

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRENDA RAFAELA LIMA FREIRE

BIS-TRIAZÓIS FUNCIONALIZADOS COMO MODIFICANTES DE ELETRODOS PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE METAIS

FUNCTIONALIZED BIS-TRIAZOLES AS ELECTRODE MODIFIERS FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF METALS





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRENDA RAFAELA LIMA FREIRE

BIS-TRIAZÓIS FUNCIONALIZADOS COMO MODIFICANTES DE ELETRODOS PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE METAIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi

FUNCTIONALIZED BIS-TRIAZOLES AS ELECTRODE MODIFIERS FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF METALS

Master dissertation presented to the Postgraduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Freire, Brenda Rafaela Lima

F866b

Bis-triazóis funcionalizados como modificantes de eletrodos para determinação voltamétrica de metais / Brenda Rafaela Lima Freire; orientadora Eliana Midori Sussuchi - São Cristóvão, 2024. 97 f.: il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2024.

1. Voltametria. 2. Eletrodos. 3. Triazóis. 4. Metais pesados. 5. Chumbo. Sussuchi, Eliana Midori orient. II. Título.

CDU 543.55



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE Programa de Pós-Graduação em Química PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Brenda Rafaela Lima Freire apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 22/02/2024.

Prof^a. Dr^a. Eliana/Midori Sussuchi Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior Departamento de Física - UFS

RESUMO

A detecção de metais pesados em solução se faz necessária devido às suas propriedades tóxicas, a capacidade de bioacumulação e por serem danosos aos seres vivos. Os eletrodos quimicamente modificados têm sido uma alternativa muito utilizada na detecção de íons com a justificativa de uma melhor seletividade resultante das interações específicas com esses analitos. Portanto, os ligantes derivados dos compostos bis-triazólicos aparecem como novos materiais, capazes de interagir com íons metálicos, podendo melhorar a detectabilidade do eletrodo. Nesse sentido, esse trabalho objetiva a obtenção de eletrodos modificados com ligantes derivados dos bis-triazóis (EBT) para a detecção dos metais Cd, Cr, Fe e Pb, além do desenvolvimento de um método para a determinação de íons chumbo(II). Os bis-triazóis foram caracterizados por meio de técnicas espectroscópicas, espectrométricas e eletroquímicas. Uma avaliação das intensidades de correntes obtidas para os íons de chumbo(II), cádmio(II), ferro(II) e cromo(VI) foi feita comparando cada eletrodo modificado (EBT) em relação ao eletrodo de pasta de carbono não modificado (EPC). Durante essa investigação, observou-se uma correlação entre o raio iônico dos metais analisados, suas interações intermoleculares com os modificantes e a resposta eletroquímica obtida. Adicionalmente, foi possível o desenvolvimento de um método para a determinação de íons chumbo(II), em que através da voltametria de pulso diferencial (VPD), o eletrodo modificado EBT/A (A = 1,3bis(4-etil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona) possui notável detectabilidade frente ao Pb²⁺. As otimizações dos parâmetros do meio de varredura e da técnica de VPD apresentaram um aumento de aproximadamente 7 vezes na corrente do sinal analítico do Pb2+. Uma curva analítica foi obtida e o método desenvolvido alcançou um limite de detecção igual a 0,10 nmol L-1 e foi aplicado na quantificação do analito em amostras de água da torneira, água de rio e resíduos de disparo de arma de fogo com valores de recuperação entre 87,80 e 118,46%, destacando a confiabilidade e precisão do método desenvolvido para o EBT/A.

Palavras-chave: Voltametria; Eletrodos Modificados; *Bis*-triazóis; Metais pesados; Chumbo.

ABSTRACT

The detection of heavy metals in solution is necessary due to their toxic properties and bioaccumulation potential, which can be harmful to living organisms. Chemically modified electrodes have been widely used as an alternative in the detection of heavy metal ions, aiming for improved selectivity resulting from specific interactions with these analytes. Therefore, ligands derived from bistriazolic compounds emerge as new materials capable of interacting with metallic ions, potentially enhancing the detectability of the electrode. In this context, this work aims to obtain electrodes modified with ligands derived from bis-triazoles (BT) for the detection of metals such as Cd, Cr, Fe, and Pb, along with the development of a method for detecting lead(II) ions. The bis-triazoles were characterized using spectroscopic, spectrometric, and electrochemical techniques. An evaluation of the current intensities obtained for lead(II), cadmium(II), iron(II), and chromium(VI) ions was performed by comparing each modified electrode (BTE) to the unmodified carbon paste electrode (CPE). A correlation was observed between the ionic radius of the analyzed metals, their intermolecular interactions with the modifiers, and the obtained electrochemical response. Additionally, a method for the determination of lead(II) ions was developed using differential pulse voltammetry (DPV), where the modified electrode (A = 1,3-bis(4-ethyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propan-2-one)EBT/A demonstrated remarkable detectability for Pb2+. Optimizations of the scan medium parameters and the DPV technique showed a significant increase in the analytical signal current for Pb2+. An analytical curve was obtained, and the developed method achieved a detection limit of 0.10 nmol L-1. The method was applied to quantify the analyte in tap water, river water, and firearm discharge residue samples with recovery values ranging from 87.8% to 118.46%, highlighting the reliability and precision of the developed EBT/A method.

Keywords: Voltammetry: Modified electrodes: Bis-triazoles: Heavy metals: Lead.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes fontes de contaminação por metais pesados 2
Figura 2 - Representação de um sistema eletroquímico composto por três eletrodos
Figura 3 – Ilustração das aplicações de potencial na voltametria cíclica: a) de forma linear e b) em escada. c) Voltamograma cíclico de um sistema quasi-reversível
Figura 4 – a) Representação da aplicação de potencial na voltametria de pulso diferencial; b) Representação genérica de um voltamograma de pulso diferencial anódico
Figura 5 – Representação estrutural de uma molécula de <i>bis</i> -triazol com a carbonila como grupo espaçador
Figura 6 – Esquema reacional para os <i>bis</i> -triazóis sintetizados19
Figura 7 – Estruturas dos ligantes utilizados como modificantes dos eletrodos. A= 1,3- <i>bis</i> (4-etil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona; B= 1,3- <i>bis</i> (4-butil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona; C= 1,3- <i>bis</i> (4-trimetilsilil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona; D= 1,3- <i>bis</i> (4-[hydroxi(fenil)metil]-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona; E= 1,3- <i>bis</i> (4-octil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona.
Figura 8 – Ilustração da metodologia de análise <i>in-situ</i>
Figura 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes A, B, C, D e E em KBr 28
Figura 10 – Voltamogramas cíclicos em solução Ferri/Ferro obtidos para os eletrodos empregando diferentes velocidades de varredura (10,0 – 300,0 mV s ⁻¹) em uma solução contendo (1,0 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} em 1,00 mol L ⁻¹ de solução de KCl).
Figura 11 – Gráficos de I _p versus ν ^{1/2} obtidos para os eletrodos modificados e o EPC

Figura 12 - Diagramas de Nyquist obtidos para EPC, EBT/A, EBT/B, EBT/C,
EBT/D e EBT/E na presença de solução Ferri/Ferro, frequência de 100 kHz a 0,1
Hz e amplitude de 10 mV
Figura 13 – Relação entre o logaritmo da corrente de pico anódico (log I _{pa}) e o logaritmo da velocidade de varredura (log v)
Figura 14 – a) Voltamogramas de Pulso diferencial obtidos para a detecção de
10,0 µmol L-1 de Pb2+, utilizando o EPC e os eletrodos modificados EBT/A,
EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E com o teor de modificante = 5,0% em tampão
acetato (pH 5,00), $v = 5.0 \text{ mV s}^{-1}$, AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 60 s, potencial
aplicado = -0,9 V; b) Intensidades relativas de corrente obtidas pelos eletrodos
modificados e o EPC para o sinal analítico do íon Pb ²⁺
Figura 15 – a) Voltamogramas de Pulso diferencial obtidos utilizando o EPC e
os eletrodos modificados: EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E com o teor de
5,0% em tampão fosfato (pH 3,00), ν = 60,0 mV s ⁻¹ , AP = 80,0 mV, t = 20,0 ms,
TA = 40 s, potencial aplicado: -1,0 V para a detecção de 10,0 μ mol L ⁻¹ de Fe ²⁺ .
b) Intensidades relativas de corrente obtidas pelos eletrodos modificados e o
EPC para o sinal analítico do íon Fe ²⁺ 44
Figura 16 – a) Voltamogramas de Pulso diferencial Catódico obtidos utilizando
o EPC e os eletrodos modificados: EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E com
a proporção de 5,0% em tampão acetato (pH 4,00), $v = 50,0$ mV s ⁻¹ , AP = 80,0
mV, t = 20,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado: -0,6 V para a detecção de 100,0
μmol L ⁻¹ de Cr ⁶⁺ ; b) Intensidades relativas de corrente de pico catódico obtidas
pelos eletrodos modificados e o EPC para o sinal analítico do íon Cr ⁶⁺ 45
Figura 17 – a) Voltamogramas de Pulso diferencial anódico obtidos utilizando o
EPC e os eletrodos modificados: EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E com o
teor de 5,0% em tampão fosfato (pH 6,50), v = 10,0 mV s ⁻¹ , AP = 25,0 mV, t =
10,0 ms, TA = 210 s, potencial aplicado: -1,2 V para a detecção de 10,0 μmol L-
¹ de Cd ²⁺ ; b) Intensidades relativas de corrente de pico catódico obtidas pelos
eletrodos modificados e o EPC para o sinal analítico do íon Cd ²⁺ 47

Figura 18 – a) Voltamogramas de Pulso diferencial obtidos para a detecção de
10,0 µmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EPC e EBT/A, com o teor de modificante =
5,0% em tampão acetato (pH 5,00), $v = 5.0 \text{ mV s}^{-1}$, AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms,
TA = 60 s, potencial aplicado = -0,9 V; b) Intensidades relativas de corrente
obtidas pelo EBT/A e o EPC para o sinal analítico do íon Pb2+; c) Estrutura do
ligante A
Figura 19 – a) Voltamogramas de Pulso diferencial obtidos na ausência (branco)
e na presença do nível 1 de concentração (5,0 μmol L ⁻¹ de Pb ²⁺); b) Nível 2 (10,0
μmol L ⁻¹ de Pb ²⁺); c) Variação na intensidade de corrente em função do tempo
de acumulação na presença de i) 5 µmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ e ii) 10 µmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ .
50
Figura 20 – Voltamogramas de Pulso diferencial obtidos para a detecção de 5,0
μ mol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = 5,0% em
tampão acetato (pH 4,00 – 6,00), $v = 5.0 \text{ mV s}^{-1}$, AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA
= 180 s, potencial aplicado = -0,9 V
Figura 21 – a) Voltamogramas de Pulso diferencial obtidos para a detecção de
5,0 μ mol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5,0 -
5,0 μ mol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5,0 -
5,0 µmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = $(5,0-10,0\%)$ em tampão acetato (pH 6,00), $v = 5,0$ mV s ⁻¹ , AP = $100,0$ mV, t = $10,0$ ms, TA = 180 s, potencial aplicado = $-0,9$ V; b) Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do
5,0 μ mol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5,0 – 10,0%) em tampão acetato (pH 6,00), $v = 5,0$ mV s ⁻¹ , AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0,9 V; b) Intensidades relativas de
5,0 μ mol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5,0 – 10,0%) em tampão acetato (pH 6,00), v = 5,0 mV s ⁻¹ , AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0,9 V; b) Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do EBT/A.
5,0 μmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5,0 – 10,0%) em tampão acetato (pH 6,00), v = 5,0 mV s ⁻¹ , AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0,9 V; b) Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do EBT/A
5,0 μmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5,0 – 10,0%) em tampão acetato (pH 6,00), v = 5,0 mV s ⁻¹ , AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0,9 V; b) Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do EBT/A
5,0 μmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5,0 – 10,0%) em tampão acetato (pH 6,00), v = 5,0 mV s ⁻¹ , AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0,9 V; b) Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do EBT/A. 52 Figura 22 – Voltamogramas de Pulso diferencial obtidos para a detecção de 5,0 μmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = 2,5% em tampão acetato (pH 6,00), v = 5,0 mV s ⁻¹ , AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180
5,0 μmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5,0 – 10,0%) em tampão acetato (pH 6,00), v = 5,0 mV s ⁻¹ , AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0,9 V; b) Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do EBT/A
5,0 μmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5,0 – 10,0%) em tampão acetato (pH 6,00), v = 5,0 mV s ⁻¹ , AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0,9 V; b) Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do EBT/A. 52 Figura 22 – Voltamogramas de Pulso diferencial obtidos para a detecção de 5,0 μmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = 2,5% em tampão acetato (pH 6,00), v = 5,0 mV s ⁻¹ , AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180
5,0 μ mol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5,0 – 10,0%) em tampão acetato (pH 6,00), v = 5,0 mV s ⁻¹ , AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0,9 V; b) Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do EBT/A
5,0 µmol L-1 de Pb2+, utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = $(5,0-10,0\%)$ em tampão acetato (pH 6,00), $v=5,0$ mV s-1, AP = $100,0$ mV, $t=10,0$ ms, TA = 180 s, potencial aplicado = $-0,9$ V; b) Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do EBT/A
5,0 µmol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = $(5,0-10,0\%)$ em tampão acetato (pH 6,00), $v=5,0$ mV s ⁻¹ , AP = $100,0$ mV, t = $10,0$ ms, TA = 180 s, potencial aplicado = $-0,9$ V; b) Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do EBT/A

Figura 24 - a) Voltamogramas de Pulso diferencial obtidos para a detecção de
5,0 μ mol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = 2,5% em
tampão acetato (pH 6,00), $v = 5.0 \text{ mV s}^{-1}$, AP = 100,0 mV, t = (2,5 $-$ 50,0 ms), TA
= 180 s, potencial aplicado = 0,9 V; b) Variação da intensidade de corrente e W _{1/2}
em função dos valores de tempo de pulso56
Figura 25 – a) Voltamogramas de Pulso diferencial obtidos para a detecção de
5,0 μ mol L ⁻¹ de Pb ²⁺ , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = 2,5% em
tampão acetato (pH 6,00), $v = (2,5 - 30,0 \text{ mV s}^{-1})$, AP = 100,0 mV, t = 2,5 ms, TA
= 180 s, potencial aplicado = -0,9 V; b) Variação da intensidade de corrente e
W _{1/2} em função dos valores de velocidade de varredura 57
Figura 26 - a) Voltamogramas de Pulso diferencial comparativos das
intensidades de pico anódico para a detecção de Pb2+ obtidas pelo EBT/A em
suas condições iniciais e otimizadas; b) Intensidades relativas de corrente de
pico anódico para o Pb ²⁺ obtidas sob condições iniciais e otimizadas 59
Figura 27 – a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos sob condições de
análise otimizadas na presença de diferentes concentrações de Pb ²⁺ ; b) Curva
analítica obtida das correntes de pico anódico do Pb ²⁺
Figura 28 - Intensidades de corrente de pico anódico obtidas para as análises
de a) repetibilidade e b) reprodutibilidade na presença de $0,1~\mu mol~L^{-1}$ de Pb^{2+} .
62
Figura 29 - Variação das correntes de pico anódico obtidas para 2,0 μmol L ⁻¹
de Pb ²⁺ na presença de diferentes substâncias interferentes, nas proporções
(analito:concomitante): a) 1:0,1; b) 1:1 e c) 1:10
Figura 30 - Intensidades de corrente de pico anódico obtidas em função da
concentração de Pb ²⁺ : a) em água da torneira; b) em água do rio
Figura 31 – Voltamograma de pulso diferencial referente à amostra de resíduo
dos disparos efetuados pela Pistola Taurus G2C 9mm 67

Figura 32 – a) Voltamograma de pulso diferencial referentes à curva de adição de padrão obtida pelo eletrodo EBT/A para a determinação do íon Pb ²⁺ em amostra de resíduo de disparo por arma de fogo; b) Intensidades de corrente de pico anódico obtidas em função da concentração de Pb ²⁺ na amostra
Figura P1. 1 – Espectros de RMN de ¹ H do 1,3- <i>bis</i> (4-etil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona
Figura P1. 2 – Espectros de RMN de ¹³ C do 1,3- <i>bis</i> (4-etil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona
Figura P1. 3 – Espectros de RMN de ¹ H do 1,3- <i>bis</i> (4-butil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona
Figura P1. 4 – Espectros de RMN de ¹³ C do 1,3- <i>bis</i> (4-butil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona
Figura P1. 5 – Espectros de RMN de ¹ H do 1,3- <i>bis</i> (4-trimetilsilil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona
Figura P1. 6 – Espectros de RMN de ¹³ C do 1,3- <i>bis</i> (4-trimetilsilil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona
Figura P1. 7 – Espectros de RMN de ¹ H do 1,3- <i>bis</i> {4-[hydroxi(fenil)metil]-1H-1,2,3-triazol-1-il}propan-2-ona.
Figura P1. 8 – Espectros de RMN de ¹³ C do 1,3- <i>bis</i> {4-[hydroxi(fenil)metil]-1H-1,2,3-triazol-1-il}propan-2-ona. 90
Figura P1. 9 – Espectros de RMN de ¹ H do 1,3-bis(4-octil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona
Figura P1. 10 – Espectros de RMN de ¹³ C do 1,3-bis(4-octil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona
Figura P1. 11 – Espectro de massas obtido por H-ESI(+)-FT-Orbitrap MS para o modificante A

Figura P1. 12 - Espectro de massas obtido por APCI(-)-FT-Orbitrap MS para o
modificante B
Figura P1. 13 – Espectro de massas obtido por H-ESI(+)-FT−Orbitrap MS para
modificante C
Figura P1. 14 - Espectro de massas obtido por H-ESI(+)-FT-Orbitrap MS para
modificante D
Figura P1. 15 - Espectro de massas obtido por H-ESI(+)-FT-Orbitrap MS para
modificante E 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores máximos permitidos (VMP) para Cd, Pb, Cr e Fe em diferentes matrizes [4,27,34,35,51,52,53]
Tabela 2 – Reagentes utilizados e seus respectivos fabricantes e purezas 17
Tabela 3 – Massas medidas para os sais de metais utilizados no preparo das soluções padrão 22
Tabela 4 – Deslocamentos químicos de RMN ¹ H e ¹³ C dos bis-triazóis 30
Tabela 5 – Valores de m/z encontrados para os íons moleculares dos ligantes A, B, C, D e E. 33
Tabela 6 – Valores de ΔE _p * (em mV n ⁻¹) obtidos para os eletrodos utilizados.
Tabela 7 – Valores de I _{pa} /I _{pc} calculados para os eletrodos utilizados
Tabela 8 – Valores de Rc⊤ para os eletrodos avaliados
Tabela 9 – Condições iniciais e otimizadas para a detecção do íon Pb ²⁺ 58
Tabela 10 – V alores de limite de detecção, quantificação e coeficiente de correlação linear obtidos para o íon Pb ²⁺ utilizando o EBT/A
Tabela 11 – Comparativo entre as figuras de mérito de alguns eletrodos utilizados para determinação de Pb ²⁺ relatados na literatura e as do EBT/A 61
Tabela 12 – Recuperações obtidas para o pico de oxidação de 2,00 μmol L-1 do íon chumbo(II) na presença de diferentes proporções de substâncias concomitantes.
Tabela 13 – Valores de recuperação referentes as concentrações de Pb ²⁺ nas amostras de água e seus respectivos desvios padrão relativos (n=3)
Tabela 14 – Concentração do íon Pb ²⁺ encontrada na mão do atirador após o disparo com a Pistola Taurus G2C 9mm utilizando as técnicas de Voltametria de pulso diferencial e Espectrofotometria de absorção atômica

SUMÁRIO

1	INT	ROI	DUÇAO	1
	1.1	Chu	umbo	3
	1.2	Fer	ro	4
	1.3	Cro	mo	5
	1.4	Cád	dmio	6
	1.5	Téc	nicas voltamétricas	9
	1.6	Ele	trodos quimicamente modificados	. 13
	1.7	Cor	mpostos de coordenação e ligantes <i>bis</i> -triazólicos	. 13
2	ОВ	JET	IVOS	. 16
	2.1	Obj	etivo Geral	. 16
	2.2	Obj	etivos Específicos	. 16
3	MA	TER	RIAIS E MÉTODOS	. 17
	3.1	Rea	agentes	. 17
	3.2	Sín	teses dos ligantes derivados dos bis-triazóis (BT)	. 18
	3.3	Car	acterizações dos ligantes derivados dos bis-triazóis	. 20
	3.3. tran		Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com mada de Fourier (FTIR)	. 20
	3.3.2		Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	. 20
	3.3.3		Espectrometria de massas com transformada de Fourier (FT-MS 20	S)
	3.4	Pre	paro de soluções	. 21
	3.4	.1	Eletrólitos suporte	. 22
	3.4	.2	Soluções padrão dos metais Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Cr ⁶⁺ e Cd ²⁺	. 22
	3.5	Est	udos eletroquímicos	. 23
	3.5	.1	Obtenção dos eletrodos	. 23
	3.5	.2	Medidas voltamétricas	. 24
	3.5	.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	. 25
	3.6	Obt	enção e metodologia de análise das amostras complexas	. 25
4	RE	SUL	TADOS E DISCUSSÃO	. 28
	4.1	Car	acterizações estruturais dos ligantes bis-triazóis	. 28
	4.1	.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	. 28
	4.1.	.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	. 29
	4.1	.3	Caracterização dos ligantes por FT-Orbitrap MS	. 32
	4.2	Car	acterizações eletroquímicas dos eletrodos	. 34
	4.2	.1	Processos interfaciais	. 40
	4.3		udo comparativo da detectabilidade dos eletrodos para íons de	
	metai	s pe	sados	. 42

			olvimento de um método para determinação de Pb ²⁺ utilizar dificado EBT/A	
	4.4.1	Co	mportamento do analito em relação ao EPC e ao EBT/A	48
			vas de saturação	49
	4.4.3	Infl	uência do pH	51
	4.4.4	Oti	mização do teor de modificante	52
	4.4.5	Ava	aliação do potencial aplicado na etapa de acumulação	53
	4.4.6	Infl	uência dos parâmetros da técnica voltamétrica	54
	4.4.6.	.1	Amplitude de pulso	
	4.4.6.	.2	Tempo de pulso	55
	4.4.6.		Velocidade de varredura	
	4.4.7	Cu	va analítica	59
	4.4.8	Re	orodutibilidade e Repetibilidade do método	62
	4.4.9	Est	udo da influência das espécies concomitantes	63
	4.4.10	De	erminação do íon Pb ²⁺ em amostras de água	65
	4.4.11	Am	ostra de resíduo de disparo por arma de fogo	67
5	CONCL	LUS	ÕES	69
6			TIVAS DO TRABALHO	
7		-	O CIENTÍFICA	
8	REFER	ÊN	CIAS	72
F			ísticas estruturais dos <i>bis</i> -triazóis	
	P1.1 –	Res	sonância Magnética Nuclear (RMN)	85
	P1.2 –	Espe	ectrometria de massas por transformada de Fourier (FT-MS) . 93

Dedico este trabalho a Deus, à minha vó Iza (*in memoriam*) e à minha família, que me proporcionaram resiliência nos momentos mais conturbados.

"Ser cientista é ser ingênuo. Estamos tão focados em nossa busca pela verdade que deixamos de considerar como poucos realmente querem que a encontremos. Mas está sempre lá, quer a vejamos ou não, quer queiramos ou não. A verdade não se importa com nossas necessidades ou desejos. Não se importa com nossos governos, nossas ideologias, nossas religiões. Ficará à espreita, para sempre. Quando um dia eu temia o custo da verdade, agora eu pergunto: quanto custam as mentiras?"

(Prof. Dr. Valery Alekseyevich Legasov)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas bençãos, proteção, sabedoria e o suporte espiritual para seguir firme a minha trajetória. À minha mãe, Raquel, pelo amor incondicional e pelas batalhas com a vida que vencemos juntas. Ao meu pai, Sergio, pelo apoio e pela educação que levo comigo para todo sempre. À minha irmã, Samara, pelos momentos únicos que vivemos todos os dias juntas. À minha avó Marlene pelo investimento na minha educação de base e aos meus pets, Gregory, Luigi, Fabian, Mario e Yoshi por todo amor.

Gratidão ao SEnM, em especial aos meus amigos Jonatas, José Felipe, Honnara, pela companhia, brincadeiras e incentivos até mesmo nas madrugadas de análises. Destaco Maria Eduarda, que é a minha fiel e leal companheira até mesmo antes do mestrado e que não me deixou baixar a cabeça nenhum minuto sequer. Aos meus amigos da Química e da vida Deidyane, Fernando, Joyce, Kelvin, Tais, Tayssa e a Prof.ª Drª. Acácia Maria pelas boas conversas e momentos maravilhosos.

À minha orientadora, a Prof^a. Dr^a. Eliana Midori Sussuchi, pela oportunidade de trabalhar no LCNT, pelos ensinamentos e pela paciência. Ao Prof. Dr. Mauricio Moraes Victor da UFBA e sua aluna de doutorado Carla Larissa Meira pela contribuição com o material principal para o desenvolvimento desse projeto e todo o suporte prestado. Gratidão também ao Prof. Dr. Alberto Wisniewski e seu aluno Jhonattas Carregosa pelas análises de espectrometria de massas e apoio prestado.

Sou grata também a CAPES pelo suporte financeiro concedido. Ao PPGQ e a todos os professores que contribuíram para a minha formação como cientista. Ao CLQM e à Universidade Federal de Sergipe pela infraestrutura e os equipamentos para a realização de análises cruciais para essa dissertação.

Agradeço à minha namorada, Débora, pela paciência, carinho e por ter aparecido na minha vida em um momento tão especial. E, por fim, a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a construção e execução desse trabalho e aqueles que todos os dias torcem pela ciência, minha eterna gratidão. Viva a universidade pública!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- **AAS –** Traduzido do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy* como espectroscopia de Absorção Atômica.
- Anvisa Agência Nacional de Vigilância Sanitária
 - AP Amplitude de Pulso
 - **BT** *Bis*-triazol
- CLQM/UFS Centro de Laboratórios de Química Multiusuários da
 Universidade Federal de Sergipe
 - **CONAMA** Conselho Nacional do Meio Ambiente
 - **CuAAC –** Traduzido do inglês *copper(I)-catalysed alkyne/azide cycloaddition* como cicloadição de alquino/azida catalisada por cobre(I)
 - CVAFS Traduzido do inglês Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy como Espectroscopia de Fluorescência Atômica de Vapor Frio
 - **δ** Deslocamento químico
 - **ΔE**_p Variação de potencial
 - **E** Potencial
 - **EBT** Eletrodo modificado com ligante derivado dos *bis*-triazóis
 - EIE Espectroscopia de impedância eletroquímica
 - **EPA –** Traduzido do inglês *Environmental Protection Agency* como Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
 - **EPC** Eletrodo de pasta de carbono
 - ER Eletrodo de referência
 - ET Eletrodo de trabalho
 - FTIR Traduzido do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy como Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
 - **FT-MS –** Traduzido do inglês *Fourier Transform Mass Spectrometry* como Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

ICP-MS – Traduzido do inglês Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry como Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente

I - Corrente elétrica

Ipa - Corrente de pico anódico

I_{pc} - Corrente de pico catódico

j - Multiplicidade

K_f – Constante de equilíbrio de formação

 LabRMN – Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás

MP - Metais Pesados

v - Velocidade de varredura

 $v^{1/2}$ - Raiz quadrada da velocidade de varredura

Ω - Unidade de resistência - Ohm

OMS - Organização Mundial da Saúde

pH – Potencial hidrogeniônico

R² – Coeficiente de determinação linear

Rf - Traduzido do inglês Retention Factor como Fator de Retenção

Rct - Resistência à transferência de carga

RMN – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

t - Tempo de pulso

TA - Tempo de acumulação

VC - Voltametria cíclica

VMP – Valor máximo permitido

VPD - Voltametria de pulso diferencial

VRA - Voltametria de redissolução anódica

VRC – Voltametria de redissolução catódica

W_{1/2} – Largura do pico à meia altura

1 INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente é uma pauta amplamente discutida nos últimos anos, principalmente quando se trata da poluição causada através das atividades antrópicas [1,2]. O crescimento desenfreado das indústrias tem ocasionado problemas de contaminação por metais pesados (MP), que são uma ameaça à saúde humana e dos organismos vivos presentes em uma série de ecossistemas que podem ser afetados [3,4].

Incidentes de poluição ambiental causados por esses metais aumentaram drasticamente, resultando na liberação em altas concentrações desses contaminantes em um curto período [5]. A bioacumulação, toxicidade e persistência no ambiente são características dos metais e os tornam um dos principais contaminantes do ar, solo, água e alimentos [6]. Os metais com características tóxicas podem causar diversos problemas de saúde, como danos cerebrais, insuficiência renal, distúrbios do sistema imunológico, fraqueza muscular, paralisia dos membros e problemas cardiovasculares [7].

Os metais pesados são uma classe de elementos metálicos com densidade superior a 5,0 g cm⁻³ [8]. Alguns exemplos desses elementos são o cádmio, cromo, mercúrio, chumbo, cobre e arsênio, entre outros. Esses metais são encontrados em diferentes meios, como a atmosfera, a água e o solo, e são conhecidos por sua alta toxicidade, o que os torna um dos poluentes mais perigosos [9].

Alguns estudos reportaram diferentes fontes naturais de metais pesados. Essas emissões podem ocorrer em diferentes condições como intemperismo de rochas e erupções vulcânicas que podem descarregar metais pesados no ambiente circundante [10]. Os metais pesados liberados pelos substratos rochosos dependem de sua composição e outros fatores como a química inerente do alicerce/solo, clima, natureza e algumas espécies de atividades antropogênicas na região que induzem o acúmulo dos MP na cadeia alimentar (Figura 1) [10–13].

Fontes de metais pesados

Figura 1 – Diferentes fontes de contaminação por metais pesados.

Fonte: Autoria Própria.

As fontes antropogênicas incluem aquelas associadas às indústrias, atividades agrícolas e atividades domésticas. A mineração é um dos setoreschave a ser considerada, principalmente porque desempenha um papel central na economia dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Essa atividade gera uma maior presença de metais pesados, liberados pela extração de minerais, e transportados pelos corpos aquáticos, nos quais eles podem ser dissolvidos em água ou como parte de sedimentos [2,11].

Os MP podem ser classificados em duas categorias: os essenciais e os não essenciais. Os metais essenciais são aqueles necessários aos organismos para executar os processos metabólicos, desenvolvimento de órgãos e transporte de oxigênio, quando em pequenas concentrações. Já os metais não essenciais, apresentam alta toxicidade e não desempenham qualquer função biológica conhecida [4,8,9].

O mecanismo de toxicidade mais comum proporcionado por esses metais é a inativação de enzimas, considerando que os metais de transição bivalentes tendem a se coordenar facilmente aos grupos amino e sulfidrila das proteínas. Cada metal, de fato, possui propriedades químicas únicas que determinam seu mecanismo de ação, enquanto, por outro lado, cada célula/tecido possui características biológicas e funcionais específicas que induzem uma resposta particular aos metais [14–17].

Os seres humanos são expostos a metais pesados de diversas maneiras, como ingestão de alimentos e de água contaminada, contato direto com a pele e inalação de partículas no ar. Quando esses íons são absorvidos pelo trato intestinal, eles são transportados para diferentes órgãos através do sistema circulatório [18]. A natureza migratória desses metais, aliada à sua capacidade de inativar as proteínas, resulta na perturbação do equilíbrio metabólico e do funcionamento adequado de órgãos como o cérebro, fígado e rins [19]. A detecção e análise desses metais em diversas matrizes são de extrema importância, tanto do ponto de vista toxicológico quanto ambiental, devido à sua relevância e impacto. Dentre esses elementos, estão o chumbo, cádmio, ferro e cromo.

1.1 Chumbo

O chumbo (Pb) é considerado o elemento pesado e tóxico mais importante no ambiente. Devido às suas propriedades físico-químicas como maciez, maleabilidade, ductilidade, baixa condutividade e resistência à corrosão, parece difícil renunciar o uso desse metal [20]. Na natureza, pode ser encontrado na forma de compostos inorgânicos como óxidos, cromatos, sulfatos, carbonatos, clorofosfato e na sua forma orgânica (a mais tóxica) - o tetraetil chumbo [21].

O chumbo é liberado principalmente durante atividades de mineração e reciclagem de baterias de chumbo-ácido. A fabricação de baterias e a produção de pólvora são responsáveis pelo maior uso desse metal. Além disso, também é liberado através de tintas produzidas com base nesse elemento, tubulações, escapamentos de veículos e resíduos industriais. Fontes naturais, como

erupções vulcânicas, também podem contribuir para o aumento dos níveis de chumbo no ambiente [20].

Adicionalmente, este metal pode ser introduzido no meio ambiente por meio de disparos de armas de fogo, nos quais os resíduos se manifestam na forma de materiais particulados e vapores de pólvora, contaminando as mãos do atirador, principalmente os dedos polegar e indicador, assim como o rosto e as roupas. A análise apropriada dessas partículas coletadas possibilita a identificação do suspeito de um crime, uma vez que o íon Pb²⁺ representa um dos principais componentes da pólvora [22].

A intoxicação por chumbo acontece pela ingestão, inalação ou contato epitelial. As principais vias são nasal e oral causando efeitos danosos ao sistema nervoso central, hematopoiético e renal [23,24]. Nos humanos, o chumbo mesmo em pequenas concentrações é comumente associado a perda de funções motoras, cognitivas, distúrbios de comportamento, doenças como insuficiência renal, hipertensão e mortes por doenças cardiovasculares [25,26].

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na Resolução nº 357/2005, os limites de chumbo nos efluentes a serem lançados nos corpos aquáticos não podem exceder 0,50 ppm e nas águas para consumo humano, o teor de chumbo deve estar abaixo de 0,01 ppm [27]. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) tem como limite para os níveis de chumbo em água da torneira de 0,015 ppm [28].

1.2 Ferro

O ferro (Fe) é um metal essencial ao corpo humano e tem um papel importante em várias funções do organismo. Sua presença é crucial em sítios ativos de algumas metaloproteínas que estão envolvidas em processos biológicos primordiais como transporte e armazenamento de oxigênio feitos pela hemoglobina, mioglobina e reações de transferências eletrônicas celulares [29].

O ferro em solução aquosa se apresenta em dois principais estados de oxidação: Fe²⁺ e Fe³⁺. A interconversão entre essas espécies iônicas desempenha um papel crucial na facilitação de reações de transferência de elétrons e reações ácido-base essenciais para os processos biológicos [29,30]. O nível de ferro no corpo é cuidadosamente controlado, pois valores maiores que 40 ppm desse mineral podem ser extremamente tóxicos. Isso se deve a sua habilidade em catalisar a formação de alguns radicais que tendem a reagir com as macromoléculas responsáveis por garantir o funcionamento das células, promovendo danos em tecidos e órgãos do corpo [30–32].

O descarte e manuseio inadequado dos resíduos produzidos nos processos industriais podem contribuir para a alteração de vários ecossistemas. A presença de ferro em altas concentrações na água para consumo humano tem causado doenças como cirrose hepática e problemas cardiovasculares [33]. De acordo com a legislação brasileira através da Portaria Nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde, a concentração máxima de ferro permitida em água potável para consumo é de 0,20 ppm. Já a recomendação da EPA é de que o valor máximo de concentração desse metal na mesma matriz não exceda 0,30 ppm [34,35].

1.3 Cromo

O cromo (Cr), elemento de número atômico 24 da tabela periódica, é o sexto elemento mais abundante da crosta terrestre. É um metal dúctil de cor cinza que pode ser encontrado em quantidades pequenas ligado a outros metais a exemplo do ferro, na forma de cromita (FeCr₂O₄) e ao chumbo como crocoita (PbCr₂O₄). Esse metal é comumente utilizado no curtimento de couro, na tintura têxtil e nas atividades de mineração, o que o torna um dos principais poluentes a serem lançados em corpos aquáticos [36,37].

No meio ambiente, as espécies de cromo (Cr) mais estáveis existem nas formas trivalente Cr(III) e hexavalente Cr(VI). Esses estados de oxidação os diferenciam de forma considerável em relação a mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade [38]. Enquanto o cromo na forma Cr(III) desempenha um papel essencial no metabolismo de glicose, lipídios, proteínas e regulação da insulina,

é importante ressaltar que o cromo, Cr(VI), sua forma mais solúvel, é altamente tóxica devido ao seu potencial alergênico, teratogênico, mutagênico e carcinogênico em seres humanos [38,39].

A absorção do cromo e seus compostos pelo corpo humano ocorre por meio da exposição oral, dérmica e inalatória. É importante destacar que o Cr(III) é absorvido em menor quantidade em comparação ao Cr(VI), o que resulta em diferentes mecanismos de transporte para as células. Uma vez absorvidos, os compostos de cromo podem passar por alquilação, alteração em seu estado de oxidação e coordenação com moléculas biológicas [40,41].

Dependendo do pH e da concentração, em soluções aquosas a forma hexavalente do cromo pode existir nas formas de cromato (CrO₄²-), dicromato (Cr₂O₇²-) e hidrogenocromato (HCrO₄-). A pesquisa sobre a carcinogenicidade do cromo hexavalente tem se concentrado na rápida passagem dos cromatos através das membranas celulares e nucleares, frequentemente por meio de rotas de transporte de ânions, enquanto as espécies trivalentes apresentam uma velocidade mais lenta nesse processo [42].

No Brasil, o Ministério da Saúde estabeleceu um limite máximo permitido de 0,05 ppm para a concentração total de cromo em água destinada ao consumo humano. Essa mesma recomendação de valor foi feita pela União Europeia em 1998, por meio de uma diretiva. Nos Estados Unidos, a EPA definiu um valor limite de 0,10 ppm para o cromo em água potável [43,44].

1.4 Cádmio

O Cádmio (Cd) se apresenta em sua forma mais tóxica como o íon Cd(II). É maleável, brilhante, de cor prateada, e com propriedades eletropositivas. Na natureza, ocorre em baixas concentrações, principalmente em minérios de sulfeto de zinco (devido ao isomorfismo), chumbo e cobre [45,46]. As fontes mais comuns de contaminação por cádmio derivam da sua aplicação na indústria como um reagente corrosivo, bem como em tintas e produção de fertilizantes fosfatados, também aparecendo no meio ambiente como resultado de erupções vulcânicas [24,46].

A exposição humana ao Cd ocorre principalmente através da inalação ou ingestão. A quantidade de pó de cádmio inalado que é absorvido varia entre 10% e 50%, dependendo do tamanho das partículas. Em relação à ingestão, cerca de 5% a 10% do cádmio ingerido também é absorvido, sendo influenciada pelo tamanho das partículas [47]. Esse metal acumula-se na cadeia alimentar, sendo encontrado em vegetais como arroz, trigo, amendoim, cacau, tabaco, nas vísceras de animais, assim como em crustáceos e moluscos [48].

Os efeitos prejudiciais do cádmio ocorrem principalmente após sua distribuição através da corrente sanguínea por proteínas que contém grupos sulfurados, a exemplo da metalotioneína, acumulando-se em diferentes tecidos e órgãos [47,49]. Sua exposição acima de limites estabelecidos por órgãos reguladores pode causar doenças nos rins, fígado, sistema esquelético e cardiovascular, bem como deterioração da visão e audição. Além disso, o cádmio demonstra efeitos teratogênicos e mutagênicos significativos podendo induzir alterações genéticas [46].

Nesse contexto, o Brasil por meio da Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estabeleceu na resolução RDC Nº42 de 2013 limites para os níveis de cádmio permitidos em alimentos. Os valores permitidos variam de 0,01 ppm para vinhos a 2,00 ppm para moluscos. Já em água para consumo humano, o limite é de 0,005 ppm, segundo o CONAMA. A OMS (Organização Mundial da Saúde) estabelece o valor de 0,003 ppm como limite para a concentração desse metal na mesma matriz. [27,50,51]

A Tabela 1 resume os principais valores de limites desses metais de acordo com órgãos federais brasileiros e internacionais.

Tabela 1 – Valores máximos permitidos (VMP) para Cd, Pb, Cr e Fe em diferentes matrizes [4,27,34,35,51,52,53].

	VMP (ppm)				
	Água para consumo humano				
Metal pesado	Alimentos*				
motal podudo	Solo				
	OMS	USEPA	Ministério da Saúde/ ANVISA	CONAMA	
	0,003	0,005	0,005	0,005	
Cádmio (Cd²+)	0,050	-	0,050	-	
	0,003	0,050	-	3,00	
	0,010	0,015	0,010	0,010	
Chumbo (Pb ²⁺)	0,100	-	0,100	0,010	
	0,100	400,00	-	180,00	
	0,050	0,100	0,050	0,050	
Cromo (Cr ⁶⁺)	-	-	1,00**	-	
	0,100	75,00	-	150,00	
	0,300	0,300	0,300	0,300	
Ferro (Fe ²⁺)	-	-	-	-	
	-	-	-	-	

^{*}Classe dos vegetais, ** Valor aplicado para balas a base de gelatina; **OMS:** Organização Mundial da Saúde; **USEPA:** Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos; **ANVISA:** Agência Nacional de Vigilância Sanitária; **CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Algumas técnicas têm sido utilizadas para determinação de metais, a exemplo de: espectroscopia de absorção atômica (AAS – Atomic Absorption Spectroscopy) [54], espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) [55] e a espectroscopia de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS – Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy) [56]. Porém, essas técnicas necessitam de muitas etapas de preparação das amostras e alto consumo de solventes voláteis para serem analisadas, além do alto custo associado as suas execuções, portanto, a detecção em baixas concentrações, bem como a utilização de outros métodos analíticos se fazem necessários [57].

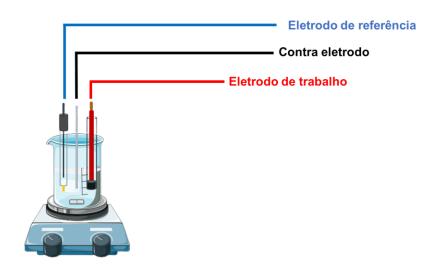
Os métodos eletroanalíticos oferecem a otimização de tempo, são confiáveis e adequados para aplicações em campo e incluem o uso de técnicas, como a potenciometria e a voltametria, na detecção de íons de metais pesados. Essas técnicas eletroquímicas permitem procedimentos simples e rápidos, em comparação com técnicas espectroscópicas. Entre as técnicas eletroquímicas conhecidas, a voltametria tem sido amplamente utilizada para a análise de íons de metais pesados em níveis traços, por possuir boa seletividade, portabilidade, baixo custo, menor tempo de análise e excelente sensibilidade [57,58].

1.5 Técnicas voltamétricas

A voltametria é uma técnica de análise que explora os fenômenos na interface entre um eletrodo de trabalho e a solução na qual ele está imerso. A célula eletroquímica é operada com a passagem de corrente elétrica, que é medida em resposta à aplicação controlada de um potencial. Desse modo, as informações sobre o analito são obtidas através da intensidade de corrente gerada ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de referência (ER) e o de trabalho (ET) [58].

As células eletroquímicas utilizadas nas análises voltamétricas podem ser compostas por um sistema, geralmente contendo dois, três ou mais eletrodos. Na cela de dois eletrodos, têm-se o eletrodo de trabalho e o de referência, porém há uma desvantagem: a corrente proveniente da varredura de potencial passa pelo eletrodo de referência. Dessa forma, há a inserção do contra eletrodo (CE) no sistema composto por três eletrodos que é normalmente feito de um material inerte, impedindo a ocorrência de perturbações no eletrodo de referência, o que pode causar distorções nos voltamogramas (**Figura 2**) [58,59].

Figura 2 – Representação de um sistema eletroquímico composto por três eletrodos.



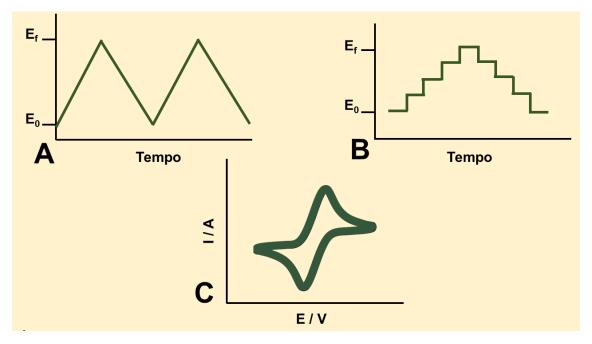
Fonte: Autoria Própria.

O eletrodo de referência possui a função de manter seu potencial constante em relação ao ET e garantir a estabilidade do sistema eletroquímico durante as medidas. Os ER mais utilizados são o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e o de calomelano (Hg₂/Cl₂). A superfície do eletrodo de trabalho interage com o analito, onde pode ser oxidado e/ou reduzido durante a aplicação do potencial. O contra eletrodo tem uma área maior que a do eletrodo de trabalho, geralmente é feito de platina ou carbono vítreo e atua aumentando a resistência do eletrodo de referência, garantindo que a corrente passe apenas entre o CE e o eletrodo de trabalho [58,59].

A voltametria pode ser utilizada não só para a investigação do comportamento eletroquímico de um analito, mas também na quantificação de parâmetros de uma amostra através de diferentes técnicas, como a voltametria de pulso diferencial (VPD), voltametria cíclica (VC), entre outras. A voltametria cíclica é mais utilizada de forma qualitativa para a obtenção de informações sobre processos de oxidação e redução, e consiste na varredura de potencial de forma linear com a solução em repouso, alternando entre o aumento e a diminuição do sinal em relação ao tempo (Figura 3a). Em outras situações, o potencial é aplicado na forma de escada (Figura 3b) com degraus de potenciais e tempos curtos, em que a corrente é medida ao final dos intervalos gerando um

voltamograma cíclico (Figura 3c). O objetivo desse tipo de leitura é minimizar a contribuição da corrente capacitiva [58,61].

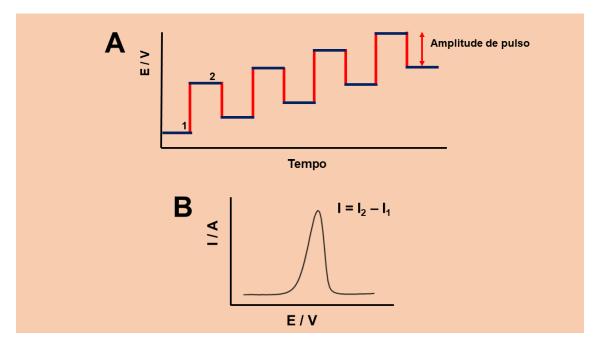
Figura 3 – Ilustração das aplicações de potencial na voltametria cíclica: **a)** de forma linear; **b)** em escada; **c)** Voltamograma cíclico de um sistema *quasi-reversível*.



Fonte: Autoria Própria.

A voltametria de pulso diferencial é uma técnica amplamente utilizada na determinação de espécies orgânicas e inorgânicas. Nessa técnica, pulsos de magnitude fixa são sobrepostos em uma rampa de potencial (Figura 4a) e aplicados no eletrodo de trabalho. A corrente é medida em dois momentos distintos: antes da aplicação do pulso elétrico e ao final do tempo de duração do pulso. O valor resultante da corrente é determinado pela diferença entre os dois valores medidos, sendo plotada em função do potencial, gerando assim o voltamograma (Figura 4b) [58,60,62].

Figura 4 – a) Representação da aplicação de potencial na voltametria de pulso diferencial; **b)** Representação genérica de um voltamograma de pulso diferencial anódico.



Fonte: Autoria Própria.

A voltametria de redissolução anódica (VRA) consiste em duas etapas: i) onde o analito é pré-concentrado no eletrodo de trabalho por meio da sua redução em um determinado tempo e potencial controlado; ii) redissolução do analito para a solução através da oxidação durante a varredura de potencial. Geralmente, a técnica empregada para a redissolução desses analitos é a voltametria de pulso diferencial. A VPD é frequentemente utilizada na determinação de metais pesados com um aumento na sensibilidade de 2 ou 3 vezes e consequentemente oferece limites de detecção na faixa de concentração de 10-10 mol L-1 comparando a outras técnicas [58,63].

Na determinação e quantificação de metais pesados utilizando a voltametria de pulso diferencial, diferentes tipos de eletrodos têm sido utilizados, como o eletrodo de carbono vítreo [64], eletrodo impresso [65], eletrodo de diamante dopado com boro [65] e o eletrodo de pasta de carbono (EPC) [67]. Dentre esses, o EPC tem sido empregado frequentemente no campo eletroanalítico devido ao seu baixo custo, fácil preparação, rápida renovação de

superfície e compatibilidade com diversos materiais modificantes com o objetivo de melhorar o seu desempenho na detectabilidade do analito [68].

1.6 Eletrodos quimicamente modificados

A obtenção de eletrodos de superfície modificada é uma abordagem avançada que pode transformar materiais condutores em eletrodos práticos adequados para a detecção dos analitos, pois a modificação química limita as interferências e pode proporcionar uma melhor seletividade em relação ao analito como resultado de interações específicas [69].

Na literatura, a determinação de alguns metais pesados como o chumbo(II) em solução aquosa foi alcançada através da complexação do analito na presença de alguns ligantes, como éteres de coroa [70], 1H-1,2,4-triazol-3-tiol [71], alaranjado de xilenol [72] e a 8-hidroxiquinolina [73]. Apesar desses agentes quelantes se mostrarem capazes de formar complexos com íons de metais pesados, é necessário buscar novas alternativas com uma interação mais efetiva e seletiva com esse metal.

Silva e colaboradores [74] obtiveram um sensor eletroquímico modificado para a determinação de íons Cu²⁺ com o 1,3-*bis*(4-butil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propano-2-ol com limites de detecção e de quantificação de 1,67 nmol L⁻¹ e 5,05 nmol L⁻¹, respectivamente. Deste modo, os compostos *bis*-triazólicos possuem habilidade de complexação com metais e, consequentemente, uma boa detectabilidade.

1.7 Compostos de coordenação e ligantes bis-triazólicos

Os compostos de coordenação podem ser formados através da interação entre um ácido de Lewis e bases de Lewis. Nesse sentido, o centro metálico (ácido) possui orbitais vazios ou semipreenchidos e comporta-se como um receptor de par de elétrons e os íons ou moléculas com par de elétrons livres comportam-se como doadores de elétrons (base), formando ligações covalentes coordenadas [75,76].

O número de coordenação de um complexo depende do tamanho do metal, das interações espaciais entre os ligantes e das interações eletrônicas entre o centro metálico e os ligantes. Esses fatores influenciam diretamente na geometria e no comportamento do composto. Alguns ligantes possuem apenas um par de elétrons disponível para doação e são classificados como monodentados e os que têm dois pares de elétrons disponíveis como bidentados e os ligantes que possuem mais de dois pontos de coordenação são classificados como polidentados [77].

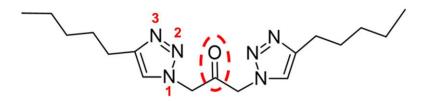
A tendência que alguns ligantes possuem em se ligar a metais específicos pode ser explicada pela teoria de Ralph G. Pearson, onde os ácidos e bases foram classificados em duros e moles, baseados na ordem oposta das forças com as quais elas formam complexos com os íons haletos. Essa diferença é determinada através da medição das constantes de equilíbrio (K_f) para a formação desses complexos [77,78].

A polarizabilidade (capacidade da distorção da densidade eletrônica) do centro metálico e dos ligantes é o conceito que explica a maior afinidade entre ácidos e bases de mesma classe. Quando uma espécie possui um tamanho pequeno e uma carga elevada, é menos polarizável e, portanto, deve ser classificada como dura. Por outro lado, as espécies moles apresentam tamanhos maiores, cargas menores e sofrem uma distorção maior em suas nuvens eletrônicas [77,79]. Assim, as ligações entre um ácido duro e uma base dura são predominantemente iônicas, já que a polarizabilidade do ânion é menor. As ligações em complexos de coordenação entre um ácido mole e uma base mole possuem um caráter covalente mais pronunciado devido à maior polarizabilidade [42].

Uma vez que os compostos triazólicos apresentam pares de elétrons livres, eles podem ser considerados ligantes, possuindo então uma habilidade de complexar com íons metálicos, a exemplo dos *bis*-triazóis. Os *bis*-triazóis são moléculas orgânicas que apresentam em sua estrutura dois heterociclos triazólicos que podem ser ligados por grupos espaçadores, como ilustrado na Figura 5. Os núcleos 1,2,3 e 1,2,4-triazol são obtidos exclusivamente por

métodos sintéticos, haja vista que não há relatos de suas origens a partir de fontes naturais [80].

Figura 5 – Representação estrutural de uma molécula de *bis*-triazol com a carbonila como grupo espaçador.



Fonte: Autoria Própria

A unidade 1,2,3-triazol (Figura 5), devido à sua facilidade de preparação e à possibilidade de inclusão de uma ampla gama de grupos funcionais nos substituintes, é uma excelente opção para a preparação dos *bis*-triazóis. Os triazóis derivados da CuAAC (Cicloadição azida-alquino catalisada por cobre) apresentam dois átomos de nitrogênio capazes de realizar coordenação com metais, sendo que a posição N-3 é mais básica [80–83]. Sendo assim, as diferentes funcionalizações do 1,2,3-triazol possibilitam uma nova aplicação para essas moléculas como na modificação de eletrodos de pasta de carbono para a determinação de metais em solução, por exemplo, onde os ligantes derivados de *bis*-triazóis podem atuar na melhora da detectabilidade do eletrodo a partir dos sítios de complexação dos ligantes.

Neste trabalho foi investigado o potencial de diferentes ligantes derivados dos *bis*-triazóis como modificantes do eletrodo de pasta de carbono, para a avaliação da influência estrutural desses compostos na detectabilidade de metais pesados. Além do desenvolvimento de um método para a quantificação de íons Pb²⁺ em amostras aquosas e de resíduos de disparo por arma de fogo, buscando contribuir com o monitoramento rápido, sensível e de baixo custo para metais de alta toxicidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver sensores eletroquímicos modificados com compostos derivados dos *bis*-triazóis para estudo comparativo da detectabilidade de íons de cádmio(II), chumbo(II), cromo(VI) e ferro(II).

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os ligantes derivados dos bis-triazois através das técnicas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectrometria de Massas com transformada de Fourier (FT-MS);
- Obter eletrodos modificados com os ligantes (EBT) e caracterizá-los através de métodos eletroquímicos;
- Comparar a performance dos eletrodos modificados em relação a um eletrodo não modificado (EPC) na detecção de íons de metais pesados;
- Desenvolver e otimizar um método eletroanalítico para a detecção e avaliação da sensibilidade do íon chumbo(II) (Pb²⁺) utilizando o eletrodo EBT/A;
- Validar o método desenvolvido através das análises de reprodutibilidade,
 repetibilidade e estudo de seletividade; e
- Aplicar o sensor EBT/A na determinação de Pb²⁺ em amostras de água do rio, água da torneira e resíduo de disparo por arma de fogo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no preparo de soluções e na obtenção dos eletrodos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados e seus respectivos fabricantes e purezas.

Reagente	Fórmula Molecular	Fabricante	Grau de Pureza
Acetato de sódio trihidratado	Na(CH ₃ COO).3H ₂ O	Reagen	99,0%
Acetato de cádmio dihidratado	Cd(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,0%
Ácido acético	CH₃COOH	Vetec	99,7%
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	Reagen	99,9%
Ácido clorídrico 37%	HCI	Neon	P. A.
Ácido <i>orto</i> -fosfórico 85%	H ₃ PO ₄	Neon	P. A.
Água ultrapura	H ₂ O	Milli-Q	-
Brometo de potássio	KBr	Merck	99,5%
Cloreto de potássio	KCI	Neon	99,5%
Cloreto de sódio	NaCl	Vetec	P. A.
Dicromato de potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	Dinâmica	99,0%
Ferricianeto de potássio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Neon	98,5%
Ferrocianeto de potássio trihidratado	K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O	Neon	98,5%

Fosfato de sódio dibásico anidro	Na ₂ HPO ₄	Neon	99,0%
Fosfato de sódio monobásico anidro	NaH ₂ PO ₄	Neon	99,0%
Grafite em pó	С	Sigma-Aldrich	99,9%
Hidróxido de sódio	NaOH	IMPEX	99,0%
Nitrato de chumbo	Pb(NO ₃) ₂	Dinâmica	P. A.
Nitrogênio Gasoso	N_2	-	-
Óleo mineral	-	Nujol	100%
Sulfato de amônio e ferro hexahidratado	Fe(SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,0%

3.2 Sínteses dos ligantes derivados dos bis-triazóis (BT)

As sínteses dos ligantes derivados dos *bis*-triazóis foram realizadas pela aluna de doutorado Carla Larissa Meira em parceria com o Grupo de Pesquisa em Síntese Química e Bioatividade Molecular (GPSQ) do Prof. Dr. Maurício Moraes Victor da Universidade Federal da Bahia. Os *bis*-triazóis foram sintetizados a partir da 1,3-diazidopropan-2-ona com diferentes alcinos terminais, segundo a metodologia CuAAC, via reação do tipo *click chemistry* [85], como representado na Figura 6.

CI \longrightarrow CI \longrightarrow N₃ \longrightarrow N₄ \longrightarrow N₄

Figura 6 – Esquema reacional para os *bis*-triazóis sintetizados.

Fonte: Autoria Própria.

a = acetona (C_3H_6O) + agitação por 15 horas a 25 °C b = $Cu(OAc)_2/NaAsc$ (1:2), t-BuOH/H $_2O$ (1:1), a 25°C, 15 h.

Em um balão, contendo uma barra magnética, foram adicionadas a 1,3-dicloropropan-2-ona (126,90 mg, 1 mmol), a azida de sódio (195,00 mg, 3 mmol) e a acetona (2 mL), mantendo sob agitação por 15 horas, à temperatura ambiente. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) e foi verificada a diferença de fator de retenção (Rf) entre o material de partida e o produto formado, por meio do aparecimento da mancha referente à azida orgânica, em aproximadamente 0,8 (eluente: hexano/acetato de etila (1:1); reveladores: lodo e Dragendorff). A reação foi filtrada e o solvente removido no rotaevaporador, fornecendo um óleo amarelo como produto, que dispensou etapas de purificação, com rendimento bruto de 95%.

Na segunda etapa da síntese foram utilizados os seguintes reagentes e condições: 1,3-diazidopropan-2-ona (1,00 mmol), o alcino terminal (2,50 mmol) (de acordo com o ligante de interesse), Cu(OAc)₂/NaAsc (1:2), t-BuOH/H₂O (1:1), a uma temperatura de 25 °C por um período de 15 horas. Todos os reagentes foram adicionados em um balão reacional e, após alguns minutos, houve a formação de um sólido correspondente ao triazol. Após o tempo especificado, a reação foi resfriada e adicionou-se gelo triturado, seguido de filtração a vácuo. O

sólido resultante foi submetido a um tratamento com EDTA saturado para remover o cobre residual, resultando em um sólido de cor bege. A fase orgânica foi extraída e concentrada, e as amostras foram caracterizadas por meio da espectroscopia na região do infravermelho, de ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas com transformada de Fourier.

3.3 Caracterizações dos ligantes derivados dos *bis*-triazóis

3.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (4000 – 400 cm⁻¹) foram obtidos com o objetivo de obter informações quanto aos grupos funcionais presentes nos ligantes derivados dos *bis*-triazóis. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo IRPrestige-21, da Shimadzu, disponibilizado pelo Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-UFS). O agente dispersante empregado para a obtenção da pastilha foi o brometo de potássio (KBr).

3.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os experimentos de RMN foram conduzidos no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LabRMN), localizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Os espectros de ¹H e ¹³C foram obtidos em um aparelho VARIAN GEMINI 500 e os deslocamentos químicos (δ) foram representados em partes por milhão (ppm). Os solventes utilizados nas análises foram clorofórmio deuterado (CDCl₃), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆), e tetrametilsilano (TMS).

3.3.3 Espectrometria de massas com transformada de Fourier (FT-MS)

As análises dos ligantes foram conduzidas no Laboratório de Petróleo e Energia da Biomassa (PEB), localizado no Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG) da Universidade Federal de Sergipe. A determinação das massas exatas dos ligantes A, B, C, D e E foi realizada utilizando o sistema Exactive HCD Plus (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha), com uma resolução de 140.000 em m/z

200, disponibilizado pelo CLQM/UFS. As amostras foram introduzidas por infusão direta, utilizando uma seringa de 500 μL (Thermo Scientific, NJ, EUA), com um fluxo de 20 μL min⁻¹. A fonte de ionização utilizada para a análise das amostras A, C, D e E foi a eletronebulização aquecida, no modo positivo (H-ESI). Para a amostra B, a fonte de ionização utilizada foi a ionização química à pressão atmosférica (APCI), no modo negativo. Todas as amostras seguiram o mesmo procedimento de preparação, sendo dissolvidas em uma solução de tolueno:metanol (1:1 v/v), resultando em uma concentração de 100 μg mL⁻¹. As condições de análise para o modo H-ESI(+) foram: voltagem do spray de +4,0 kV, aquecimento da região de vaporização a 100 °C, temperatura capilar de 320 °C, gás de bainha e gás auxiliar em 10 psi e 5 psi, respectivamente, e S-lens em 50 rf. Para o modo APCI(-), as condições foram: voltagem do spray de -3,0 kV, temperatura capilar de 320 °C, descarga da corona de 9 μA, S-lens em 50 rf e gás de bainha e gás auxiliar em 20 psi e 5 psi, respectivamente.

Para as composições elementares observadas simultaneamente nos espectros da amostra e do branco, as intensidades finais foram determinadas como a diferença entre as intensidades dos espectros da amostra e do branco. Os resultados obtidos foram processados pelo programa *Xcalibur Qual Browser* para atribuição das fórmulas moleculares para os íons detectados. Cada íon molecular teve sua massa atribuída com erro inferior a 1 ppm. Para os íons referentes aos padrões isotopólogos foram consideradas moléculas com erro de até 6 ppm. Os critérios para a atribuição de composições elementares foram: $^{13}C_{0-1}$; $^{12}C_{0-30}$, $^{14}N_{0-50}$, $^{14}N_{0-8}$, $^{18}O_{0-1}$, $^{16}O_{0-5}$, $^{28}Si_{0-3}$ e $^{30}Si_{0-1}$.

3.4 Preparo de soluções

O preparo das soluções utilizadas nas análises voltamétricas do íon Pb²⁺ está descrito a seguir. As soluções foram preparadas com água ultrapura, produzida em um sistema Milli-Q de fabricação da *Merck Millipore*.

3.4.1 Eletrólitos suporte

Em um balão volumétrico de 250 mL, adicionou-se 0,45 mL de ácido acético, 0,41 g de acetato de sódio e 2,63 g de cloreto de sódio. A diluição dos reagentes foi realizada utilizando água ultrapura até que o volume atingisse o menisco do balão obtendo-se a solução tampão acetato.

Em um balão volumétrico de 100 mL, adicionou-se 1,42 g de fosfato de sódio dibásico e 2,40 g de fosfato de sódio monobásico. A diluição dos reagentes foi realizada utilizando água ultrapura até que o volume atingisse o menisco do balão obtendo-se a solução tampão fosfato.

Para preparar a solução Ferri/Ferro, foram adicionados 0,0329 g de ferricianeto de potássio, 0,0422 g de ferrocianeto de potássio e 7,4552 g de cloreto de potássio em um balão volumétrico de 100 mL. Em seguida, o volume do balão foi ajustado com água ultrapura até atingir o nível do menisco.

Os ajustes de pH dos eletrólitos foram realizados utilizando soluções de NaOH 3,00 mol L⁻¹ ou HCl 2,00 mol L⁻¹ de acordo com a solução tampão preparada e o intervalo de pH desejado.

3.4.2 Soluções padrão dos metais Pb²⁺, Fe²⁺, Cr⁶⁺ e Cd²⁺

As massas dos sais de metais (Tabela 3) foram medidas em um balão volumétrico de 10 mL. A massas foram dissolvidas em água ultrapura e as soluções de 10 mmol L⁻¹ foi obtida para as análises eletroquímicas.

Tabela 3 – Massas medidas para os sais de metais utilizados no preparo das soluções padrão.

Reagente	Massa / g
Pb(NO ₃) ₂	0,0331
Fe(SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ .6H ₂ O	0,0392
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,0294
Cd(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	0,0266

3.5 Estudos eletroquímicos

3.5.1 Obtenção dos eletrodos

Os eletrodos de pasta de carbono foram obtidos com a mistura de grafite em pó e óleo mineral nas proporções 70% e 30%, respectivamente. Já os eletrodos de pasta de carbono modificados (EBT) foram obtidos com grafite em pó, óleo mineral e os ligantes (Figura 7) no teor de 2,5% a 10,0%.

Os constituintes dos eletrodos tiveram suas massas medidas em um almofariz de ágata de modo que a massa total da pasta fosse 0,1000 g. Em seguida, a pasta obtida foi macerada por 10 minutos com o auxílio de um pistilo e empacotada em um tubo de polipropileno com área geométrica de 0,09 cm². Após o empacotamento, um fio de cobre foi inserido no tubo para a realização de contato elétrico. Após cada análise, a superfície do eletrodo foi renovada, através do atrito contra uma folha de papel filtro.

Figura 7 – Estruturas dos ligantes utilizados como modificantes dos eletrodos. A= 1,3-*bis*(4-etil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona; B= 1,3-*bis*(4-butil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona; C= 1,3-*bis*(4-trimetilsilil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona; D= 1,3-*bis*(4-[hydroxi(fenil)metil]-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona; E= 1,3-*bis*(4-octil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona.

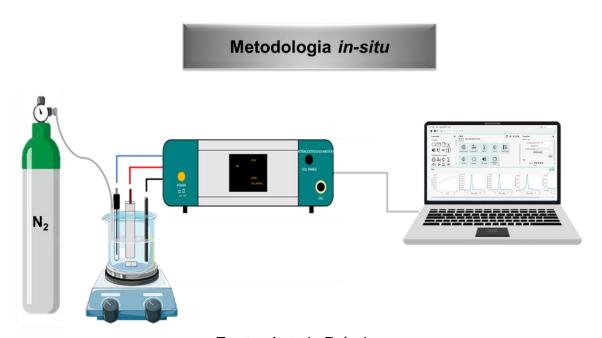
Fonte: Autoria Própria.

Cada um dos ligantes foi imobilizado nas pastas de carbono utilizadas para a obtenção dos eletrodos, os quais foram avaliados segundo o comportamento eletroquímico em solução na detecção de íons Pb²⁺, Fe²⁺, Cr⁶⁺ e Cd²⁺ através de um estudo comparativo.

3.5.2 Medidas voltamétricas

As análises foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato AutoLab modelo Autolab 100, e os dados obtidos foram tratados com o *software* NOVA 2.1.6. Foi utilizada a metodologia *in-situ* (Figura 8), com as medidas sendo feitas em uma célula eletroquímica contendo 10 mL do eletrólito suporte composta por três eletrodos: o EPC ou EBT como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L-1 como eletrodo de referência.

Figura 8 – Ilustração da metodologia de análise in-situ.



Fonte: Autoria Própria.

As medidas voltamétricas para a detecção dos metais ocorreram em três etapas. i) A cela eletroquímica foi submetida a um fluxo de gás nitrogênio durante 10 minutos a fim de minimizar o oxigênio dissolvido no eletrólito suporte; ii) a etapa de pré-concentração consistiu na acumulação do analito na superfície do

eletrodo (EPC ou modificado) a partir da aplicação de um potencial de redução sob agitação magnética durante um tempo determinado de acordo com os parâmetros seguidos e; iii) varredura em uma faixa de potencial no sentido anódico ou catódico e obtenção dos voltamogramas.

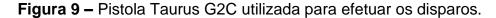
3.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Foram realizadas análises de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando os eletrodos EPC e os EBT, na presença de uma solução de Ferri/Ferro (1,00 mmol L-1 de [Fe(CN)6]3-/4- em uma solução de KCl 1,00 mol L-1) sob condições de potencial de circuito aberto. A faixa de frequência utilizada foi de 100 kHz a 0,1 Hz, com uma amplitude de 10 mV, e o eletrodo foi polarizado no ponto de pico de potencial.

3.6 Obtenção e metodologia de análise das amostras complexas

A amostra de água da torneira foi coletada no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) da Universidade Federal de Sergipe. A coleta da amostra de água do rio foi realizada em colaboração com um produtor rural no município de Tobias Barreto – SE (11°09'01.4"S; 37°49'52.0"W).

A abordagem analítica empregada para a coleta da amostra de resíduo de disparo por arma de fogo seguiu a metodologia descrita na literatura por Salles *et. al.* [22]. Os disparos foram efetuados utilizando uma Pistola Taurus G2C 9mm (Figura 9).





A coleta dos resíduos nas mãos do atirador (região frontal e posterior dos dedos indicador e polegar) foi realizada um minuto após a execução dos disparos, a uma distância aproximada de 5 metros do alvo. Posteriormente, os swabs foram acondicionados em tubos de centrífuga e transportados ao laboratório para o processo de extração do analito. A extração foi conduzida adicionando 10 mL de uma solução de HNO₃ 10% a um frasco vial de vidro contendo os swabs. Em seguida, os frascos foram submetidos a um banho ultrassônico por 2 horas a uma temperatura de cerca de 60°C [85,86].

Na análise da amostra de água da torneira, a célula eletroquímica foi montada com 10 mL de solução tampão acetato preparada com a própria amostra, ajustada para um pH = 6,00. Em seguida, foram introduzidas alíquotas de soluções padrão na célula, e as curvas de recuperação foram geradas para determinar os valores das concentrações adicionadas e recuperadas de Pb²⁺, com base no volume total da célula eletroquímica.

No caso da amostra de água do rio, antes da análise, a amostra passou por uma prévia filtração utilizando um filtro de seringa com diâmetro de poro de 0,44 µm. As diluições da solução padrão de Pb²⁺ foram realizadas utilizando a amostra, e a célula eletroquímica foi montada com 10 mL de uma solução tampão de acetato ajustada para pH= 6,00. Posteriormente, alíquotas das

soluções padrão foram introduzidas na célula eletroquímica, e as curvas de recuperação foram obtidas. Assim como na análise da água da torneira, os valores relativos às concentrações adicionadas e recuperadas de Pb²⁺ foram calculados considerando o volume total da célula eletroquímica.

A análise das amostras de resíduos de disparo por arma de fogo foi conduzida por meio da adição de uma proporção de 1:9 (amostra:tampão acetato) na célula eletroquímica. As medidas voltamétricas foram executadas utilizando o método de adição de padrão, e a curva de recuperação foi gerada para calcular a concentração de Pb²⁺ presente na amostra.

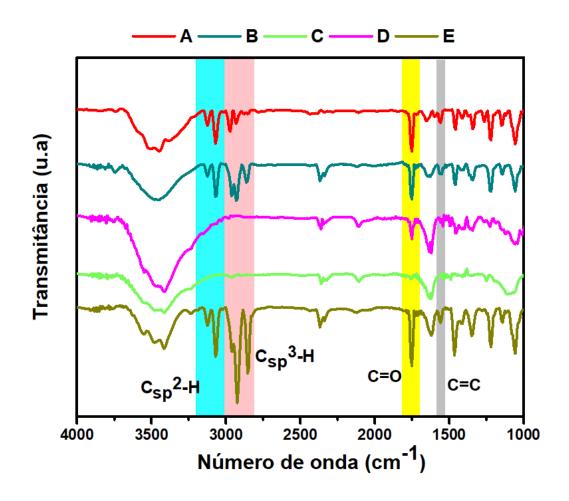
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações estruturais dos ligantes bis-triazóis

4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 10 apresenta os espectros de FTIR obtidos para os compostos *bis*-triazólicos. Observa-se que os ligantes *bis* apresentam em comum uma banda em ~1750 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C=O da carbonila característico de cetona. Além disso, pode-se visualizar a presença de bandas em ~1467 cm⁻¹, referentes ao estiramento característico das ligações C=C presentes nos heterocíclicos. Em 3419 cm⁻¹ pode-se notar uma banda de forte intensidade referente ao estiramento da ligação O-H presente na estrutura do composto D.

Figura 10 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes A, B, C, D e E em KBr.



As bandas situadas entre 3124 e 3077 cm⁻¹ são características dos estiramentos das ligações C_{sp}^2 -H presentes nos anéis triazólicos. Já no intervalo entre 2920 e 2855 cm⁻¹, podemos observar bandas relacionadas à ligação C_{sp}^3 -H, as quais são mais intensas no composto E, devido à maior quantidade de grupos alifáticos em sua estrutura. Por outro lado, os compostos C e D não apresentam essas bandas de estiramento. [87].

4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica amplamente empregada em diferentes áreas, como química, bioquímica e farmacologia. Seu principal objetivo é obter informações detalhadas sobre a estrutura molecular, a dinâmica molecular e as interações químicas presentes em uma substância [87]. Nesse contexto, foram realizadas análises de RMN ¹H e ¹³C dos ligantes triazólicos e os dados de multiplicidade (J) e os deslocamentos químicos (δ) estão elencados na Tabela 4. Os espectros de RMN ¹H e de ¹³C estão apresentados na seção Apêndice 1 - Figuras P.1.1 a P.1.8.

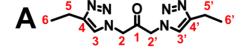
Através da análise de RMN 1 H foi verificado que as estruturas possuem dois valores de δ em comum, o 7,75 ppm característico do hidrogênio de anéis triazólicos e o 5,60 ppm, correspondente aos hidrogênios α -carbonilícos. Vale ressaltar que as moléculas apresentam alta simetria e, portanto, os deslocamentos são sobrepostos de forma que apenas um sinal apareça para cada hidrogênio das modificações laterais.

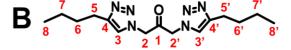
Os ligantes A, B e E têm estruturas semelhantes com diferentes tamanhos de cadeia alquila (C = 2 para A, C = 4 para B e C = 8 para E). Os acoplamentos de hidrogênios com deslocamentos químicos em 1,19, 0,89, e 0,84 ppm, respectivamente, para os ligantes e A, B e E representam o grupo -CH₃ da terminal, enquanto os H (-CH₂-) próximos aos anéis triazóis aparecem em 2,6 ppm devido ao efeito de blindagem dos anéis. Os sinais entre 1,26 e 1,61 ppm são característicos dos H dos grupos -CH₂- do meio, observados nos ligante B e E.

O grupo trimetilsilil, na estrutura do ligante C, apresenta sinal de próton isolado. Os hidrogênios dos grupos metil ligados ao silício não acoplam entre si, com isso, apenas um sinal em formato de *singleto* é observado próximo de 0,26 ppm em função da alta equivalência dos hidrogênios dos carbonos metílicos ligados ao silício, além da alta simetria apresentada pela molécula. O valor de deslocamento em frequência mais baixa é explicado pela alta densidade eletrônica a que seus prótons estão submetidos, pois o silício é menos eletronegativo que o carbono. O ligante D apresenta uma hidroxila nos carbonos C5,5' próximos dos anéis triazólicos e dos grupos fenil, fazendo com que os sinais de acoplamento de H tenham deslocamentos superiores em relação aos outros ligantes (Tabela 4).

Tabela 4 – Deslocamentos químicos de RMN ¹H e ¹³C dos bis-triazóis.

	Α			В	
	δ 1 H (multiplicidade, δ 13 C J Hz)			δ ¹ H (multiplicidade, <i>J</i> Hz)	δ 13 C
1	-	196,5	1	-	196,4
2,2'	5,60 (s, 4,09)	*	2,2'	5,60 (s, 3,80)	55,7
3,3'	7,75 (s, 2,00)	123,0	3,3'	7,75 (s, 2,00)	123,3
4,4'	-	148,3	4,4'	-	154,8
5,5'	2,66 (q, 6,40)	18,4	5,5'	2,64 (<i>t</i> , 5,70)	31,0
6,6'	1,19 (<i>t</i> , 9,44)	13,4	6,6'	1,57 (<i>m</i> , 5,40)	24,5
			7,7'	1,32 (<i>m</i> , 6,40)	21,5
			8,8'	0,89 (<i>t</i> , 9,50)	13,6

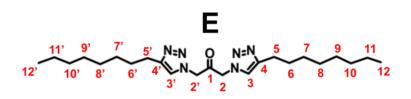




С			D		
	δ 1 H (multiplicidade, J	δ 13 C		δ 1 H (multiplicidade, J Hz)	δ 13 C
1	-	197,5	1	-	196,2
2,2'	5,70 (s, 3,58)	56,4	2,2'	5,60 (s, 3,78)	55,8
3,3'	8,03 (s, 2,00)	132,9	3,3'	7,75 (s, 2,00)	144,0
4,4'	-	145,8	4,4'	-	151,6
5 a 5"	0,26 (s, 23,32)	-	5,5'	6,02 (s, 2,27)	67,9
			6,6'	-	62,4
	5	5'	7,7'	7,25 (m, 2,70)	75,8
C	H ₃ C 1.5 N:N Q N:N	CH ₃ ∕ <mark>5'</mark> Si—CH ₃	8,8'	7,34 (<i>m</i> , 5,32)	126,1
C	H ₃ C Si 4 N 1 N 4 H ₃ C 5 3 Y 2 1 2' 3'	5' CH ₃	9,9'	7,40 (m, 4,98)	128,1
D	8 9 8 8' 7 7 7' HO 4 N O N=N 6 HO 4 N 2 1 2' N 3'	9' 8' 7' 5' OH	O-H	5,83 (s, 2,46)	-

Ε

	δ 1 H (multiplicidade, J	δ 13 C		δ ¹ H (multiplicidade, J Hz)	δ 13 C
1	-	201,28	7,7'	1,59 (<i>m</i> , 5,54)	28,58
2,2'	5,55 (s, 3,63)	55,47	8,8'	1,29 (<i>m</i> , 37,70)	28,25
3,3'	7,72 (s, 2,00)	149,33	9,9'	1,26 (m, 37,70)	28,19
4,4'	-	122,90	10,10'	0,87 (<i>m</i> , 11,74)	24,66
5,5'	2,63 (m, 5,76)	30,91	11,11'	0,86 (m,11,74)	21,70
6,6'	1,61 (m, 5,54)	28,56	12,12'	0,84 (m, 11,74)	13,52



Os acoplamentos de carbono apresentam sinais próximos característicos de carbonila (C1) em ~196 ppm e de α-carbonila (C2,2') em ~57 ppm nos espectros de todos os ligantes. Os δ de carbono do anel triazólico dos C3,3' são observados em 123,0 ppm para os ligantes A e B e em 132,9 e 144,0 ppm para os ligantes C e D. Enquanto os C4,4' apresentam deslocamentos químicos acima de 145,0 ppm devido à contribuição dos grupos laterais, conforme mostrado na Tabela 4.

Os deslocamentos químicos das cadeias laterais dos ligantes A, B e E são observados em valores inferiores a 32,0 ppm, em que o carbono da ponta apresenta δ em 13,8 ppm. Para o ligante C, o grupo trimetilsilil não apresenta nenhum sinal, pois não ocorre acoplamento. No ligante D são observados sinais para o carbono ligado a hidroxila e do anel aromático. No C5,5' (C-OH) tem δ em 67,9 ppm, enquanto os C do anel que estão em ambiente químico de alta densidade aparecem entre 128,1 a 123,5 ppm característico do grupo fenil.

Todos os sinais apresentados pelos espectros de RMN ¹H e ¹³C demonstraram valores coerentes para as estruturas propostas para os ligantes, ressaltando a importância da técnica na elucidação estrutural de compostos orgânicos e evidenciando a formação dos produtos desejados.

4.1.3 Caracterização dos ligantes por FT-Orbitrap MS

A espectrometria de massas de ultra-alta resolução por FT-Orbitrap MS é uma técnica analítica que possibilita a determinação da massa exata de compostos e átomos com base na relação entre a suas respectivas massa e carga. Essa técnica envolve a ionização da molécula, por uma fonte de ionização, seguida da determinação de sua frequência de oscilação em torno do eletrodo central do Orbitrap, que por meio da transformada de Fourier é convertida do domínio do tempo para o domínio da massa, resultando na determinação da relação entre a massa e a carga da estrutura, ou átomo [88].

Nesse sentido, com o objetivo de confirmar a estrutura proposta pela análise de RMN e obter informações acerca da massa molecular dos compostos, as amostras dos *bis*-triazóis funcionalizados foram submetidas a análises de espectrometria de massas. Os espectros obtidos estão apresentados na seção Apêndice 1 - Figuras P1.9 a P1.13. Na Tabela 5, podemos observar os valores dos íons moleculares encontrados para os compostos analisados.

Tabela 5 – Valores de m/z encontrados para os íons moleculares dos ligantes A, B, C, D e E.

Ligante	Fórmula molecular encontrada	Fórmula molecular Neutra	Massa encontrada	m/z teórica	
Α	C ₁₁ H ₁₆ O ₁ N ₆ Na [M+Na] ⁺	C11H16O1N6	271,12788	248,13856	
В	C ₁₅ H ₂₃ O ₁ N ₆ [M-H] ⁻	C ₁₅ H ₂₄ O ₁ N ₆	303,19389	304,20116	
С	$C_{13}H_{24}O_1N_6Si_2Na$ [M+Na] ⁺	C ₁₃ H ₂₄ O ₁ N ₆ Si ₂	359,14400	333,15501	
D	C ₂₁ H ₂₀ O ₃ N ₆ Na [M+Na] ⁺	$C_{21}H_{20}O_3N_6$	427,14872	404,15969	
E	C ₂₃ H ₄₀ O ₁ N ₆ Na [M+Na] ⁺	C23H40O1N6	439,31557	416,32636	

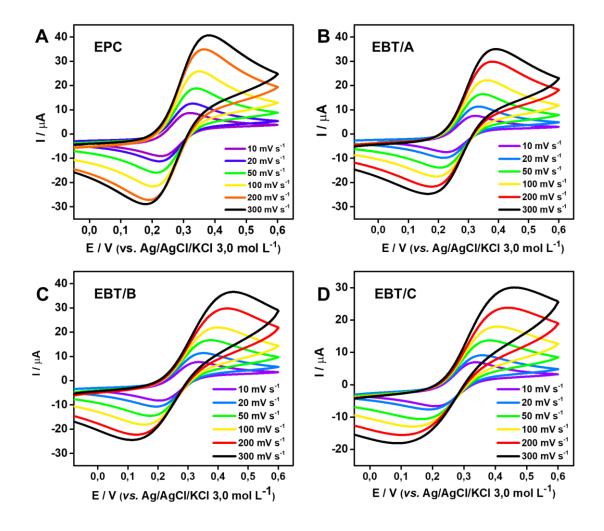
Os compostos A C, D e E foram detectados como aduto de sódio, [M+Na]+, bem como os íons relacionados aos seus padrões isotopólogos. A presença do sódio nestes ligantes está relacionada à adição de reagentes que possuem sódio como contra-íon nas etapas iniciais de síntese, que mesmo após a purificação ainda podem ser detectados pelo espectrômetro. Com relação ao composto B, este teve seu íon molecular encontrado em sua forma

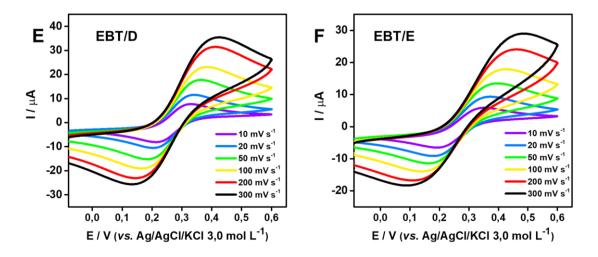
desprotonada, [M-H]-, assim como os íons relacionados ao seu padrão isotopólogo, com erro abaixo de 1 ppm.

4.2 Caracterizações eletroquímicas dos eletrodos

Os eletrodos EPC, EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E foram avaliados utilizando a técnica de voltametria cíclica em uma cela eletroquímica, com o objetivo de determinar algumas características provenientes dos voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura (Figura 11).

Figura 11 – Voltamogramas cíclicos em solução Ferri/Ferro obtidos para os eletrodos empregando diferentes velocidades de varredura (10,0 – 300,0 mV s⁻¹) em uma solução contendo (1,00 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em 1,00 mol L⁻¹ de solução de KCl).

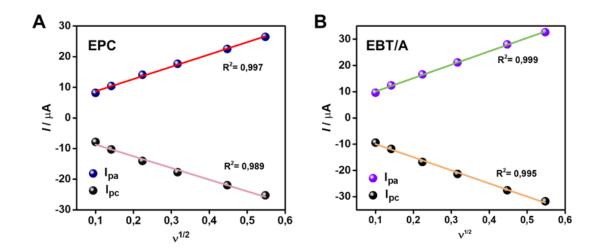


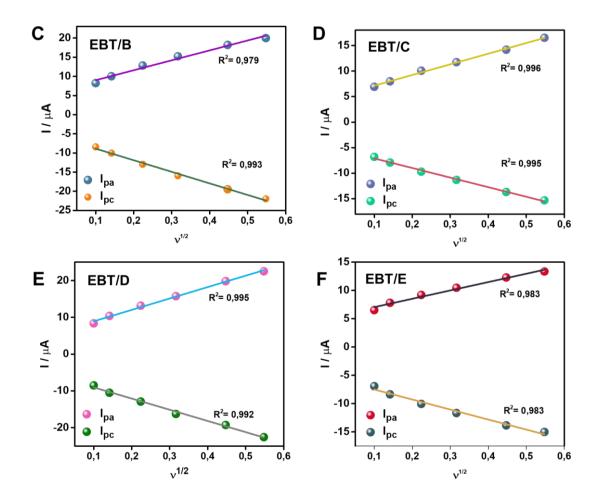


Observando os voltamogramas da Figura 11 nota-se que há um deslocamento de potencial do pico anódico (I_{pa}) para valores mais positivos e catódico (I_{pc}) para valores mais negativos, de forma proporcional ao aumento da velocidade de varredura.

Adicionalmente, pode-se observar na Figura 12 que para todos os eletrodos há uma relação linear (R^2 entre 0,970 e 0,990) entre as intensidades de I_{pa} e I_{pc} com a raiz quadrada da velocidade de varredura, evidenciando um processo de transporte de massa controlado por difusão.

Figura 12 – Gráficos de I_p vs. $v^{1/2}$ obtidos para os eletrodos modificados e o EPC.





Analisando-se as curvas voltamétricas (Figura 11) foi possível calcular os valores de variação de potencial (ΔE_p) e a razão I_{pa}/I_{pc} a fim de realizar um estudo de reversibilidade do sistema. Os dados obtidos para cada eletrodo estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de $|\Delta E_p^*|$ (em mV n⁻¹) obtidos para os eletrodos utilizados.

ν (mV s ⁻¹)	EPC	EBT/A	EBT/B	EBT/C	EBT/D	EBT/E
10	81,74	84,73	113,93	118,24	102,18	139,60
20	95,06	99,69	137,78	139,21	137,47	163,81
50	112,50	120,34	169,83	168,76	144,19	197,60
100	129,96	138,86	206,30	198,32	170,90	233,50
200	152,03	160,57	239,26	227,15	215,05	269,50
300	168,76	176,24	261,69	243,88	239,26	288,70

 $^{*|\}Delta E_p| = |E_{pa} - E_{pc}|$

Nota-se através da Tabela 6 que os eletrodos EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E possuem valores de ΔE_p maiores que 59,0 mV n⁻¹, aumentando de forma proporcional com a velocidade de varredura. Considerando também os valores das razões entre I_{pa} e I_{pc} (Tabela 7), que variaram entre 0,84 a 1,04, os processos de transferência eletrônica dos sistemas podem ser definidos como *quasi-reversíveis* [89].

Tabela 7 – Valores de I_{pa}/I_{pc} calculados para os eletrodos utilizados.

ν (mV s ⁻¹)	EPC	EBT/A	EBT/B	EBT/C	EBT/D	EBT/E
10	1,04	1,02	0,98	1,04	0,96	0,84
20	0,99	1,01	0,96	1,01	0,99	0,88
50	0,99	1,01	0,98	1,04	0,96	0,93
100	1,00	1,01	0,95	1,03	0,95	0,92
200	1,00	1,00	0,94	1,04	0,95	0,88
300	1,00	0,98	0,93	1,03	0,95	0,88

A equação de Randles - Ševčík (Equação 1) foi utilizada para determinar as áreas efetivas dos eletrodos. Considerando-se que a reação do par redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} envolve apenas um elétron no processo de oxidação-redução, e que o coeficiente de difusão é igual a 7,60 x 10⁻⁶ cm² s⁻¹.

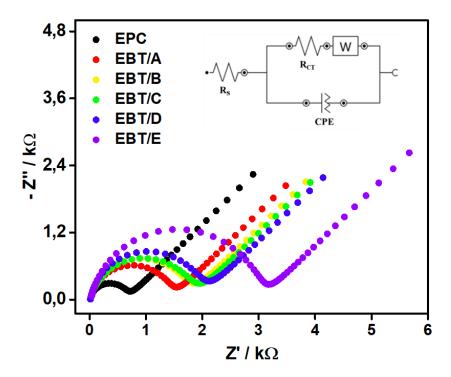
$$I_{pa} = 2,69 \ 10^5 \ n^{3/2} \ A \ D^{1/2} \ C \ v^{1/2}$$
 Equação 1

onde: I_{pa} = corrente de pico anódico (μ A), n = número de elétrons envolvidos no processo, D = coeficiente de difusão da espécie eletroativa (cm²/s), A = Área do eletrodo (cm²) e ν = velocidade de varredura em V/s.

Comparando os valores médios obtidos para as áreas efetivas do EBT/A (0,09 cm²), EBT/B (0,08 cm²), EBT/C (0,07 cm²), EBT/D (0,07 cm²), EBT/E (0,06 cm²) e EPC (0,09 cm²), observa-se que apenas 1 dos eletrodos modificados avaliados (EBT/A) possui área efetiva igual à área geométrica (0,09 cm²), indicando que para este eletrodo não há influências adicionais que interfiram na interação da sua superfície com o analito. Já para os eletrodos que apresentaram áreas efetivas menores, pode-se justificar o decréscimo em relação a área geométrica pela inserção de materiais não condutores na pasta aumentando sua resistência à transferência de carga [90].

O comportamento dos sistemas em relação à transferência de carga foi avaliado com medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica nos eletrodos EPC, EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E (Figura 13).

Figura 13 – Diagramas de Nyquist obtidos para EPC, EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E na presença de solução Ferri/Ferro, frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV.



Ao realizar o ajuste dos semicírculos utilizando o circuito representado na Figura 13, foi possível obter os valores relacionados com a resistência à transferência de carga (Rct) para os eletrodos modificados com os *bis*-triazóis e o EPC. Os valores obtidos estão elencados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de R_{CT} para os eletrodos avaliados.

Eletrodo	R _{CT} / k Ω
EPC	0,65
EBT/A	1,43
EBT/B	1,72
EBT/C	1,81
EBT/D	2,20
EBT/E	3,02

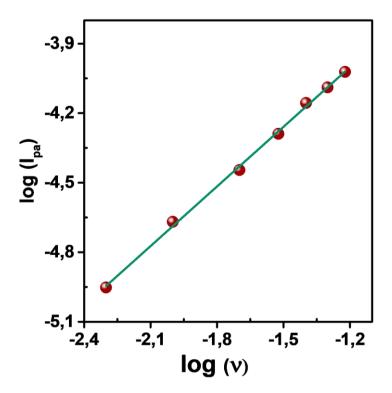
Os resultados exibidos na Tabela 8 mostram que os eletrodos modificados apresentaram valores de R_{CT} maiores em relação ao EPC. A baixa resistência do EPC pode ser atribuída ao grafite que é o material majoritário da composição da pasta e possui uma estrutura cristalina bem ordenada formada por carbonos sp^2 e anéis hexagonais planares, permitindo a formação de ligações π conjugadas facilitando a mobilidade dos elétrons ao longo das camadas formadas [90].

Por outro lado, os eletrodos modificados são compostos por estruturas tridimensionais com fortes ligações covalentes menos ordenadas do que o grafite. Além de não possuírem ligações π conjugadas, os substituintes não oferecem uma boa mobilidade eletrônica e exibem resistências maiores à medida que são mais impedidos estericamente. Porém, as interações com os analitos não são prejudicadas, uma vez que não dependem somente das transferências de carga e as áreas efetivas calculadas são próximas.

4.2.1 Processos interfaciais

Com o objetivo de compreender o tipo de processo que ocorre na interface eletrodo – solução, um experimento foi conduzido utilizando a voltametria cíclica através da variação da velocidade de varredura (5,0 – 60,0 mV s⁻¹) e o EBT/A como eletrodo de trabalho. A Figura 14 exibe os resultados, apresentando a relação entre o logaritmo da corrente de pico anódico (log I_{pa}) e o logaritmo da velocidade de varredura (log v). A distinção entre um processo **difusional** e um processo **adsortivo** é determinada pelos coeficientes angulares obtidos dessa relação linear. Um coeficiente igual a 1,00 classifica o processo interfacial como adsortivo, enquanto um valor igual a 0,50 indica um processo difusional. Coeficientes intermediários sugerem a coexistência dos processos [61,89].

Figura 14 – Relação entre o logaritmo da corrente de pico anódico (log I_{pa}) e o logaritmo da velocidade de varredura (log v).

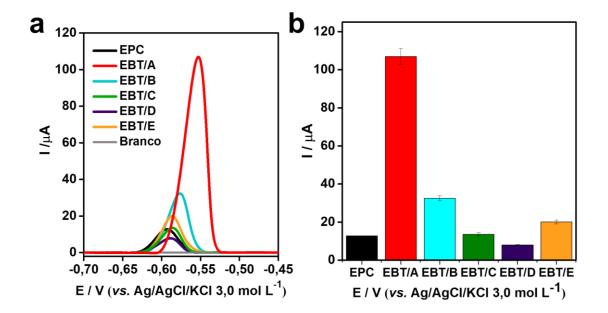


A regressão linear apresentada na Figura 14 ($R^2 = 0,999$), possui um coeficiente angular de 0,86. Esse valor sugere que a oxidação do Pb^{2+} na superfície do EBT/A ocorre por meio de processos tanto difusionais quanto adsortivos. Esses dados fortalecem a escolha da metodologia *in-situ* para as análises voltamétricas, uma vez que favorece ambos os processos envolvidos na oxidação do íon Pb^{2+} .

4.3 Estudo comparativo da detectabilidade dos eletrodos para íons de metais pesados

Um estudo comparativo de detectabilidade foi feito com o objetivo de avaliar a influência estrutural dos modificantes e suas propriedades em relação às intensidades de corrente de pico anódico para os íons Pb²⁺, Fe²⁺, Cr⁶⁺ e Cd²⁺. Nesse sentido, para a detecção de íons chumbo(II), a técnica eletroquímica utilizada foi a voltametria de redissolução anódica e o método utilizado foi adaptado do desenvolvido para o sensor eletroquímico obtido por Oliveira *et al.* [67]. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a detecção de 10,0 µmol L⁻¹ de Pb²⁺, utilizando o EPC e os eletrodos modificados EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E com o teor de modificante = 5,0%, em tampão acetato (pH 5,00), velocidade de varredura (v) = 5,0 mV s⁻¹, amplitude de pulso (AP) = 100,0 mV, tempo de pulso (t) = 10,0 ms, tempo de acumulação (TA) = 60 s, potencial aplicado = -0,9 V; **b)** Intensidades relativas de corrente obtidas pelos eletrodos modificados e o EPC para o sinal analítico do íon Pb²⁺.



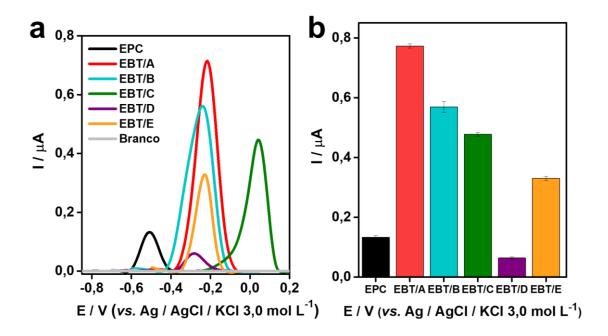
A Figura 15a mostra que os valores de potenciais dos picos de oxidação obtidos para os eletrodos modificados estão deslocados para valores menos negativos em relação ao EPC. Pode-se observar também uma tendência de aumento nas intensidades de corrente observadas para os eletrodos EBT/A, EBT/B e EBT/E (Figura 15b).

O impedimento estérico atua como um fator negativo para a interação dos íons de chumbo com as moléculas dos *bis*-triazóis. Apesar de terem em comum a complexação com analito (ácido intermediário) via átomos de nitrogênio (base intermediária), segundo a teoria de ácidos e bases de Pearson [78], os ligantes possuem diferentes tamanhos.

Portanto, pode-se inferir, através dos resultados da Figura 15b que os eletrodos que possuem modificantes menos volumosos, a exemplo dos EBT/A e EBT/B, que têm os menores substituintes dos anéis triazólicos, apresentam intensidades de corrente maiores que a do eletrodo sem modificação, corroborando o fato dos ligantes interagirem melhor com o analito que possui um raio iônico considerado grande. Os eletrodos EBT/C e EBT/D tiveram respostas semelhantes ou menores que o EPC, respectivamente, fato diretamente ligado ao impedimento gerado pelo volume dos ligantes utilizados.

A avaliação da capacidade de detecção de íons ferro(II) dos eletrodos modificados em relação ao EPC foi realizada utilizando o método desenvolvido por Gholivand *et al.* [92]. Os resultados estão expressos na Figura 16.

Figura 16 – a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos utilizando o EPC e os eletrodos modificados: EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E com o teor de 5,0% em tampão fosfato (pH 3,00), v = 60,0 mV s⁻¹, AP = 80,0 mV, t = 20,0 ms, TA = 40 s, potencial aplicado: -1,0 V para a detecção de 10,0 µmol L⁻¹ de Fe²⁺. **b)** Intensidades relativas de corrente obtidas pelos eletrodos modificados e o EPC para o sinal analítico do íon Fe²⁺.

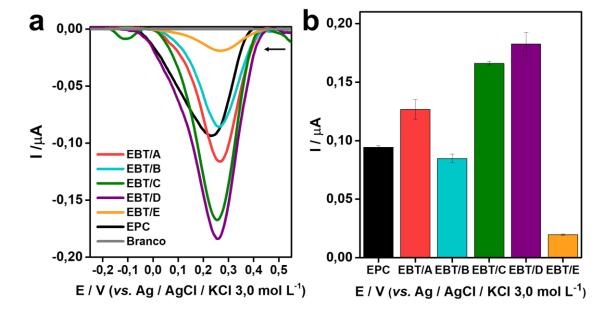


Analisando a Figura 16, nota-se que de forma semelhante ao comportamento exibido para a detecção dos íons Pb²⁺, os eletrodos que apresentaram uma maior intensidade de corrente foram o EBT/A e o EBT/B, que possuem modificantes que contêm estruturas com um menor impedimento estérico, quando comparadas aos outros eletrodos modificados. Além disso, os potenciais de pico anódico, quando utilizados os eletrodos modificados, são deslocados para valores menos negativos que o do eletrodo sem modificação.

É importante salientar que apesar do Fe²⁺ ser considerado também um ácido intermediário na classificação de Pearson, é um íon cerca de 1,5 vez menor que o Pb²⁺ [93], facilitando a complexação com moléculas mais impedidas estericamente como os modificantes dos eletrodos EBT/C e EBT/E, explicando as intensidades de correntes maiores que as do EPC.

A capacidade de detecção dos íons cromo(VI) utilizando os eletrodos modificados em relação ao EPC foi examinada utilizando um método adaptado do desenvolvido por Bergamini *et al.* [94]. Desta forma, foi realizada uma varredura de potencial utilizando a voltametria de pulso diferencial catódica (VRC). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 17, onde é possível observar os voltamogramas de resposta dos eletrodos utilizados para íons Cr⁶⁺.

Figura 17 – a) Voltamogramas de pulso diferencial catódico obtidos utilizando o EPC e os eletrodos modificados: EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E com a proporção de 5,0% em tampão acetato (pH 4,00), v = 50,0 mV s⁻¹, AP = 80,0 mV, t = 20,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado: -0,6 V para a detecção de 100,0 µmol L⁻¹ de Cr⁶⁺; **b)** Intensidades relativas de corrente de pico catódico obtidas pelos eletrodos modificados e o EPC para o sinal analítico do íon Cr⁶⁺.



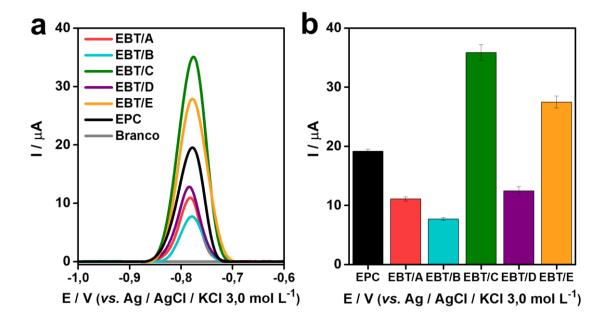
A técnica VRC é muito utilizada para realizar a determinação de cromo em solução. Essa análise se baseia na interação entre o íon Cr³+ e o modificante na superfície do eletrodo, sob determinadas condições. O cromo na forma Cr⁶+ foi eletroquimicamente reduzido para Cr³+ na etapa de pré-concentração a um potencial de -0,6 V. Ao realizar uma varredura catódica, observa-se um pico de redução em +0,25 V (vs. Ag/AgCl), correspondente à conversão do Cr³+ para Cr²+.

A Figura 17 mostra que os eletrodos modificados EBT/A, EBT/C e EBT/D apresentaram uma maior capacidade de detecção em relação ao eletrodo sem modificação. Apesar dos substituintes das cadeias laterais dos anéis triazólicos serem mais volumosos, com relação ao ligante A, o nitrogênio mais básico do anel triazol pode ter sido protonado na solução eletrolítica com um pH = 4,00, onde a espécie HCrO₄- é a predominante [95,96], facilitando a interação com esses modificantes (A e C).

O ligante D apresentou um maior valor de corrente de pico catódico em relação a todos os eletrodos avaliados. Além da possibilidade de interação via protonação, a estrutura do ligante ainda possui hidroxilas capazes de realizar ligações de hidrogênio com a espécie majoritária na solução (HCrO₄-), contribuindo para uma interação ainda mais efetiva e intensificando o sinal eletroanalítico.

A fim de examinar a detectabilidade de íons cádmio(II) pelos eletrodos modificados em relação ao EPC, foi adotado um método adaptado do estudo desenvolvido por Coelho *et al.* [97]. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – a) Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos utilizando o EPC e os eletrodos modificados: EBT/A, EBT/B, EBT/C, EBT/D e EBT/E com o teor de 5,0% em tampão fosfato (pH 6,50), v = 10,0 mV s⁻¹, AP = 25,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 210 s, potencial aplicado: -1,2 V para a detecção de 10,0 μ mol L⁻¹ de Cd²⁺; **b)** Intensidades relativas de corrente de pico catódico obtidas pelos eletrodos modificados e o EPC para o sinal analítico do íon Cd²⁺.



Através dos voltamogramas apresentados na Figura 18, nota-se que apenas dois (EBT/C e EBT/E) dos cinco eletrodos modificados utilizados no estudo tiveram uma resposta analítica maior que o EPC. O Cd²+ é classificado como um ácido mole, que pode ter interações com uma base intermediária que é o caso do nitrogênio da posição 3 do anel triazólico. Porém, os modificantes C e E possuem cadeias laterais que podem conferir aos complexos formados uma maior estabilidade através do efeito indutivo doador de densidade eletrônica e por consequência uma maior resposta nas intensidades de corrente.

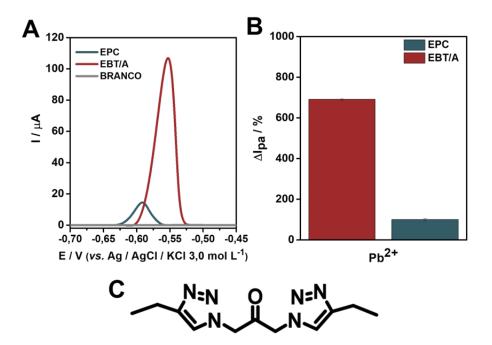
4.4 Desenvolvimento de um método para determinação de Pb²⁺ utilizando o eletrodo modificado EBT/A

Após a realização de um estudo comparativo da detectabilidade dos eletrodos modificados com as moléculas derivadas dos *bis*-triazois, foi feito o desenvolvimento de um método para a determinação de íons Pb²⁺ em solução utilizando o EBT/A, que obteve melhor resposta eletroanalítica para o analito como será demonstrado com mais clareza no item a seguir.

4.4.1 Comportamento do analito em relação ao EPC e ao EBT/A

A resposta eletroanalítica do íon Pb²⁺ foi avaliada utilizando o EPC e o EBT/A com 5,0% de modificação da pasta de carbono. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 19. As condições iniciais utilizadas para a realização da análise foram adaptadas de Oliveira e colaboradores [67].

Figura 19 – a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a detecção de 10,0 µmol L⁻¹ de Pb²⁺, utilizando o EPC e EBT/A, com o teor de modificante = 5,0% em tampão acetato (pH 5,00), v = 5,0 mV s⁻¹, AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 60 s, potencial aplicado = -0,9 V; **b)** Intensidades relativas de corrente obtidas pelo EBT/A e o EPC para o sinal analítico do íon Pb²⁺; **c)** Estrutura do ligante A.



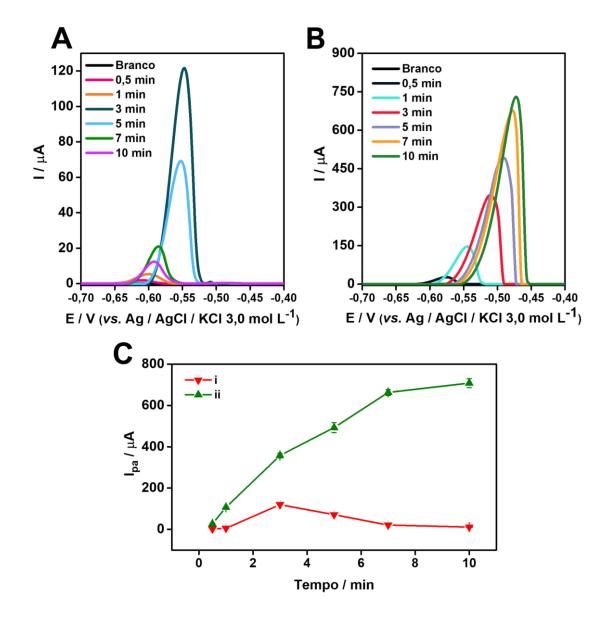
É possível observar que há um deslocamento do pico de oxidação do analito para um valor mais positivo (-0,54 V, vs Ag/AgCl), na janela de potencial avaliada quando utilizado o EBT/A em relação ao EPC (-0,59 V, vs Ag/AgCl). Na literatura pode-se observar trabalhos onde a faixa de potencial do pico atribuído ao íon Pb²⁺ está condizente com a observada na Figura 19a [98, 99].

Além disso, o EBT/A é responsável por fornecer um aumento na intensidade de corrente do pico em cerca de 7 vezes quando comparado ao eletrodo não modificado (Figura 19b), indicando uma interação mais efetiva do modificante com o analito. Tal fato, pode ser explicado pelo comportamento da molécula derivada dos *bis*-triazóis frente ao centro metálico, onde na superfície do eletrodo o centro metálico se comporta como um ácido de Lewis intermediário e o modificante como uma base de Lewis intermediária aumentando a quantidade de analito na superfície do eletrodo como já explicado no item 4.3.1.

4.4.2 Curvas de saturação

A obtenção das curvas de saturação foi realizada através da variação de diferentes tempos de acumulação do analito na superfície do eletrodo para dois níveis de concentração antes da realização das análises voltamétricas. Os resultados estão expostos na Figura 20.

Figura 20 – a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e na presença do nível 1 de concentração (5,0 μmol L⁻¹ de Pb²⁺); **b)** Nível 2 (10,0 μmol L⁻¹ de Pb²⁺); **c)** Variação na intensidade de corrente em função do tempo de acumulação na presença de **i)** 5 μmol L⁻¹ de Pb²⁺ **e ii)** 10 μmol L⁻¹ de Pb²⁺.



Analisando a Figura 20, é possível verificar que para o nível 1 de concentração, tempos de acumulação maiores que 3 minutos não proporcionam aumentos nas intensidades de corrente, o que indica uma possível saturação das moléculas orgânicas presentes no eletrodo [100]. Já para o nível 2 de concentração, conforme sejam utilizados tempos de acumulação maiores do que o observado para o nível mais baixo, observa-se um aumento de corrente de forma significativa, pois há mais analito interagindo com a superfície do eletrodo,

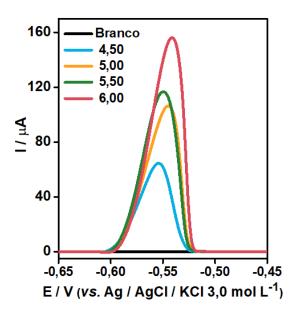
porém, apresenta picos menos largos em relação aos obtidos com uma quantidade menor de analito.

Então, com o objetivo de se ter uma análise mais rápida e picos de oxidação mais bem definidos, o tempo de 3 minutos e o nível 1 de concentração de Pb²⁺ foram escolhidos para o prosseguimento das análises.

4.4.3 Influência do pH

O pH da solução eletrolítica exerce uma forte influência no comportamento eletroquímico de uma espécie, sobretudo em relação aos potenciais de oxidação e redução. Então, o intervalo de pH da solução tampão acetato foi alterado de 4,00 a 6,00 e os resultados estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a detecção de 5,0 μ mol L⁻¹ de Pb²⁺, utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = 5,0% em tampão acetato (pH 4,00 – 6,00), ν = 5,0 mV s⁻¹, AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0,9 V.



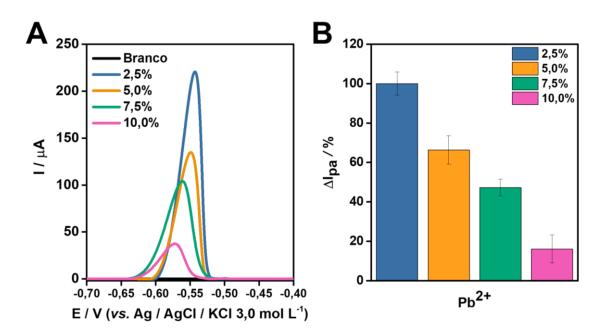
É possível verificar, através da Figura 21, que ao promover o aumento do pH da solução, obtém-se maiores valores de intensidade de corrente referentes a oxidação de íons Pb²⁺ presentes no meio. É notável que, para valores menores que 6,00, o chumbo(II) pode estar sofrendo competição com íons H⁺ que estão

presentes em concentrações maiores no meio [67]. Portanto, o valor de pH 6,00 do meio eletrolítico foi escolhido para a continuidade do método.

4.4.4 Otimização do teor de modificante

Foi realizado um estudo para examinar como diferentes proporções do modificante utilizado na pasta de carbono afetam a intensidade de pico anódico do Pb²⁺, com o objetivo de avaliar a interação do modificante com o analito e sua capacidade de detecção. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos das análises realizadas com o EBT/A no intervalo de 2,5% a 10,0%.

Figura 22 – a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a detecção de $5.0 \mu mol L^{-1}$ de Pb^{2+} , utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = (5.0 - 10.0%) em tampão acetato (pH 6.00), $v = 5.0 \text{ mV s}^{-1}$, AP = 100.0 mV, t = 10.0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0.9 V; **b)** Intensidades relativas de correntes de pico anódico obtidas utilizando diferentes teores de modificação do EBT/A.



A Figura 22a mostra que o decréscimo no teor do modificante em relação aos outros componentes da pasta de carbono causa um aumento na intensidade de corrente. Isto pode estar relacionado ao fato de que as moléculas de *bis*-triazóis contribuem para uma maior resistência a transferência de carga do

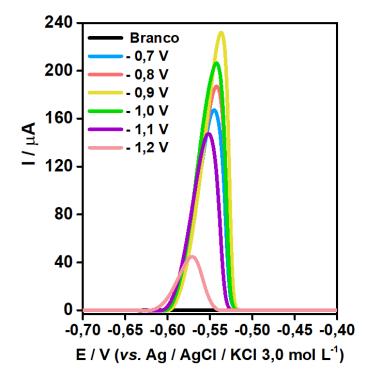
eletrodo, como provado pelos resultados obtidos nas análises de impedância eletroquímica.

Ao utilizar uma menor porcentagem de modificante na composição da pasta têm se uma economia significativa do material, além de um aumento de 33,59% na resposta eletroanalítica do analito. Portanto, o teor de 2,5% foi utilizado para a sequência das otimizações do método.

4.4.5 Avaliação do potencial aplicado na etapa de acumulação

Na etapa de pré-concentração, é aplicado um potencial elétrico para acumular o analito na superfície do eletrodo. No caso específico dos íons Pb²⁺, é necessário aplicar um potencial suficiente para promover a redução do Pb²⁺ para Pb⁰. Durante o experimento, o intervalo de potencial aplicado variou de -0,7 V a -1,2 V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl. Os resultados obtidos nessa etapa estão ilustrados na Figura 23.

Figura 23 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a detecção de 5,0 μ mol L⁻¹ de Pb²⁺, utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = 2,5% em tampão acetato (pH 6,00), ν = 5,0 mV s⁻¹, AP = 100,0 mV, t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = [(-1,2) – (-0,7 V)].



A aplicação de um potencial mais negativo que -0,9 V, vs. Ag/AgCl, implica na diminuição nos valores de corrente de pico anódico em decorrência da diminuição dos íons de chumbo(II) disponíveis devido à provável redução dos íons H⁺ presentes na solução (Figura 23). Logo, optou-se em trabalhar com potenciais menos negativos, pois podem reduzir outras espécies eletroativas que possam estar presentes no meio [101]. Dessa forma, o potencial escolhido como ideal se manteve o mesmo das condições iniciais (-0,9 V, vs. Ag/AgCl).

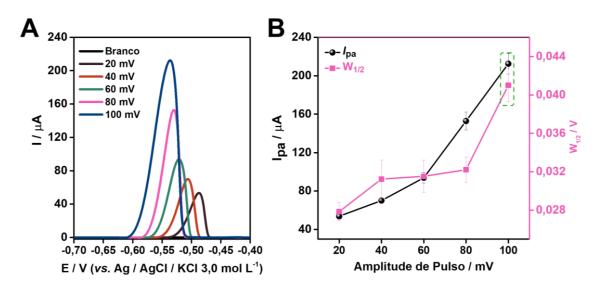
4.4.6 Influência dos parâmetros da técnica voltamétrica

Os parâmetros da técnica de voltametria de pulso diferencial como amplitude de pulso, tempo de pulso e velocidade de varredura foram avaliados a fim de se obter as condições ótimas para a determinação do Pb²⁺. Além da intensidade de corrente, foi levada em consideração a largura de pico a meia altura (W_{1/2}), uma vez que a perturbação realizada ao sistema não intensifica apenas a corrente faradaica, mas também a corrente capacitiva, que pode afetar a seletividade das medidas [58,60].

4.4.6.1 Amplitude de pulso

A amplitude de pulso é uma medida da diferença de potencial aplicada durante a varredura. Foi feita uma variação desse parâmetro no intervalo de 20,0 a 100,0 mV e os dados obtidos estão exibidos na Figura 24.

Figura 24 – a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a detecção de 5,0 µmol L⁻¹ de Pb²⁺, utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = 2,5% em tampão acetato (pH 6,00), v = 5,0 mV s⁻¹, AP = (20,0 – 100,0 mV), t = 10,0 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = 0,9 V; **b)** Variação da intensidade de corrente e W_{1/2} em função dos valores de amplitude de pulso .

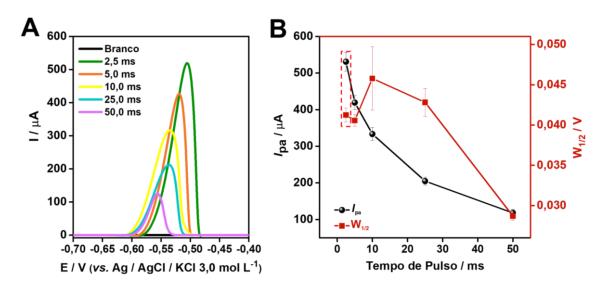


Analisando a Figura 24, pode-se notar que o aumento na intensidade de corrente é proporcional ao aumento nos valores de amplitude de pulso. Logo, o valor máximo de intensidade de corrente foi observado na amplitude de 100 mV, que foi utilizado nas análises anteriores e selecionado para dar continuidade ao estudo.

4.4.6.2 Tempo de pulso

O tempo de pulso é um dos parâmetros fundamentais da técnica de voltametria de pulso diferencial, utilizado para determinar a duração do pulso de potencial aplicado ao eletrodo para gerar a corrente eletroquímica. Os resultados da avaliação desse parâmetro no intervalo de 2,5 a 50,0 ms estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 – a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a detecção de 5,0 μ mol L⁻¹ de Pb²⁺, utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = 2,5% em tampão acetato (pH 6,00), ν = 5,0 mV s⁻¹, AP = 100,0 mV, t = (2,5 – 50,0 ms), TA = 180 s, potencial aplicado = 0,9 V; **b)** Variação da intensidade de corrente e W_{1/2} em função dos valores de tempo de pulso .

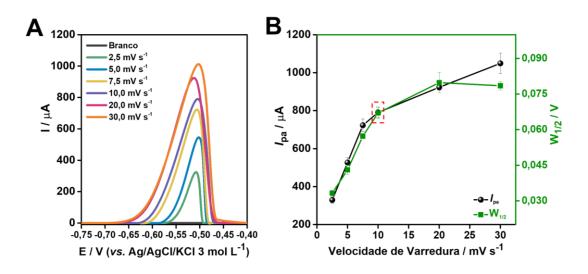


Na Figura 25a, observa-se que para valores maiores de tempo de pulso há uma diminuição dos valores de intensidade de corrente referentes ao analito. Para o valor de 2,5 ms tem-se uma condição ótima em relação aos valores de largura à meia altura com um menor valor em relação ao tempo de pulso utilizado antes dessa otimização (10,0 ms) e I_{pa} com um ganho de 37,7%, além de apresentar um potencial de pico anódico em um valor menos negativo. Assim, optou-se pelo tempo de 2,5 ms para a continuação dos experimentos.

4.4.6.3 Velocidade de varredura

A velocidade de varredura é um parâmetro importante na técnica de voltametria, pois determina a taxa de variação do potencial aplicado no eletrodo. Na VPD, essa velocidade é combinada com o tempo e a amplitude dos pulsos para produzir o sinal de corrente resultante. Os resultados estão expostos na Figura 26.

Figura 26 – a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a detecção de 5,0 µmol L⁻¹ de Pb²⁺, utilizando o EBT/A, com o teor de modificante = 2,5% em tampão acetato (pH 6,00), $v = (2,5-30,0 \text{ mV s}^{-1})$, AP = 100,0 mV, t = 2,5 ms, TA = 180 s, potencial aplicado = -0,9 V; **b)** Variação da intensidade de corrente e W_{1/2} em função dos valores de velocidade de varredura.



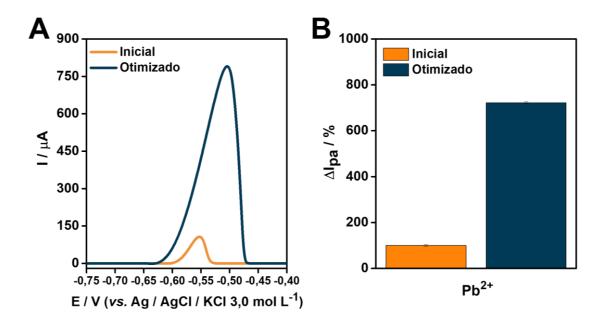
Os valores de intensidade de corrente acompanham o aumento da velocidade de varredura (Figura 26). Porém, na velocidade de 10 mV s⁻¹ tem-se um ganho de I_{pa} de 31,34% em relação ao valor que vinha sendo utilizado nos experimentos anteriores (5,0 mV s⁻¹), apesar do aumento da largura à meia altura do pico. Deste modo, a velocidade de 10,0 mV s⁻¹ foi escolhida para a continuação do método. As condições experimentais otimizadas estão elencadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições iniciais e otimizadas para a detecção do íon Pb2+

Parâmetro	Condição inicial	Condição Final
Tempo de acumulação / min	01	03
pH do eletrólito suporte	5,00	6,00
Teor de modificante / %	5,0	2,5
Potencial aplicado na etapa de pré- concentração / V	- 0,9	- 0,9
Amplitude de pulso / mV	100,0	100,0
Tempo de pulso / ms	10,0	2,5
Velocidade de Varredura / mV s ⁻¹	5,0	10,0

A Figura 27 ilustra os resultados da análise do Pb²⁺ sob duas condições distintas: não otimizadas (inicial) e após a otimização dos parâmetros de análise (otimizado).

Figura 27 – a) Voltamogramas de Pulso diferencial comparativos das intensidades de pico anódico para a detecção de Pb²⁺ obtidas pelo EBT/A em suas condições iniciais e otimizadas; **b)** Intensidades relativas de corrente de pico anódico para o Pb²⁺ obtidas sob condições iniciais e otimizadas.



Os dados da Figura 27a evidenciam a diferença nas intensidades de corrente obtidas com o EBT/A antes e após as otimizações. Foi observado um aumento de aproximadamente 7 vezes na intensidade de corrente (Figura 27b), destacando a importância dos estudos prévios em todos os parâmetros experimentais.

4.4.7 Curva analítica

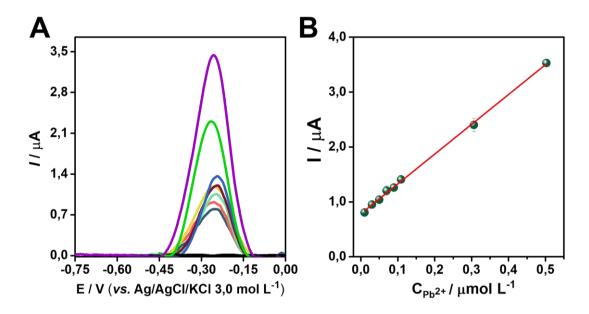
Após a otimização dos parâmetros, uma curva analítica foi desenvolvida para a detecção do íon Pb²⁺. Essa curva, aplicável ao EBT/A, abrange uma faixa de concentração que varia de 0,01 e 0,50 μmol L⁻¹. Os resultados estão expressos na Figura 28.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados usando as Equações 2 e 3, considerando os desvios padrão (S_b) das medições feitas exclusivamente com o eletrodo em contato com a solução eletrolítica

("branco"), juntamente com a inclinação da reta (representada por "b"). Todas as leituras foram realizadas em triplicata (n=3).

$$LD = 3.3(Sb/b)$$
 Equação 2
 $LQ = 10(Sb/b)$ Equação 3

Figura 28 – a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos sob condições otimizadas de análise na presença de diferentes concentrações de Pb²⁺. **b)** Curva analítica obtida das correntes de pico anódico do Pb²⁺.



Os voltamogramas apresentados na Figura 28a indicam que o aumento nas intensidades de corrente dos picos anódicos é diretamente proporcional ao acréscimo na concentração do analito na solução eletrolítica. Já na Figura 27b, pode-se observar um comportamento linear do íon Pb²⁺ ao longo da faixa de concentração analisada, com uma equação de regressão linear $I_p = 7.84 \times 10^{-7} + 5.42 \times C_{Pb}^{2+}$. Os valores referentes ao limite de detecção, limite de quantificação e coeficiente de correlação linear (R²) estão listados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de limite de detecção, quantificação e coeficiente de correlação linear obtidos para o íon Pb²⁺ utilizando o EBT/A.

Analito	LD / nmol L ⁻¹	LQ / nmol L ⁻¹	R²
Pb ²⁺	0,10	0,30	0,9989

A Tabela 11 apresenta as figuras de mérito obtidas por eletrodos previamente documentados na literatura, os quais foram desenvolvidos para a detecção do íon chumbo(II), juntamente com aquelas alcançadas pelo eletrodo resultante do presente estudo.

Tabela 11 – Comparativo entre as figuras de mérito de alguns eletrodos utilizados para determinação de Pb²⁺ relatados na literatura e as do EBT/A.

Eletrodo	FL / µmol L ⁻¹	LD / nmol L ⁻¹	Ref.
Cu WE	1,0 – 10,0	21,00	[102]
MWCNT-βCD(SE) / SPE	0,025 – 20,0	0,11	[103]
EPCM-BCfA300	0,13 – 2,44	4,50	[67]
PPy NP/GCE	0,1 – 50,0	55,0	[104]
Bi-Poly1,8-DAN/CPE	0,0024 - 0,24	1,45	[105]
EBT/A	0,01 – 0,50	0,10	*

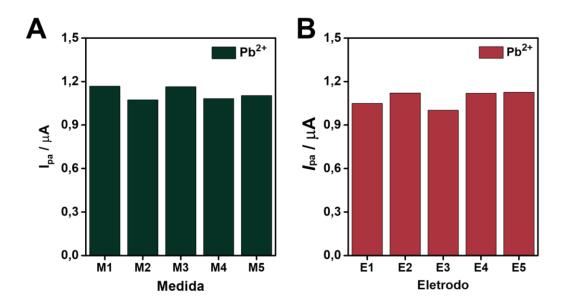
FL: Faixa Linear; **LD**: Limite de detecção; **Cu WE**: Eletrodo de trabalho baseado em Cobre; **MWCNT-βCD(SE)/SPE**: Eletrodo impresso modificado com nanotubos de carbono de múltiplas paredes e β-cyclodextrina através da abordagem de esterificação de Steglich; **EPCM-BCfA300**: Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão ativado do pó de café pirolisado a 300°C; **PPy NP/GCE**: Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas condutoras de polipirrol; **Bi-Poly1,8-DAN/CPE**: Eletrodo de pasta de carbono com Poli (1,8-diaminonaftaleno) e filme de bismuto; ***EBT/A**: Este trabalho.

Os dados expostos na Tabela 11, especialmente aqueles referentes aos limites de detecção, demonstram que o desempenho do eletrodo desenvolvido nesse estudo é equivalente ou superior a outros relatados na literatura. Esse resultado é atribuído a abordagem simplificada empregada na obtenção do sensor, em contraste com outros sensores que demandam a inclusão de mais de uma espécie em sua composição ou múltiplas etapas de obtenção, reforçando a capacidade na contribuição para os estudos eletroanalíticos para a determinação do Pb²⁺.

4.4.8 Reprodutibilidade e Repetibilidade do método

A avaliação da repetibilidade e da reprodutibilidade é crucial para validar a confiabilidade de métodos eletroanalíticos. A repetibilidade do método foi minuciosamente examinada através da realização de cinco medidas voltamétricas consecutivas (Figura 29a), utilizando um único eletrodo na presença de 0,1 µmol L-1 de Pb2+ e o valor de desvio padrão igual a 3,98% foi obtido para os sinais obtidos. Essa análise sistemática proporciona uma avaliação precisa da variabilidade intrínseca do método, assegurando a consistência dos resultados.

Figura 29 – Intensidades de corrente de pico anódico obtidas para as análises de **a)** repetibilidade e **b)** reprodutibilidade na presença de 0,1 μmol L⁻¹ de Pb²⁺.



A reprodutibilidade, por sua vez, foi investigada sob condições otimizadas, com a realização de uma medida voltamétrica (Figura 29b) com eletrodos obtidos em dias diferentes: 0, 13, 26, 119 e 141 dias. O desvio padrão relativo de 5,08% foi obtido para o Pb²⁺, destacando a capacidade do eletrodo em reproduzir resultados consistentes mesmo após 141 dias do seu preparo. Essas avaliações de repetibilidade e reprodutibilidade são fundamentais para a validação robusta do método eletroanalítico, garantindo sua aplicabilidade confiável na detecção sensível e seletiva de íons chumbo(II) em diversas amostras.

4.4.9 Estudo da influência das espécies concomitantes

A investigação de substâncias interferentes é um aspecto fundamental no desenvolvimento e aprimoramento de métodos eletroanalíticos, especialmente quando aplicados à determinação precisa de analitos em matrizes complexas. Nesse contexto, foi feita a avaliação minuciosa das substâncias interferentes no método desenvolvido para a detecção de íons de chumbo(II), utilizando o eletrodo EBT/A na presença de diferentes espécies (SrCl₂, KCl, Ca(CH₃COO)₂, Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cd(CH₃COO)₂, Fe(SO₄)₂(NH₄)₂) em três proporções: 1:0,1, 1:1 e 1:10 (Pb²⁺:concomitante). A Figura 30 apresenta os resultados obtidos para as análises e na Tabela 12 estão listadas as porcentagens das variações das intensidades de corrente de pico anódico para o Pb²⁺.

Figura 30 – Variação das correntes de pico anódico obtidas para 2,0 μmol L⁻¹ de Pb²⁺ na presença de diferentes substâncias interferentes, nas proporções (analito:concomitante): a) 1:0,1; b) 1:1 e c) 1:10.

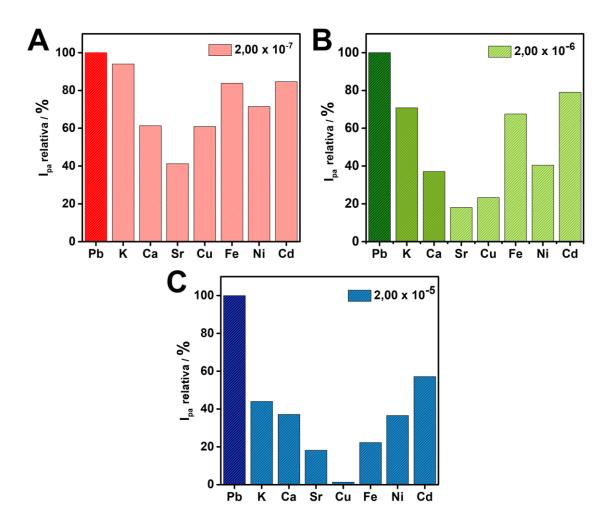


Tabela 12 – Recuperações obtidas para o pico de oxidação de 2,00 μmol L⁻¹ do íon chumbo(II) na presença de diferentes proporções de substâncias concomitantes.

Interferente	Proporção	Pb ²⁺ /%
	1:0,1	$94,03 \pm 6,27$
KCI	1:1	$70,\!80\pm4,\!57$
	1:10	$44,02\pm3,39$
Co(CII COO)	1:0,1	$61,34 \pm 2,21$
Ca(CH₃COO)₂	1:1	$37,\!08\pm5,\!78$
	1:0,1	$41,\!28\pm0,\!10$
SrCl ₂	1:1	$18,11 \pm 3,12$
	1:10	$17,21 \pm 2,98$
	1:0,1	$60,95\pm3,20$
Cu(NO ₃) ₂	1:1	$23,34\pm8,92$
	1:10	$1,\!26\pm2,\!59$
	1:0,1	$83,88 \pm 5,55$
Fe(SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂	1:1	67,52 ± 3,41
	1:10	$22,27 \pm 3,49$
Ni(NO ₃) ₂	1:0,1	$71,52 \pm 4,37$
	1:1	$40,46 \pm 5,64$
	1:10	$36,58 \pm 3,47$
Cd(CH ₃ COO) ₂	1:0,1	84,68 ± 1,96
	1:1	79,11 ± 8,07
	1:10	57,13 ± 0,12

Os dados obtidos nesse estudo evidenciam que a maioria das espécies avaliadas causaram interferências nas intensidades de corrente para o sinal referente ao íon chumbo(II) em todas as proporções investigadas. Vale ressaltar que o modificante *bis*-triazólico possui propriedades de interação com os mais variados íons metálicos, justificando a diminuição dos sinais eletroanalíticos com a presença dos interferentes.

4.4.10 Determinação do íon Pb²⁺ em amostras de água

Após a validação do método eletroanalítico, o sensor EBT/A foi aplicado na determinação de Pb²⁺ em amostras de água da torneira (Figura 31a) e água do rio (Figura 31b) empregando o método de adição de padrão. Os resultados das recuperações em três níveis de concentração estão dispostos na Tabela 13.

Figura 31 – Intensidades de corrente de pico anódico obtidas em função da concentração de Pb²⁺: **a)** em água da torneira; **b)** em água do rio.

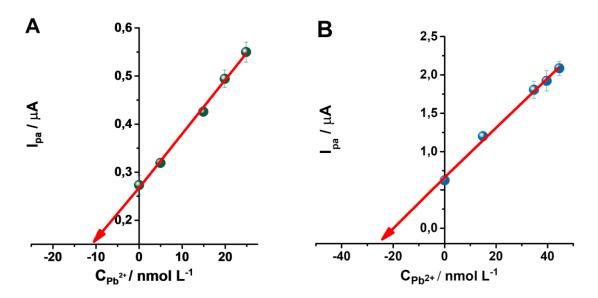


Tabela 13 – Valores de recuperação referentes às concentrações de Pb²⁺ nas amostras de água e seus respectivos desvios padrão relativos (n=3).

Amostra	C _{Adc} / nmol L ⁻¹	C _{Rec} / nmol L ⁻¹	Rec / %
Água da torneira	19,99	23,64	118,46 ± 6,93
	24,93	26,90	$107,80 \pm 0,98$
	34,87	34,37	$98,\!57\pm1,\!08$
Água do rio	19,96	20,58	$103,12 \pm 0,51$
	34,87	32,80	$94,04\pm4,80$
	54,70	48,10	$87,\!85\pm5,\!90$

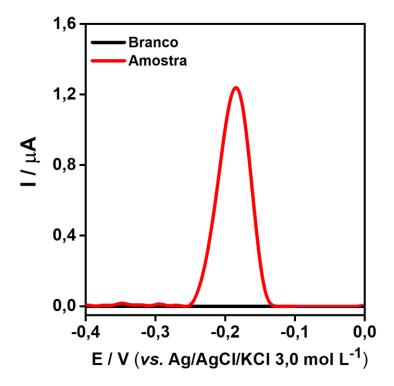
C_{Adc}: Concentração adicionada; **C**_{Rec}: Concentração recuperada; **Rec**: Recuperação.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 13 revela que as porcentagens de recuperação, obtidas por meio do método de extrapolação das curvas, situaram-se no intervalo de 87,9% a 118,5%. Esse desempenho destacado evidencia a robustez e ampla aplicabilidade do método desenvolvido na determinação do íon Pb²+ em amostras aquosas. Notavelmente, o método supera a complexidade associada ao efeito de matriz sem a necessidade de etapas prévias de preparação das amostras. Esse resultado enfatiza a seletividade do método, ressaltando sua eficácia na análise direta de amostras complexas, contribuindo significativamente para a simplificação e eficiência do processo analítico.

4.4.11 Amostra de resíduo de disparo por arma de fogo

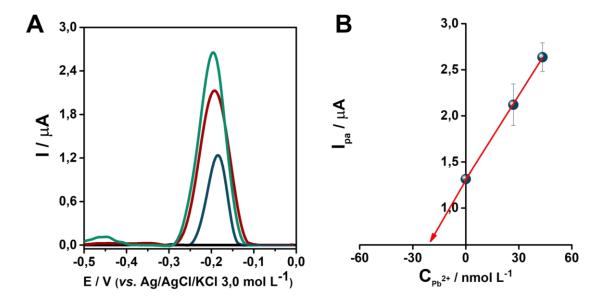
A determinação eletroanalítica do íon Pb²⁺ em uma amostra previamente digerida de resíduo de disparos por arma de fogo foi conduzida mediante a adição de uma proporção de 1:9 (amostra:tampão acetato). Subsequentemente, realizou-se a análise do branco utilizando a célula eletroquímica contendo apenas a solução eletrolítica, seguida pela leitura da solução contendo a amostra (Figura 32). Para a quantificação do analito, adotou-se o método de adição de padrão, incorporando o efeito matriz da amostra no processo.

Figura 32 – Voltamograma de pulso diferencial referente à amostra de resíduo dos disparos efetuados pela Pistola Taurus G2C 9mm.



Nota-se através da Figura 32 presença de um sinal eletroanalítico de oxidação do íon chumbo(II), indicando a presença do analito na amostra coletada. Para a quantificação do analito, adotou-se o método de adição de padrão, incorporando o efeito matriz da amostra no processo. A curva obtida para a amostra utilizando a pistola Taurus G2C pode ser visualizada na Figura 33.

Figura 33 – a) Voltamogramas de pulso diferencial referentes à curva de adição de padrão obtida pelo eletrodo EBT/A para a determinação do íon Pb²⁺ em amostra de resíduo de disparo por arma de fogo. **b)** Intensidades de corrente de pico anódico obtidas em função da concentração de Pb²⁺ na amostra.



A curva de adição de padrão, juntamente com seu correspondente voltamograma apresentados na Figura 32, demonstra uma relação linear entre a concentração do analito e a intensidade de corrente de pico anódica. Esse comportamento linear permitiu a quantificação precisa do analito presente na amostra, possibilitando uma comparação criteriosa com os valores obtidos por meio da técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica em Chama (EAA). Os resultados detalhados dessa comparação estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Concentração do íon Pb²⁺ encontrada na mão do atirador após o disparo com a Pistola Taurus G2C 9mm utilizando as técnicas de Voltametria de pulso diferencial e Espectrofotometria de absorção atômica.

Amostra	VPD (μg/L)	EAA (μg/L)	Variação (%)
Pistola Taurus G2C 9mm	89,0	90,0	1,1

Os dados apresentados na Tabela 14 revelam uma concordância entre os valores obtidos pelas técnicas empregadas, com uma diferença de apenas 1,1%. Essa consistência destaca de forma expressiva a aplicabilidade do método desenvolvido para a quantificação do íon chumbo(II) em amostras de resíduos de disparo por arma de fogo, coletadas diretamente das mãos dos atiradores reforçando a confiabilidade do método proposto.

5 CONCLUSÕES

A caracterização dos ligantes derivados dos *bis*-triazois, por meio das técnicas de espectroscopia e espectrometria, forneceu informações através das quais foi possível observar características funcionais esperadas para as estruturas propostas.

Os eletrodos modificados com compostos triazólicos foram obtidos no teor de 5% da composição total do eletrodo para a realização de um estudo comparativo da capacidade de detecção de íons de Pb²⁺, Fe²⁺, Cr⁶⁺ e Cd²⁺ e influência estrutural desses ligantes na detectabilidade dos analitos e as interações foram avaliadas de acordo com suas propriedades químicas.

O eletrodo EBT/A foi utilizado no desenvolvimento de um método para a detecção de íons chumbo(II) devido a sua boa performance apresentada no estudo comparativo em relação ao EPC. Os parâmetros da análise foram otimizados e proporcionaram um aumento de corrente expressivo em relação às condições iniciais, evidenciando a importância das otimizações realizadas para a eficiência do método analítico. O sensor desenvolvido foi submetido a análises com o intuito de validar o método, e as figuras de mérito alcançadas enfatizaram a eficácia do sensor na determinação de íons chumbo(II). Esses resultados reafirmam claramente a confiabilidade e precisão das análises conduzidas, reforçando a robustez do sensor e sua aptidão para aplicações na quantificação do analito.

O EBT/A foi aplicado em amostras de água do rio, água da torneira e resíduo de disparo de arma de fogo, onde foram obtidos valores de recuperação entre 87,8 –118,46% para as matrizes aquosas e uma diferença de apenas 1,1% entre o valor de concentração de Pb²⁺ quantificado pelo método proposto por esse trabalho e a técnica comparativa utilizada, demonstrando a contribuição significativa para a detecção e quantificação desse metal tóxico em diferentes matrizes.

6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Avaliar o desempenho dos eletrodos modificados com os ligantes bistriazólicos na determinação de outros íons de metais pesados;
- Aplicar outros ligantes com diferentes funcionalizações como modificantes de eletrodos; e
- Desenvolver um método eletroanalítico para a determinação simultânea de Pb²⁺ e Cd²⁺ em amostras de matriz complexa.

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Manuscrito aceito para publicação

<u>Freire, Brenda R. L.</u>; Monteiro, Michael D. S.; Silva, Jonatas de O. S.; Macedo, José. F.; Sussuchi, Eliana M. <u>Development of a modified electrode with N-doped carbon dots for electrochemical determination of 17α-ethinylestradiol. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry.* 2023</u>

Manuscritos em preparação

<u>Freire, Brenda R. L.;</u> Nascimento, Maria E. C. V.; Silva, Jonatas de O. S.; Meira, C. L., Victor, Mauricio M., Sussuchi, Eliana M. Lead(II) determination in complex samples using a *bis*-triazole modified electrochemical sensor.

Freire, Brenda R. L.; Nascimento, Maria E. C. V.; Silva, Jonatas de O. S.; Meira, C. L., Victor, Mauricio M., Sussuchi, Eliana M. Structural influence of functionalized *bis*-triazoles as electrode modifiers in the detection of heavy metal ions: A comparative study.

Resumos

<u>Brenda R. L. Freire</u>, José C. S. Junior, Michael D. S. Monteiro, Eliana M. Sussuchi. Voltammetric determination of 17α-ethinylestradiol with a carbon dot modified carbon paste electrode. Resumo aprovado no 20° Encontro Nacional de Química Analítica – 2022.

<u>Brenda R. L. Freire</u>, Maria Eduarda da C. V. Nascimento, Jonatas de O. S. Silva, Michael D. S. Monteiro, Eliana M. Sussuchi. Electrodes modified with *bis*-triazoles: a comparative study of heavy metals detection capability. Resumo aprovado no 25° Encontro da Sociedade Portuguesa de Eletroquímica – SPE – 2023.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Fernandes, R. B. A.; Luz, W. V.; Fontes, M. P. F.; Fontes, L. E. F. Avaliação Da Concentração de Metais Pesados Em Áreas Olerícolas No Estado de Minas Gerais. *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* **2007**, *11* (1), 81–93. https://doi.org/10.1590/S1415-43662007000100011.
- [2] Ali, H.; Khan, E.; Ilahi, I. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *J. Chem.* **2019**, 2019, 1–14. https://doi.org/10.1155/2019/6730305.
- [3] Zamora-Ledezma, C.; Negrete-Bolagay, D.; Figueroa, F.; Zamora-Ledezma, E.; Ni, M.; Alexis, F.; Guerrero, V. H. Heavy Metal Water Pollution: A Fresh Look about Hazards, Novel and Conventional Remediation Methods. *Environ. Technol. Innov.* 2021, 22, 101504. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504.
- [4] Kinuthia, G. K.; Ngure, V.; Beti, D.; Lugalia, R.; Wangila, A.; Kamau, L. Levels of Heavy Metals in Wastewater and Soil Samples from Open Drainage Channels in Nairobi, Kenya: Community Health Implication. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 8434. https://doi.org/10.1038/s41598-020-65359-5.
- [5] Singh, A.; Sharma, A.; K. Verma, R.; L. Chopade, R.; P. Pandit, P.; Nagar, V.; Aseri, V.; K. Choudhary, S.; Awasthi, G.; K. Awasthi, K.; et al. Heavy Metal Contamination of Water and Their Toxic Effect on Living Organisms. In *The Toxicity of Environmental Pollutants*; IntechOpen, 2022. https://doi.org/10.5772/intechopen.105075.
- [6] Mohammad Ali, M.; Hossain, D.; Al-Imran; Suzan Khan, M.; Begum, M.; Hasan Osman, M. Environmental Pollution with Heavy Metals: A Public Health Concern. In *Heavy Metals - Their Environmental Impacts and Mitigation*; IntechOpen, 2021. https://doi.org/10.5772/intechopen.96805.
- [7] Jaishankar, M.; Tseten, T.; Anbalagan, N.; Mathew, B. B.; Beeregowda, K. N. Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals. *Interdiscip. Toxicol.* 2014, 7 (2), 60–72. https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009.

- [8] Briffa, J.; Sinagra, E.; Blundell, R. Heavy Metal Pollution in the Environment and Their Toxicological Effects on Humans. *Heliyon* **2020**, *6* (9), e04691. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691.
- [9] Raychaudhuri, S. Sen; Pramanick, P.; Talukder, P.; Basak, A. Polyamines, Metallothioneins, and Phytochelatins—Natural Defense of Plants to Mitigate Heavy Metals. 2021, 227–261. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819487-4.00006-9.
- [10] Bradl, H. B. Chapter 1 Sources and Origins of Heavy Metals; 2005; pp 1–27. https://doi.org/10.1016/S1573-4285(05)80020-1.
- [11] Wuana, R. A.; Okieimen, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. ISRN Ecol. 2011, 2011, 1–20. https://doi.org/10.5402/2011/402647.
- [12] Alengebawy, A.; Abdelkhalek, S. T.; Qureshi, S. R.; Wang, M.-Q. Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications. *Toxics* **2021**, *9* (3), 42. https://doi.org/10.3390/toxics9030042.
- [13] Masindi, V.; Muedi, K. L. Environmental Contamination by Heavy Metals. In *Heavy Metals*; InTech, 2018. https://doi.org/10.5772/intechopen.76082.
- [14] Yadav, M.; Gupta, R.; Sharma, R. K. Green and Sustainable Pathways for Wastewater Purification. In *Advances in Water Purification Techniques*; Elsevier, 2019; pp 355–383. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814790-0.00014-4.
- [15] Silva, L. S.; Galindo, I. C. de L.; Nascimento, C. W. A. do; Gomes, R. P.; Freitas, L. de; Oliveira, I. A. de; Campos, M. C. C.; Cunha, J. M. da. Heavy Metals in Waters Used for Human Consumption and Crop Irrigation. *Ambient. e Agua An Interdiscip. J. Appl. Sci.* 2018, 13 (4), 1. https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1999.

- [16] Azeh Engwa, G.; Udoka Ferdinand, P.; Nweke Nwalo, F.; N. Unachukwu, M. Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans. In Poisoning in the Modern World New Tricks for an Old Dog?; IntechOpen, 2019. https://doi.org/10.5772/intechopen.82511.
- [17] Teixeira, R. L. Determinação de Metais (Cu, Fe, Zn, Pb, Cd E Ni) Em Tecidos de Organismos Da Baía de Ilha Grande, RJ, Brasil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil, 2012. https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.20536.
- [18] Kiran; Bharti, R.; Sharma, R. Effect of Heavy Metals: An Overview. *Mater. Today Proc.* 2022, 51, 880–885. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.278.
- [19] Rebello, S.; Sivaprasad, M. S.; Anoopkumar, A. N.; Jayakrishnan, L.; Aneesh, E. M.; Narisetty, V.; Sindhu, R.; Binod, P.; Pugazhendhi, A.; Pandey, A. Cleaner Technologies to Combat Heavy Metal Toxicity. *J. Environ. Manage.* 2021, 296, 113231. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113231.
- [20] Wani, A. L.; Ara, A.; Usmani, J. A. Lead Toxicity: A Review. *Interdiscip. Toxicol.* 2015, 8 (2), 55–64. https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009.
- [21] Shukla, V.; Shukla, P.; Tiwari, A. Lead Poisoning. *Indian J. Med. Spec.*2018, 9 (3), 146–149. https://doi.org/10.1016/j.injms.2018.04.003.
- [22] Salles, M. O.; Naozuka, J.; Bertotti, M. A Forensic Study: Lead Determination in Gunshot Residues. *Microchem. J.* 2012, 101, 49–53. https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.10.004.
- [23] Kumar, K.; Singh, D. Toxicity and Bioremediation of the Lead: A Critical Review. *Int. J. Environ. Health Res.* **2023**, 1–31. https://doi.org/10.1080/09603123.2023.2165047.
- [24] di Martos, L. M. Determinação Voltamétrica Sequencial de Urânio, Cádmio e Chumbo Em Fertilizantes Fosfatados Utilizando o Eletrodo de Filme de Bismuto, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

- [25] Binns, H. J.; Campbell, C.; Brown, M. J. Interpreting and Managing Blood Lead Levels of Less Than 10 Mg/DL in Children and Reducing Childhood Exposure to Lead: Recommendations of the Centers for Disease Control and Prevention Advisory Committee on Childhood Lead Poisoning Prevention. *Pediatrics* 2007, 120 (5), e1285–e1298. https://doi.org/10.1542/peds.2005-1770.
- [26] Lanphear, B. P.; Rauch, S.; Auinger, P.; Allen, R. W.; Hornung, R. W. Low-Level Lead Exposure and Mortality in US Adults: A Population-Based Cohort Study. *Lancet Public Heal.* 2018, 3 (4), e177–e184. https://doi.org/10.1016/S2468-2667(18)30025-2.
- [27] CONAMA. Resolução Nº 357; 2005.
- [28] EPA. Lead and Cooper Rule https://www.epa.gov/dwreginfo/lead-and-copper-rule.
- [29] Sánchez, M.; Sabio, L.; Gálvez, N.; Capdevila, M.; Dominguez-Vera, J. M. Iron Chemistry at the Service of Life. *IUBMB Life* 2017, 69 (6), 382–388. https://doi.org/10.1002/iub.1602.
- [30] Shander, A.; Cappellini, M. D.; Goodnough, L. T. Iron Overload and Toxicity: The Hidden Risk of Multiple Blood Transfusions. *Vox Sang.* **2009**, 97 (3), 185–197. https://doi.org/10.1111/j.1423-0410.2009.01207.x.
- [31] Anderson, G. J. Ironing Out Disease: Inherited Disorders of Iron Homeostasis. *IUBMB Life (International Union Biochem. Mol. Biol. Life)* **2001**, *51* (1), 11–17. https://doi.org/10.1080/15216540120450.
- [32] Papanikolaou, G.; Pantopoulos, K. Iron Metabolism and Toxicity. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2005**, 202 (2), 199–211. https://doi.org/10.1016/j.taap.2004.06.021.
- [33] Kumar, V.; Bharti, P. K.; Talwar, M.; Tyagi, A. K.; Kumar, P. Studies on High Iron Content in Water Resources of Moradabad District (UP), India. *Water Sci.* **2017**, *31* (1), 44–51. https://doi.org/10.1016/j.wsj.2017.02.003.
- [34] SAÚDE, M. DA. Portaria Nº 2.914; 2011.

- [35] EPA. Drinking Water Regulations and Contaminants https://www.epa.gov/sdwa/drinking-water-regulations-and-contaminants.
- [36] Sueker, J. K. Chromium. In *Environmental Forensics*; Elsevier, 1964; pp 81–95. https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50027-6.
- [37] Feke, K.; Tadele Alula, M. Colorimetric Detection of Chromium (VI) via Its Instigation of Oxidase-Mimic Activity of CuO. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2023**, 294, 122539. https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122539.
- [38] Hamilton, E. M.; Young, S. D.; Bailey, E. H.; Watts, M. J. Chromium Speciation in Foodstuffs: A Review. *Food Chem.* **2018**, *250*, 105–112. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.016.
- [39] Pechancová, R.; Pluháček, T.; Milde, D. Recent Advances in Chromium Speciation in Biological Samples. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2019, 152, 109–122. https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.12.008.
- [40] Shekhawat, K; Charttejee, S; Joshi, B. Chromium Toxicity and Its Health Hazards. *J. Adv. Res.* **2015**, *3* (7), 167–172.
- [41] Pavesi, T.; Moreira, J. C. Mechanisms and Individuality in Chromium Toxicity in Humans. *J. Appl. Toxicol.* **2020**, *40* (9), 1183–1197. https://doi.org/10.1002/jat.3965.
- [42] Saha, R.; Nandi, R.; Saha, B. Sources and Toxicity of Hexavalent Chromium. J. Coord. Chem. 2011, 64 (10), 1782–1806. https://doi.org/10.1080/00958972.2011.583646.
- [43] Mataveli, L.R.V.; Buzzo, M. L.; Carvalho, M. F. H.; Arauz, L. J.; Mataveli, G. A. V. Avaliação Dos Níveis de Cromo Total Em Águas Para Consumo Humano. Rev Inst Adolfo Lutz 2018, 77, 1748.
- [44] EPA. Chromium in drinking water. https://www.epa.gov/sdwa/chromium-drinking-water.
- [45] Rafati-Rahimzadeh, M.; Rafati-Rahimzadeh, M.; Kazemi, S.; Moghadamnia, A. Cadmium Toxicity and Treatment: An Update. Casp. J Intern Med 2017, 8 (3), 135–145.

- [46] Genchi, G.; Sinicropi, M. S.; Lauria, G.; Carocci, A.; Catalano, A. The Effects of Cadmium Toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2020, 17 (11), 3782. https://doi.org/10.3390/ijerph17113782.
- [47] Bernhoft, R. A. Cadmium Toxicity and Treatment. *Sci. World J.* **2013**, *2013*, 1–7. https://doi.org/10.1155/2013/394652.
- [48] Moulis, J.-M.; Thévenod, F. New Perspectives in Cadmium Toxicity: An Introduction. *BioMetals* 2010, 23 (5), 763–768. https://doi.org/10.1007/s10534-010-9365-6.
- [49] Nordberg, M.; Nordberg, G. F. Metallothionein and Cadmium Toxicology— Historical Review and Commentary. *Biomolecules* 2022, 12 (3), 360. https://doi.org/10.3390/biom12030360.
- [50] ANVISA. Resolução RDC Nº 42; 2013.
- [51] WHO World Health Organization. *Guidelines for Drinkingwater Quality*; 2011.
- [52] CONAMA. Resolução Nº 420; 2009.
- [53] Rehman, K.; Ashraf, S.; Umer Rashid, M. I.; Hina, S.; Iftikhar, T.; Ramzam, S. Comparison of Proximate and Heavy Metal of Vegetables Grown with Fresh and Wastewater. *Pak. J. Bot* 2013, 45 (2), 391–400.
- [54] Pangestuti, D. R.; Kartini, A.; Suhartono, S.; Budiyono, B.; Lisnawati, N.; Sulistyawati. Lead Content of Human Milk in Lowland and Highland Agricultural Areas; 2023; p 070012. https://doi.org/10.1063/5.0107647.
- [55] Chen, W.; Yang, Y.; Fu, K.; Zhang, D.; Wang, Z. Progress in ICP-MS Analysis of Minerals and Heavy Metals in Traditional Medicine. *Front. Pharmacol.* **2022**, *13*. https://doi.org/10.3389/fphar.2022.891273.
- [56] Kepel, B. J.; Bodhi, W.; Fatimawali; Tallei, T. E. Heavy Metal (As, Cd, Cr, Hg, Pb) Analysis and Identification of Heavy Metal Resistant Bacteria in Sediments from Manado Bay. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2021, 926 (1), 012096. https://doi.org/10.1088/1755-1315/926/1/012096.

- [57] Malik, L. A.; Bashir, A.; Qureashi, A.; Pandith, A. H. Detection and Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environ. Chem. Lett.* 2019, 17 (4), 1495– 1521. https://doi.org/10.1007/s10311-019-00891-z.
- [58] Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. Rev. Virtual Química 2013, 5 (4). https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040.
- [59] Aleixo, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. Rev. Chemkeys 2018, No. 3, 1–21. https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609.
- [60] Stradiotto, N. R.; Yamanaka, H.; Zanoni, M. V. B.; Sotomayor, M. D. P. T. Métodos Eletroanalíticos: Conceitos, Experimentos e Aplicações, 1st ed.; Cultura Acadêmica: São Paulo, 2022.
- [61] Douglas S. Monteiro, M.; dos Santos Júnior, J. C.; Midori Sussuchi, E. Electrochemistry: Modified Electrodes and Their Potentialities. Rev. Virtual Química 2020, 12 (5), 1145–1160. https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200092.
- [62] Wang, J. Analytical Electrochemistry; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006.
- [63] Barón-Jaimez, J.; Joya, M. R.; Barba-Ortega, J. Anodic Stripping Voltammetry – ASV for Determination of Heavy Metals. J. Phys. Conf. Ser. 2013, 466, 012023. https://doi.org/10.1088/1742-6596/466/1/012023.
- [64] Hassan, K. M.; Elhaddad, G. M.; AbdelAzzem, M. Voltammetric Determination of Cadmium(II), Lead(II) and Copper(II) with a Glassy Carbon Electrode Modified with Silver Nanoparticles Deposited on Poly(1,8-Diaminonaphthalene). *Microchim. Acta* **2019**, *186* (7), 440. https://doi.org/10.1007/s00604-019-3552-0.
- [65] Padilla, V.; Serrano, N.; Díaz-Cruz, J. M. Determination of Trace Levels of Nickel(II) by Adsorptive Stripping Voltammetry Using a Disposable and Low-Cost Carbon Screen-Printed Electrode. *Chemosensors* 2021, 9 (5), 94. https://doi.org/10.3390/chemosensors9050094.

- [66] Marton, M.; Michniak, P.; Behul, M.; Rehacek, V.; Vojs Stanova, A.; Redhammer, R.; Vojs, M. Bismuth Modified Boron Doped Diamond Electrode for Simultaneous Determination of Zn, Cd and Pb Ions by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry: Influence of Boron Concentration and Surface Morphology. *Vacuum* 2019, 167, 182–188. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.012.
- [67] Oliveira, G. A.; Gevaerd, A.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Biochar Obtained from Spent Coffee Grounds: Evaluation of Adsorption Properties and Its Application in a Voltammetric Sensor for Lead (II) lons. *Microchem. J.* 2021, 165, 106114. https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106114.
- [68] Ghanei-Motlagh, M.; Baghayeri, M. Determination of Trace TI(I) by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Using a Novel Modified Carbon Paste Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167 (6), 066508. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab823c.
- [69] Kaya, S. I.; Karabulut, T. C.; Kurbanoglu, S.; Ozkan, S. A. Chemically Modified Electrodes in Electrochemical Drug Analysis. *Curr. Pharm. Anal.* 2020, 16 (6), 641–660. https://doi.org/10.2174/1573412915666190304140433.
- [70] Ijeri, V. S.; Srivastava, A. K. Voltammetric Determination of Lead at Chemically Modified Electrodes Based on Crown Ethers. *Anal. Sci.* 2001, 17 (5), 605–608. https://doi.org/10.2116/analsci.17.605.
- [71] Danyıldız, Z.; Uzun, D.; Calam, T. T.; Hasdemir, E. A Voltammetric Sensor Based on Glassy Carbon Electrode Modified with 1H-1,2,4-Triazole-3-Thiol Coating for Rapid Determination of Trace Lead Ions in Acetate Buffer Solution. *J. Electroanal. Chem.* 2017, 805, 177–183. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.042.
- [72] Ensafi, A. A.; Khayamian, T.; Benvidi, A.; Mirmomtaz, E. Simultaneous Determination of Copper, Lead and Cadmium by Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetry Using Artificial Neural Network. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *561* (1–2), 225–232. https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.015.

- [73] Thanh, N. M.; Luyen, N. D.; Thanh Tam Toan, T.; Hai Phong, N.; Van Hop, N. Voltammetry Determination of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) at Bismuth Film Electrode Combined with 8-Hydroxyquinoline as a Complexing Agent. *J. Anal. Methods Chem.* **2019**, 2019, 1–11. https://doi.org/10.1155/2019/4593135.
- [74] de Oliveira S. Silva, J.; B. S. Lima, J.; W. M. M. de Carvalho, S.; V. S. Sant'Anna, M.; C. S. Júnior, J.; R. Farias, R.; M. Victor, M.; Midori Sussuchi, E. Electrode Modified with 1,3-Bis (4-Butyl-1H-1,2,3-Triazol-1-YI)Propan-2-OI for Electrochemical Determination of Cu(II) Ions in Cabbage Cultivated with Bordeaux Syrup. *Brazilian J. Anal. Chem.* 2019, 6 (22). https://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.AR.134-2018.
- [75] Atkins, P. W; Jones, L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*; Bookman: Porto Alegre, RS, Brasil, 2012.
- [76] Jones, C. J. A Química Dos Elementos Dos Blocos d e F; Bookman: Porto Alegre, RS, Brasil, 2003.
- [77] Weller, M. T.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Armstrong, F. A. Química Inorgânica, 6a.; Bookman: Porto Alegre, RS, Brasil, 2017.
- [78] Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85 (22), 3533–3539. https://doi.org/10.1021/ja00905a001.
- [79] Fuentealba, P.; Reyes, O. Atomic Softness and the Electric Dipole Polarizability. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1993**, *282* (1–2), 65–70. https://doi.org/10.1016/0166-1280(93)85035-W.
- [80] Barbosa, G. G; de Aguiar, A. P. Derivados 1,2,3-Triazol: Métodos de Síntese e Atividade Antibacteriana. Rev. Mil. Ciência e Tecn 2020, 37, 38– 57.
- [81] Jin-Ming, H.; Huan-Huan, L.; Guang-Yue, L.; Guang-Hua, C. Two-Dimensional Cadmium (II) Coordination Polymer Constructed from Flexible Bis (Triazole) Ligand: Synthesis, Structure and Fluorescence Property. Chinese J. Inorg. Chem. 2013, 29 (11), 2450–2454.

- [82] Singh, G.; Satija, P.; Singh, A.; Pawan; Mohit; Kaur, J. D.; Devi, A.; Saini, A.; Singh, J. Bis-Triazole with Indole Pendant Organosilicon Framework: Probe for Recognition of Pb2+ Ions. *J. Mol. Struct.* 2021, 1231, 129963. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.129963.
- [83] Wang, X.; Li, J.; Tian, A.; Zhao, D.; Liu, G.; Lin, H. Assembly of Three Ni II

 —Bis(Triazole) Complexes by Exerting the Linkage and Template Roles of Keggin Anions. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (8), 3456–3462. https://doi.org/10.1021/cg200261j.
- [84] Elliott, P. I. P. Chapter 1. Organometallic Complexes with 1,2,3-Triazole-Derived Ligands; 2014; pp 1–25. https://doi.org/10.1039/9781849737692-00001.
- [85] Victor, M. M.; Farias, R. R.; da Silva, D. L.; do Carmo, P. H. F.; de Resende-Stoianoff, M. A.; Viegas, C.; Espuri, P. F.; Marques, M. J. Synthesis and Evaluation of Antifungal and Antitrypanosomastid Activities of Symmetrical 1,4-Disubstituted-1,2,3-Bistriazoles Obtained by CuAAC Conditions. *Med. Chem.* (Los. Angeles). 2019, 15 (4), 400–408. https://doi.org/10.2174/1573406414666181024111522.
- [86] Reis, E. L. T.; Sarkis, J. E. S.; Neto, O. N.; Rodrigues, C.; Kakazu, M. H.; Viebig, S. A New Method for Collection and Identification of Gunshot Residues from the Hands of Shooters. *J. Forensic Sci.* 2003, 48 (6), 1269– 1274.
- [87] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. Silverstein Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005.
- [88] Dass, C. Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006.
- [89] Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, 1st ed.; Oxford University Press: New York, NY, 1993.

- [90] Andersen, H. L.; Djuandhi, L.; Mittal, U.; Sharma, N. Strategies for the Analysis of Graphite Electrode Function. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11* (48), 2102693. https://doi.org/10.1002/aenm.202102693.
- [91] Gooser Jr. David K. Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms, 1st ed.; Wiley–Blackwell, Ed.; VCH Publishers, Inc.: New York, NY, 1993.
- [92] Gholivand, M. B.; Geravandi, B.; Parvin, M. H. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Iron(II) at a Carbon Paste Electrode Modified with Dithiodianiline (DTDA) and Gold Nanoparticles (GNP). *Electroanalysis* **2011**, 23 (6), 1345–1351. https://doi.org/10.1002/elan.201000715.
- [93] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* 1976, 32 (5), 751–767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.
- [94] Bergamini, M. F.; dos Santos, D. P.; Zanoni, M. V. B. Development of a Voltammetric Sensor for Chromium(VI) Determination in Wastewater Sample. Sensors Actuators B Chem. 2007, 123 (2), 902–908. https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.062.
- [95] Xu, Y.; Zhang, W.; Huang, X.; Shi, J.; Zou, X.; Li, Z.; Cui, X. Adsorptive Stripping Voltammetry Determination of Hexavalent Chromium by a Pyridine Functionalized Gold Nanoparticles/Three-Dimensional Graphene Electrode. *Microchem. J.* **2019**, *149*, 104022. https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104022.
- [96] Svancara, I.; Foret, P.; Vytras, K. A Study on the Determination of Chromium as Chromate at a Carbon Paste Electrode Modified with Surfactants. *Talanta* **2004**, *64* (4), 844–852. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.03.062.

- [97] Malena Karla Lombello Coelho, Hanna Leijoto De Oliveira, F. G.; De Almeida, Keyller Bastos Borges, C. R. T. T. & A.; Pereira, C. Development of Carbon Paste Electrode Modified with Cadmium Ion-Imprinted Polymer for Selective Voltammetric Determination of Cd2+. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2017, 97 (14–15), 1378–1392. https://doi.org/https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1424330.
- [98] Dahaghin, Z.; Kilmartin, P. A.; Mousavi, H. Z. Novel Ion Imprinted Polymer Electrochemical Sensor for the Selective Detection of Lead(II). *Food Chem.* 2020, 303. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125374.
- [99] Xu, Z.; Fan, X.; Ma, Q.; Tang, B.; Lu, Z.; Zhang, J.; Mo, G.; Ye, J.; Ye, J. A Sensitive Electrochemical Sensor for Simultaneous Voltammetric Sensing of Cadmium and Lead Based on Fe3O4/Multiwalled Carbon Nanotube/Laser Scribed Graphene Composites Functionalized with Chitosan Modified Electrode. *Mater. Chem. Phys.* 2019, 238, 121877. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121877.
- [100] Fischer, E.; van den Berg, C. M. G. Determination of Lead Complexation in Lake Water by Cathodic Stripping Voltammetry and Ligand Competition. Anal. Chim. Acta 2001, 432 (1), 11–20. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01353-2.
- [101] Agustini, D.; Mangrich, A. S.; Bergamini, M. F.; Marcolino-Junior, L. H. Sensitive Voltammetric Determination of Lead Released from Ceramic Dishes by Using of Bismuth Nanostructures Anchored on Biochar. *Talanta* 2015, 142, 221–227. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.052.
- [102] Kang, W.; Pei, X.; Rusinek, C. A.; Bange, A.; Haynes, E. N.; Heineman, W. R.; Papautsky, I. Determination of Lead with a Copper-Based Electrochemical Sensor. *Anal. Chem.* 2017, 89 (6), 3345–3352. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03894.
- [103] Alam, A. U.; Howlader, M. M. R.; Hu, N.-X.; Deen, M. J. Electrochemical Sensing of Lead in Drinking Water Using β-Cyclodextrin-Modified MWCNTs. Sensors Actuators B Chem. 2019, 296, 126632. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126632.

- [104] Xu, T.; Dai, H.; Jin, Y. Electrochemical Sensing of Lead(II) by Differential Pulse Voltammetry Using Conductive Polypyrrole Nanoparticles. *Microchim. Acta* 2020, 187 (23), 1–7. https://doi.org/10.1007/s00604-019-4027-z.
- [105] Salih, F. E.; Ouarzane, A.; El Rhazi, M. Electrochemical Detection of Lead (II) at Bismuth/Poly(1,8-Diaminonaphthalene) Modified Carbon Paste Electrode. *Arab. J. Chem.* 2017, 10 (5), 596–603. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.021.

APÊNDICE

P1 – Características estruturais dos *bis*-triazóis

P1.1 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Figura P1. 1 – Espectros de RMN de ¹H do 1,3-*bis*(4-etil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona.

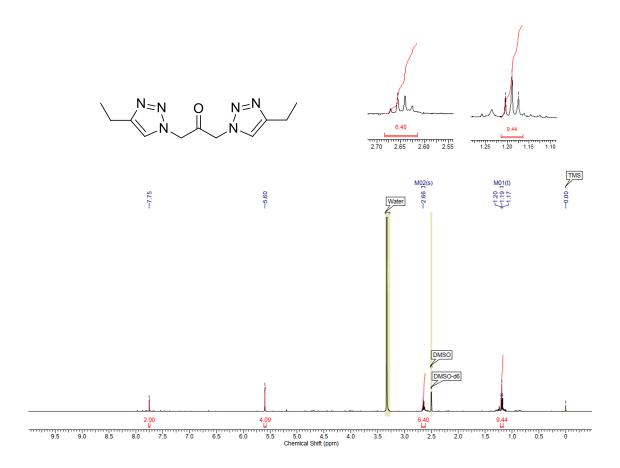


Figura P1. 2 – Espectros de RMN de 13 C do 1,3-*bis*(4-etil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona.

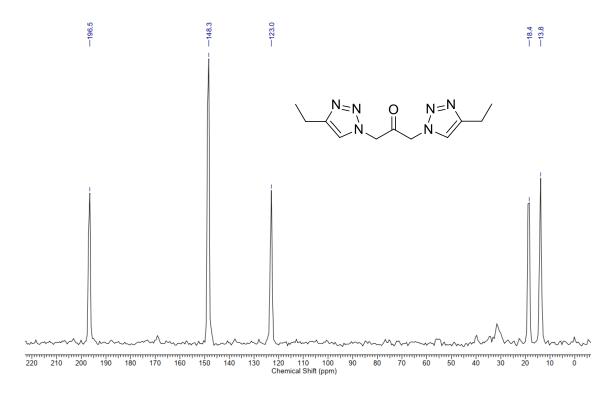


Figura P1. 3 – Espectros de RMN de ¹H do 1,3-*bis*(4-butil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona.

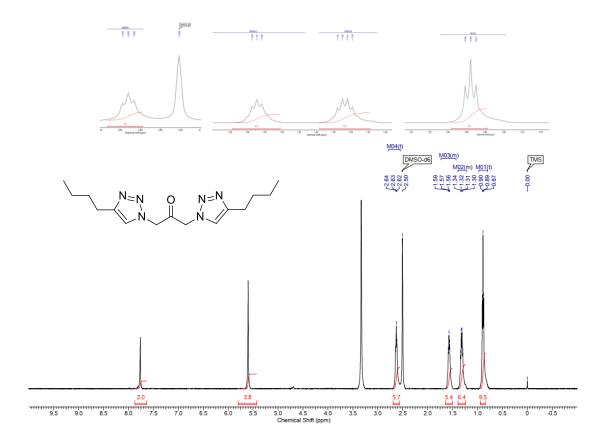


Figura P1. 4 – Espectros de RMN de ¹³C do 1,3-*bis*(4-butil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona.

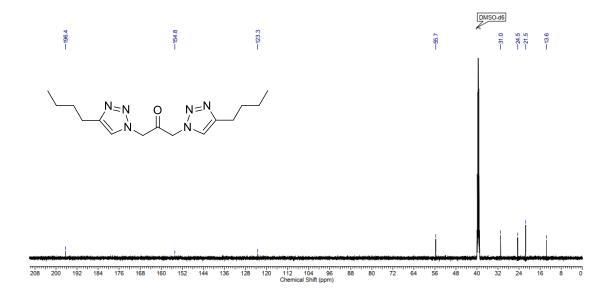


Figura P1. 5 – Espectros de RMN de ¹H do 1,3-*bis*(4-trimetilsilil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona.

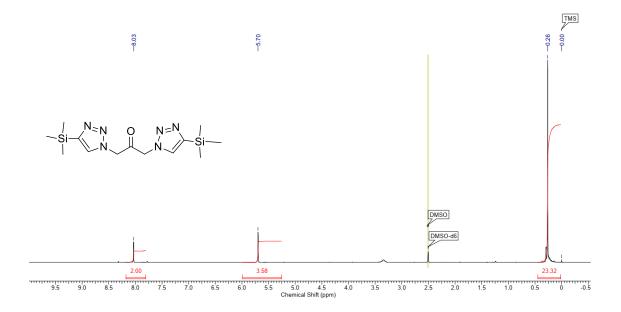


Figura P1. 6 – Espectros de RMN de ¹³C do 1,3-*bis*(4-trimetilsilil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona.

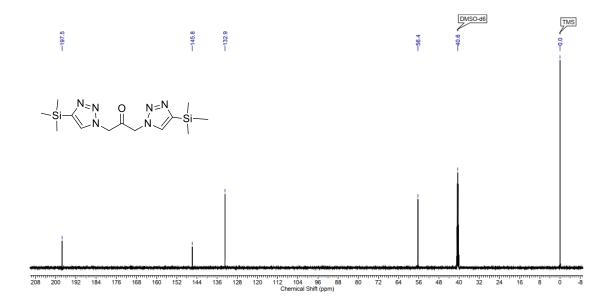


Figura P1. 7 – Espectros de RMN de ¹H do 1,3-*bis*{4-[hydroxi(fenil)metil]-1H-1,2,3-triazol-1-il}propan-2-ona.

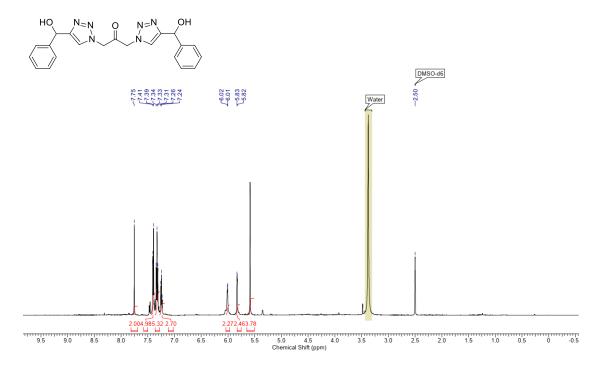


Figura P1. 8 – Espectros de RMN de ¹³C do 1,3-*bis*{4-[hydroxi(fenil)metil]-1H-1,2,3-triazol-1-il}propan-2-ona.

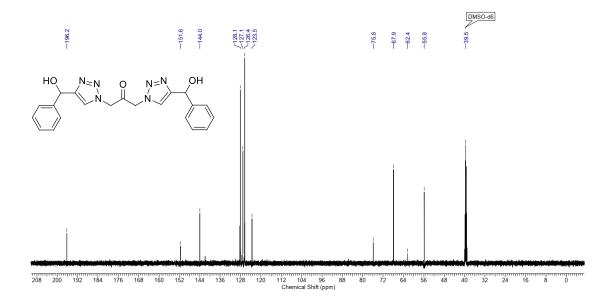


Figura P1. 9 - Espectros de RMN de ¹H do 1,3-bis(4-octil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona

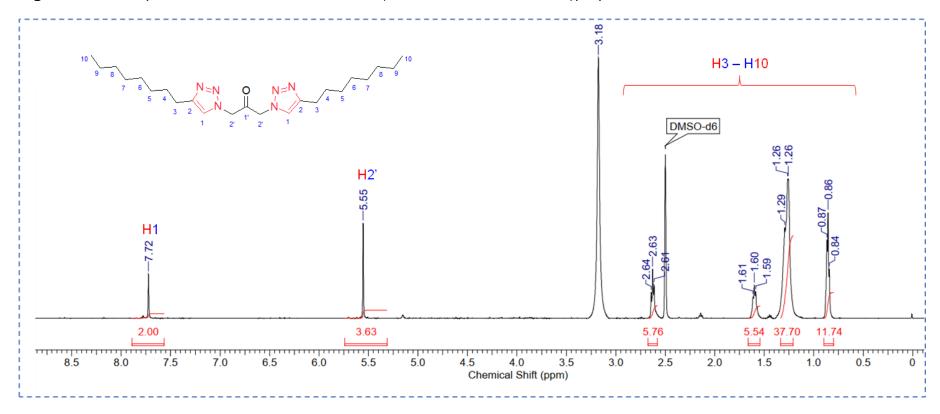
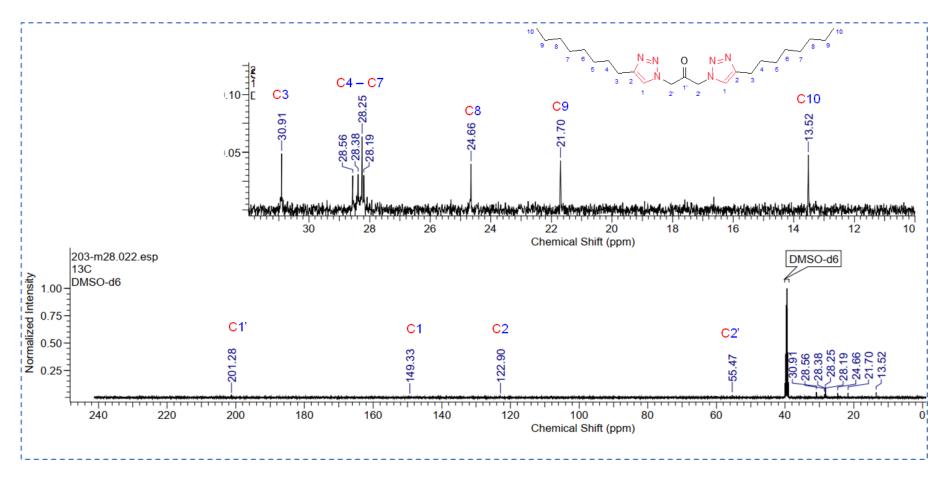


Figura P1. 10 – Espectros de RMN de ¹³C do 1,3-bis(4-octil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ona



P1.2 – Espectrometria de massas por transformada de Fourier (FT-MS)

Figura P1. 11 – Espectro de massas obtido por H-ESI(+)-FT-Orbitrap MS para o modificante A.

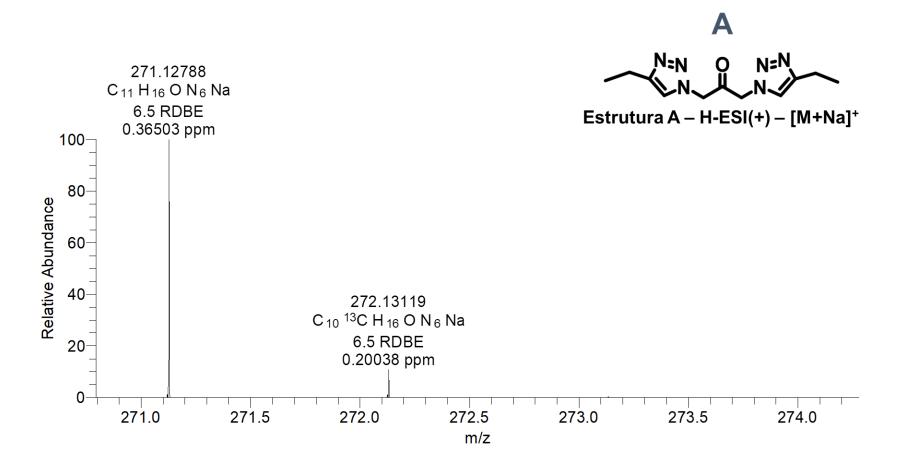


Figura P1. 12 – Espectro de massas obtido por APCI(-)-FT-Orbitrap MS para o modificante B.

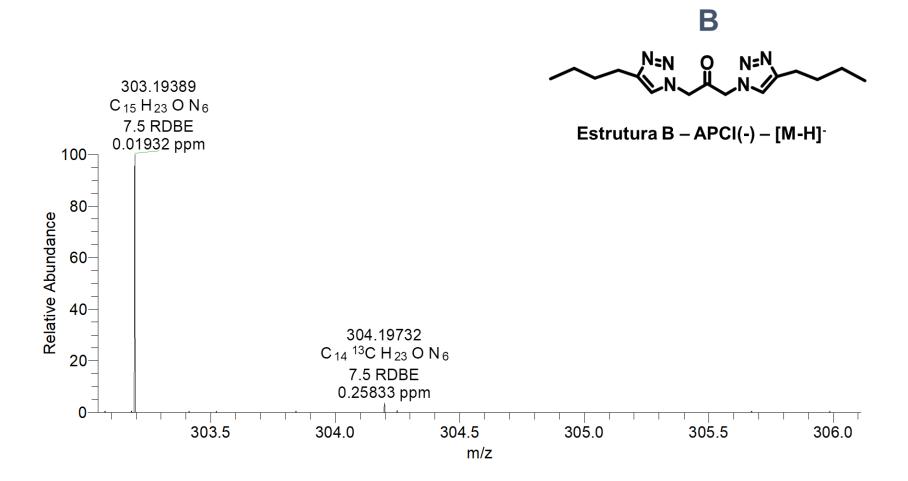


Figura P1. 13 - Espectro de massas obtido por H-ESI(+)-FT-Orbitrap MS para modificante C.

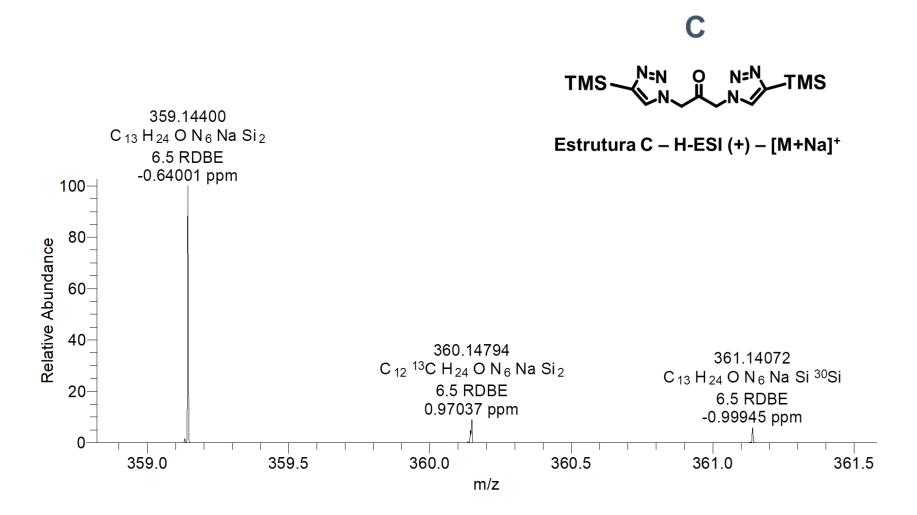


Figura P1. 14 - Espectro de massas obtido por H-ESI(+)-FT-Orbitrap MS para modificante D.

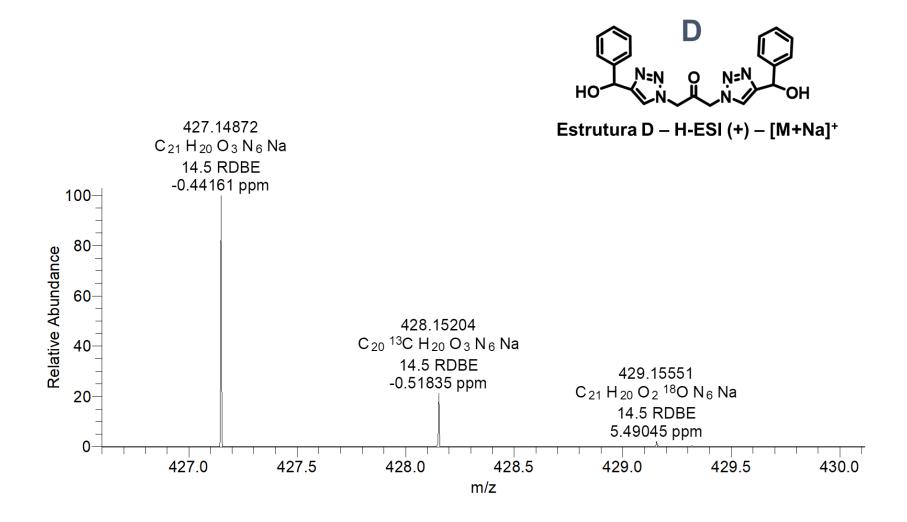


Figura P1. 15 - Espectro de massas obtido por H-ESI(+)-FT-Orbitrap MS para modificante E.

