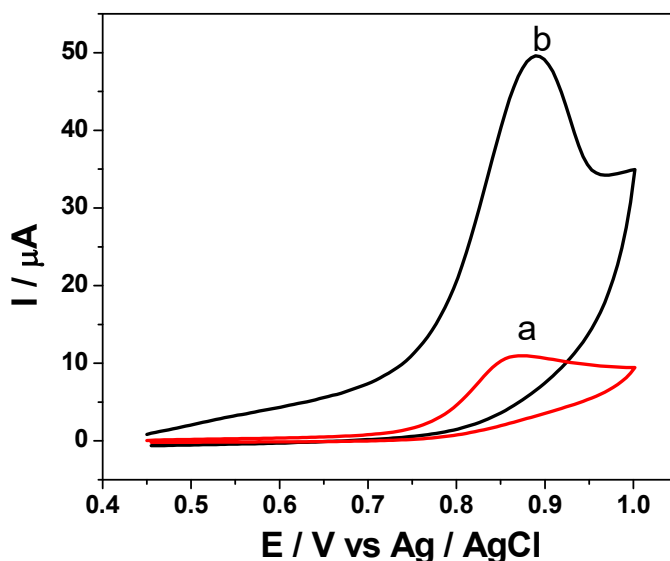


Figura 44 - Voltamogramas cíclicos obtidos na oxidação do corante BR51 antes (a) e após (b) reação com partículas magnéticas em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato (pH 7,0) sobre o eletrodo compósito. Tempo de acúmulo = 30 s. $v = 100$ mV s⁻¹.

4.2.5.1 Efeito da velocidade de varredura

A Figura 45A, mostra o comportamento eletroquímico do corante BR51 ($1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) investigado sobre efeito da velocidade de varredura entre 10 e 100 mV s⁻¹ sobre um eletrodo compósito com CFMP em tampão fosfato pH 7,0, após pré-concentração de 30 s. Observa-se

uma relação linear entre a corrente de pico e velocidade (I_p vs. v) (Figura 45B), segundo a equação: $I (\mu A) = 2,21 \mu A + 0,52 v (mV s^{-1})$, com $r^2 = 0,991$. Este comportamento indica que o processo eletródico é controlado pela adsorção das espécies adsorvidas a etapa determinante da velocidade é de adsorção das espécies na superfície do eletrodo¹⁰⁰.

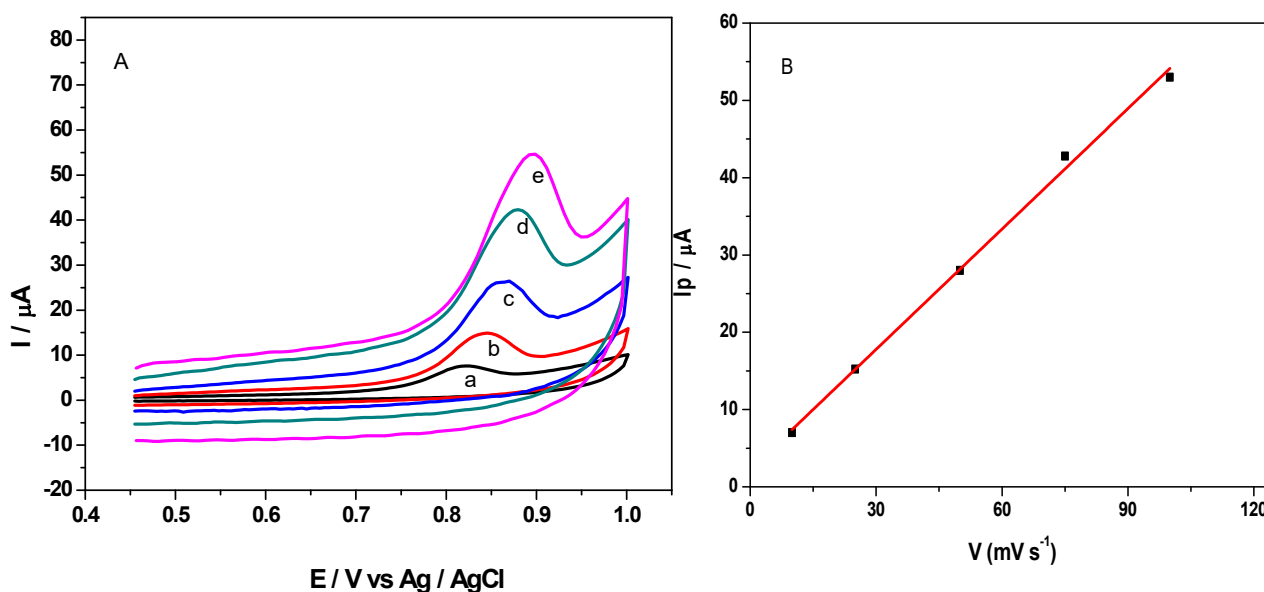


Figura 45 - Voltamogramas de varredura linear de oxidação do corante BR51 registrados sobre o eletrodo compósitos com CFMP em diferentes velocidades de varredura do potencial: 10 (a), 25 (b), 50 (c), 75 (d) e 100 $mV s^{-1}$ (e). Solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo $1,5 \times 10^{-5} mol L^{-1}$ do corante (A). Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. I vs. v . $I = 2,21 \mu A + 0,352 v (mV s^{-1})$, $r^2 = 0,9961$ (B).

Seguindo a mesma metodologia adotada na ausência da CFMP, o módulo da diferença entre o potencial de pico e o potencial de meia altura de pico ($|E_{pa} - E_{p/2}|$) encontrado foi igual a 60 mV. Sendo assim, de acordo com a equação 3, o valor de an encontrado foi neste caso, foi de 0,8, sugerindo $n = 1$ para um processo irreversível com $\alpha = 0,5$.¹⁰⁰

O coeficiente angular para curva E_p/V vs. $\log v/Vs^{-1}$ encontrado foi de 0,077, conforme a Figura 46. Assim, por meio da equação de Laviron ($E_p / \log v = 2,303RT / anF$), substituindo os valores do coeficiente angular e α , foi encontrado o valor de n de 0,97, sugerindo que o mecanismo de eletro-oxidação do corante BR51 sobre o eletrodo compósito com CFMP envolve um elétron.

4.2.6 Estudo de pré-concentração do corante BR51 modificado com CFMP sobre o eletrodo compósito

O efeito do tempo de acúmulo entre o corante modificado com as partículas magnéticas e o eletrodo compósito foi investigado imergindo o eletrodo compósito em solução de BR51 $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de partículas magnéticas. Os voltamogramas foram registrados em tempos entre 0 a 50 segundos, os quais apresentados na Figura 46A.

É possível observar que o sinal voltamétrico aumenta com o tempo de acúmulo e não há deslocamento de potencial. O efeito do tempo de acúmulo sobre a intensidade de corrente anódica é mostrada na Figura 46B. A corrente aumenta de pico entre 10 e 40 s e permanece aproximadamente constante em tempos superiores mostrando saturação dos sítios no eletrodo compósito modificado. Deste modo, optou-se pelo tempo de 30 s para pré-acumulo do corante na superfície do eletrodo.

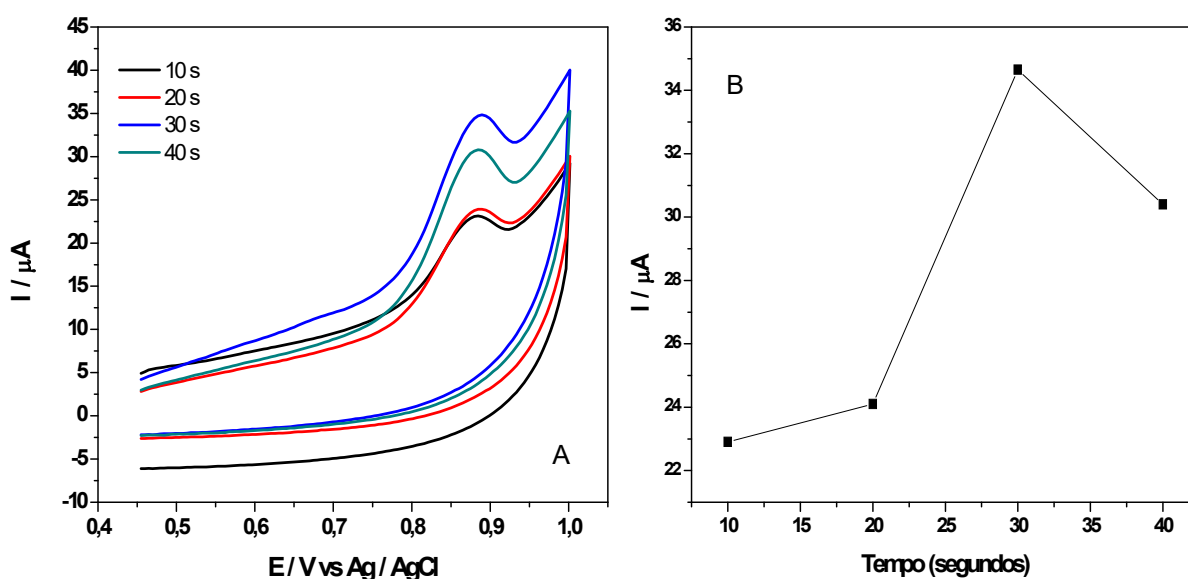


Figura 46 - Estudo de adsorção do corante BR51 sobre a superfície do eletrodo compósito em uma solução tampão fosfato em pH 7,0. $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

4.2.7 Influência da composição do eletrólito sobre a oxidação do corante BR51

Para a realização do estudo da solução tampão utilizou-se os tampões Fosfato, McIlvaine, Sørensen e Britton-Robinson em pH 7,0 sobre o eletrodo compósito com CFMP. Embora com a solução de MacIlvaine tenha apresentado maior corrente de pico (Tabela 3), a

escolhida para dar procedência aos demais experimentos foi a solução de tampão fosfato, pois apresentou um melhor perfil voltamétrico. Este comportamento pode estar associado à maior facilidade dos íons fosfato difundirem através da superfície do eletrodo composto com as CFMP em comparação com os íons dos outros tampões investigados.

Tabela 3 - Influência da solução tampão ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH 7,0, sobre a corrente de pico referente a oxidação de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 sobre o eletrodo composto com CFMP. $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Solução Tampão	$\mu\text{A} / \text{mV}$
Sørensen	34,85
Britton-Robinson	42,20
Fosfato	46,13
MacIlvaine	51,18

A influência da concentração da solução tampão fosfato também foi estudada (Tabela 4), mostrando que em concentrações abaixo de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ não se observa muita alteração significativa na eficiência do processo oxidação do corante BR51. Embora, a concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tenha apresentado maior corrente de pico, a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou melhor perfil voltamétrico, sendo assim a escolhida para dar continuidade aos demais experimentos.

Tabela 4 - Influência da concentração da solução tampão fosfato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH 7,0, sobre a corrente de pico referente a oxidação de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 sobre o eletrodo composto com CFMP. $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Solução Tampão fosfato / mol L^{-1}	$\mu\text{A} / \text{mV}$
0,01	27,27
0,05	28,39
0,10	30,67
0,15	33,42
0,20	42,25

4.2.8 Influência do pH sobre a oxidação do corante BR51

O efeito do pH na corrente de pico anódica e potencial de pico obtidas a partir de voltamogramas cíclicos (50 mV s^{-1}) foi investigada para $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 em

tampão fosfato de pH 3 a 9, na ausência (Figura 47I) e presença de partículas magnéticas (Figura 47II). O potencial de pico desloca-se para potenciais menos positivos com o aumento de pH, seguindo uma relação linear de: $E_p \text{ (V)} = 1,07 - 0,027 \text{ pH}$ e $E_p \text{ (V)} = 1,08 - 0,024 \text{ pH}$, respectivamente, (Figura 48A, curva 1) e (Figura 47B, curva 1). A corrente de pico é máxima ao redor de pH = 6,0 e pH = 7,0, respectivamente na presença e ausência de CFMP. Este comportamento confirma que o corante + CFMP é pré-concentrado na superfície do eletrodo magneto compósito devido à interação magnética, atingindo um máximo em pH 7,0, que foi escolhido nas medidas posteriores. Além disso, observa-se que o potencial de pico se desloca linearmente no intervalo entre pH 4 e 9, com inclinação de 24 mV.

Os resultados obtidos sugerem que o corante BR51 quando interage com a partícula de CFMP adsorvido no eletrodo, provavelmente ocorre a oxidação do grupo amina, segundo a transferência de um elétron e dois prótons, de acordo com o esquema 4.

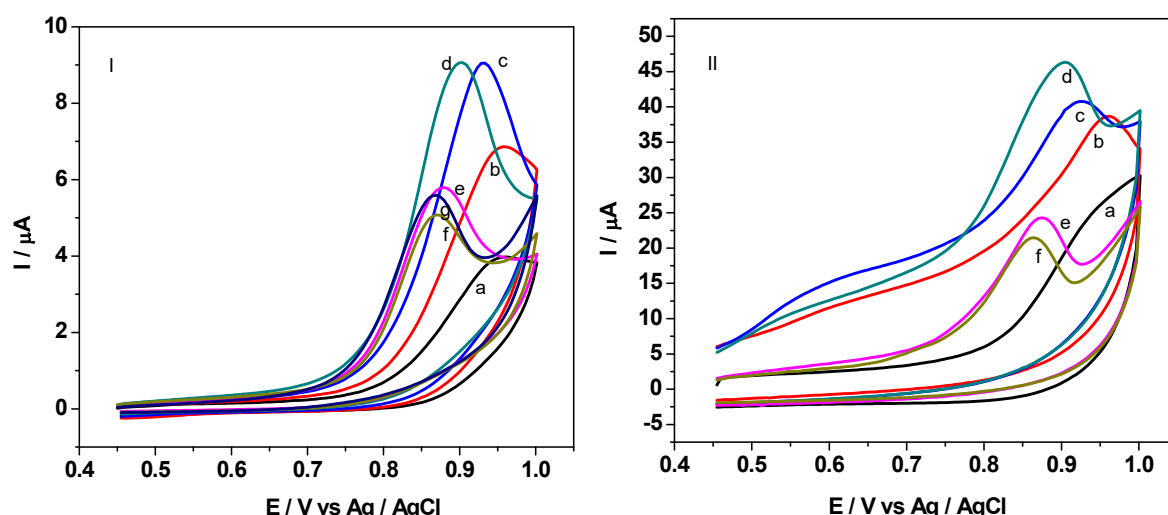


Figura 47 - Voltamogramas cíclicos obtidos para oxidação do corante BR51 sobre o eletrodo compósito para $0,05 \text{ V s}^{-1}$ numa solução tampão fosfato (I) em pH: 3 (a), 4 (b), 5 (c), 6 (d), 7 (e), 8 (f), 9 (g); e sobre o eletrodo compósito com partículas modificadas (II) em diferentes pH: 4 (a), 5 (b), 6 (c), 7 (d), 8 (e), 9 (f).

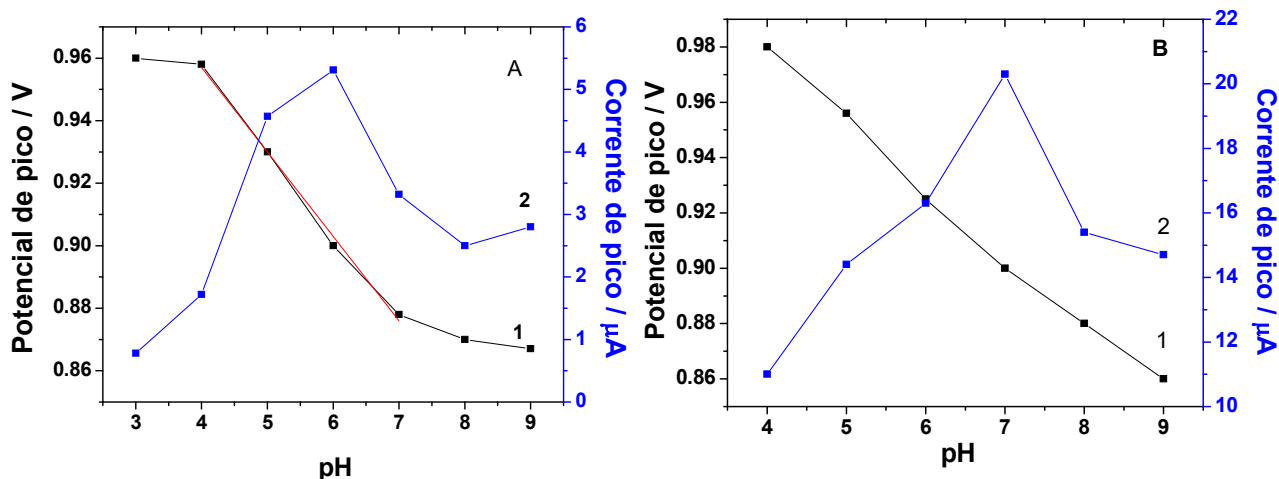
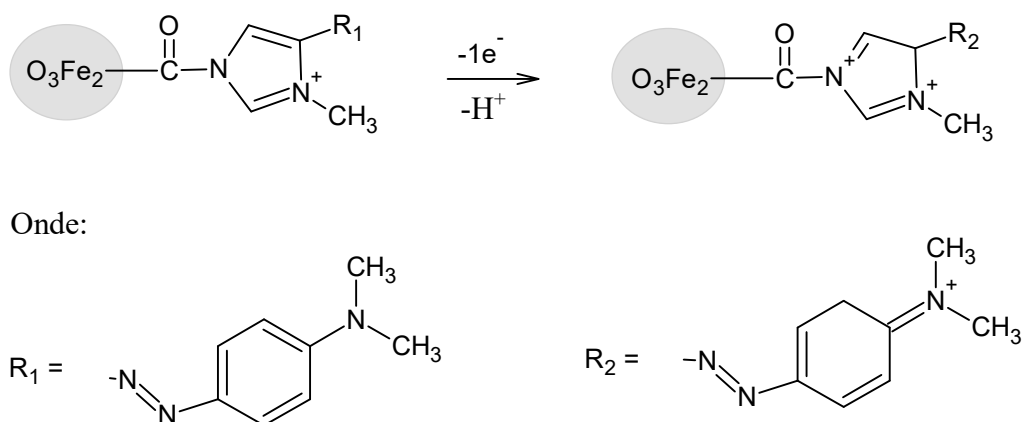


Figura 48 - Influência do pH e da corrente sobre a resposta do sensor para $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BR51: antes (A) e após reação com partículas magnéticas (B). Medidas conduzidas sobre o eletrodo composto em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Esquema 4 - Proposta de mecanismo de oxidação do grupo amina terciária presente na estrutura do corante BR51.



4.2.9 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada para a oxidação do corante BR51

O estudo do comportamento voltamétrico do corante BR51 foi mostrado anteriormente. Nesta etapa foi investigado diferentes modos de varredura monitoramento do corante BR51 sob baixos níveis de concentração. A Figura 49 compara os voltamogramas de varredura linear e onda quadrada obtidas para $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51 após 20 s de pré-concentração em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão Fosfato (pH 7,0).

Os voltamogramas de onda quadrada apresentam intensidade de pico 8 vezes maior quando comparada à voltametria de varredura linear e foi utilizado nas medidas subsequentes. Para a otimização dessa técnica alguns parâmetros foram estudados, tais como: Frequência de aplicação dos pulsos, Amplitude de pulsos e Incremento de varredura (Tabela 5).

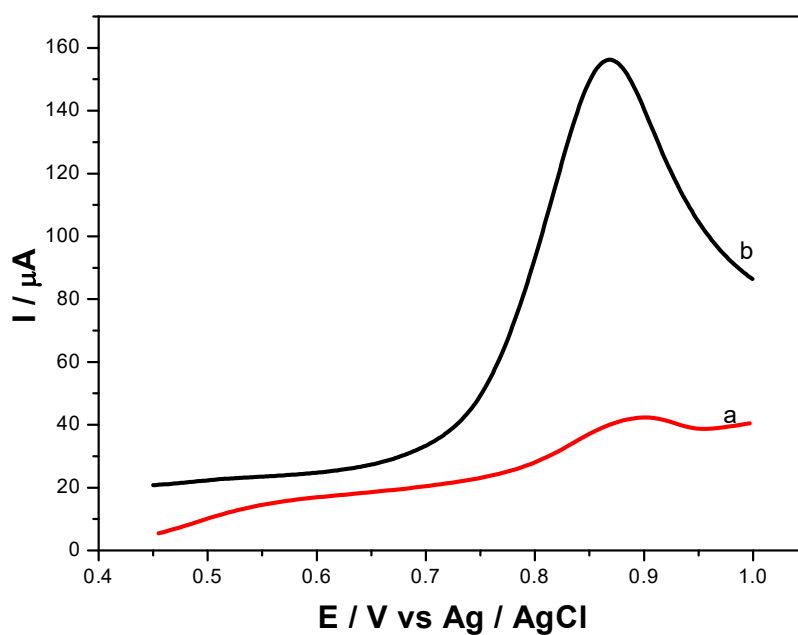


Figura 49 - Voltametria de varredura linear (a) e onda quadrada (b) em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0) para $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BR51. Tempo de pré-concentração: 20 s.

Tabela 5 - Estudo dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada para a oxidação do corante BR 51 em tampão fosfato pH 7,0.

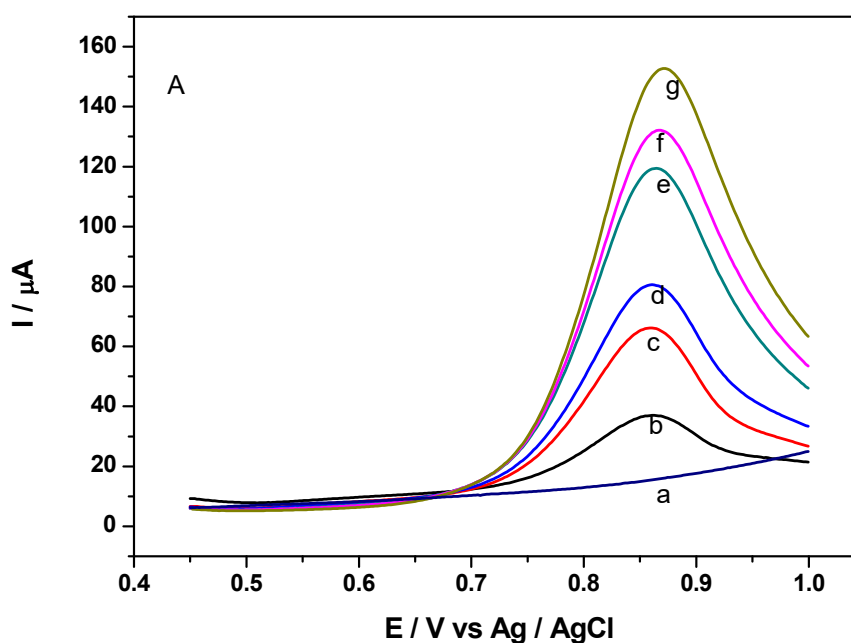
Parâmetros (Voltametria de Onda Quadrada)	Intervalo de Estudo	Corrente (μA)	Ótima definição
Frequência	$10 - 70 \text{ s}^{-1}$	58,26 a 409,99	30
Amplitude	$10 - 70 \text{ mV}$	57,21 a 328,62	50
Incremento	$1 - 4 \text{ mV}$	223,30 a 230,25	2

Utilizando-se os parâmetros voltamétricos otimizados para a detecção do corante BR51 após a reação com partículas magnéticas sobre o eletrodo composto, as melhores condições para análise do corante foram de: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

4.2.10 Curva analítica

Assim utilizando-se as melhores condições experimentais, construiu-se uma curva analítica no intervalo de $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com o eletrodo composto imerso em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0). A Figura 50A mostra os respectivos voltamogramas de onda quadrada obtidos sob pré-concentração de 20 s. A corrente de pico do corante aumenta proporcionalmente, segundo uma relação linear conforme mostrado na Figura 50B de acordo com a equação: $\Delta I (\mu\text{A}) = [1,16 \times 10^{-5} (\pm 3,89 \times 10^{-6})] + [1,88 (\pm 0,11)] [\text{Red } 51] / \text{mol L}^{-1}$; $r^2 = 0,9825$ e $n = 6$.

Análises dos resultados experimentais obtidos com a técnica dos experimentos de VOQ mostraram que o desvio padrão da média das medidas do branco, calculado a partir da média de 5 brancos (eletrólito de suporte) tomadas no potencial equivalente ao pico de oxidação do corante BR51 de (0,87 V), foi da ordem de $2,61 \times 10^{-5} \text{ A}$ e $\sigma = 7,48 \times 10^{-8}$. A partir deste valor, os valores de LD e LQ calculados foram $1,19 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,97 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.



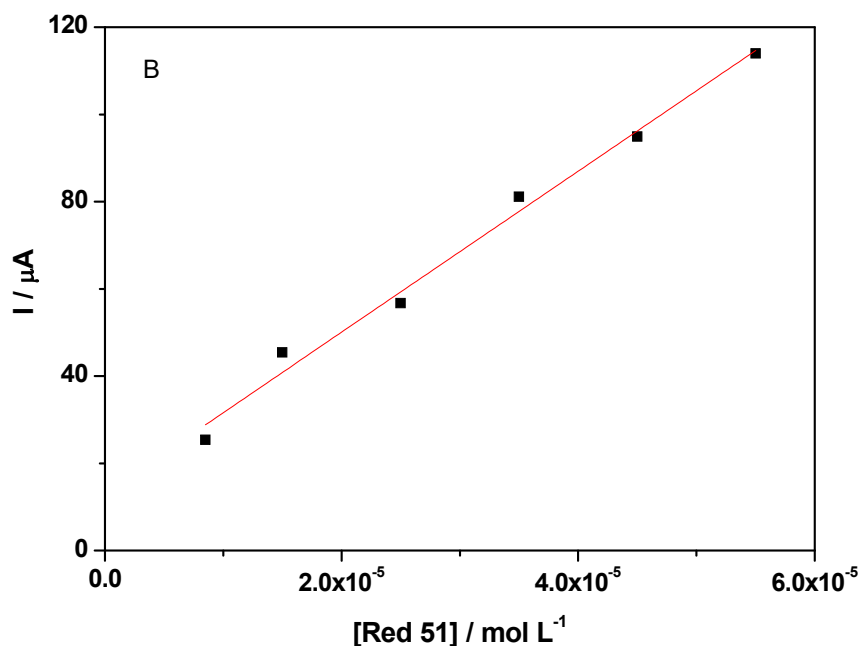


Figura 50 - (A) Voltamogramas de Onda Quadrada obtidos para o corante BR51 sobre eletrodo compósito modificado com CFMP em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0): branco (a), 8,5 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (b), 1,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ (c), 2,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ (d), 3,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ (e), 4,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ (f), 5,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ (g). (B) Curva analítica obtida para o corante BR 51 sobre eletrodo compósito modificado com CFMP em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

A repetibilidade das medidas foi testada para 5 determinações de 1,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ do corante BR51 utilizando 0,1 mg / mL de concentração das partículas magnéticas modificadas com carboxilatos em tampão fosfato (pH 7,0). A média das correntes de pico obtida foi de 45,6 μA, com desvio padrão relativo (RSD) de 5,65 %, sugerindo uma boa repetibilidade para a determinação do corante BR51.

A precisão intermediária foi estudada considerando-se 5 medidas diferentes, em soluções e dias distintos, em solução contendo 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ do corante BR51, nas condições otimizadas. A corrente de pico média foi de 35,75 μA e o RSD de 3,20 %, para $n = 5$. Os resultados mostram que a metodologia apresentou precisão aceitável com valores menores que o limite recomendado para procedimentos analíticos (5,0%).

Amostras de água de destilada foram contaminadas propositalmente com 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ do corante BR51 e a amostra submetida a análise utilizando o método de adição de padrão (Figura 51). A recuperação obtida foi de 103,7 %. Os resultados mostraram-se satisfatórios para análise do corante BR51 em amostra de água (Figura 52).

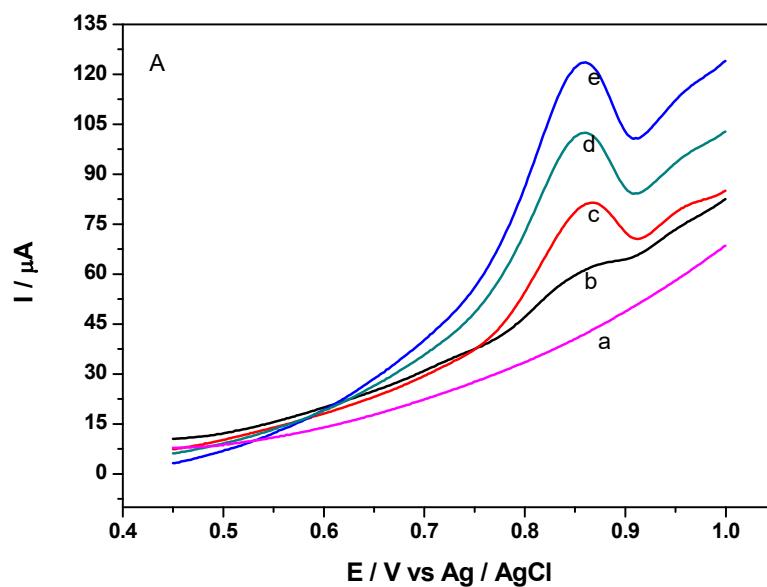


Figura 51 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo as seguintes concentrações de BR51: branco (a), amostra de água destilada contaminada artificialmente com BR51 (b), $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (c), $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (e), $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

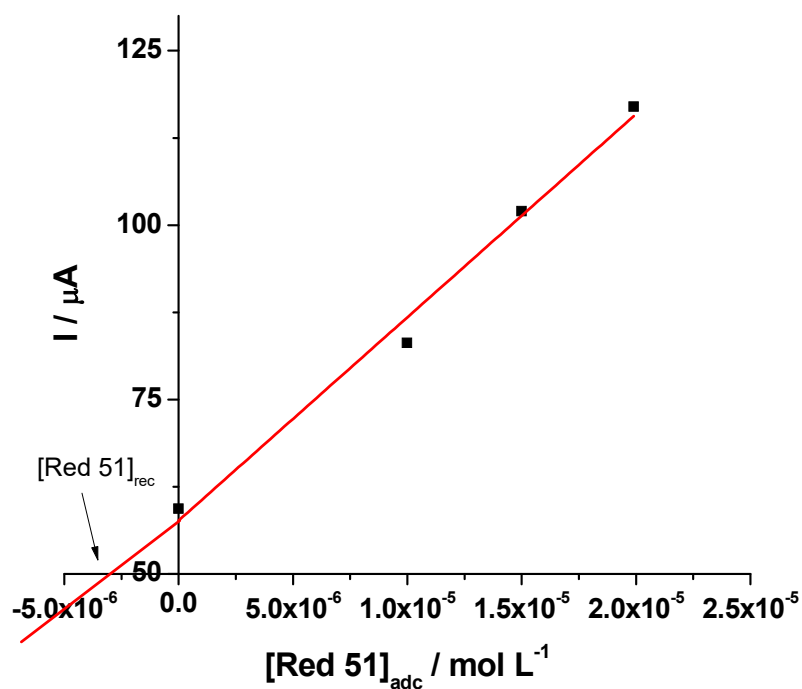


Figura 52 - Curva de adição de padrão para determinação do corante BR51 em água destilada contaminada artificialmente com o corante.

4.2.11 Análise de água coletada da lavagem do cabelo tingido

A aplicabilidade do método proposto foi testada na água de lavagem do cabelo previamente tingido com corante BR51 de forma semelhante no item 4.1.13.1. Para isto, 1 g do cabelo tingido com o corante BR51, de acordo com as instruções da formulação comercial, foi submetido a lavagem com água e posteriormente submetido a análise para determinar o grau de fixação do corante (Figura 53). Aliquotas de 2 ml desta água de lavagem foi submetido a análise usando o método de adição de padrão registrando-se voltamogramas de onda quadrada (Figura 54). Uma excelente relação linear foi obtida após a adição padrão do corante BR51 no intervalo de concentração de $1,08 \times 10^{-7}$ a $1,34 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, como mostrado na Figura 55. Os resultados mostraram que 0,045 mg de corante foi lixiviada a partir de 1 grama de cabelos tingidos durante a primeira lavagem, o que corresponde a uma perda de 1,26 % do corante usado para tingir o cabelo, na água de lavagem e pode ser facilmente detectado pelo método proposto.

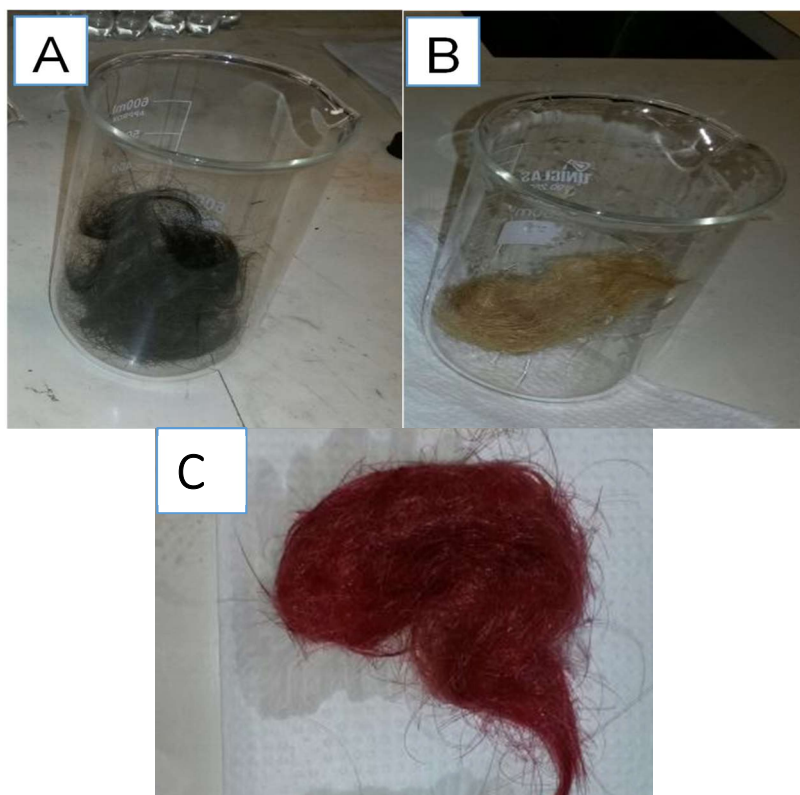


Figura 53 - Cabelo antes (A) e após (B) o processo de descoloração e (C) cabelo tingindo com o corante BR51 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

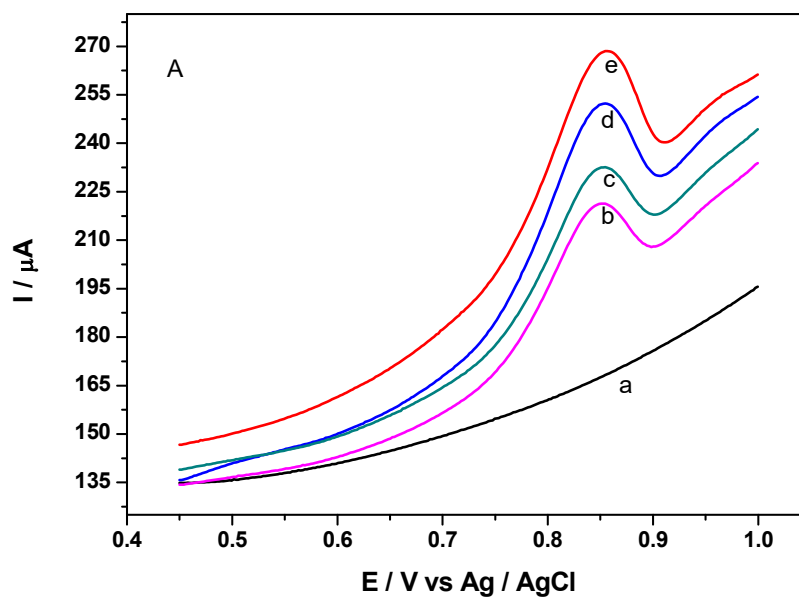


Figura 54 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo composto em solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo as seguintes concentrações de BR51: branco (a), amostra de água de lavagem (b), $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (c), $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (e), $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

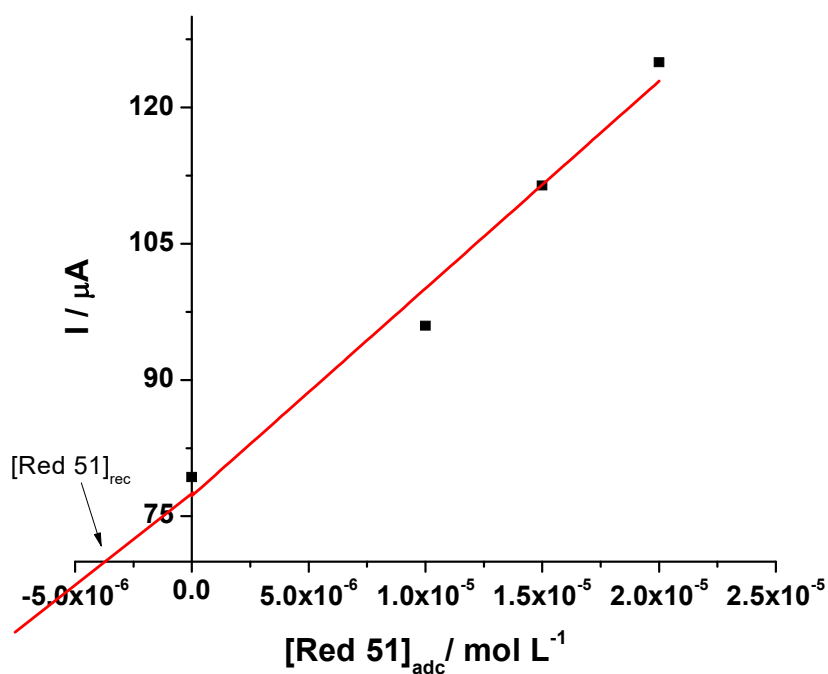


Figura 55 - Curva de adição de padrão para determinação do corante BR51 em água de lavagem.

4.2.12 Aplicação da metodologia proposta para a determinação do corante BR51 em extratos de fios de cabelo

A aplicabilidade do sensor na análise do corante em extratos de fio de cabelo foi avaliada da mesma forma discutida no item 4.1.13.1. Amostras de extrato de fios de cabelo tingido com o corante temporário foram submetidos a digestão alcalina conforme procedimento descrito na parte experimental. Uma alíquota de 100 μL deste extrato foi transferida para a célula voltamétrica contendo 10 mL de tampão fosfato pH 7,0 e 0,1 mg mL^{-1} de partículas magnéticas. Após 20 segundos de pré-concentração no eletrodo compósito os voltamogramas de varredura linear foram obtidos e mostrados na Figura 56. A seguir a amostra foi submetida a adição de padrão do corante BR51 sem qualquer pré-tratamento. Utilizando-se o método proposto observou-se excelente relação linear para a adição de padrão no intervalo de concentração entre $4,96 \times 10^{-6}$ e $1,48 \times 10^{-5}$ como mostrado na Figura 57. O valor encontrado para o corante BR51 na amostra após a digestão alcalina foi de 0,025 mg L^{-1} o que corresponde 3,85 mg do corante por 1 g de cabelo.

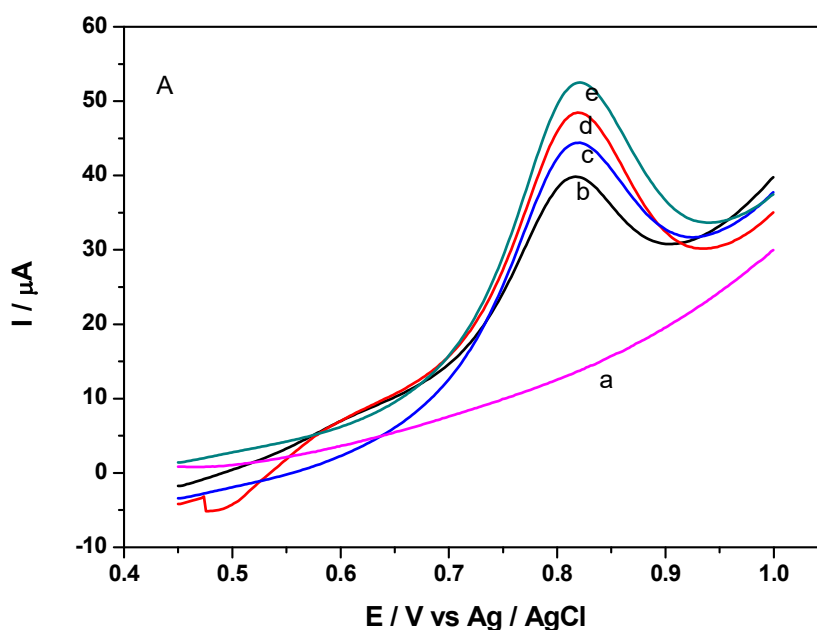


Figura 56 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7) contendo as seguintes concentrações de BR51: branco (a), amostra de extrato de fios de cabelo (b), $4,95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (c), $9,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $1,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (e). $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

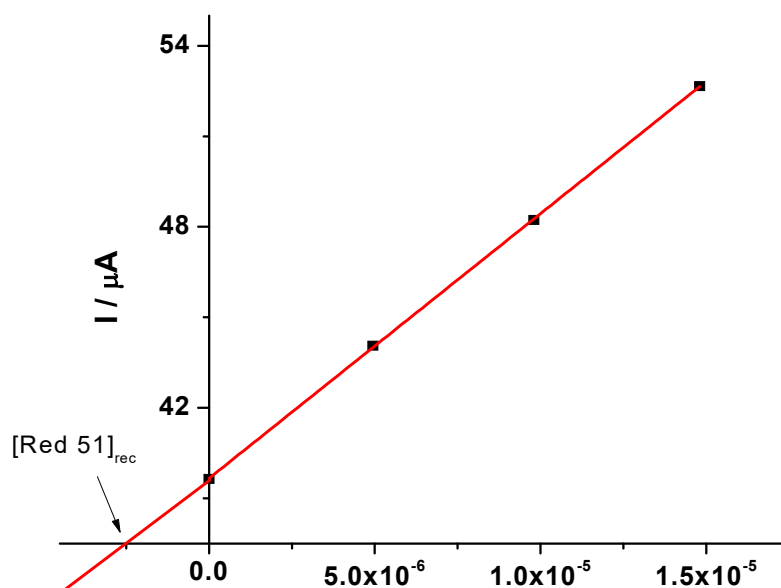


Figura 57 - Curva de adição de padrão para a determinação do corante em extrato de cabelo.

4.3 CORANTE BY57

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho para o corante BY57 na ausência e presença de CFMP

A Figura 58 mostra os respectivos espectros de infravermelho obtidos para as partículas magnéticas modificadas antes (b) e após interação com o corante BY57 (a) e para o corante BY57 (c).

A curva 58c apresenta uma banda aguda e larga em 3360 cm^{-1} . De acordo com a literatura¹⁰³, essa é uma região típica de vibrações O-H e N-H ($3600\text{-}3200$ e $3440\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$, respectivamente). No entanto, como esses grupos não estão presentes na estrutura do corante BY57, esta banda foi atribuída às ligações C-H do anel aromático, que absorvem na região de $3600\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Pode-se observar que após interação do corante com as partículas magnéticas (curva a), a intensidade desta banda diminui, sugerindo uma possível interação entre o grupo O-H presentes nas CFMP (banda larga e de intensidade fraca em 3360 cm^{-1} atribuída à absorção de deformação axial de O-H), e o grupo C-H do anel aromático existente na estrutura química do BY57 (curva b).

Também pode-se observar uma banda em 1651 cm^{-1} (Figura 58b) atribuída à deformação axial assimétrica do íon carboxilato presente nas CFMP e outra em 851 cm^{-1} proveniente das vibrações atribuídas a Si-O presente nas partículas de CFMP. Na Figura 58c, observa-se que após reação há uma banda de absorção em 1347 cm^{-1} , correspondente à deformação axial C-N de aminas aromáticas terciárias, mostrando a interação da amina terciária presente no corante BY57 praticamente suprimida quando o corante reagiu com as partículas magnéticas (curva a).

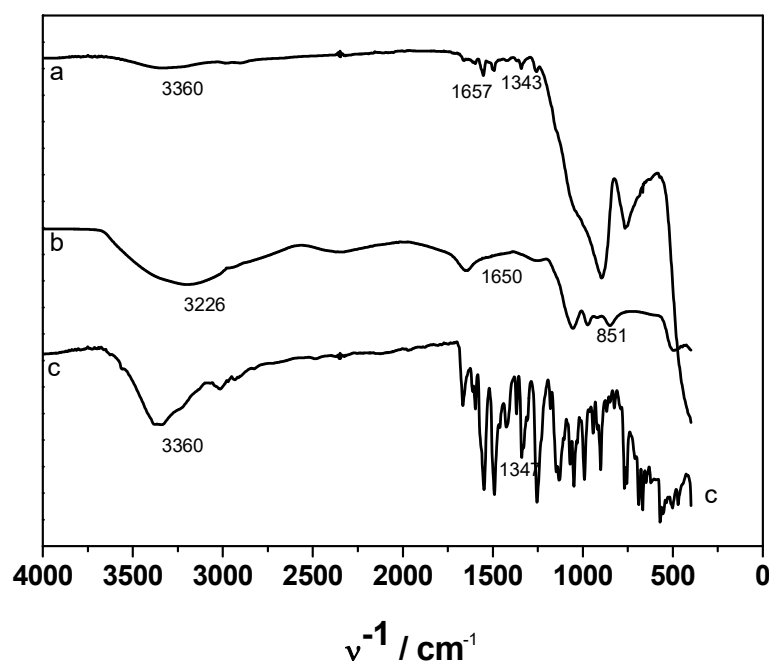
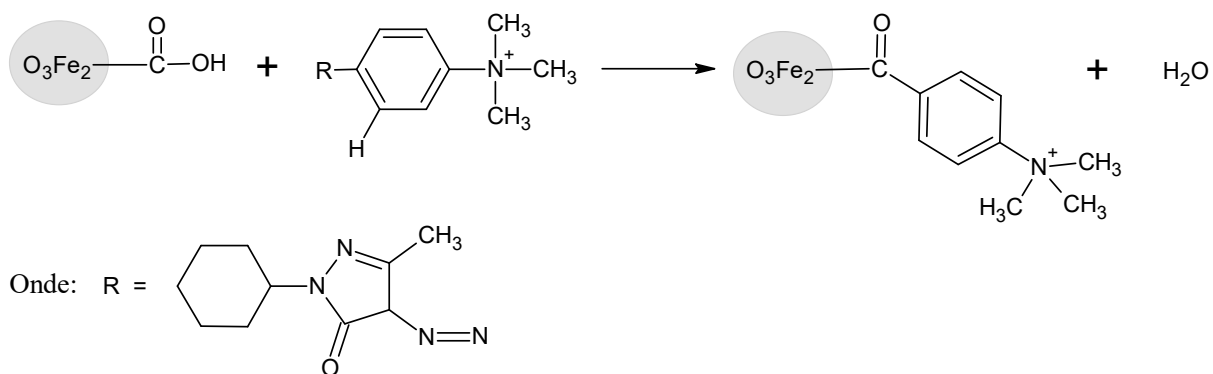


Figura 58 - Espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , correspondentes à partícula magnética com o corante BY57 (a), partícula magnética (b) e o corante BY57 (c).

Esquema 5 - Interação do grupo carboxila da partícula magnética com o BY57.



4.3.2 Comportamento voltamétrico do corante BY57 sobre o eletrodo compósito modificado com partículas magnéticas

A Figura 59 compara os voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação de $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do corante BY57 antes (a) e após (b) reação com partículas magnéticas em fosfato (pH 7,0) sobre o eletrodo compósito. Neste voltamograma observa-se um de aumento aproximadamente 5 vezes na corrente de pico para o corante modificado com as partículas magnéticas com carboxilatos, após 20 s de pré-acúmulo na superfície do eletrodo compósito contendo imã magneto, sugerindo que o método poderia ser usado para melhorar a sensibilidade analítica na detecção do corante BY57.

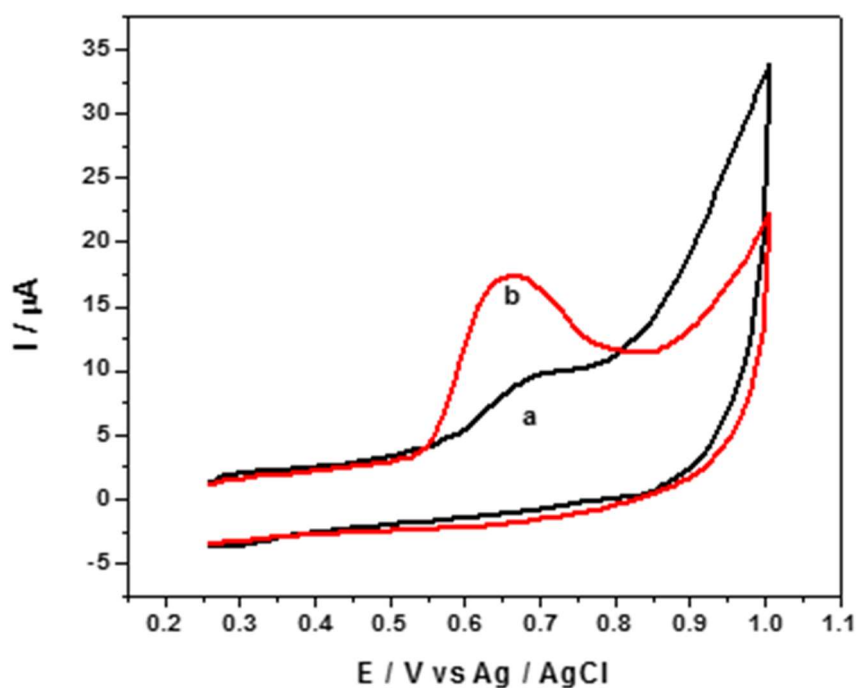


Figura 59 - Voltamogramas cíclicos obtidos na oxidação de $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do corante BY57 antes (a) e após (b) reação com partículas magnéticas de carboxilatos em $0,1$ mol L⁻¹ de tampão fosfato (pH 7,0). Tempo de acúmulo = 20s. $v = 50$ mV s⁻¹.

4.3.3 Efeito da Velocidade de Varredura

A influência da velocidade de varredura foi investigada no intervalo de 25 a 125 mV s⁻¹ para a oxidação de 4×10^{-5} mol L⁻¹ do corante BY57 em tampão fosfato sobre o eletrodo compósito (Figura 60). Os respectivos valores de corrente de pico aumentam com o aumento da velocidade de varredura, como mostra na Figura 61.

Uma correlação linear foi obtida com $r^2 = 0,99631$ e equação da reta. $I = 54,36 \mu\text{A} + 0,25 v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$, indicando que o processo eletródico é controlado por adsorção das espécies na superfície do eletrodo¹⁰⁰. Em altas velocidades de varredura observa-se a ocorrência de um ombro em potenciais mais positivos provavelmente mostrando que produtos intermediários de reação podem estar sendo detectados em velocidades de varredura maiores que 75 mV s^{-1} .

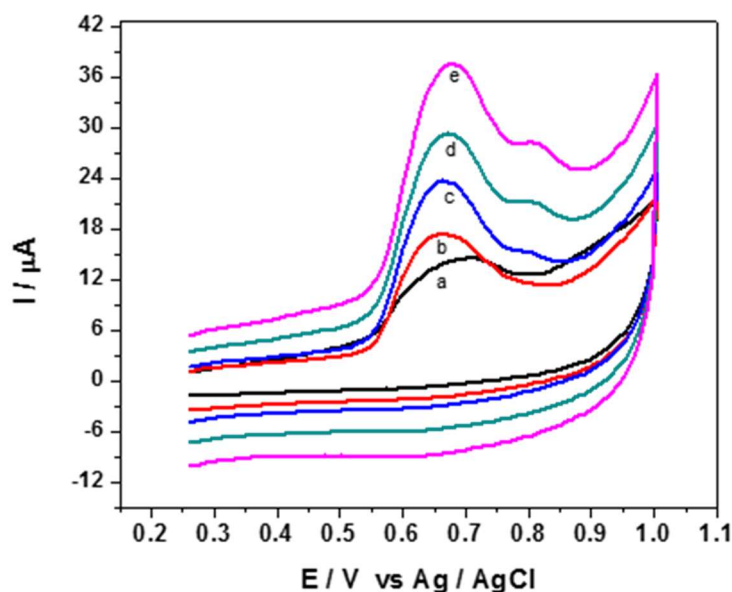


Figura 60 - Voltamogramas de varredura linear de oxidação do corante BY57 registrados sobre o eletrodo compósitos com partículas magnéticas modificadas em diferentes velocidades de varredura do potencial: 25 (a), 50 (b), 75 (c), 100 (d) e 125 mV s^{-1} (e). Solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante.

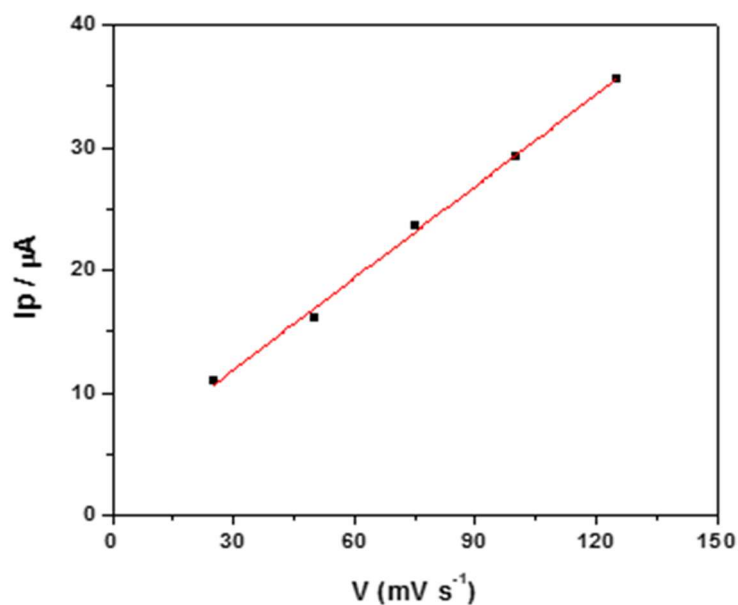


Figura 61 - Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. I vs. v . $I = 54,36 \mu\text{A} + 0,25 v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$, $r^2 = 0,99631$.

Seguindo a mesma metodologia adotada no item 4.2.4.1, o módulo da diferença entre o potencial de pico e o potencial de meia altura de pico ($|E_{pa} - E_{p/2}|$) encontrado foi igual a 70 mV. Sendo assim, de acordo com a equação 3, o valor de αn encontrado foi neste caso, foi de 0,7, sugerindo $n = 1,4$ para um processo eletródico com características irreversíveis com valores de $\alpha = 0,5$.¹⁰⁰

4.3.4 Estudo de pré-concentração do corante BY57 com partículas modificadas sobre o eletrodo compósito

O efeito do tempo de acúmulo entre o corante modificado com as partículas magnéticas e o eletrodo compósito magneto foi investigado imergindo o eletrodo compósito em solução de BY57 $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de partículas magnéticas. Os voltamogramas foram registrados em tempos entre 0 a 50 segundos, os quais apresentados na Figura 62.

É possível observar que o sinal voltamétrico aumenta com o tempo de acúmulo e não há deslocamento de potencial. O efeito do tempo de acúmulo sobre a intensidade de corrente anódica é mostrada na Figura 63. A corrente aumenta entre 10 e 30 s, após esse tempo a corrente diminui, mostrando saturação dos sítios no eletrodo compósito modificado. Deste modo, optou-se pelo tempo de 30 s como pré-acumulo do corante na superfície do eletrodo.

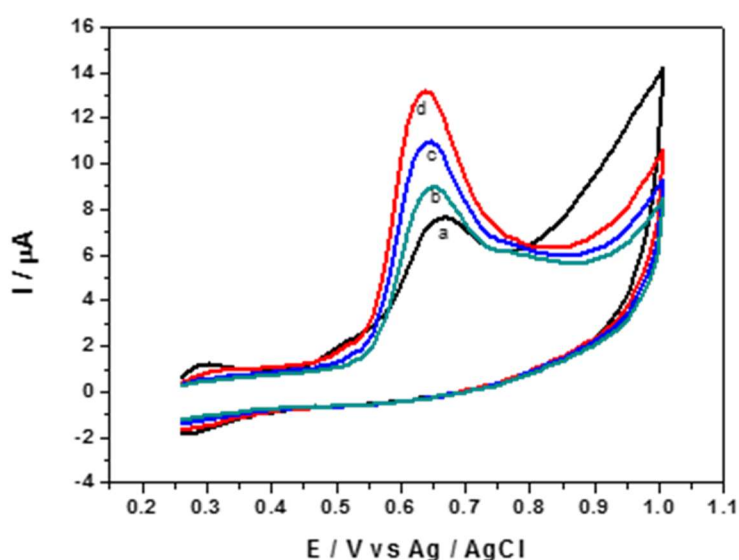


Figura 62 - Estudo de adsorção do corante BY57 sobre a superfície do eletrodo compósito após 10 s (a), 20 s (b), 30 s (d) e 40 s (c) em uma solução tampão fosfato em pH 7,0. $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

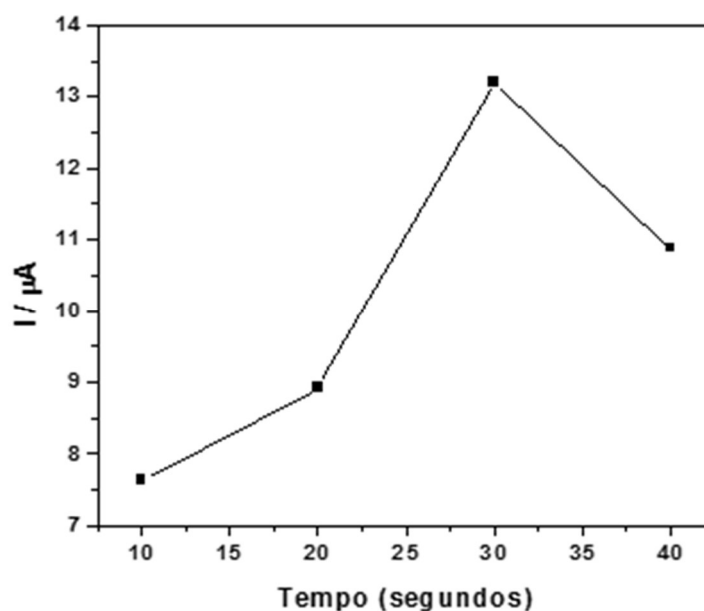


Figura 63 - Estudo de adsorção do corante BY57 sobre a superfície do eletrodo compósito em uma solução tampão fosfato em pH 7,0. $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

4.3.5 Influência do pH sobre a oxidação do corante BY57

Voltamogramas cíclicos foram obtidos para o corante BY 57 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato no intervalo de pH entre 3 a 10 na presença de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de CFMP. Os resultados são mostrados na Figuras 64. O corante apresenta picos bem definidos em todo o estudo de pH com maior intensidade em pH 7,0. Pode-se verificar também que a presença do corante BY57 em meio básico $\text{pH} \geq 8,0$, promove a formação de um segundo pico em potencial mais positivo, como mostrado na Figura 64.

A Figura 65 na curva X, referente ao primeiro pico, apresenta a influência do pH na corrente de pico obtida respectivamente dos voltamogramas registrados para $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BY57 sobre eletrodo magnético em solução com $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ partículas magnéticas de carboxilatos. Há um gradual aumento da corrente a partir de $\text{pH} > 3,0$ até pH 7,0. Em valores de pH maiores que 7,0, há uma diminuição na corrente do corante adsorvido mostrando menor interação com partículas magnéticas modificadas com carboxilatos como mostra a Figura 65, concomitantemente na curva Y, observa-se a ocorrência de um segundo pico de oxidação, cuja corrente aumenta de forma gradual entre pH 8,0 a pH 11. Este comportamento pode ser indicativo de que nas condições otimizadas o corante modificado com partículas é pré-concentrado no eletrodo compósito devido interação magnéticas e responsável pelo pico em

valores de $\text{pH} \leq 7,0$. Em maiores valores de pH a interação CFMP e corante BY57 é diminuída e o pico em potencial mais positivo poderia ser atribuída ao corante livre em solução.

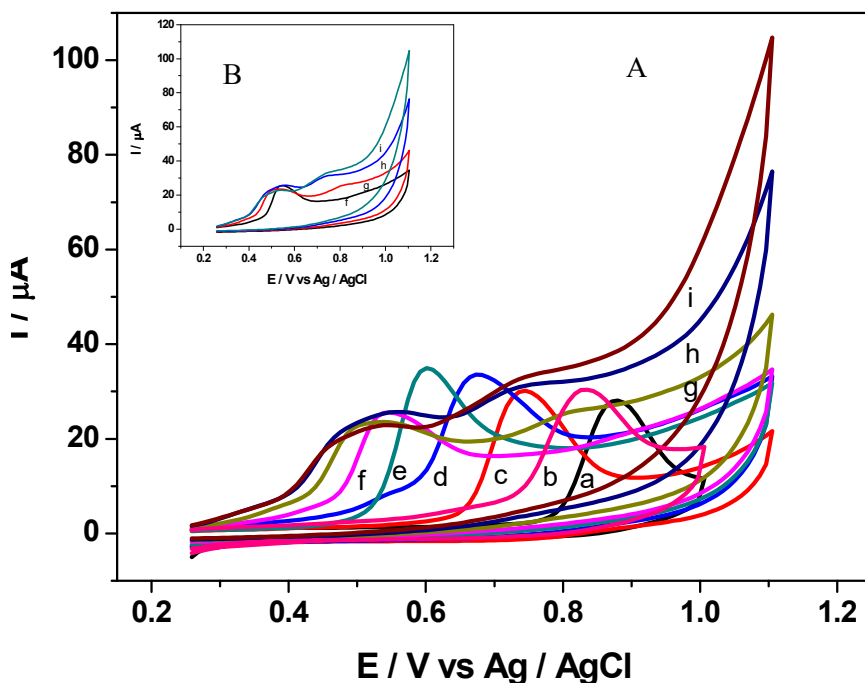


Figura 64 - Voltamogramas cíclicos obtidos para oxidação do corante BY57 sobre o eletrodo composto para $0,05 \text{ V s}^{-1}$ numa solução tampão fosfato sobre o eletrodo composto com partículas modificadas em diferentes pH : 3 (a), 4 (b), 5 (c), 6 (d), 7 (e), 8 (f), 9 (g) e 10 (h).

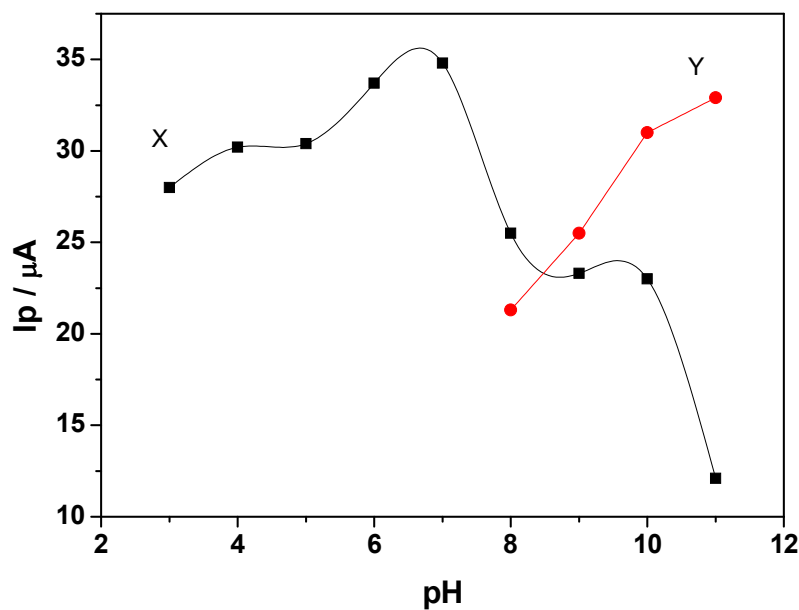


Figura 65 - Influência do pH sobre a resposta do sensor para $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BY57 após reação com partículas magnéticas. Medidas conduzidas sobre o eletrodo composto em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

A Figura 66 apresenta a influência do pH no potencial de pico de oxidação obtida respectivamente nos voltamogramas registrados para $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BY57 sobre eletrodo magnético em solução com partículas magnéticas de carboxilatos. Verifica-se que o potencial de pico se desloca para potenciais mais positivo com aumento do pH, seguindo uma relação linear dada pela equação: $E_p \text{ (mV)} = 1,1 - 0,070$. Estes resultados são indicativos de que provavelmente no corante + CFMP, a amina terciária é oxidada sugerindo transferência de $1e^- / 1H^+$, de acordo com o esquema 6. O segundo pico em potencial mais positivo pode ser atribuído ao mesmo corante, porém na forma não adsorvida na CFMP, ocorrendo apenas em $\text{pH} \geq 8,0$.

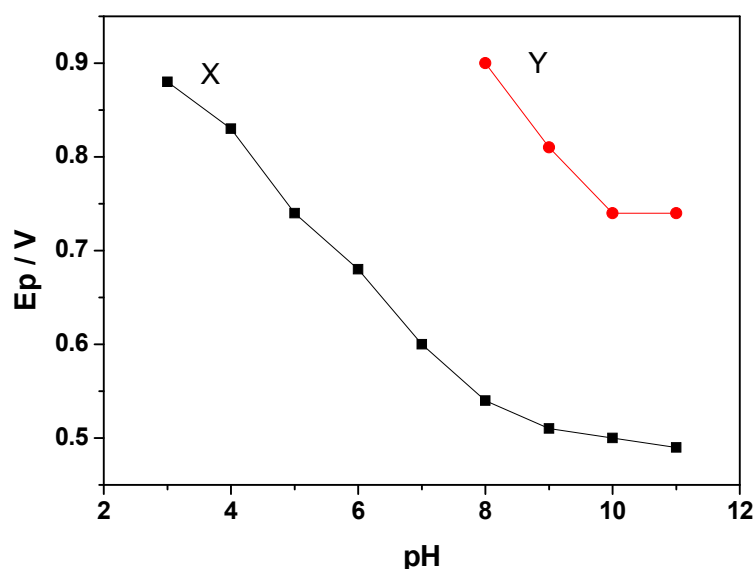
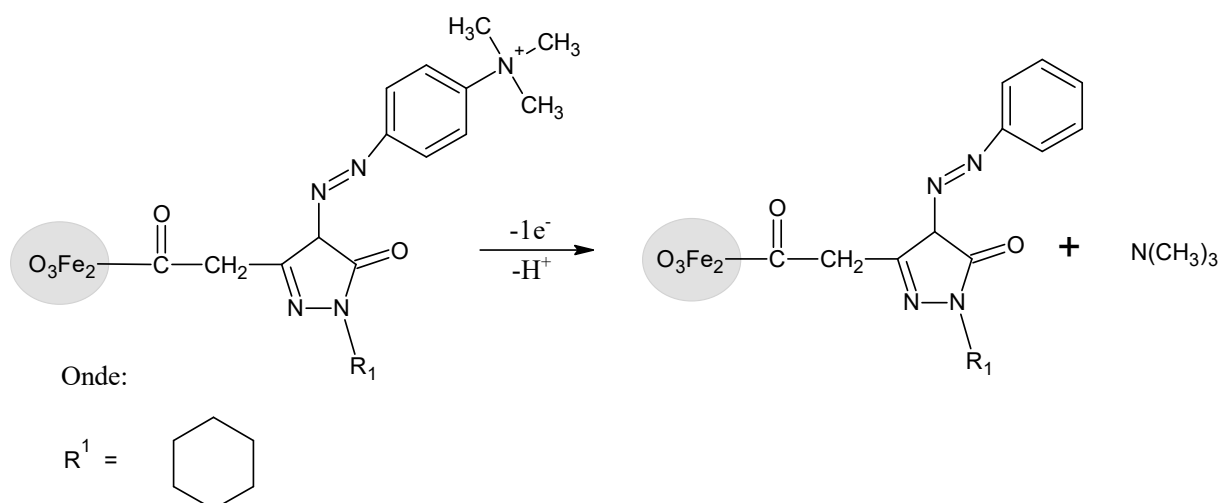


Figura 66 - Influência do pH sobre o potencial de pico para $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BY57 após reação com partículas magnéticas. Medidas conduzidas sobre o eletrodo composto em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Esquema 6 - Proposta de mecanismo de oxidação do grupo amina presente na estrutura do corante BY57.



4.3.6 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada para a oxidação do corante BY57

A fim de obter baixos níveis de detecção do corante BY57 em meio aquoso, diferentes modos de varredura foram testados com o intuito de melhorar a sensibilidade do método. Assim, as técnicas voltamétricas de varredura linear e onda quadrada foram realizadas em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão Fosfato (pH 7,0) para $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ após 20 s de tempo de pré-concentração.

As comparações das correntes observadas para todos os processos são mostradas na Figura 67. Observa-se um aumento de pico anódico é 3 vezes maior na voltametria de onda quadrada quando comparada à voltametria de varredura linear, respectivamente. Sendo assim, a técnica de onda quadrada foi escolhida para quantificação do corante.

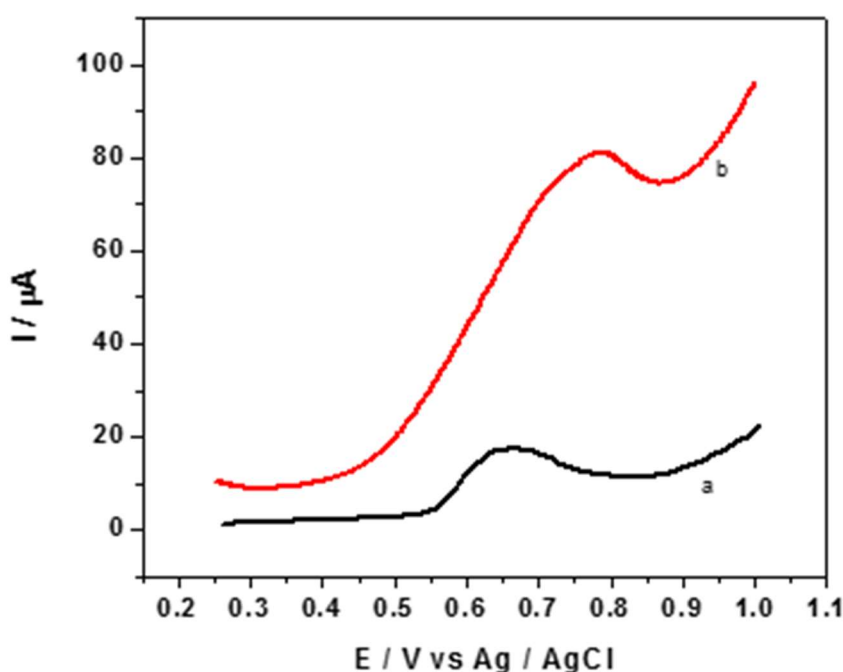


Figura 67 - Voltametria de varredura linear (a) e onda quadrada (b) em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0) para $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BY57. Tempo de pré-concentração: 20 s.

Para a otimização dessa técnica alguns parâmetros foram estudados, tais como: Frequência de aplicação dos pulsos, Amplitude de pulsos e Incremento de varredura, são mostrados na Tabela 6. Utilizando-se os parâmetros voltamétricos otimizados para a detecção do corante BY57 após a reação com partículas magnéticas sobre o eletrodo composto as melhores condições para análise do corante foram de: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

Tabela 6 - Estudo dos parâmetros na técnica de voltametria de onda quadrada para a oxidação do corante BY57 em tampão fosfato pH 7,0.

Parâmetros (Voltametria de Onda Quadrada)	Intervalo de Estudo	Corrente (μA)	Ótima definição
Frequência	10 – 70 s^{-1}	22,73 a 221,43	30
Amplitude	10 – 70 mV	36,79 a 186,79	30
Incremento	1 – 4 mV	16,17 a 17,31	2

4.3.7 Curva analítica

Assim utilizando-se as melhores condições experimentais, construiu-se uma curva analítica no intervalo de $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com o eletrodo composto imerso em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0). A Figura 68A mostra os respectivos voltamogramas de onda quadrada obtidos sob pré-concentração de 20 s. A corrente de pico do corante aumenta proporcionalmente, segundo uma relação linear conforme mostrado na Figura 68B de acordo com a equação: $\Delta I (\mu\text{A}) = [1,57 \times 10^{-7} (\pm 5,22 \times 10^{-8})] + [0,87 (\pm 0,06)] [\text{Yellow 57}] / \text{mol L}^{-1}$; $r^2 = 0.97824$ e $n = 5$.

Análises dos resultados experimentais obtidos com a técnica dos experimentos de VOQ mostraram que o desvio padrão da média das medidas do branco, calculado a partir da média de 5 brancos (eletrólito de suporte) tomadas no potencial equivalente ao pico de oxidação do corante BY57 de (0,65 V), foi da ordem de $1,06 \times 10^{-5} \text{ A}$ e $\sigma = 8,37 \times 10^{-8}$. A partir deste valor, os valores de LD e LQ calculados foram $2,89 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $9,62 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

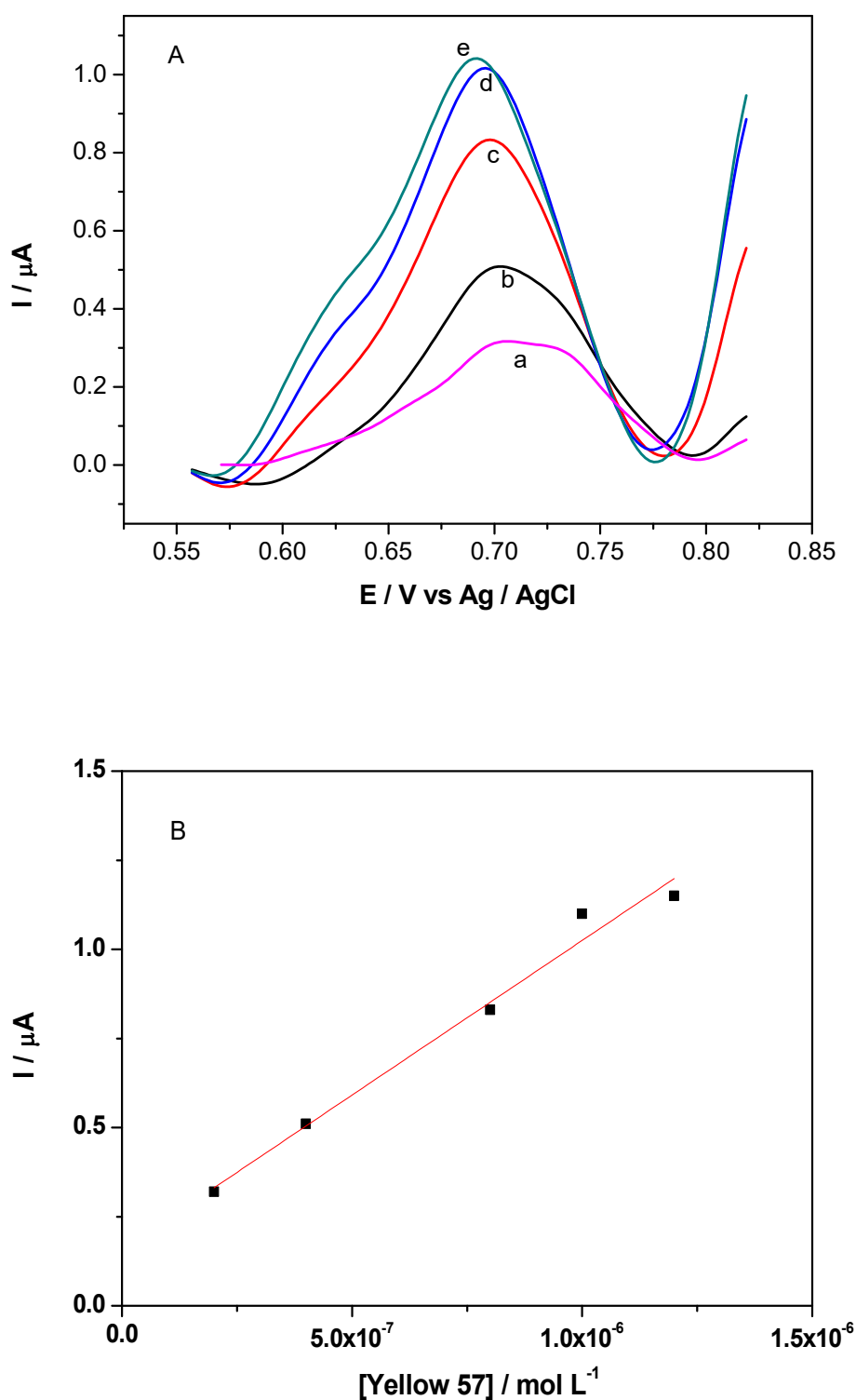


Figura 68 - Voltamogramas de Onda Quadrada obtidos para o corante BY57 sobre eletrodo composto modificado com CFMP em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) (A): $2,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ (a), $4,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ (b), $8,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ (c), $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (d), $1,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (e). Curva analítica obtida para o corante BY57 com CFMP em tampão fosfato (pH 7,0) com eletrodo composto modificado (B). $f = 30\text{ s}^{-1}$, $a = 50\text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2\text{ mV}$.

4.4 Determinação simultânea dos corantes temporários BB16 e BR51

4.4.1 Oxidação dos corantes BB16 e BR51 em meio aquoso

Considerando que na maioria das formulações comerciais de tintura temporárias, os corantes BB16, BY57 e BR51 estão presentes juntos para obter a tonalidade requerida.

Nesta parte do trabalho foi investigado a aplicabilidade do método proposto para análise simultânea destes corantes em meio aquoso. A Figura 69 compara o perfil dos voltamogramas de onda quadrada típicos obtidos para a oxidação individual de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de corante BB16 (A), BY57 (B) e BR51 (C) em solução tampão fosfato pH 7,0 sobre eletrodo composto, por 15 s de pré-concentração usando $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ de partículas magnéticas.

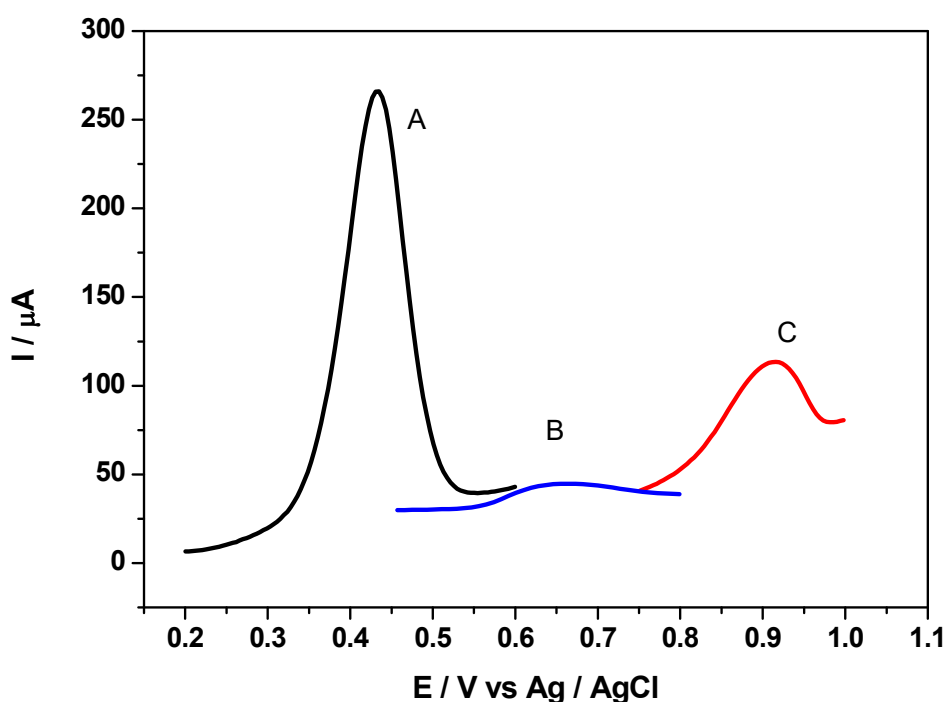


Figura 69 - Voltametria de onda quadrada para $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BB16 (A), BY57 (B) e BR51 (C) em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0). Tempo de pré-concentração: 15 s (A).

É possível observar que os corantes apresentam picos de oxidação em potenciais de $E_a = +0,43 \text{ V}$, $E_a = +0,65 \text{ V}$ e $E_a = +0,86 \text{ V}$, respectivamente para BB16, BY57 e BR51. Deste modo, em primeira análise seria possível determinar o corante BB16 na presença dos corantes BY57 e BR51 usando o método proposto sem interferência nos potenciais de pico. Assim, considerando que algumas amostras de corantes temporários, a formulação usada na tintura de cabelo pode usar mistura dos dois corantes, investigou-se a seguir a possibilidade de determinação simultânea do mesmo em meio aquoso.

4.4.2 Determinação simultânea do corante BB16 na presença dos corantes BR51 e BY57

A Figura 70 apresenta voltamogramas de onda quadrada obtidos para a oxidação de $1,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BB16 na presença de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ do corante BR51. Neste eletrodo o corante BB16 é oxidado em $E_a = +0,44 \text{ V}$ (pico I) e o corante BR51 em $E_a = +0,86 \text{ V}$ (pico III). Verifica-se ainda um pequeno pico em $E_a = 0,67 \text{ V}$ (pico II) atribuído a oxidação do corante BY57 que é pouco definido, porém não interfere nas análises dos corantes BR51 e BB16. Verificou-se que não houve significativo deslocamento no potencial de oxidação do corante BB16 e BR51 quando presentes simultaneamente quando comparados a sua presença individual (Figura 69).

A Figura 71 mostra os voltamogramas de onda quadrada obtidos para o corante BB16 em concentração de $5,0 \times 10^{-7}$ a $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em solução também contendo os corantes BR51 e BY57 em concentração constante de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. A corrente de pico do corante BB16 aumenta sucessivamente com a adição do padrão enquanto a corrente de pico atribuída aos corantes BR51 e BY57 permanece aproximadamente constante.

A respectiva curva analítica obtida para o corante BB16 na presença dos corantes BR51 e BY57 é mostrada na Figura 72. Uma relação linear foi obtida entre a corrente de pico do corante BB16 em todo o intervalo de concentração investigado, seguindo a equação: $I / (\mu\text{A}) = -2,33 \times 10^{-6} + 49,68 \times 10^{-6} [\text{Brown } 16] / \text{mol L}^{-1}$; $r^2 = 0,9882$ e $n = 5$. O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) calculados a partir da média dos desvios do branco foram $6,21 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,07 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

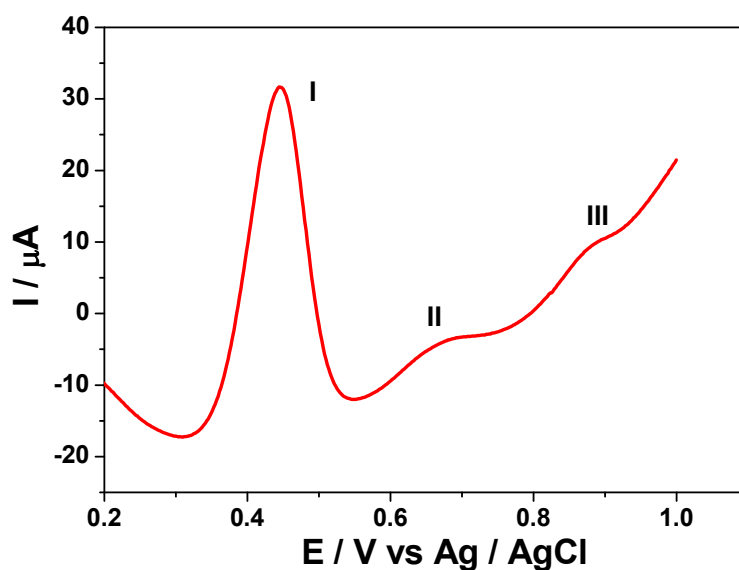


Figura 70 - Voltamogramas de onda quadrada registrado sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) mantendo a concentração do corante BR51 e BY57 constante e variando concentrações do corante BB16, $v = 50 \text{ mV}$.

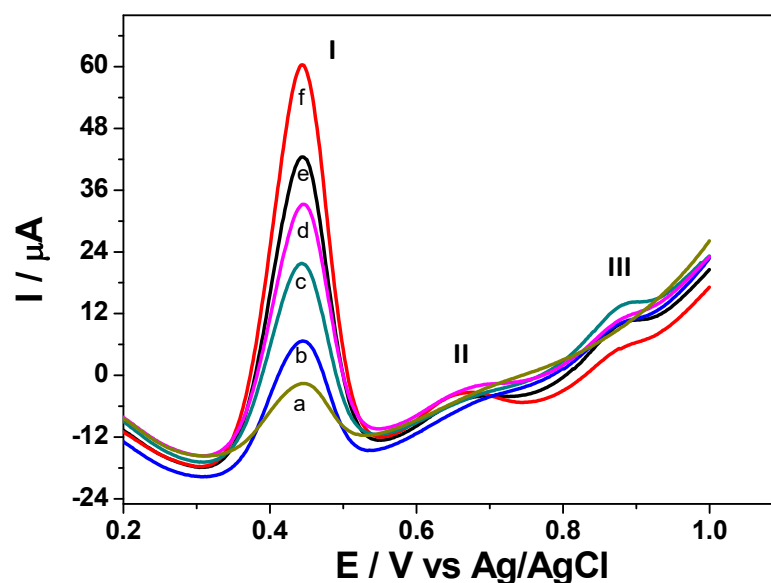


Figura 71 - Voltamogramas de onda quadrada de oxidação do corante BB16 (pico I), registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7,0) usando partículas magnéticas CFMP em diferentes concentrações de BB16: (a) $5,0 \times 10^{-7}$, (b) $7,5 \times 10^{-7}$, (c) $1,0 \times 10^{-6}$, (d) $1,25 \times 10^{-6}$, (e) $1,5 \times 10^{-6}$ e (f) $1,75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, mantendo constante as concentrações dos corantes BY57 (pico II) e BR51 (pico III) em $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

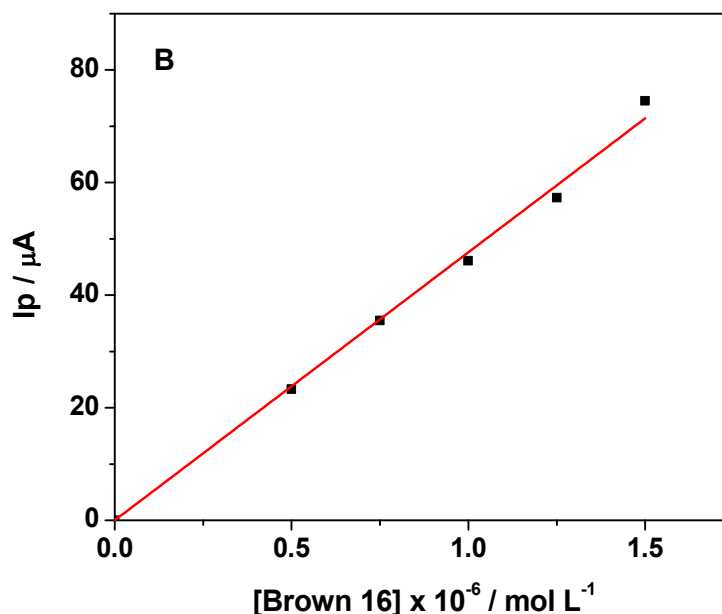


Figura 72 - Curva analítica obtida para BB16 na presença de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ dos corantes BY57 e BR51. $f=30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Tempo de acúmulo = 15 s.

A Figura 73, mostra voltamogramas de onda quadrada obtidas para concentração do corante BB16 constante ($2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) (pico I) na presença do corante BR51 em concentrações de $5,0 \times 10^{-7}$ a $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ usando tempo de acúmulo = 15 s. Como pode ser observado é possível determinar a concentração do corante BR51 na presença do corante BB16 sobre o eletrodo modificado por partículas CFMP, sem nenhuma alteração da curva

voltamétrica correspondente à oxidação do corante BB16. A Figura 74 mostra a respectiva curva analítica obtida para o corante BR51 na presença do corante BB16. Uma relação linear foi obtida entre a corrente de pico e a concentração do corante em todo o intervalo de concentração entre $5,0 \times 10^{-7}$ a $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, segundo a equação: $I / (\mu\text{A}) = -1,37 \times 10^{-6} + 7,33 \times 10^{-6} [\text{Red 51}] / \text{mol L}^{-1}$; $r^2 = 0,9919$ e $n = 5$. Os resultados experimentais obtidos mostraram que os valores de LD e LQ para o corante BR51 são $6,52 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e $2,17 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, respectivamente.

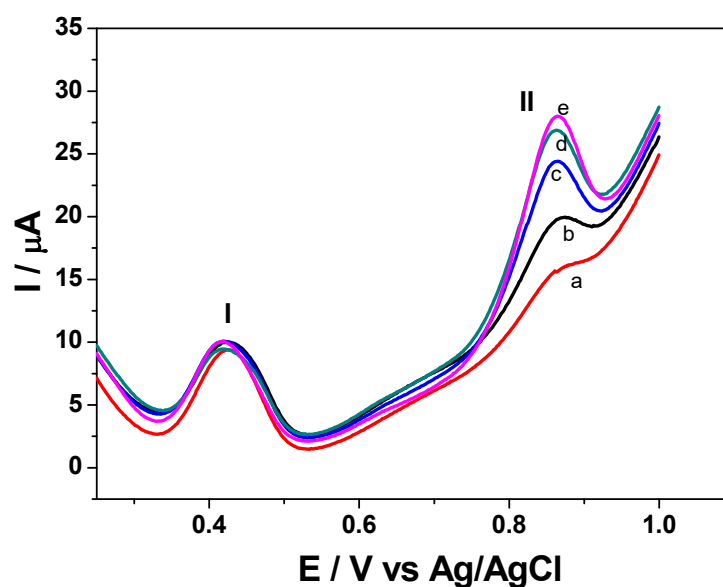


Figura 73 - Voltamogramas de onda quadrada de oxidação do corante BB16 (I) e BR51(II) registrados sobre o eletrodo composto em solução tampão fosfato (pH 7,0) usando CFMP nas concentrações de (a) $5,0 \times 10^{-7}$, (b) $7,5 \times 10^{-7}$, (c) $1,25 \times 10^{-6}$, (d) $1,5 \times 10^{-6}$ e (e) $1,75 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ do corante BR51 e concentração do corante BB16 = $7,5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

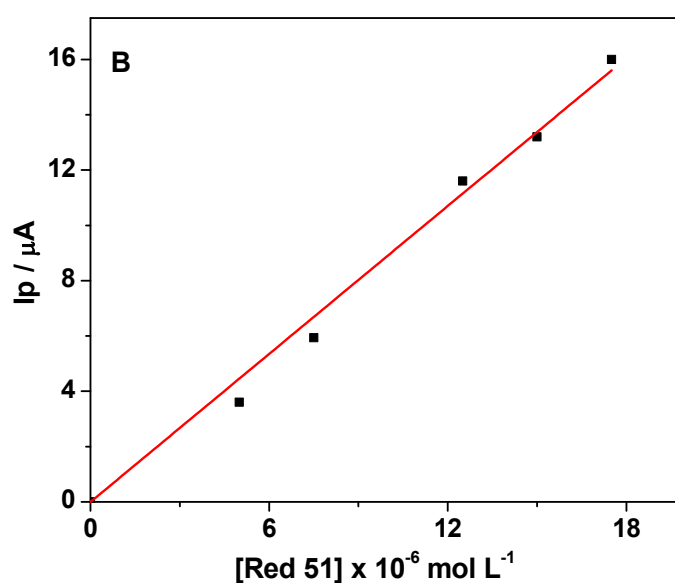


Figura 74 - Curva analítica obtida para o corante BR51 na presença do corante BB16. $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

4.4.3 Determinações simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57

A determinação simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 foi investigada por voltametria de onda quadrada, uma vez que os potenciais de pico de oxidação do BB16 (0,44 V), BR51 (0,86 V) e BY57 (0,65 V) são bem distintos. Após otimizar as melhores condições de trabalho para a determinação destes separadamente, realizou-se as medidas voltamétricas de onda quadrada para determinação simultânea destes corantes nas mesmas condições de trabalho que estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros da VOQ selecionados para a determinação simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57.

Parâmetros (Voltametria de Onda Quadrada)	Ótima definição
Frequência	30 s ⁻¹
Amplitude	50 mV
Incremento	2 mV

Foram realizadas medidas voltamétricas de onda quadrada no intervalo de potencial de 0,2 a 1,0 V, adicionando-se alíquotas sucessivas de 40 µL de solução padrão contendo os corantes BB16, BR51 e BY57 na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, na célula eletroquímica contendo 10 mL de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 75 mostra os voltamogramas de onda quadrada obtidos variando-se a concentração dos corantes de $9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. As curvas analíticas construídas para os corantes estão apresentadas na Figura 76 e, as equações da reta obtidas foram:

$$(I_{pa} / A) = 5,66 \times 10^{-7} + 6,48 [\text{Brown 16}] \text{ mol L}^{-1}$$

$$(I_{pa} / A) = 3,52 \times 10^{-7} + 1,39 [\text{Red 51}] \text{ mol L}^{-1}$$

$$(I_{pa} / A) = 2,0 \times 10^{-8} + 0,23 [\text{Yellow 57}] \text{ mol L}^{-1}$$

com coeficientes de correlação, r , iguais a 0,9748, 0,9819 e 0,9705, respectivamente. Os limites de detecção foram calculados e os resultados obtidos foram LD = $3,88 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para o BB16, LD = $3,94 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para o BR51 e LD = $1,18 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para o BY57.

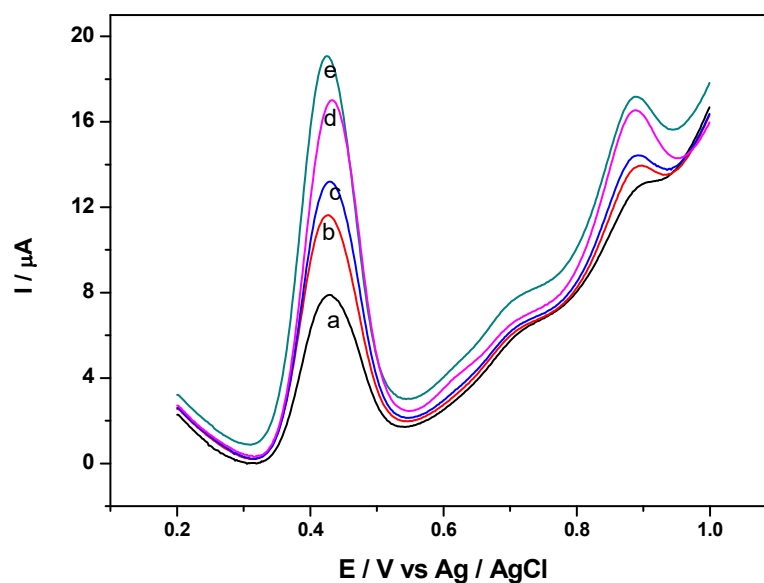


Figura 75 - Voltamogramas de onda quadrada para os corantes BB16, BR51 e BY57 em diferentes concentrações em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Concentrações: (a) $9,0 \times 10^{-7}$, (b) $1,51 \times 10^{-6}$, (c) $1,84 \times 10^{-6}$, (d) $2,18 \times 10^{-6}$, (e) $2,66 \times 10^{-6}$. ($f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$).

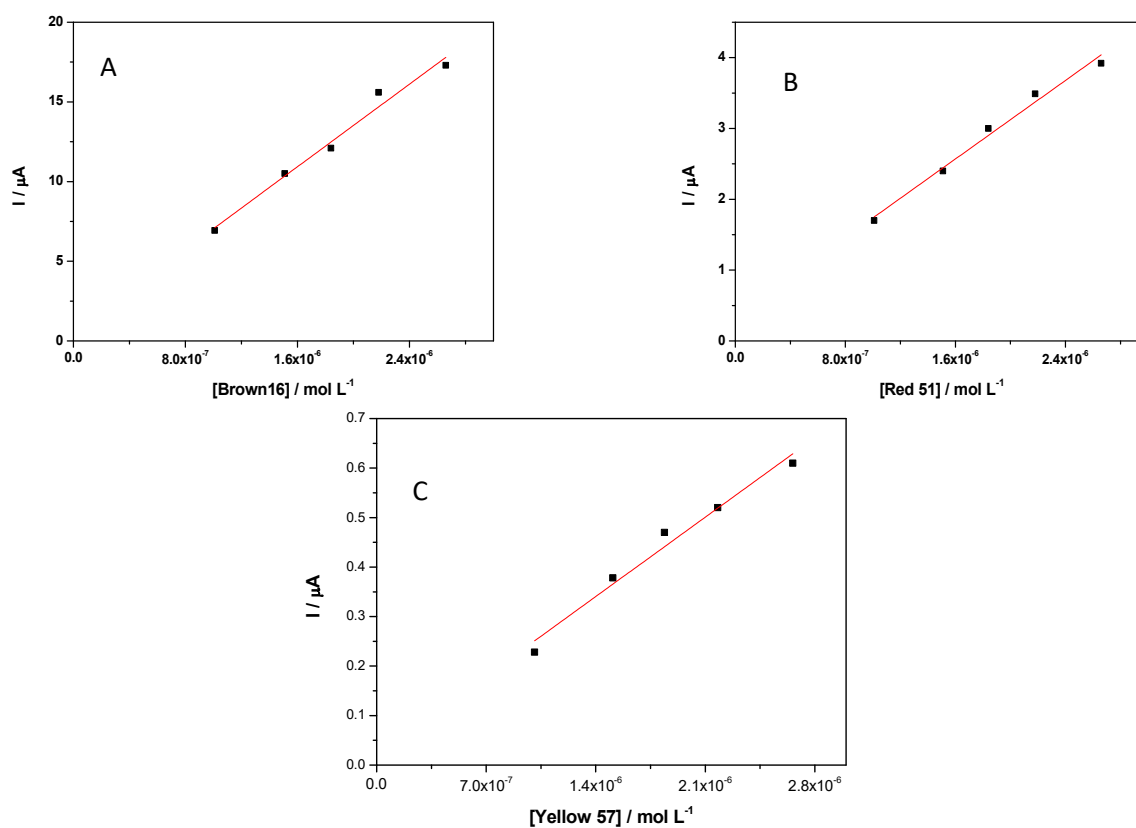


Figura 76 - (A) Curva analítica obtida para o corante BB16. (B) Curva analítica obtida para o corante BR51. (C) Curva analítica obtida para o corante BY51.

4.4.4 Aplicações da metodologia proposta para a determinação simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 em água potável e tinturas de cabelo comercial

A aplicabilidade do método proposto foi avaliada em água potável fortificada com $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na presença dos três corantes. Aliquotas de $50 \mu\text{L}$ da água potável fortificada foi submetida a análise utilizando a metodologia proposta. Voltamogramas de varredura linear apresentaram picos bem definidos (Figura 77A) e excelente relação linear após a adição de padrão do corante BB 16 no intervalo de concentração entre $3,9 \times 10^{-7}$ e $1,14 \times 10^{-6}$, como mostrado na Figura 77B, (C) e (D). De acordo com os resultados obtidos foi possível detectar a presença dos corantes BB16, BY57 e BR51, respectivamente, nas seguintes concentrações: $7,48 \times 10^{-8}$, $4,45 \times 10^{-7}$ e $1,22 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

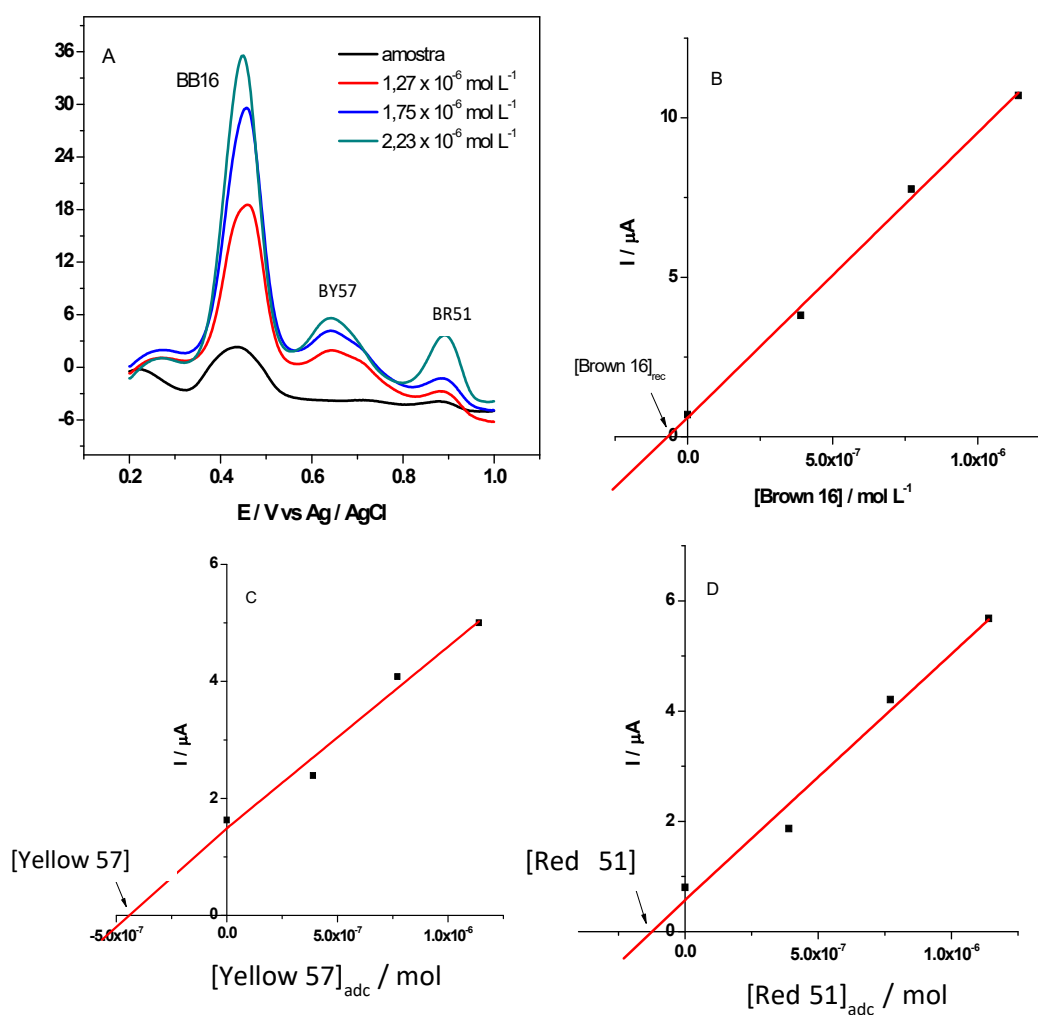


Figura 77 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo composto em solução tampão fosfato (pH 7,0) contendo concentrações de BB16, BY57 e BR51 entre $3,9 \times 10^{-7}$ e $1,14 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A). Curva de adição de padrão para determinação do corante BB16 (B), BY57 (C) e BR51 (D) em água potável.

O método proposto foi ainda avaliado em tinturas de cabelo comercial. Pesou-se aproximadamente 1 g da tintura comercial Color Express®, diluindo-se em 5 mL de água deionizada. Alíquotas de 50 μL desta solução foram transferidas para 10 mL de tampão fosfato pH 7,0, submetidas à análise utilizando a metodologia proposta (seção 3.7). Voltamogramas de onda quadrada apresentaram picos bem definidos (Figura 78A) e excelente relação linear após a adição de padrão dos corantes BB 16, BY57 e BR51 no intervalo de concentração entre $1,64 \times 10^{-6}$ e $4,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, como mostrado na Figura 78B e (C). De acordo com os resultados obtidos, não foi possível detectar a presença do corante BB16, somente dos corantes BY57 e BR51, respectivamente, nas seguintes concentrações: $6,2 \times 10^{-6}$ e $5,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A não identificação do corante BB16 pode ser indicativo de que o mesmo não está presente na formulação, uma vez que as concentrações dos corantes analisados não são informadas.

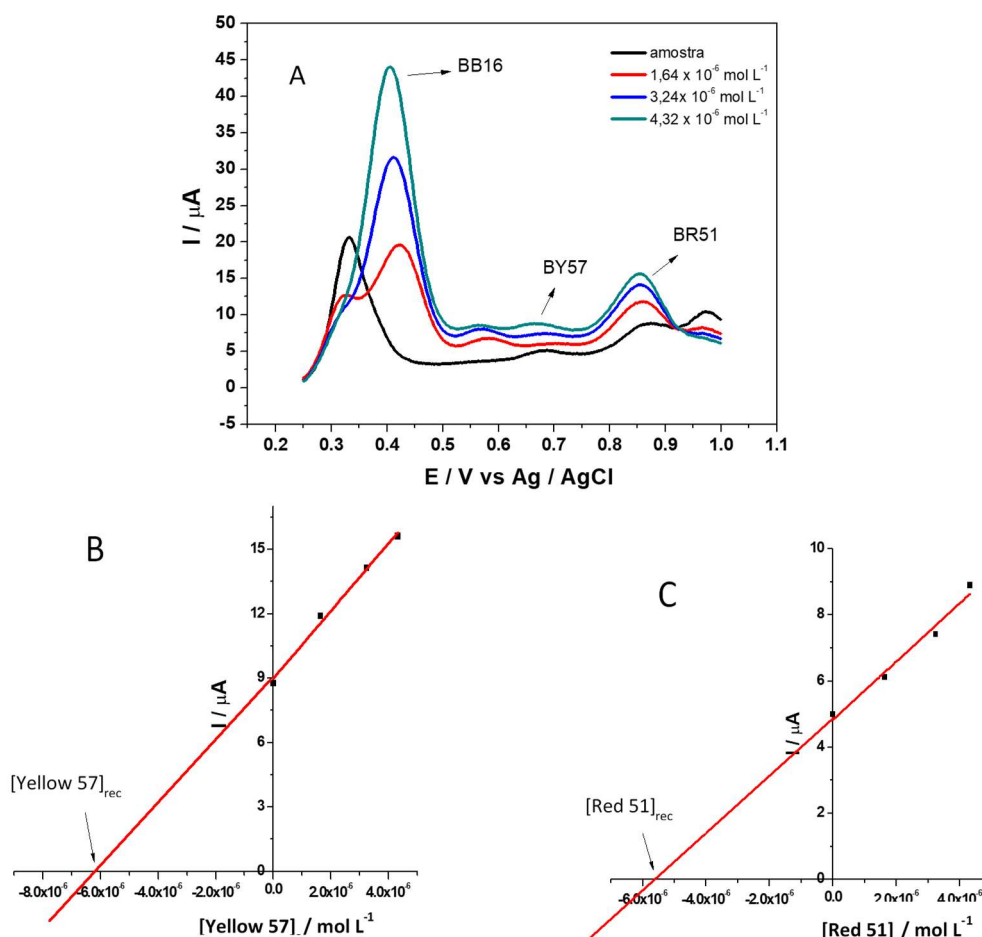


Figura 78 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo compósito em solução tampão fosfato (pH 7) contendo concentrações de BB16, BR 51 e BY57 entre $1,64 \times 10^{-6}$ e $4,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A). Curva de adição de padrão para determinação do corante BR51 (B) e BY57 (C) em tintura de cabelo comercial.

4.4.5 Aplicações da metodologia proposta para a determinação simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57 em amostras de água coletadas no Departamento Autônomo de Água e Esgotos (DAAE) em Araraquara-SP

O método proposto foi aplicado também em amostras de água coletadas no Departamento Autônomo de Água e Esgotos (DAAE) em Araraquara-SP, no qual correspondem à mistura das águas do ribeirão das Cruzes e do rio de Anhumas (Figura 79).



Figura 79 - Água bruta captada corresponde à mistura das águas do ribeirão das Cruzes e do rio de Anhumas.

A aplicabilidade do método foi testada em uma amostra de água fortificada com os três corantes na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Aliquotas de $50 \mu\text{L}$ da água bruta coletada e fortificada foi submetida a análise utilizando a metodologia proposta. Voltamogramas de varredura linear apresentaram picos bem definidos (Figura 80A) e excelente relação linear após a adição de padrão do corante BR51 no intervalo de concentração entre $2,35 \times 10^{-6}$ e $6,31 \times 10^{-6}$, como mostrado na Figura 80B, (C) e (D). De acordo com os resultados obtidos foi possível detectar a presença dos corantes BB16, BR51 e BY57, respectivamente, nas seguintes concentrações: $5,88 \times 10^{-6}$, $1,31 \times 10^{-5}$ e $4,82 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

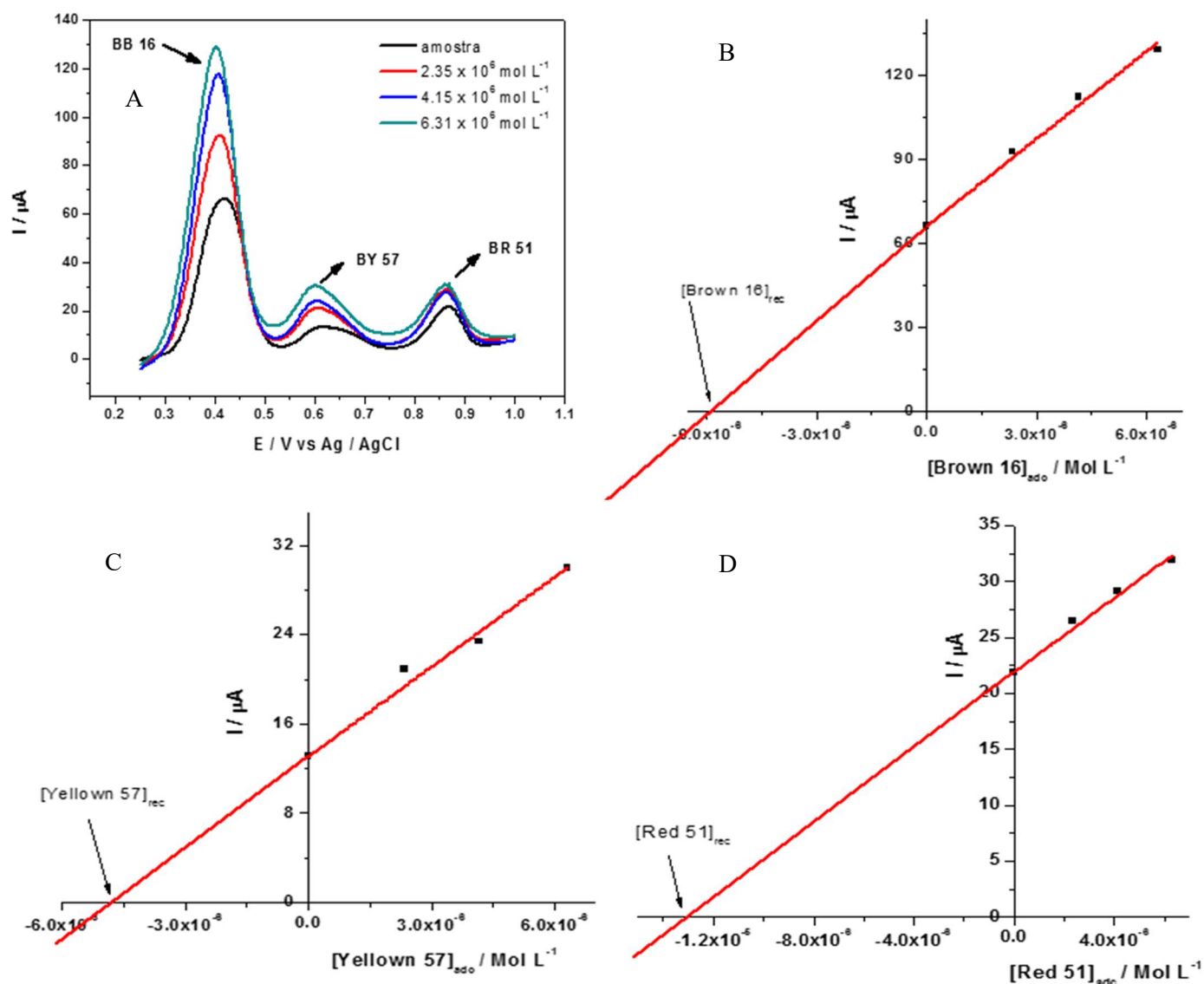


Figura 80 - Voltamogramas de onda quadrada registrados sobre o eletrodo composto em solução tampão fosfato (pH 7) contendo concentrações de BB16, BR 51 e BY57 entre $2,35 \times 10^{-6}$ e $6,31 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, $\nu = 50$ mV s⁻¹ (A). Curva de adição de padrão para determinação do corante BB16 (B), BR51 (C) e BY57 (D) em água bruta corresponde à mistura das águas do ribeirão das Cruzes e do rio de Anhumas.

4.4.6 Comparação entre a metodologia eletroanalítica e cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV

Para avaliar o desempenho do procedimento eletroanalítico desenvolvido empregando a VOQ e o eletrodo composto, foi adotado como método de referência para fins comparativos a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). As condições cromatográficas foram empregadas de acordo com o que está descrito na parte experimental, nestas condições a molécula do corante BR51 e BB57 apresentaram um tempo de retenção de 6,8 e 13 minutos, respectivamente. Não foi possível otimizar as condições cromatográficas para o corante BB16,

utilizando-se o detector e a coluna usada para estes dois corantes. Após diversas tentativas, optou-se por não considerar o corante BB16 na mistura.

As Figuras 81, 82 mostram os cromatogramas obtidos para os corantes BR51 e BY57, respectivamente. A curva analítica obtida para o corante BR51 no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ empregando HPLC-DAD está apresentado na Figura 83 e equação da curva analítica obtida foi:

$$A(\text{mUA}) = 51576,22 + 1,41 \times 10^{10} [\text{BR51}] \text{ mol L}^{-1}$$

com um coeficiente de correlação de 0,9724.

Já para o corante BY57, a curva analítica, apresentada na Figura 84, foi obtida no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ empregando HPLC e equação da curva analítica encontrada foi:

$$A(\text{mUA}) = 110394,15 + 3,45 \times 10^{10} [\text{BY57}] \text{ mol L}^{-1}$$

com um coeficiente de correlação r^2 de 0,9728.

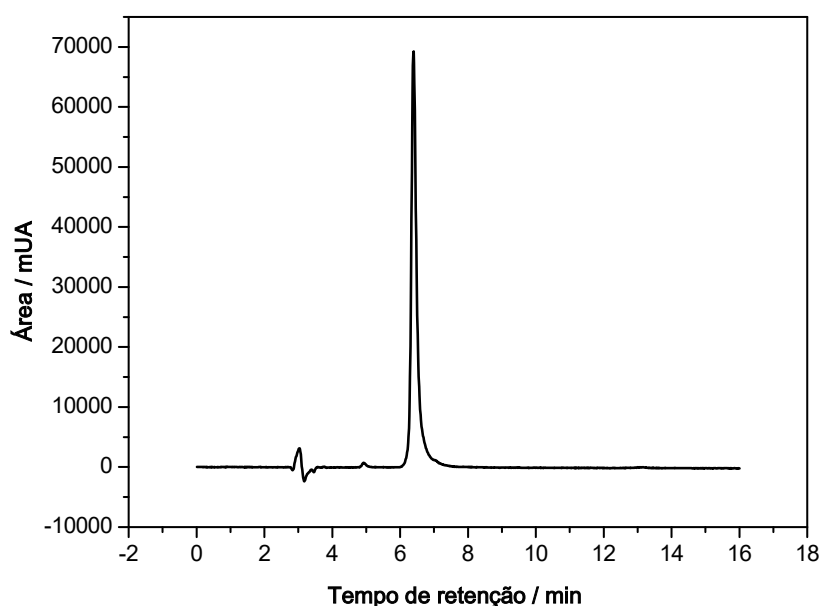


Figura 81 - Cromatograma obtido por HPLC para uma solução padrão do corante BR51, comprimento de onda de 520 nm na concentração de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

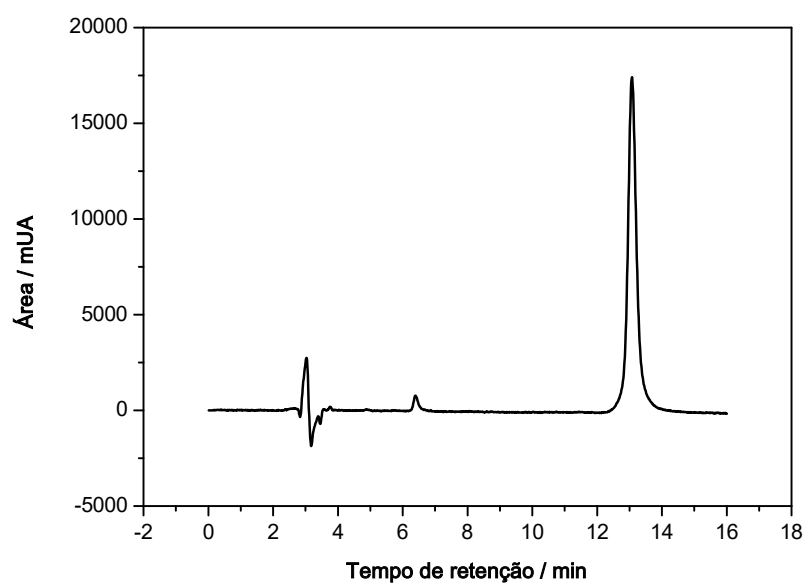


Figura 82 - Cromatograma obtido por HPLC para uma solução padrão do corante BY57, comprimento de onda de 380 nm na concentração de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

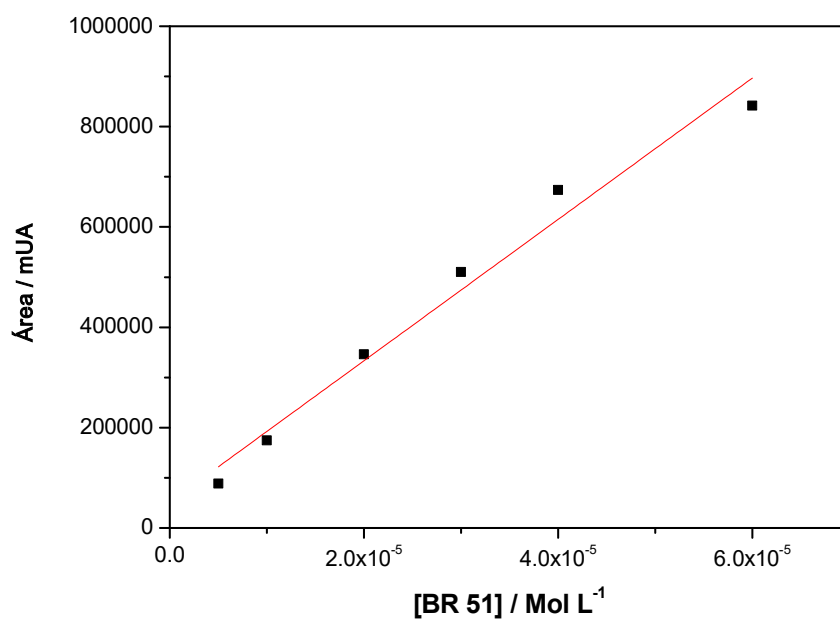


Figura 83 - Curva analítica para o corante BR51 empregando HPLC.

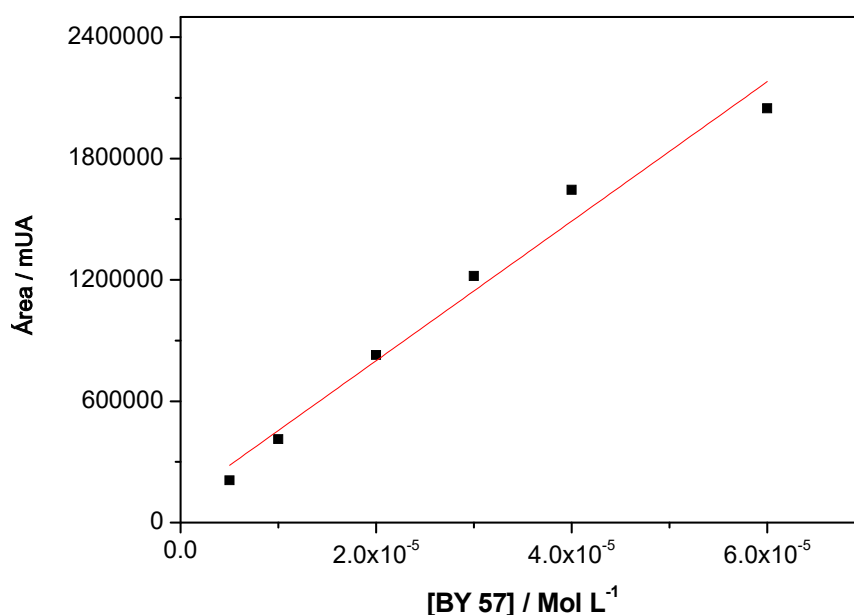


Figura 84 - Curva analítica para o corante BY57 empregando HPLC.

A variação da área de pico da curva analítica em função da variação de concentração dos corantes é apresentada como uma função linear, como exibido nas Figuras 83 e 84, dessa forma foram utilizadas para avaliar os limites de detecção e de quantificação. Para essas condições, foram obtidos LD e LQ de $1,07 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,20 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente para o corante BY57 e LD e LQ de $1,15 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,46 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente para o corante BR51. Uma comparação entre os parâmetros analíticos para quantificação dos corantes BR51 e BY57 por HPLC e os determinados por VOQ são apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Parâmetros analíticos para determinação do corante BR51 por HPLC e voltametria de onda quadrada utilizando eletrodo compósito.

Parâmetro	HPLC	VOQ
Linearidade (mol L^{-1})	$5,0 \times 10^{-6}$ a $6,0 \times 10^{-5}$	9×10^{-7} a 3×10^{-6}
r	0,9724	0,9819
S	$1,41 \times 10^{10} \text{ (mUA/mol L}^{-1}\text{)}$	$1,39 \text{ (A/mol L}^{-1}\text{)}$
LD (mol L^{-1})	$1,15 \times 10^{-7}$	$3,94 \times 10^{-7}$
LQ (mol L^{-1})	$3,46 \times 10^{-7}$	$7,15 \times 10^{-7}$

Tabela 9 - Parâmetros analíticos para determinação do corante BY57 por HPLC e voltametria de onda quadrada utilizando eletrodo composto.

Parâmetro	HPLC	VOQ
Linearidade (mol L ⁻¹)	5,0 x 10 ⁻⁶ a 6,0 x 10 ⁻⁵	9 x 10 ⁻⁷ a 3 x 10 ⁻⁶
<i>r</i>	0,9728	0,9705
<i>S</i>	3,45 x 10 ¹⁰ (mUA/mol L ⁻¹)	1,2 (A/mol L ⁻¹)
LD (mol L ⁻¹)	1,07 x 10 ⁻⁷	1,37 x 10 ⁻⁷
LQ (mol L ⁻¹)	3,20 x 10 ⁻⁷	4,57 x 10 ⁻⁷

Analisando os valores de LD e LQ calculados por ambas as técnicas, é possível observar que os valores de VOQ foram bem próximos daquele obtidos por HPLC-DAD, possibilitando a determinação de traços dos corantes BR51 e BY57 utilizando o eletrodo composto com partículas magnéticas modificadas com grupos carboxílicos. O uso desse eletrodo possibilitou uma elevada sensibilidade analítica comprovando, assim, a eficiência de metodologias desenvolvidas com o uso deste material eletródico. Além disso, o eletrodo proposto permite a detecção de 3 corantes temporários, enquanto, a técnica de HPLC-DAD limita-se a apenas 2.

5 CONCLUSÕES FINAIS

Um eletrodo compósito com partículas magnéticas modificadas com ácidos carboxílicos foi desenvolvido e proposto para determinação dos corantes BB16, BR51 e BY57 em amostras de extratos de fios de cabelos, amostras comerciais de tintura temporária, água de lavagem, amostras de água de rio e de torneira. Os resultados mostraram que a modificação do eletrodo compósito com partículas magnéticas modificadas com ácidos carboxílicos apresentou grande aumento da corrente de pico, permitindo a detecção de ambos compostos simultaneamente em baixas concentrações, sem alteração significativamente na sensibilidade do método.

Os melhores resultados analíticos para o corante BB16, foram obtidos em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, com frequência de aplicação dos pulsos de 30 s⁻¹, amplitude de pulso de potencial de 50 mV e incremento de varredura de potencial de 2 mV. Nestas condições, o corante BB16 apresentou somente um pico de oxidação em 0,44 V vs. Ag / AgCl, com características de um processo reversível e controlado por adsorção das espécies à superfície eletródica. A curva analítica foi linear no intervalo de concentração de BB16 foi de 2,00 x 10⁻⁷ a 9,00 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, $\Delta I / (A) = [-1,23 \times 10^{-6} (\pm 3,38 \times 10^{-5})] + [183,62 (\pm 5,19)]$ [Brown 16] / mol L⁻¹; $r^2 = 0,9960$ e $n = 6$. Com um limite de detecção de 1,01 x 10⁻⁸ mol L⁻¹. Este procedimento apresentou boa sensibilidade e dispensou qualquer tratamento prévio das amostras.

No procedimento para determinação analítica do corante BR51, foram utilizadas as seguintes condições: tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, com frequência de aplicação dos pulsos de 30 s⁻¹, amplitude de pulso de potencial de 50 mV e incremento de varredura de potencial de 2 mV. Nestas condições, o corante BB16 apresentou somente um pico de oxidação em 0,86 V vs. Ag / AgCl, com características de um processo reversível e controlado por adsorção das espécies à superfície eletródica. A curva analítica foi linear no intervalo de concentração de BR51 foi de 8,5 x 10⁻⁶ a 5,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, $\Delta I (\mu A) = [1,16 \times 10^{-5} (\pm 3,89 \times 10^{-6})] + [1,88 (\pm 0,11)]$ [Red 51] / mol L⁻¹; $r^2 = 0,9825$ e $n = 6$. Com um limite de detecção de 1,19 x 10⁻⁷ mol L⁻¹. O procedimento desenvolvido para a determinação do corante BR51 também apresentou boa sensibilidade e não foi necessário qualquer pré- tratamento das amostras analisadas.

No procedimento para determinação analítica do corante BY57, foram utilizadas as seguintes condições: tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, com frequência de aplicação dos pulsos de 30 s⁻¹, amplitude de pulso de potencial de 50 mV e incremento de varredura de potencial de 2 mV. Nestas condições, o corante BY57 apresentou somente um pico de oxidação em 0,65 V vs. Ag/AgCl, com características de um processo irreversível e controlado por adsorção das

espécies à superfície eletródica. A curva analítica foi linear no intervalo de concentração de BY57 foi de $2,0 \times 10^{-7}$ a $1,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, ΔI (μA) = $[1,57 \times 10^{-7} (\pm 5,22 \times 10^{-8})] + [0,87 (\pm 0,06)] [\text{Yellow } 57] / \text{mol L}^{-1}$; $r^2 = 0.9782$ e $n = 5$. Com um limite de detecção de $2,89 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. O procedimento desenvolvido para a determinação do corante BY57 também apresentou boa sensibilidade e não foi necessário qualquer pré-tratamento das amostras analisadas.

O eletrodo compósito com partículas magnéticas modificadas com ácidos carboxílicos também apresentou excelente resposta voltamétrica na determinação simultânea dos corantes BB16, BR51 e BY57, por voltametria de onda quadrada. Empregando as melhores condições já estudadas para os corantes separadamente, desenvolveu-se um procedimento analítico para a determinação simultânea dos corantes BB16, BY57 e BR51 já que seus potenciais de pico são bem distintos, 0,44 V, 0,65 V e 0,86 V respectivamente. O procedimento desenvolvido também foi utilizado para determinações simultâneas amostras de água de torneira e água de rio com recuperações em torno de 100 % e em amostra da tintura de cabelo comercial.

Diante dos resultados expostos, acredita-se a utilização do eletrodo compósito com partículas magnéticas modificadas com ácidos carboxílicos aliado a VOQ pode ser uma alternativa promissora para o monitoramento de corantes BB16, BR51 e BY57 em amostras de extratos de fios de cabelos, amostras comerciais de tintura temporária, água de lavagem, amostras de água de rio e de torneira. Ainda é possível que o procedimento proposto apresenta algumas vantagens sobre o método padrão (HPLC/DAD) como, por exemplo, baixo custo, menor tempo de análise e dispensa de qualquer tratamento prévio das amostras, além de melhorar a detectabilidade. Além disso, o presente método mostrou que o sensor eletroquímico proposto é estável, simples e utiliza pequenas quantidades de reagentes.

REFERÊNCIAS

- 1 INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Tintura para cabelos**. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/tintura_cabelo.asp>. Acesso em: 14 jun. 2017.
- 2 STEPHAN, T.; NGUYEN, D. A brief history of hair coloring and dye trends-from coal tar to unicorn tresses. **Enews**, Aug. 2015. Disponível em: <<http://www.eonline.com/news/682833/a-brief-history-of-hair-coloring-and-dye-trends-from-coal-tar-to-unicorn-tresses>>. Acesso em: 14 jun. 2017.
- 3 LEWIS, D.; JOHN, J.; HAWKES, J. A review of aspects of oxidative hair dye chemistry with special reference to n-nitrosamine formation. **Materials**, v. 6, p. 517-534, 2013.
- 4 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Textile dyes. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- 5 MELO, S. A. S.; TROVO, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Panorama do setor de HPPC 2016**. São Paulo, 2016. Disponível em: <<https://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/2016-PANORAMA-DO-SETOR-PORTUGU%C3%8AS-14jun2016.pdf>>. Acesso em: 14 jun. 2017.
- 7 SØSTED, H.; RASTOGI, S. C.; ANDERSEN, K. E.; JOHANSEN, J. D.; MENNE, T. Hair dye contact allergy: quantitative exposure assessment of selected products and clinical cases. **Contact Dermatitis**, v. 50, p. 344-348, 2004.
- 8 ARALDI, J.; GUTERRES, S. S. Tinturas capilares: existe risco de cancer relacionado à utilização desses produtos? **Infarma**, v. 17, p. 78-83, 2005.
- 9 SØSTED, H.; AGNER, T.; ANDERSEN, K. E.; MENNE, T. 55 cases of allergic reactions to hair dye: a descriptive, consumer complaint-based study. **Contact Dermatitis**, v. 47, p. 299-303, 2002.
- 10 HENNEKENS, C. H.; ROSNER, B.; BELANGER, C.; SPEIZER, F. E.; BAIN, C. J.; PETO, R. Use of permanent hair dyes and cancer among registered nurses. **The Lancet**, v. 30, p. 1390-1393, 1979.
- 11 WOLFRAM, L. J. Human hair: a unique physicochemical composite. **Journal of American Academy of Dermatology**, v. 48, p. 106-114, 2003.
- 12 GUERRA-TAPIA, A.; GONZALEZ-GUERRA, E. Hair cosmetics: dyes. **Actas Dermo-Sifiliográficas**, v. 105, n. 9, p. 833-839, 2014.

- 13 MADNANI, N.; KHAN, K. Hair cosmetics. **Symposium-Hair Disorders**, v. 79, p. 654-667, 2013.
- 14 MOREL, O. J. X.; CHRISTIE, R. M. Current trends in the chemistry of permanent hair dyeing. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 2537-2561, 2011.
- 15 BOLDUC, C.; SHAPIRO, J. Hair care products: waving, straightening, conditioning, and coloring. **Clinics in Dermatology**, v. 19, n. 4, p. 431-436, 2001.
- 16 HARRISON, S.; SINCLAIR, R. Hair colouring, permanent styling and hair structure. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 2, p. 180-185, 2003.
- 17 JABLONSKI, N. G.; CHAPLIN, G. The colours of humanity: the evolution of pigmentation in the human lineage. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 372, 2017. doi:10.1098/rstb.2016.0349.
- 18 OLIVEIRA, R. A. G.; ZANONI, T. B.; BESSEGATO, G. G.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A.; ZANONI, M. V. B. A química e toxicidade dos corantes de cabelo. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 1037-1046, 2014.
- 19 KIRKLAND, D.; MARZIN, D. An assessment of the genotoxicity of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, the natural dye ingredient of henna. **Mutation Research**, v. 537, p. 183-199, 2003.
- 20 MARZIN, D.; KIRKLAND, D. 2-hydroxuy-1,4-naphthoquinone, the natural dye of Henna, is non-genotoxic in the mouse bone marrow micronucleus test and does nor produt oxidative DNA damage in Chinese hamster ovary cells. **Mutation Research**, v. 560, n. 47, p. 41-47, 2004.
- 21 BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. (Ed.). **Handbook of natural colourants**. Chichester: Wiley, 2009. 412 p. (Wiley series in renewable resources).
- 22 KIM, K.-H.; KABIR, E.; JAHAN, S. A. The use of personal hair dye and its implications for human health. **Environment International**, v. 89/90, p. 222-227, 2016.
- 23 NOHYNED, G. J.; FAUTZ, R.; BENECH-KIEFFER, F.; TOUTAIN, H. Toxicity and human health risk of hair dyes. **Food and Chemical Toxicity**, v. 42, p. 517-543, 2004.
- 24 BROWN, K. C. Hair colouring. In: JOHNSON, D. H. (Ed.). **Hair and hair care**. New York: Marcel Dekker, 1977. Chap. 7, p. 191-215.
- 25 SCARPI, C.; NINCI, F.; CENTINI, M.; ANSELMINI, C. High-performance liquid chromatography determination of direct and temporary dyes in natural hair colourings. **Journal of Chromatography A**, v. 796, p. 319-325, 1998.
- 26 CORBETT, J. F. The chemistry of hair-care products. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 1, p. 285-303, 1976.
- 27 CORBETT, J. F. Hair coloring. **Clinics in Dermathology**, v. 6, p. 93-101, 1988.

- 28 GHOSH, P.; SINHA, A. K. Hair colors: classification, chemistry and a review of chromatographic and electrophoretic methods for analysis. **Analytical Letters**, v. 41, p. 2291-2321, 2008.
- 29 DAWBER, R. Hair: its structure and response to cosmetic preparations. **Clinics in Dermatology**, v. 14, p. 105-112, 1996.
- 30 AQUINO NETO, F. R.; MARQUES, M. A. S.; PEREIRA, H. M. G. Controle de dopagem no esporte: aspectos químicos e farmacológicos que afetam a detecção de drogas no cabelo. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 38, p. 259-271, 2002.
- 31 MOELLER, M. R. Hair analysis as evidence in forensic cases. **Therapeutic Drug Monitoring**, v. 18, p. 444-449, 1996.
- 32 KINTZ, P.; CIRIMELE, V.; DUMESTRE-TOULET, V.; LUDES, B. Doping control for nandrolone using hair analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 24, p. 1125-1130, 2011.
- 33 KINTZ, P.; MANGIN, P. Simultaneous determination of opiates, cocaine and major metabolites of cocaine in human hair by GC/MS. **Forensic Science International**, v. 73, p. 93-100, 1995.
- 34 SHERER, G.; WACHTER, U.; WUDY, S. A. Determination of testosterone in human hair by gas chromatography-selected ion monitoring mass spectrometry. **Analyst**, v. 123, p. 2661-2663, 1998.
- 35 BAUMGARTNER, W. A.; JONES, P. F.; BLACK, C. T.; BLAHD, W. H. Radioimmunoassay of cocaine in hair: concise communication. **Journal of Nuclear Medicine**, v. 23, p. 790-792, 1982.
- 36 BALBINO, M. A.; OIYE, E. N.; RIBEIRO, M. F. M.; CRUZ JÚNIOR, J. W.; ELEOTÉRIO, I. C.; IPÓLITO, A. J.; OLIVEIRA, M. F. Use of screen-printed electrodes for quantification of cocaine and Δ^9 -THC: adaption to portable systems for forensic purposes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 9, p. 2435-2443, 2016.
- 37 SABINO, B. D.; ROMÃO, W.; SODRÉ, M. L.; CORREA, D. N.; PINTO, D. B. R.; EBERLIN, M. N. Analysis of cocaine and crack cocaine via thin layer chromatography coupled to easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 658-664, 2011.
- 38 KELLY, J. F.; ADDANKI, K.; BAGASRA, O. The non-specificity of the duquenois-levine field test for marijuana. **The Open Forensic Science Journal**, v. 5, p. 4-8, 2012.
- 39 BORDIM, D. C.; MESSIAS, M.; LANARO, R.; CAZENAVE, S. O. S.; COSTA, J. L. Forensic analysis: evaluation of interfering vegetable drugs in colorimetric tests for identifying marijuana cannabinoids (*Cannabis sativa L.*). **Química Nova**, v. 35, p. 2040-2043, 2012.

- 40 WOOLEVER, C. A.; STARKEY, D. E.; DEWALD, H. D. Differential pulse anodic stripping voltammetry of lead and antimony in gunshot residues. **Forensic Science International**, v. 102, p. 45-50, 1999.
- 41 LIU, A. L.; WANG, J. D.; CHEN, W.; XIA, X. U.; CHEN, Y. Z.; LIN, X. H. Simultaneous and sensitive determination of procaine and its metabolite for pharmaceutical quality control and pharmacokinetic research by using a graphite paste electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, p. 1343-1351, 2012.
- 42 REZAEI, B.; DAMIRI, S. J. Development of a voltammetric procedure for assay of thebaine at a multi-walled carbon nanotubes electrode: quantification and electrochemical studies. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, p. 1079-1088, 2010.
- 43 FRANK, P. T.; DANIELA, R. Aspects of matrix effects in applications of liquid chromatography–mass spectrometry to forensic and clinical toxicology - a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 403, p. 2155-2172, 2012.
- 44 MITSUHIRO, W.; RIE, I.; NAOTAKA, K.; KENICHIRO, N. Analytical methods for abused drugs in hair and their applications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, p. 1039-1067, 2010.
- 45 MARCH, A.; EVANS, M. B. Radioimmunoassay of drugs of abuse in hair. Part 1: methadone in human hair, method adaptation and the evaluation of decontamination procedures. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 12, n. 9, p. 1123-1130, 1994.
- 46 MOLLER, M. R. Hair analysis as evidence in forensic cases. **Therapeutic Drug Monitoring**, v. 18, p. 444-449, 1996.
- 47 HOLD, K. M.; WILKINS, D. G.; CROUCH, D. J.; ROLLINS, D. E.; MÄES, R. A. **Journal of Analytical Toxicology**, v. 20, p. 345-349, 1996.
- 48 KINTZ, P.; TRACQUI, A.; MANGIN, P. Detention of drugs in human hair for clinical and forensic applications. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 105, p. 1-4, 1992.
- 49 KINTZ, P. MANGIN, P. Evidence of gestational heroin or nicotine exposure by analysis of fetal hair. **Forensic Science International**, v. 70, p. 99-104, 1993.
- 50 SHERER, G.; WACHTER, U.; WUDY, S. A. Determination of testosterone in human hair by gas chromatography selected ion monitoring mass spectrometry. **Analyst**, v. 123, p. 2661-2663, 1998.
- 51 PENNER, N. A.; NESTERENKO, P. N. Simultaneous determination of dihydroxybenzenes, aminophenols and phenylenediamines in hair dyes by high-performance liquid chromatography on hypercross-linked polystyrene. **Analyst**, v. 125, p. 1249-1254, 2000.

52 WANG, S. P.; CHEN, H. J. Separation and determination of nitrobenzenes by micellar electrokinetic chromatography and high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 979, p. 439-446, 2002.

53 GHOUDHARY, G. Gas-liquid chromatographic determination of toxic diamines in permanent hair dyes. **Journal of Chromatography A**, v. 193, p. 277-284, 1980.

54 TOKUDA, H.; KIMURA, Y.; TAKANO, S. Determination of dye intermediates in oxidative hair dyes by fused-silica capillary gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 367, p. 345-356, 1986.

55 SCHULTZ, B. Determination of 4-aminophenol in water by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 299, p. 484-486, 1984.

56 GENNARO, M. C.; BERTOLO, P. L.; MARENGO, E. Determination of aromatic amines at trace levels by ion interaction reagent reversed-phase high-performance liquid chromatography: analysis of hair dyes and other water-soluble dyes. **Journal of Chromatography A**, v. 518, p. 149-156, 1990.

57 ANDRISANO, V.; GOTTI, R.; DI PIETRA, A. M.; CAVRINI, V. HPLC analysis of oxidation hair dyes in permanent hair colorants. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 17, p. 2919-2937, 1994.

58 GOETZ, N.; LASSERRE, P.; BORÉ, P.; KALOPISSIS, G. Percutaneous absorption of p-phenylene diamine during an actual hair dyeing procedure. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 10, p. 63-73, 1988.

59 SAINTHORANT, C.; MORIN, P.H.; DREUX, M.; BAUDRY, A.; GOETZ, N. Separation of phenylenediamine, phenol and aminophenol derivatives by micellar electrokinetic chromatography. Comparison of the role of anionic and cationic surfactants. **Journal of Chromatography A**, v. 717, p. 167-179, 1995.

60 LIN, C. E.; CHEN, Y. T.; WANG, T. Z. Separation of benzenediamines, benzenediols and aminophenols in oxidative hair dyes by micellar electrokinetic chromatography using cationic surfactants. **Journal of Chromatography A**, v. 837, p. 241-252, 1999.

61 ANDRISANO, V.; GOTTI, R.; ROVERI, P.; CAVRINI, V. Analysis of semipermanent hair dyes by HPLC with on-line post-column photochemical derivatization. **Chromatographia**, v. 44, p. 431-437, 1997.

62 MARIANI, E.; NEUHOFF, C.; VILLA, C. Application of high-performance liquid chromatography in the analysis of direct dyes in semipermanent hair colouring cosmetics. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 19, p. 51-63, 1997.

63 MARIANI, E.; BARGAGNA, A.; LONGOBARD, M.; DORATO, S. Application of TLC and HPTLC in the analysis of semipermanent hair dyes. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 16, p. 17-27, 1994.

- 64 LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Effect of ionic liquid on the determination of aromatic amines as contaminants in hair dyes by liquid chromatography coupled to electrochemical detection. **Molecules**, v. 17, p. 7961-7979, 2012.
- 65 SCARPI, C.; NINCI, F.; CENTINI, M.; ANSELMINI, C. High-performance liquid chromatography determination of direct and temporary dyes in natural hair colourings. **Journal of Chromatography A**, v. 796, p. 319-325, 1998.
- 66 OLIVEIRA, R.; FRANCO, H. F.; ZANONI, M. V. B. Carbon nanotube-based electrochemical sensor for the determination of anthraquinone hair dyes in wastewaters. **Chemosensors**, v. 3, p. 22-35, 2015.
- 67 HUDARI, F. F.; ALMEIDA, L. C.; SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B. Voltammetric sensor for simultaneous determination of p-phenylenediamine and resorcinol in permanent hair dyeing and tap water by composite carbon nanotubes/chitosan modified electrode. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 261-268, 2014.
- 68 OLIVEIRA, R. A.; ZANONI, M. V. B. Highly ordered TiO₂ nanotubes for electrochemical sensing of hair dye *basic brown 17*. **Electroanalysis**, v. 25, p. 2507-2514, 2013.
- 69 JIA, W.; CHU, X.; LING, Y.; HUANG, J.; LIN, Y.; CHANG, J. Simultaneous determination of dyes in wines by HPLC coupled to quadrupole orbitrap mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 37, p. 782-791, 2014.
- 70 MOR, G. K.; SHANKAR, K.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells. **Nano Letters**, v. 6, p. 215-218, 2006.
- 71 PATRICK, C. E.; GIUSTINO, F. Structural and electronic properties of semiconductor-sensitized solar-cell interfaces. **Advanced Functional Materials**, v. 21, p. 4663-4667, 2011.
- 72 MUN, K.-S.; ALVAREZ, S. D.; CHOI, W.-Y.; SAILOR, M. J. A Stable, label-free optical interferometric biosensor based on TiO₂ nanotube arrays. **Acs Nano**, v. 4, p. 2070-2076, 2010.
- 73 WU, H.; ZHANG, Z. Photoelectrochemical water splitting and simultaneous photoelectrocatalytic degradation of organic pollutant on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 3202-3207, 2010.
- 74 TURESKY, R. J.; FREEMAN, J. P.; HOLLAND, R. D.; NESTORICK, D. M.; MILLER, D. W.; RATNASINGHE, D. L.; KADLUBAR, F. F. Identification of aminobiphenyl derivatives in commercial hair dyes. **Chemical Research of Toxicology**, v. 16, p. 1162-1173, 2003.
- 75 ZHANG, Z.; YUAN, Y.; SHI, G.; FANG, Y.; LIANG, L.; DING, H.; JIN, L. Photoelectrocatalytic activity of highly ordered TiO₂ nanotube arrays electrode for azo dye degradation. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 6259-6263, 2007.

- 76 GRIMES, C.A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes, **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 1451-1457, 2007.
- 77 ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 2904-2939, 2011.
- 78 MOURAO, H. A. J. L.; MENDONCA, V. R. de; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. **Química Nova**, v. 32, p. 2181-2190, 2009.
- 79 DELAUNAY, J. J.; HAYASHI, T.; TOMITA, M.; HIRONO, S. Formation and microstructural analysis of cosputtered thin films consisting of cobalt nanograins embedded in carbon. **Journal of Applied Physics**, v. 82, p. 2200-2208, 1997.
- 80 RUOFF, R. S.; LORENTS, D. C.; CHAN, B. Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles. **Science**, v. 259, p. 346-348, 1993.
- 81 GHICOV, A.; SCHMIDT, B.; KUNZE, J.; SCHMUKI, P. Photoresponse in the visible range from Cr doped TiO₂ nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 433, p. 323-326, 2007.
- 82 XU, Z.; YU, J. Visible-light-induced photoelectrochemical behaviors of Fe-modified TiO₂ nanotube arrays. **Nanoscale**, v. 3, p. 3138-3144, 2011.
- 83 SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D. W.; MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 38, p. 3001-3008, 2004.
- 84 PARAMASIVALM, I.; MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. Photocatalytic activity of TiO₂-nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 71-75, 2008.
- 85 GRIMES, C. A.; MOR, G. K. **TiO₂ nanotube arrays**: synthesis, properties, and applications. New York: Springer, 2009. 358 p.
- 86 SHANKAR, K.; BASHAM, J. I.; ALLAM, N. K.; VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; FENG, X.; PAULOSE, M.; SEABOLD, J. A.; CHOI, K.-S.; GRIMES, C. A. Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 6327-6359, 2009.
- 87 CASTILHO, M. S.; LAUBE, T.; YAMANAKA, H.; ALEGRET, S.; PIVIDORI, M. I. Magneto immunoassays for plasmodium falciparum histidine-rich protein 2 related to malaria based on magnetic nanoparticles. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 14, p. 5570-5577, 2011.
- 88 BRUGNERA, M. F.; MIYATA, M.; ZOCCOLO, G. J.; LEITE, C. Q. F.; ZANONI, M. V. B. Inactivation and disposal of by-products from *Mycobacterium smegmatis* by photoelectrocatalytic oxidation using Ti/TiO₂-Ag nanotube electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 33-41, 2012.

- 89 LU, N.; ZHAO, H.; LI, J.; QUAN, X.; CHEN, S. Characterization of borondoped TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 668-673, 2008.
- 90 PARK, J. H.; KIM, S.; BARD, A. J. Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting. **Nano Letters**, v. 6, p. 24-28, 2006.
- 91 GHICOV, A.; MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; KUNZE, J.; HAEUBLEIN, V.; FREY, L.; SCHMUKI, P. Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes. **Nano Letters**, v. 6, p. 1080-1082, 2006.
- 92 VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo-dye using SiO₂/TiO₂ coupled semiconductor thin-films. **Environmental Science & Technology**, v. 29, p. 841-845, 1995.
- 93 MOKHTARI, B.; POURABDOLLAHZ, K. Electroanalytical determination of disperse red-13 in wastewaters. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, p. 67-72, 2013.
- 94 ROMANINI, D. C.; TRINDADE, M. A. G.; ZANONI, M. V. V. A simple electroanalytical method for the analysis of the dye solvent orange 7 in fuel ethanol. **Fuel**, v. 88, p. 105-109, 2009.
- 95 SILVA, T. A.; PEREIRA, G. F.; FATIBELLO-FILHO, O.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Electroanalytical sensing of indigo carmine dye in water samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 769, p. 28-34, 2016.
- 96 HUDARI, F. F.; FERREIRA, S. L. C.; ZANONI, M. V. B. Multi-responses methodology applied in the electroanalytical determination of hair dye by using printed carbon electrode modified with graphene. **Electroanalysis**, v. 28, p. 1085-1092, 2016.
- 97 SANTOS, D. P.; TRINDADE, M. A. G.; OLIVEIRA, R. A. G.; OSUGI, M. E.; BIANCHI, A. R.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical method for quantitative determination of trace amounts of disperse dye in wastewater. **Coloration Technology**, v. 130, p. 43-47, 2014.
- 98 MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1986. 754 p.
- 99 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. New York: Oxford University Press, 1996. 471 p.
- 100 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 864 p.
- 101 LAVIRON, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 101, p. 19-28, 1979.
- 102 BAIZER, M. M.; LUND, H. **In organic electrochemistry: an introduction and a guide**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1983. 639 p.

103 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. 93 p.