

## SÍNTESE VERDE DE BIS-IMINAS DE TIAZOL COMO SENSOR FLUORIMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS, BIOLÓGICAS E ALIMENTARES

Claudinéia R. S. Oliveira<sup>1</sup>; Willian T. Suarez<sup>1</sup>; Gabriela S. Melo<sup>1</sup>; Amanda O. Barros<sup>2</sup>; Gabriel A. D. Castro<sup>2</sup>; Sergio A. Fernandes<sup>2</sup>; João Paulo B. Almeida<sup>3</sup>; Vagner B. Santos<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 36570-900, Brasil

<sup>2</sup>Grupo de Química Supramolecular e Biomimética (GQSB), Departamento de Química, CCE, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 36570-900, Brasil

<sup>3</sup>LIA<sup>3</sup> (Laboratório de Instrumentação e Automação em Analítica Aplicada) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife -PE, Brasil

**Palavras-Chave:** sondas químicas, reação multicomponente, química verde.

### Introdução

Devido à presença de metais potencialmente tóxicos em vários aspectos da sociedade, há uma preocupação significativa quanto ao impacto que essas substâncias podem ter no meio ambiente e na saúde humana (HUANG *et al.*, 2022). Essa preocupação é justificada, pois esses metais tendem a se acumular no meio ambiente devido à sua estabilidade e resistência à degradação (WANG *et al.*, 2022). Além disso, metais como cobre (FRANCO *et al.*, 2021; FRANCO; TOITO; DOS SANTOS, 2021; MAIA *et al.*, 2022), mercúrio (MENG *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2021), cobalto (TOITO *et al.*, 2020), chumbo (WANG *et al.*, 2021), cádmio (KOUZBOUR *et al.*, 2022), arsênio (LI *et al.*, 2023), cromo (NETO *et al.*, 2019) e selênio (MA; ZENG; DUAN, 2019) têm alto potencial de contaminação em águas ambientais (DOS SANTOS *et al.*, 2014, 2015), bebidas e alimentos. Embora alguns desses metais sejam micronutrientes essenciais, existem regulamentações que impõem limites ao seu uso. Especificamente, o  $Pb^{2+}$  requer controle rigoroso devido aos efeitos adversos no sistema neurológico, rins e circulação sanguínea (NAG; CUMMINS, 2022). Em adultos, essa contaminação pode ser eliminada em até duas semanas, mas o metal pode se acumular nos ossos e dentes ao longo do tempo (OLIVEIRA, 2019; ZWOLAK *et al.*, 2019). Em 2022, a Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, 2022) nomeou o chumbo como a segunda substância com maior potencial de exposição humana, enfatizando a importância de monitorar sua presença no ambiente.

Tanto a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2022) quanto o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) estabeleceram um limite máximo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  para a concentração de  $Pb^{2+}$  na água. Além disso, a legislação brasileira estabeleceu um valor de referência de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  para a bebida alcoólica cachaça. A Agência de Proteção Ambiental (EPA) (ATSDR, 2022) definiu limites de  $4,0 \times 10^5 \mu\text{g L}^{-1}$  para solos recreativos e  $120 \times 10^5 \mu\text{g L}^{-1}$  para áreas não recreativas. A Resolução CONAMA nº 420/2009 estabelece um limite de  $4,0 \times 10^5 \mu\text{g L}^{-1}$  de íons de chumbo em solos de áreas urbanas e industriais. Dada essa diversidade de limites de tolerância para o  $Pb^{2+}$ , a identificação e quantificação desse cátion são cruciais, pois ele pode estar presente em alimentos e ser absorvido pelo solo, contaminando culturas e representando riscos à saúde humana.

Para quantificação de  $Pb^{2+}$ , várias metodologias podem ser aplicadas, como colorimétricas (FRANCO *et al.*, 2021; TOITO *et al.*, 2020), eletroanalíticas (DOS SANTOS *et al.*, 2014, 2015; DE ALMEIDA *et al.*, 2023; LYU; TAO; ZHANG, 2022), absorção atômica de

vapor frio (SHIRKHANLOO *et al.*, 2023), espectroscopia Raman (DA SILVA *et al.*, 2023), adsorção (LI *et al.*, 2023; MAHMOUD; ABDU; SOBHY, 2017) e fluorescência (MA; ZENG; DUAN, 2019; PORTUGAL *et al.*, 2023; VIEIRA *et al.*, 2021). A fluorescência se destaca por ser uma técnica óptica de detecção rápida e sensível (DOU *et al.*, 2022; LAKOWICZ, 2006; TANG *et al.*, 2022), com baixos limites de detecção e faixas lineares de concentração excelentes (DA SILVA *et al.*, 2020; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007). Além disso, a fluorescência pode determinar íons metálicos, suprimindo ou aumentando a intensidade fluorescente em espécies orgânicas e inorgânicas (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

Nesse contexto, há muitos estudos focados no desenvolvimento de novos sensores químicos para análises fluorimétricas de metais em diversas amostras. Substâncias heterocíclicas, como triazóis, imidazóis, tiofenos, tiazóis e piridinas (ALHAMAMI; ALGETHAMI; KHAN, 2023; MAHESH; KARPAGAM; PANDIAN, 2019; WANG *et al.*, 2020) têm se destacado. Iminas também foram relatadas como sensores químicos para metais com excelente seletividade e sensibilidade (BERHANU *et al.*, 2019; FRANCO *et al.*, 2021). A combinação de estruturas heterocíclicas com grupos funcionais iminas na mesma molécula pode aprimorar o sensor químico. Os bis-iminas tiazóis são uma opção promissora para o desenvolvimento de sensores para determinação de metais. A estrutura desses bis-iminas tiazóis favorece a formação de complexos metálicos, incluindo com  $Pb^{2+}$ , possivelmente exibindo intensidades fluorescentes significativas. A investigação do uso dessas moléculas para quantificação seletiva de  $Pb^{2+}$  é, portanto, de grande interesse. Essa classe de moléculas já demonstrou sua relevância em catálise e aplicações biológicas, como atividade anticâncer e antibacteriana (MAMIDALA *et al.*, 2021; SRIKANTH *et al.*, 2020; TANG *et al.*, 2022).

Este estudo relata pela primeira vez o uso de bis-iminas tiazóis como sensor fluorescente seletivo para determinação de  $Pb^{2+}$  em amostras de água, solo, urina sintética e saliva sintética. O método desenvolvido apresenta vantagens como alta sensibilidade, seletividade, rapidez, segurança para operadores e baixo consumo de reagentes, alinhado a um método de síntese verde.

## Material e Métodos

As bis-iminas de tiazol foram sintetizadas utilizando uma metodologia verde por meio de uma reação multicomponente. Para isso, em um tubo de vidro Pyrex de 10 mL, foram adicionados tiocarboidrazida (0,5 mmol), 2-bromoacetofenona (0,75 mmol), um aldeído aromático (1,0 mmol), ácido acético 20% molar e etanol (4 mL). O tubo selado foi colocado na cavidade do reator de micro-ondas (CEM Discovery), com potência máxima de 50 W, e a mistura foi aquecida a 40 °C por 30 minutos. Após a reação, a mistura foi resfriada em banho de gelo, formando um precipitado. Este precipitado foi centrifugado e lavado com etanol frio, e o sobrenadante foi refrigerado para nova precipitação, repetida duas vezes. O precipitado foi então purificado por recristalização em etanol, filtrado a vácuo e lavado com etanol frio. As bis-iminas de tiazol T1, T2 e T3 foram sintetizadas a partir de 2-hidroxibenzaldeído, 2-cianobenzaldeído e 2-nitrobenzaldeído, respectivamente.

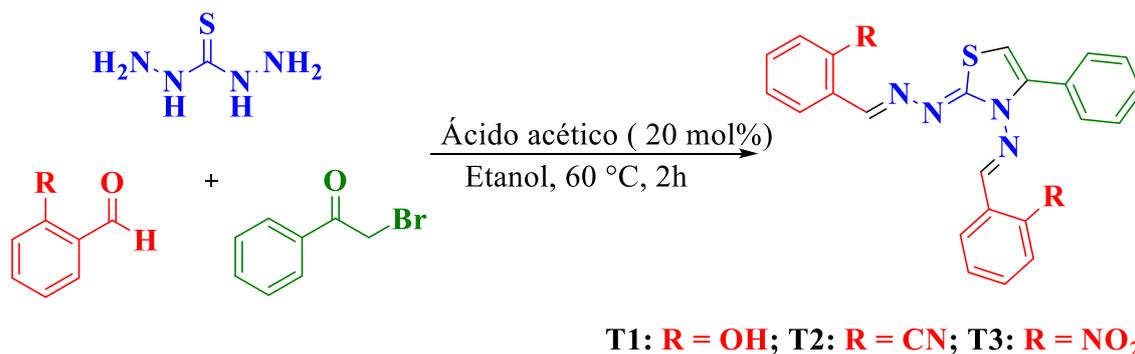
O pH desempenha um papel crucial nas reações de complexação. Assim, a reação foi analisada com o pH da solução variando de 3,0 a 10,0 usando uma solução tampão de fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . A seletividade dos ligantes com metais foi estudado em cada valor de pH entre as bis-iminas de tiazóis e os íons metálicos ( $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ). Uma análise foi realizada para identificar metais que poderiam afetar os resultados, estudando a presença de outros metais e sua interferência no sinal analítico. As

reações foram realizadas no pH de complexação ideal, mantendo uma razão molar 1:1 para  $\text{Pb}^{2+}$  com íons de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ .

Foram feitas otimizações nas condições de reação, incluindo tempo de reação, força iônica, concentração de T3 e estabilidade da luminescência da molécula. Essas otimizações visaram melhorar a precisão e exatidão do método. Para a determinação de  $\text{Pb}^{2+}$ , 30  $\mu\text{L}$  de bis-imina T3 ( $1,26 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) e 680  $\mu\text{L}$  de tampão pH = 3 foram adicionados a uma cubeta. Foram então adicionados volumes variados de água, amostra e solução padrão de  $\text{Pb}^{2+}$ , totalizando 3000  $\mu\text{L}$ . A análise foi realizada com o espectrofotômetro de fluorescência AvaSpec-2048L (Avantes, Netherlands), determinando linearidade, seletividade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), precisão intermediária, precisão intra-dia e exatidão, conforme padrões da ANVISA de 2017. Estudos de recuperação foram conduzidos em três níveis de concentração (1, 5 e 9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para avaliar a precisão do método.

## Resultados e Discussão

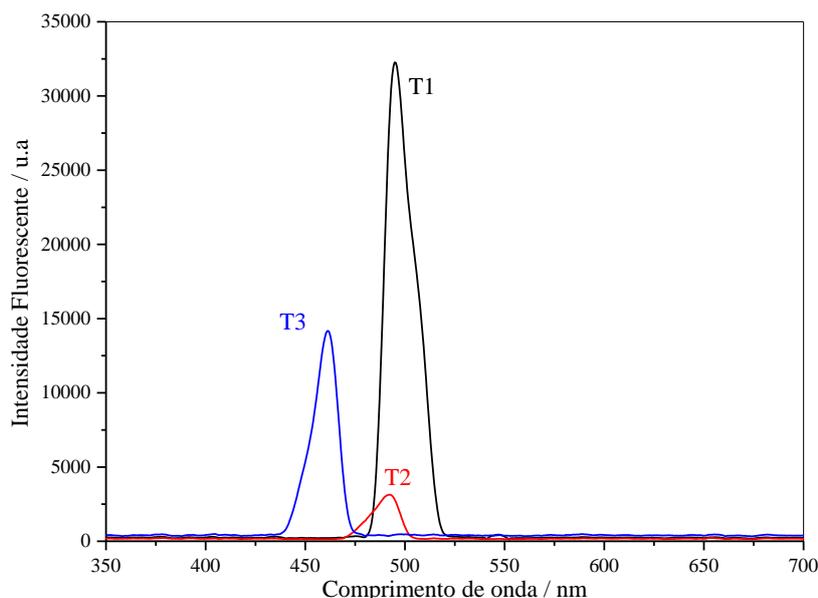
A partir da reação multicomponente foi possível sintetizar as bis-iminas tiazóis, T1, T2 e T3, Fig 1. A molécula foi caracterizada via RMN, infravermelho e espectrometria de absorção, indicando a confiabilidade quanto a inferência de sua fórmula estrutural.



**Figura 1.** Síntese das bis-iminas de tiazol T1, T2 e T3.

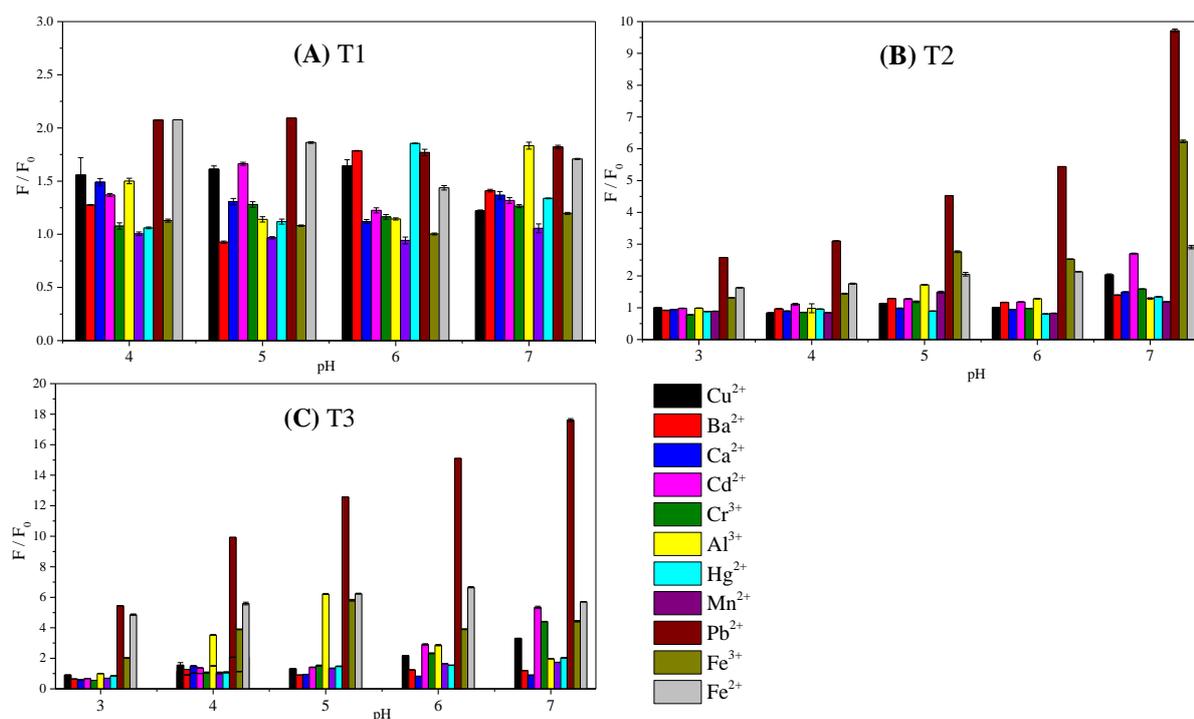
Foram realizados testes de fluorescência com a solução estoque de bis-iminas de tiazol para determinar os comprimentos de onda de emissão ( $\lambda_{\text{EMS}}$ ) e excitação ( $\lambda_{\text{EXC}}$ ) das moléculas T1, T2 e T3. O escaneamento revelou alta luminescência entre 300 e 650 nm, e os comprimentos de onda com o sinal analítico mais alto foram escolhidos. A partir dos espectros de fluorescência, Fig.2, T1 apresentou  $\lambda_{\text{EMS}} = 500 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{EXC}} = 490 \text{ nm}$ , T2 apresentou  $\lambda_{\text{EMS}} = 485 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{EXC}} = 480 \text{ nm}$ , e a molécula T3 apresentou  $\lambda_{\text{EMS}} = 455 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{EXC}} = 430 \text{ nm}$ , sendo estes valores fixados para o estudo.

As bis-iminas de tiazol T1, T2 e T3 foram testadas para a seletividade com cátions metálicos  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , com concentração de  $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . A análise revelou que a T1 não é seletiva para nenhum metal em nenhum pH, apresentando sinais elevados para todos os metais testados. A T2 mostrou seletividade para  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em pH = 3 e 4, mas com interferências significativas de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . A T3, por outro lado, apresentou as maiores intensidades de fluorescência para  $\text{Pb}^{2+}$  em pH = 3, em comparação com outros metais, tornando-a a escolha ideal para a determinação de  $\text{Pb}^{2+}$  devido à sua excelente resposta analítica neste pH, Fig.3.



**Figura 2.** Intensidade luminescente das moléculas T1, T2 e T3, nos comprimentos de onda de excitação de 490, 480 e 430 nm, respectivamente, e comprimentos de onda de emissão de 500, 485 e 455 nm, respectivamente. (Smooth 20)

Os resultados mostram que  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  são potenciais interferentes na determinação de  $Pb^{2+}$ , com erros relativos superiores a  $\pm 10\%$  (Tab. 1). A análise na Figura 3(C) revela que, a pH 3, tanto  $Fe^{2+}$  quanto  $Fe^{3+}$  afetam a quantificação de  $Pb^{2+}$ . Entre eles,  $Fe^{3+}$  apresenta maior erro relativo em comparação com  $Fe^{2+}$  quando ambos estão presentes na razão 1:1 com  $Pb^{2+}$ . Para reduzir a interferência de  $Fe^{3+}$ , pode-se adicionar 100  $\mu L$  de ácido ascórbico ( $10^{-2}$  mol  $L^{-1}$ ), o que diminui o erro de -18,3% para -0,8% (Tab. 1).

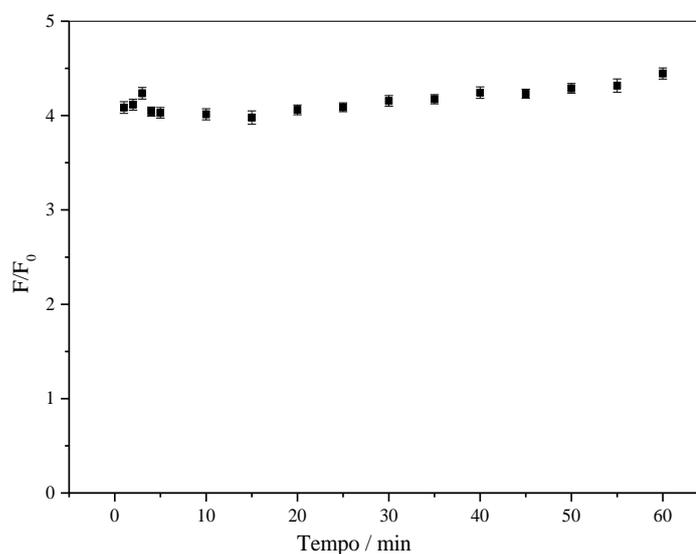


**Figura 3.** Estudo da seletividade e pH das moléculas (A) T1 a  $1,25 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ , (B) T2 a  $1,02 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  e (C) T3 a  $1,14 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ , com tempo de integração de 3 s, tempo de reação de 3 min,  $n = 3$ . Concentrações dos íons metálicos de  $1,25 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ .

**Tabela 1.** Estudo da interferência na determinação de  $Pb^{2+}$  ( $n = 3$ ) com a molécula T3 a pH 3.

Interferente	$Pb^{2+}$ : Interferent ratio	Erro Relativo (%)
$Cu^{2+}$	1:1	-3.7
$Ba^{2+}$	1:1	-7.0
$Ca^{2+}$	1:1	-5.0
$Cd^{2+}$	1:1	4.9
$Cr^{3+}$	1:1	3.5
$Al^{3+}$	1:1	8.3
$Hg^{2+}$	1:1	5.0
$Mn^{2+}$	1:1	-16.0
$Fe^{2+}$	1:1	5.7
$Fe^{3+}$	1:1	-18.3
$Fe^{3+}$ com ácido ascórbico	1:1	-0.8

Em uma cubeta de quartzo, foram adicionados 60  $\mu L$  de T3 ( $1,25 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ ), 680  $\mu L$  de tampão fosfato 0,2 mol  $L^{-1}$  pH 3, 1540  $\mu L$  de água e 720  $\mu L$  de  $Pb^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ ). A amostra foi irradiada por 1 a 60 minutos, com leituras a cada minuto. A Figura 4 mostra que o sinal de intensidade foi intenso, com uma razão entre as intensidades fluorescentes ( $F$  (molécula com metal) /  $F_0$  (somente a molécula)) superior a 1, permanecendo cerca de 4 durante o período. O tempo de 3 minutos foi escolhido devido à intensidade máxima observada, e a razão não mudou significativamente após esse tempo.

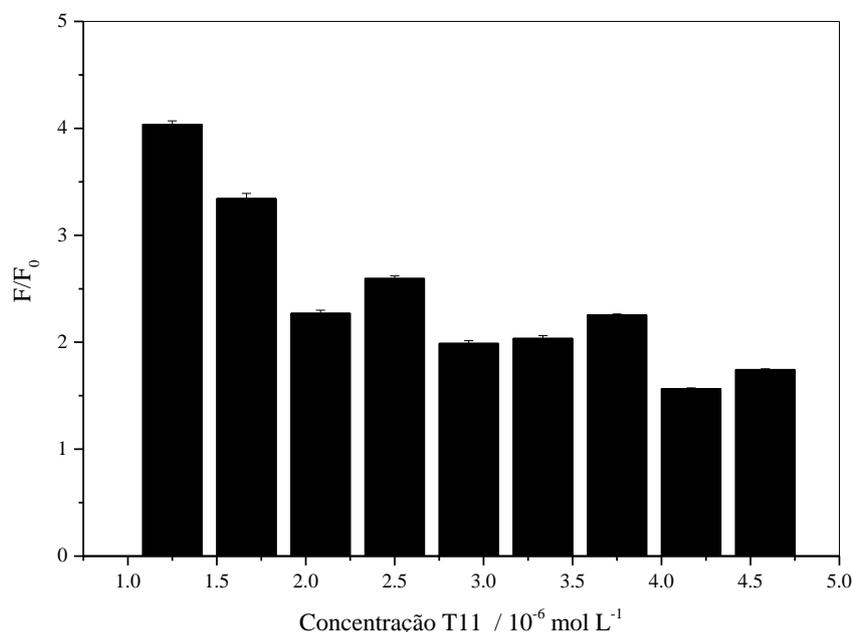


**Figura 4.** Diferença entre as intensidades fluorescentes da bis-imina de tiazol T3 na presença de  $Pb^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ ) com emissão a 455 nm em função do tempo em minutos, pH 3, com  $n = 3$ .

Foi adicionado um volume fixo da solução de T3 e tampão pH 3 a uma cubeta de quartzo, variando o volume de água destilada e NaCl, que foi adicionado de 0 a 1 mol  $L^{-1}$  em incrementos de 0,1 mol  $L^{-1}$ . Assim, T3 demonstrou alta estabilidade no estudo da força iônica, se mostrando sem variações ao longo do incremento.

O efeito da concentração do ligante T3 foi estudado na faixa de  $1,14 \times 10^{-6}$  a  $8,33 \times 10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ . Para uma concentração de  $1,14 \times 10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ , a resposta analítica foi máxima, e essa concentração foi selecionada para estudos subsequentes (Figura 4). Acima da concentração de

$5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , o sinal do equipamento saturou, mostrando uma eficácia limitada para estudo quando o ligante está em excesso.

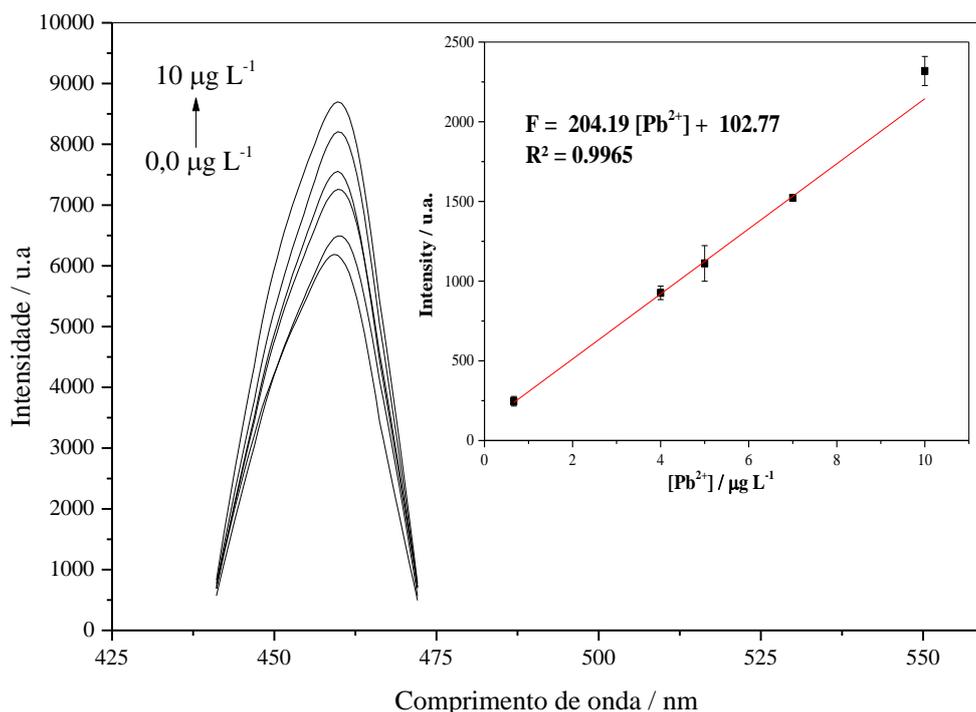


**Figura 4.** Efeito da concentração do ligante T3

Os parâmetros de desempenho analítico foram avaliados sob condições experimentais ótimas. O coeficiente de correlação ( $r$ ) foi 0,9987 e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi 0,9965. A curva de calibração (Figura 5) exibiu boa linearidade na faixa de trabalho de  $0,67$  a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . A equação de calibração é dada por  $F = 204,19[\text{Pb}^{2+}] + 102,77$ , onde  $[\text{Pb}^{2+}]$  está em  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 3$ ) e  $F$  é a variação na intensidade de emissão. Assim, o LOD e o LOQ foram  $0,18$  e  $0,62 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. A precisão do método proposto foi estimada por meio de ensaios de repetibilidade ( $n = 12$ ) em três níveis de concentração, obtendo-se % RSD (Desvio Padrão Relativo) inferior a 5, conforme estabelecido pela AOAC para precisão intra-dia e inter-dia, conforme mostrado na Tabela 2. O método demonstrou resultados satisfatórios em termos de precisão, confirmando sua viabilidade para a determinação de  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Tabela 2.** Desvio padrão relativo (RSD) em três níveis de concentração ( $n = 12$ ).

Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	%RSD	
	Intradia	Interdia
0.67	2.00	1.91
3.00	1.45	2.28
10.0	1.09	1.46



**Figura 5.** Espectro de fluorescência em função das concentrações de  $\text{Pb}^{2+}$ . Detalhe: curva de calibração linear e linha de melhor ajuste para  $\text{Pb}^{2+}$  na faixa de concentração de  $0,0 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 3$ ).

Estudos de recuperação foram realizados para amostras de água de lagoa, água mineral, água de torneira, urina sintética, saliva sintética e solos em três níveis de concentração. Os resultados estão mostrados na Tabela 4, e as recuperações obtidas variaram de 83,53% a 119,10%. Os resultados provaram ser confiáveis e dentro da faixa de 60% a 120% para recuperação, conforme os padrões da AOAC.

As amostras de água, urina sintética, saliva sintética e solo foram analisadas pelos métodos proposto e de referência (FAAS). As amostras foram enriquecidas com  $0,509 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  foram diluídas e analisadas por fluorescência. A Tabela 4 revela erros relativos abaixo de 13% para o método proposto, com uma análise estatística (teste t pareado) indicando que não há diferenças significativas entre os métodos.

**Tabela 4.** Determinação de chumbo em amostras pelo método proposto e pelo método de referência.

Amostra	Add. / $\text{mg L}^{-1}$	Método		Erro relativo   / %	p-valor	
		FAAS / $\text{mg L}^{-1}$	Fluorescência / $\text{mg L}^{-1}$			
Água mineral	0,509	$0,529 \pm 0,01$	$0,486 \pm 0,05$	8,12	33,19	
Água da lagoa	0,509	$0,558 \pm 0,02$	$0,571 \pm 0,29$	0,51		
Água de torneira	0,509	$0,562 \pm 0,01$	$0,442 \pm 0,13$	11,3		
Urina sintética	0,509	$0,578 \pm 0,01$	$0,499 \pm 0,05$	12,7	<0,0001	
Saliva sintética	0,509	$0,598 \pm 0,01$	$0,534 \pm 0,01$	10,6	0,0675	
Solo	G1	-	$1,50 \times 10^5 \pm 0,95$	$1,60 \times 10^5 \pm 7,07$	6,67	0,7292
	G2	-	$1,17 \times 10^4 \pm 0,22$	$1,10 \times 10^4 \pm 28,99$	5,98	
	G3	-	$4,77 \times 10^4 \pm 0,36$	$4,55 \times 10^4 \pm 2,33$	4,60	
	G4	-	$1,02 \times 10^5 \pm 3,59$	$9,50 \times 10^4 \pm 120,21$	6,86	

**Tabela 3.** Determinação de chumbo em amostras reais utilizando o método proposto, incluindo o estudo de recuperação.

Amostra	Add / $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado / $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação (%)	
<b>Torneira</b>	1,00	$0,83 \pm 0,04$	83,5	
	5,00	$5,17 \pm 0,16$	103,4	
	9,00	$7,81 \pm 0,13$	86,8	
<b>Água Mineral</b>	1,00	$1,14 \pm 0,08$	114,4	
	5,00	$4,92 \pm 0,86$	98,5	
	9,00	$8,60 \pm 0,15$	95,6	
<b>Lagoa</b>	1,00	$0,83 \pm 0,05$	82,9	
	5,00	$5,18 \pm 0,91$	103,7	
	9,00	$10,1 \pm 0,29$	112,4	
<b>S1</b>	1,00	$1,04 \pm 0,04$	103,7	
	5,00	$5,09 \pm 0,33$	101,9	
	9,00	$9,84 \pm 0,31$	109,3	
<b>S2</b>	1,00	$0,85 \pm 0,04$	85,6	
	5,00	$4,60 \pm 0,15$	92,0	
	9,00	$9,52 \pm 0,16$	105,8	
<b>S3</b>	1,00	$0,91 \pm 0,04$	91,4	
	5,00	$5,44 \pm 0,07$	108,9	
	9,00	$8,94 \pm 0,23$	99,3	
<b>S4</b>	1,00	$1,07 \pm 0,04$	107,8	
	5,00	$4,65 \pm 0,08$	92,9	
	9,00	$8,97 \pm 0,09$	99,7	
<b>S5</b>	1,00	$1,10 \pm 0,04$	110,5	
	5,00	$4,99 \pm 0,53$	99,9	
	9,00	$9,08 \pm 0,79$	100,9	
<b>Urina sintética</b>	U1	$2,00$	$1,98 \pm 0,67$	99,5
	U2	$5,00$	$5,95 \pm 0,55$	119,1
	U3	$9,00$	$8,93 \pm 0,05$	99,2
<b>Saliva sintética</b>	AD1	$1,00$	$0,96 \pm 0,08$	95,9
	AD5	$5,00$	$4,98 \pm 0,90$	99,7
	AD9	$9,00$	$9,48 \pm 0,09$	105,3
<b>Solo</b>	G1	-	$1,70 \times 10^5 \pm 7,07$	-
	G2	-	$1,10 \times 10^4 \pm 28,99$	-
	G3	-	$5,00 \times 10^4 \pm 2,33$	-
	G4	-	$9,20 \times 10^4 \pm 120,21$	-

### Conclusões

Foi desenvolvido um método eficiente para quantificar  $\text{Pb}^{2+}$  usando um novo ligante da classe das bis-iminas de tiazol, atuando como sensor fluorescente. Este método proposto foi aplicado para determinar  $\text{Pb}^{2+}$  em água, solos, urina, saliva e cachaça, demonstrando ser preciso, exato, simples, rápido, com boa faixa linear e ajustes de dados. Além disso, a reação utilizada para a determinação de  $\text{Pb}^{2+}$  é inédita e demonstrou seletividade e sensibilidade para este cátion metálico em  $\text{pH} = 3$ .

A validação do método, comparando-o com o método de referência (FAAS), confirmou sua confiabilidade e comprovou ser uma alternativa viável e precisa para a análise de  $Pb^{2+}$  em amostras. Assim, sob condições ótimas, o LOD foi de  $0,18 \mu g L^{-1}$  e o LOQ foi de  $0,62 \mu g L^{-1}$ , com faixa linear de  $0,67$  a  $10 \mu g L^{-1}$ . Devido à sua natureza rápida, com tempo de resposta de três minutos, a frequência analítica é de 20 amostras por hora. O método desenvolvido apresenta vantagens como alta sensibilidade e baixo consumo de reagentes, utilizando moléculas de bis-iminas de tiazol como sensor, que exibem uma boa resposta analítica e seletividade para o íon metálico.

### Agradecimentos

A Universidade Federal de Viçosa, ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica, à FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro, e à CAPES pela bolsa concedida.

### Referências

- Alhamami, M. A. M.; Algethami, J.S.; Khan, S. A Review on Thiazole Based Colorimetric and Fluorimetric Chemosensors for the Detection of Heavy Metal Ions. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 0(0), p. 1–25, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408347.2023.2197073>
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Human Health Sciences. Support Document to the 2019 Substance Priority List (Candidates for Toxicological Profiles) Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Human Health Sciences, p. 1–12, 2022.
- Berhanu, A. L. *et al.* A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 116, p. 74–91, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.025>
- Da Silva, E.K. N. *et al.* A fluorescence digital image-based method using a 3D-printed platform, and a UV-LED chamber made of polyacid lactic for quinine quantification in beverages. **Microchemical Journal**, 157, p. 104986, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104986>
- Das, Moumita *et al.* Aggregation-aided SERS: Selective detection of arsenic by surface-enhanced Raman spectroscopy facilitated by colloid cross-linking. **Talanta**, 253, p. 123940, 2023. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123940>
- De Almeida, J.P. B. *et al.* Lab-on-a-Drone: remote voltammetric analysis of lead in water with real-time data transmission. **Analytical Methods**, 15(37), p. 4827–4833, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D3AY01088K>
- De Oliveira, M. K. F. *et al.* A color reaction for the determination of  $Cu^{2+}$  in distilled beverages employing digital imaging. **Analytica Chimica Acta**, 1177, p. 338844, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338844>
- Dos Santos, V. B. *et al.* A versatile and robust electrochemical flow cell with a boron-doped diamond electrode for simultaneous determination of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  ions in water samples. **Analytical Methods**, 6(21), p. 8526–8534, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4AY01811G>
- Dos Santos, V. B. *et al.* An electrochemical analyzer for in situ flow determination of  $Pb(II)$  and  $Cd(II)$  in lake water with on-line data transmission and a global positioning system. **Analytical Methods**, 7(7), p. 3105–3112, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5AY00012B>
- Dou, J. *et al.* Photodiagnosis and Photodynamic Therapy Urine fluorescence spectroscopy combined with machine learning for screening of hepatocellular carcinoma and liver cirrhosis. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, 40, p. 103102, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2022.103102>
- Franco, M. O. K. *et al.* Molecular and Biomolecular Spectroscopy Microanalysis based on paper device functionalized with cuprizone to determine  $Cu^{2+}$  in sugar cane spirits using a smartphone. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 253, p. 119580, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119580>



Franco, M. O. K. *et al.* Microanalysis based on paper device functionalized with cuprizone to determine Cu<sup>2+</sup> in sugar cane spirits using a smartphone. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 253, p. 119580, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119580>

Huang, Y. *et al.* Health risks of industrial wastewater heavy metals based on improved grey water footprint model. **Journal of Cleaner Production**, 377, p. 134472, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134472>

Kouzbour, S. *et al.* A novel approach for removing cadmium from synthetic wet phosphoric acid using sulfide precipitation process operating in batch and continuous modes. **Minerals Engineering**, 187, p. 107809, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107809>

Lakowicz, J. R. **Introduction to Fluorescence Sensing**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9003-5>

Li, W. *et al.* One-Pot synthesis of MWCNTs/Fe-MOFs nanocomposites for enhanced adsorption of As(V) in aqueous solution. **Applied Surface Science**, 609, p. 155304, 2023. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155304>

Lyu, X.; Tao, R.; Zhang, T. Pre-combustion mercury removal with co-production of hydrogen via coal electrolysis. **Journal of Environmental Sciences**, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.09.017>

Ma, Y.; Zeng, K.; Duan, T. Fast and clean determination of total selenium in biological materials by an improved oxygen flask combustion method combined with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Microchemical Journal**, 148, p. 743–747, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.064>

Mahesh, K.; Karpagam, S.; Pandian, K. **How to Design Donor–Acceptor Based Heterocyclic Conjugated Polymers for Applications from Organic Electronics to Sensors**. Springer International Publishing, 377, 2019. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0237-4>

Mahmoud, M. E.; ABDOU, A. E. H.; SOBHAY, M. E. Engineered nano-zirconium oxide-crosslinked-nanolayer of carboxymethyl cellulose for speciation and adsorptive removal of Cr(III) and Cr(VI). **Powder Technology**, 321, p. 444–453, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.041>

Maia, M. V. *et al.* Carbon dots on paper for determination of Cu<sup>2+</sup> in Sugar Cane Spirits samples for fluorescence digital image-based method. **Microchemical Journal**, 179, p. 107500, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107500>

Mamidala, S. *et al.* Microwave irradiated one pot, three component synthesis of a new series of hybrid coumarin based thiazoles: Antibacterial evaluation and molecular docking studies. **Journal of Molecular Structure**, 1225, p. 129114, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129114>

Meng, M. *et al.* An Integrated Model for Input and Migration of Mercury in Chinese Coastal Sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 53(5), p. 2460–2471, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06329>

Nag, R.; CUMMINS, E. Human health risk assessment of lead (Pb) through the environmental-food pathway. **Science of The Total Environment**, 810, p. 151168, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151168>

Neto, D.O.M. *et al.* Iron oxide / carbon nanotubes / chitosan magnetic composite film for chromium species removal. **Chemosphere**, 218, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.080>

Oliveira, J. L.de. Emprego da folha e de material extraído da folha de ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Miller) na remoção de íons Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> de soluções aquosas. **Dissertação de Mestrado, UFOP**, 2019.

Portugal, L.A. *et al.* Multi-commutated flow system for inorganic selenium speciation in infusion tea samples by chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, 252, p. 123897, 2023. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123897>

Shirkhanloo, H. *et al.* Simultaneously speciation of mercury in water, human blood and food samples based on pyrrolic and pyridinic nitrogen doped porous graphene nanostructure. **Food Chemistry**, 403, p. 134394, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134394>



Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. **Análise Instrumental**. Brooks/Col ed. *E-book*.

Srikanth, M. *et al.* Design and synthesis of new thiazoles by microwave-assisted method: Evaluation as an anti-breast cancer agents and molecular docking studies **Synthetic Communications**, 50(16), p. 2488–2501, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00397911.2020.1781184>

Tang, C. *et al.* Quality control of woody edible oil: The application of fluorescence spectroscopy and the influencing factors of fluorescence. **Food Control**, 142, p. 109275, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109275>

Toito, W. *et al.* Chitosan-modified cotton thread for the preconcentration and colorimetric trace determination of Co (II). **Microchemical Journal**, 158, p. 105137, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105137>

Vieira, M.C. R. *et al.* Novel Hg (II) selective fluorescent green sensor based on carbon dots synthesized from starch and functionalized with methimazole. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 213, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112043>

Wang, S. *et al.* Highly selective fluorescence turn-on determination of Pb (II) in Water by in-situ enrichment of Pb (II) and MAPbBr<sub>3</sub> perovskite growth in sulfydryl functionalized mesoporous alumina film. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, 326, p. 128975, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128975>

Wang, T. *et al.* Fluorescent chemosensors based on conjugated polymers with N-heterocyclic moieties: Two decades of progress. **Polymer Chemistry**, 11(18), p. 3095–3114, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0py00336k>

Wang, Z. *et al.* Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil. **Journal of Cleaner Production**, p. 134043, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134043>

WHO. Guidelines for Drinking-Water Quality. **World Health Organization**, p. 415–418, 2022.

Zwolak, A. *et al.* Sources of Soil Pollution by Heavy Metals and Their Accumulation in Vegetables: a Review. **Water, Air, and Soil Pollution**, 230(7), 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4221-y>