

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**PAULO VITOR MAZUQUE LIMA**

**UTILIZAÇÃO DE HETEROCICLOS 1,2,3-TRIAZÓLICOS PARA A RETENÇÃO E  
RECUPERAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS CONTAMINADOS COM METAIS**

**Caçapava do Sul**

**2021**

**PAULO VITOR MAZUQUE LIMA**

**UTILIZAÇÃO DE HETEROCICLOS 1,2,3-TRIAZÓLICOS PARA A RETENÇÃO E  
RECUPERAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS CONTAMINADOS COM METAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Geologia da  
Universidade Federal do Pampa, como  
requisito parcial para obtenção do Título de  
Bacharel em Geociências.

Orientador(a): Jaqueline Pinto Vargas

**Caçapava do Sul**

**2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

L732u	Lima, Paulo Vitor Mazuque Utilização de heterociclos 1,2,3-triazólicos para a retenção e recuperação de corpos hídricos contaminados com metais / Paulo Vitor Mazuque Lima. 43 p.  Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade Federal do Pampa, GEOLOGIA, 2021. "Orientação: Jaqueline Pinto Vargas".  1. Heterociclos 1,2,3-triazólicos. 2. Descontaminação de recursos Hídricos. 3. Elementos Metálicos. 4. Cobre. I. Título.
-------	--

**PAULO VITOR MAZUQUE LIMA**

**UTILIZAÇÃO DE HETEROCICLOS 1,2,3-TRIAZÓLICOS PARA A RETENÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS CONTAMINADOS COM METAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Geologia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 30 de setembro de 2021.

Banca examinadora:

---

Prof. Dra. Jaqueline Pinto Vargas  
Orientadora  
UNIPAMPA

---

Prof. Dra. Carolina Ferreira de Matos Jauris  
UNIPAMPA

---

Eng. Geólogo: Rui Sergio Saraiva Duarte Júnior

---

Assinado eletronicamente por **JAQUELINE PINTO VARGAS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/10/2021, às 11:08, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Rui Sérgio Saraiva Duarte Junior, Usuário Externo**, em 07/10/2021, às 16:52, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 08/10/2021, às 08:52, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0632940** e o código CRC **323B27B2**.

Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul

## AGRADECIMENTO

A todos que estiveram comigo nesta jornada que culmina neste presente trabalho. Que mesmo diante das adversidades, conflitos, perdas e momentos de melancolia estiveram presentes, mas gostaria de lembrar que estes momentos se alternam com os de euforia, alegria e felicidade. Pois a vida é marcada por momentos de rir e de chorar.

Agradeço a todos de forma igual, sem títulos ou profissões, pois todos somos iguais e cada um teve um mérito igualmente importante para mim:

A Luzia e João, meus pais que me apoiaram nas minhas escolhas e me ajudaram da forma que foi possível e sempre fazendo o possível por mim;

A Jaque, por sempre me ajudar e me aturar, demonstrando que uma professora pode ser amiga de um aluno;

A Lucas, Dimitri, Kiara, Eliza, Gabriela, Will, Marins e Jean, e demais, por serem ótimos colegas de turma que mesmo diante dos desafios, permanecemos juntos a tudo que viria;

A Cruz, Pexe, Lucão, Samuel e Arthur, pelas altas jogatinas com momentos de risadas e de frustrações;

A Rhaíssa, Nicolas, Júlia, Ana, Léo, Gislene, Ingrid, João, e demais membros da AGM Jr., tanto os novos quanto os futuros que ainda virão, por ajudarem a manter este sonho de uma EJ em nosso campus;

A Anna, Alex e Maria, por conviver com vocês, mesmo que só por um breve momento, fico feliz em conhecer nem que seja um pouco de cada um e por me ensinarem como é morar em um grupo além da nossa família;

A Milena, que mesmo por conversas rápidas e algumas vídeo chamadas conseguia me alegrar mesmo nos dias mais tristes.

Gostaria de honrar aqueles que perdi ao longo deste tempo:

A Anselma Mazuque, minha tia que veio a partir de inesperada e que nunca a esquecerei;

A Daniela Rosso Tolfo, educadora maravilhosa que sempre dava suas aulas com um sorriso no rosto, que veio a falecer devido ao COVID-19;

A Atílio Mazuque e Nanci Silva Lima, ambos meus avós que vieram partir em 2016;

A Loli e Lili, minhas cadelas que estiveram bons 15 anos comigo a ponto de as considerar como minhas irmãs.

A todos que fizeram parte da minha vida e que me deram a honra de participar de um pequeno capítulo de suas vidas. Muito Obrigado!

“As flores nascem e depois murcham. As estrelas brilham, mas algum dia se extinguem. Comparado a isso, a vida do homem é nada mais do que um simples piscar de olhos, um breve momento. Nesse pouco tempo, as pessoas nascem, riem, choram, lutam, são feridas, sentem alegria, tristeza, odeiam alguém, amam alguém. Tudo isso em um só momento.”

Shaka de Virgem

## RESUMO

Embora a maioria dos processos de tratamento e descarte dos resíduos domésticos ou industriais tenham protocolos rigorosos de segurança ambiental, infelizmente, há sempre uma margem de não recuperação durante os seus processos, podendo causar contaminação ambiental através de fluidos, gases ou materiais secos. Ao escapar para a natureza, estes poluentes dos mais diversos níveis de contaminação podem causar danos irreversíveis a fauna e a flora local, além de inutilidade do solo, pois, tanto na configuração de resíduos de baixo impacto ambiental quanto na forma de compostos químicos, estes materiais muitas vezes contêm metais pesados, os quais são de toxicidade extremamente alta. Com o intuito de diminuir progressivamente os impactos ambientais oriundos do desenvolvimento doméstico e industrial, houve expressivo aumento de práticas para a prevenção e recuperação do meio ambiente ao longo das últimas décadas. Diante do exposto, o presente trabalho possui como objetivo principal de desenvolver uma técnica para a descontaminação por metais em recursos hídricos por meio da reação de complexação entre um ligante orgânico e centros metálicos. Assim, vislumbra-se, no futuro, ser utilizado para o restauro de corpos d'água ou tratamento dos mesmos. A metodologia de trabalho está centrada na pesquisa experimental sobre a reação de complexação entre o ligante triazólico aos centros metálicos: Cu (II), Fe (III) e Pb (II). A partir do método químico otimizado, objetivou-se remover os metais contaminantes por meio da reação de complexação pesquisada e determinar os metais remanescentes em solução. Buscava-se obter seis complexos metálicos do ligante 1,2,3-triazólico com íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com baixa solubilidade em água em pH 5 e 7, porém obtendo um provável complexo metálico do ligante e o íon férrico em pH 7.

Palavras-Chave: Poluente; Descontaminação; Metais Pesados; Recursos Hídricos; Complexação; Cobre; Ferro; Chumbo.



## ABSTRACT

Although most of the treatment and disposal processes of domestic or industrial residues have strict environmental safety protocols, unfortunately, there is always a marginal loss during their processes, which can cause environmental contamination, either by water, gas or dry means. In this way, allowing these pollutants of the most diverse levels of contamination to escape into nature, from residues of low environmental impact to chemical compounds, often containing heavy metals, which are extremely toxic and can cause irreversible damages to the local fauna and flora, besides uselessness of the soil. In order to progressively reduce the environmental impacts from domestic and industrial development, there has been a significant increase in practices for the prevention and recovery of the environment over the past decades. In view of the above, the present study has as its main objective the development of a technique for the decontamination of metals in water resources by the complexation reaction between an organic ligand and metal centers. It is intended, in the future, to use this technique for the restoration or treatment of water bodies. The work methodology is centered on experimental research on the complexation reaction between the triazole ligand and the metal centers: Cu (II), Fe (III) and Pb (II). Finally, the research determined the remaining metals in solution. It was sought to obtain six metal complexes of the 1,2,3-triazole ligand with  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ions with low water solubility at pH 5 and 7, but obtaining a probable metal complex of the ligand and the ferric ion at pH 7.

Keywords: Pollutant; Decontamination; Heavy Metals; Water Resources; Complexing; Copper; Iron; Lead.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização.....	3
Figura 2: Áreas de estudo.....	4
Figura 3: Mapa de Bacias Hidrográficas no Município de Caçapava do Sul - RS.....	9
Figura 4: Mapa Geológico de Caçapava do Sul.....	11
Figura 5: Mapa Geológico Regional 1.....	12
Figura 6: Mapa Geológico Regional 2.....	13
Figura 7: Mapa de Ocorrência Mineral.....	16
Figura 8: Exemplos de compostos 1,2,3-triazólicos derivados de carboidratos com atividade biológica.....	17
Figura 9: Reação de síntese de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos.....	18
Figura 10: Modelo esquemático de um complexo contendo um centro metálico (M+) cercado por seis ligantes (L).....	18
Figura 11: Exemplo das estruturas aquocomplexas de Cu(II), Pb(II) e Fe(III), respectivamente.....	19
Figura 12: Reação de substituição: os seis ligantes H <sub>2</sub> O são substituídos por três ligantes 1,2,3-triazólicos.....	19
Figura 13: Esquema de reação para obtenção de complexos metálicos com ligantes 1,2,3-triazólicos derivado da galactose.....	20
Figura 14: Estrutura do complexo binuclear [Cu <sub>2</sub> L(m-SO <sub>4</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (L = 3,5-bis(bis(piridina-2-ilmetil)amino)metil)-4H-1,2,4-triazol-4-amina) descrito por Yan e colaboradores.....	20
Figura 15: Estrutura do complexo neutro [(L) <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ] (L = 2-[(4-fenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil]piridina) descrito por Crowley e colaboradores.....	21
Figura 16: Estrutura do complexo neutro [Cu(Hdatrz)] descrito por Gewirth e colaboradores.....	21
Figura 17: Estrutura do complexo [PbCl(L)] <sub>n</sub> (L = 4-amino-3-(4-piridil)-5-mercaptop-1,2,4-triazólico) descrito por Li e colaboradores.....	22
Figura 18: Estrutura do complexo bis[1,2,4-triazol-3-(o-tolioximetil)-4-amino-5-tiolato] de chumbo(II) descrito por Narayana e Gajendragad.....	22
Figura 19: Estrutura do complexo de ferro contendo ligantes mistos de carbenos tetradentados N-heterocíclicos e 1,2,3-triazóis descrito por Kühn e colaboradores.....	23
Figura 20: Estrutura do complexo [Fe(III)(Hdpt)Cl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]•H <sub>2</sub> O descrito por Tong e colaboradores.....	23
Figura 21: Amostra armazenada.....	24
Figura 22: Filtrar amostra antes de evaporar.....	26
Figura 23: Amostras na chapa aquecedora.....	26
Figura 24: Corpo de fundo no Béquer.....	27
Figura 25: Triazólico sobre agitação.....	29
Figura 26: Balão volumétrico e Processo de evaporação no Rotoevaporador.....	29
Figura 27: Síntese de ligante galactopiranosídeo 1,2,3-triazólico.....	30
Figura 28: Tubos de ensaio com soluções de Cu(II), Pb(II) e Fe(III).....	31
Figura 29: Imagens obtidas por microscópico do experimento contendo o ligante e o íon Fe <sup>3+</sup> em pH 7.....	32
Figura 30: Tubos de ensaio com amostra + ligante.....	32
Figura 31: Mistura heterogênea de pH 5 da amostra C.....	33
Figura 32: Mistura heterogênea de pH 7 da amostra C.....	33
Figura 33: Reação de síntese de complexo de cobre (II) com o ligante galactopiranosídeo 1,2,3-triazólico.....	34

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Testes para investigação de condições ótimas de reação. ....35

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA – Agência Nacional de Águas

cm – Centímetros

CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CORSAN - Companhia Riograndense de Saneamento

CPRM – Serviço Geológico do Brasil

Cu – Cobre

Fe – Ferro

Fig. – Figura

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

km – Quilômetro

m – Metros

Ma – Milhões de Anos

mL – Mililitro

mmol – Milimol

Pb – Chumbo

pH – Potencial Hidrogeniônico

RS – Rio Grande do Sul

SEMA – Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1. Geral .....	2
2.2. Específicos .....	2
2.3. Justificativa .....	2
3. ÁREA DE ESTUDO.....	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
4.1. Classificação dos tipos de água no Brasil segundo CONAMA.....	6
4.2. Hidrografia e Geomorfologia .....	7
4.3. Domínios hidrográficos no município de Caçapava do Sul.....	8
5. CONTEXTO GEOLÓGICO .....	10
5.1. Geologia Regional .....	10
5.2. Geologia Local.....	12
6. TEORIA DOS MÉTODOS E TÉCNICAS .....	17
6.1.    Triazóis e reação <i>click</i> .....	17
6.2.    Complexos e a reação complexação .....	18
6.3.    Trabalhos anteriores.....	20
6.3.1.    Complexos de cobre (II) com ligantes triazólicos .....	20
6.3.2.    Complexos de chumbo (II) com ligantes triazólicos.....	21
6.3.3.    Complexos de ferro (III) com ligantes triazólicos .....	22
7. MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
7.1.    Procedimentos de coleta .....	23
7.2.    Materiais utilizados nos experimentos laboratoriais .....	25
7.2.1.    Equipamentos.....	25
7.2.2.    Reagentes .....	25
7.3.    Procedimentos de preparação de amostras .....	26
7.4.    Síntese do Triazólico .....	27
7.5.    Testes analíticos .....	30
7.5.1.    Teste com amostras .....	32
7.6.    RESULTADOS.....	35
8. CONCLUSÃO.....	36
9. REFERÊNCIAS.....	37

## 1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados, quando presentes em altas concentrações, estão entre as mais nocivas substâncias ativas capazes de causar sérios impactos nos sistemas metabólicos, fisiológicos, e até mesmo estruturais, nos organismos a eles expostos. É o caso do cobre, mesmo em pequenas concentrações, pode ser perigoso para a biota aquática (NRIAGU, 1990).

Durante o processo de extração e processamento de matérias-primas ocorre o descarte inapropriado destes recursos, sendo descartados de forma incorreta os subprodutos e derivados (sólidos, líquidos ou gasosos) que não possuem valor agregado. Quando descartados no ambiente, estes produtos e subprodutos podem causar sérios problemas ambientais, tais como a poluição do solo e de corpos hídricos, afetando o ecossistema local e atingindo tanto a fauna como a flora e os seres humanos.

Devido aos crescentes índices de poluição, alguns países enrijeceram suas políticas públicas, de forma a buscar uma melhor regulamentação e vigilância do descarte de resíduos. Com isso, a partir dos anos 1990, iniciaram-se pesquisas científicas que voltaram-se para o desenvolvimento de práticas ambientalmente sustentáveis, de forma que o desenvolvimento tecnológico seja mais consonante à proteção do meio ambiente (ANASTAS, 2009). A partir deste momento, houve um grande desenvolvimento no setor da Química, chamado de Química Verde, cujo objetivo é tornar a prática da química em um processo mais sustentável, ecologicamente menos degradante e promotor de proteção e recuperação do ambiental. (ANASTAS, 2009).

Visando o supracitado, este trabalho busca produzir uma técnica simples para a descontaminação de metais em recursos hídricos, por meio de reação de complexação. Essa reação se baseia no uso de um composto orgânico triazólico, uma base de Lewis, a qual é útil porque pode se complexar com metais como Cu (II), Fe (III), Pb (II) formando assim um composto de maior massa molecular. Assim, pretende-se pesquisar a formação de complexos triazólicos metálicos em corpos hídricos contaminados por altas concentrações de metais, objetivando a recuperação de recursos hídricos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

Desenvolver uma técnica com uso de composto orgânicos para a descontaminação de metais em recursos hídricos por meio de reações de complexação.

### **2.2. Específicos**

- Pesquisar experimentalmente a reação de complexação do composto em soluções de concentração conhecida dos metais como Cu (II), Fe (III) e Pb (II).
- Analisar a capacidade complexante do composto 1,2,3-triazólico em amostras coletadas em locais com conhecimento prévio dos elementos contaminantes.
- Analisar físico-quimicamente os complexos metálicos almejados.
- Caracterizar os subprodutos da complexação

### **2.3. Justificativa**

Os índices de poluição e problemas ambientais, oriundos de atividade humana cotidiana e de desastres tem aumentado ao longo do tempo. Estes eventos, previsíveis ou não, tem em comum a liberação de grandes cargas poluentes que acabam por afetar o equilíbrio de ecossistemas. Neste sentido, o Art. 225 da Constituição Federal (BRASIL, 1988) impõe o direito-dever a um ecossistema equilibrado como um direito coletivo, embasando o enrijecimento de leis e políticas públicas ambientais que tangem esse tema, tanto no sentido de promover proteção ao meio quanto na intenção de manter os ecossistemas em condições de usufruto para as futuras gerações.

Considerando que um ecossistema equilibrado é um direito-dever indivisível, isto é, não se pode proteger apenas metade de um ambiente, pois a outra metade afetada transmitirá sua degradação para o restante do meio a regulamentação e a vigilância do descarte de resíduos, apresentam-se como uma forma de diminuir os índices de poluição atualmente verificados. Porém, isto não tem sido suficiente, pois a autodepuração dos corpos hídricos não tem dado conta de eliminar cargas poluidoras vigentes em escoamentos superficiais. Assim, estudos e trabalhos da área ambiental, atualmente, buscam desenvolver técnicas para a descontaminação e recuperação do meio ambiente. Portanto, este estudo, assim como outros, busca

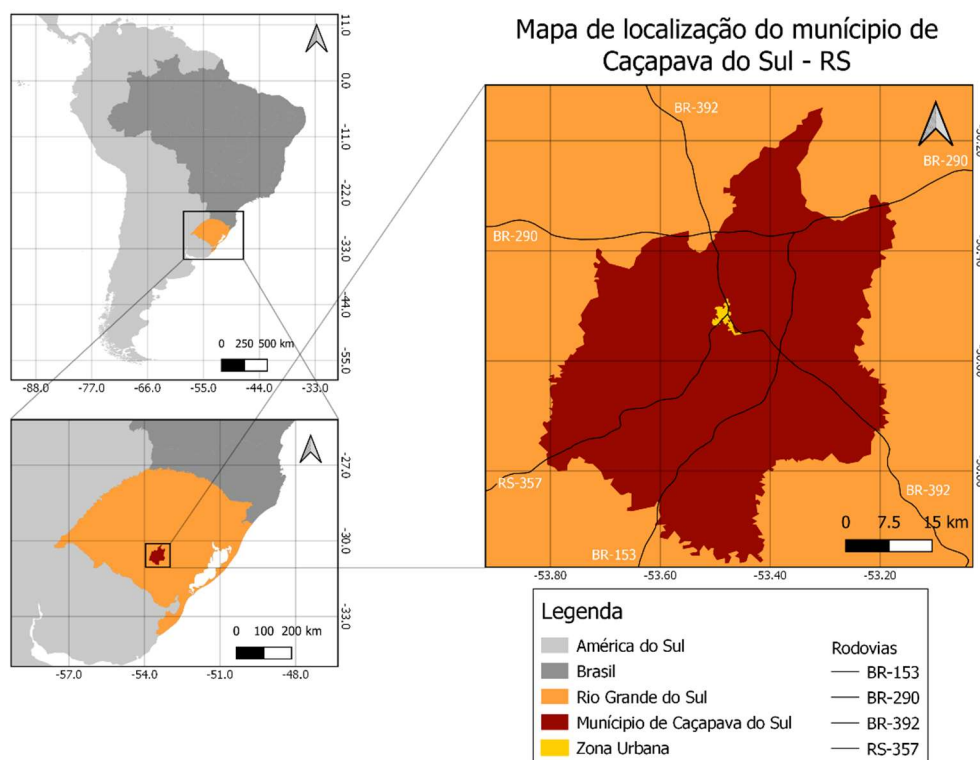
novas formas de promoção de despoluição de corpos hídricos, tendo como inovação a avaliação da capacidade complexante do composto 1,2,3-triazólico em amostras coletadas em locais com conhecimento prévio da concentração de elementos contaminantes

### 3. ÁREA DE ESTUDO

O estudo é focado em três principais áreas do município de Caçapava do Sul, onde há a presença de recursos hídricos, no caso, os corpos d'água nas modalidades de escoamentos superficiais ou acumulação em água em cava de mineração. As áreas escolhidas foram determinadas pela possibilidade de conter cátions metálicos, como cobre (II), dissolvidos na água.

O Município de Caçapava do Sul (Fig. 1) está localizado na porção central do estado do Rio Grande do Sul. O município possui uma área de 3.047,113 km<sup>2</sup> (IBGE, 2019), a qual pode ser comparada a aproximadamente 40% da área metropolitana de São Paulo. Caçapava do Sul é banhada por três principais bacias hidrográficas, sendo elas a do Rio Camaquã, Baixo Jacuí e Vacacaí-Vacacaí Mirim, (SEMA 2007).

Figura 1: Mapa de localização



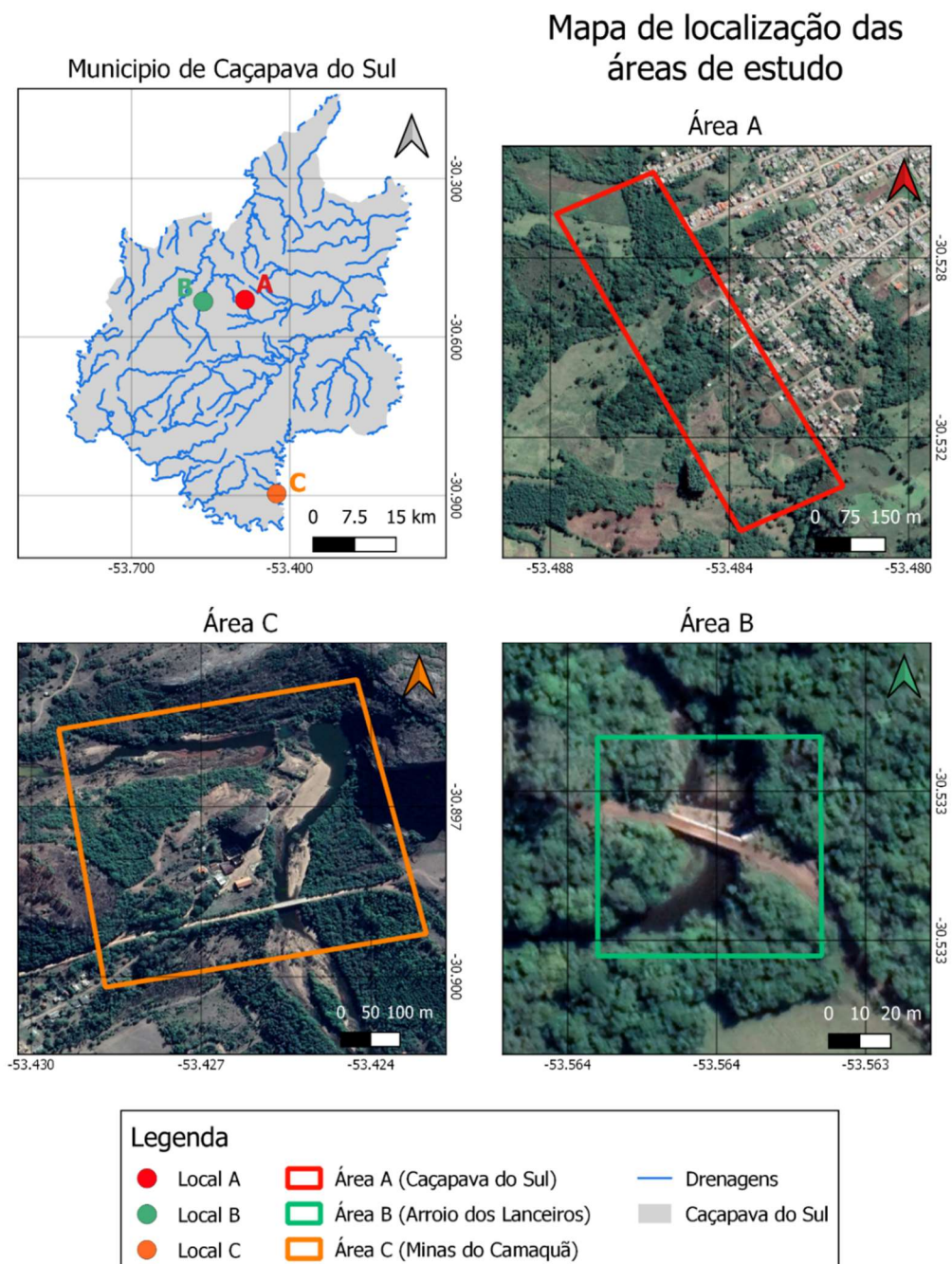
Sistema Utilizado: SIRGAS 2000 (EPSG:4674)

Fonte: Modificado IBGE (2019)



Neste trabalho são discriminada três áreas de estudo que receberam nomenclatura (A, B e C) com base na sua localização. A área A situa-se junto a sul do perímetro urbano de Caçapava do Sul (A), a área B situa-se junto ao Arroio dos Lanceiros (B) e a área C situa-se junto a cava a céu aberto encontrada em Minas do Camaquã (C).

Figura 2: Áreas de estudo



Fonte: Modificado IBGE e Google satélite (2019)

Sistema Utilizado: SIRGAS 2000 (EPSG: 4674)

A amostra da área A (ao sul da zona urbana do município Caçapava do Sul) foi tomada junto a um pequeno córrego que desemboca na barragem da empresa CORSAN (Companhia Riograndense de Saneamento), onde ocorre a captação de água para o abastecimento urbano do município. Nesse mesmo córrego ocorre o descarte de parte dos efluentes domésticos urbanos, apresentando o corpo hídrico características de poluição em suas margens, tais como embalagens, peças de roupas, entre outros. O acesso ao ponto de coleta da amostra A foi realizado por meio da Rua Antônio Dourado dos Santos que, ao seu final, sendo ao final desta rua encontrado este córrego. (Coordenada UTM 22 J, 261612.00 m E, 6619865.00 m S)

O local de tomada de amostra da área B (Arroio dos Lanceiros) se localiza a sudoeste da zona urbana do município, em um ponto da drenagem que possui apresenta acumulação de sedimentos em suas margens. (Coordenada UTM 22 J, 254005.00 m E, 6619399.00 m S) De acordo com o banco de dados GeoSBG da CPRM (2018), próximo à região do arroio há ocorrência de cobre, o que favoreceu a seleção desta região pela possível ocorrência do metal no sedimento local. O acesso se dá por meio da RS-357, sentido Caçapava do Sul - Lavras do Sul, por aproximadamente 5,4 km. Após, pela estrada vicinal, Estrada do Segredo até chegar ao ponto de coleta da amostra, próximo a uma pequena ponte, percorrendo ao total 5,8 km.

O local de tomada de amostra da área C (Minas do Camaquã) localiza-se na porção sul do município, no distrito do Cerro dos Martins, a Norte do povoado de Minas do Camaquã. O acesso principal é feito pela BR-153, por 26,6 km, seguindo a RS-625, por 24 km, até o distrito de Cerro dos Martins. O acesso ao local de tomada de amostra se dá, pela entrada da pousada e restaurante Bellamina, na praia localizada ao sopé da Pedra da Cruz, coletando a amostra na drenagem que dá origem ao arroio João Dias. Este local foi selecionado devido à grande ocorrência de malaquite, o qual foi umas das principais atividades extrativas da economia local por mais de 100 anos, de 1865 a 1996. As áreas levantadas para estudo se encontram representadas na Figura 2.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, será apresentada a revisão bibliográfica dos conceitos e características dos objetos de estudo deste Trabalho de Conclusão de Curso.

### 4.1. Classificação dos tipos de água no Brasil segundo CONAMA

Segundo a resolução 357/2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão que classifica corpos de água e as leis ambientais para os recursos hídricos, os tipos de água são classificadas com base no teor de salinidade, onde:

- I – Água doce: Águas com salinidade igual ou inferior a 0,5%;
- II – Água salobra: Águas com salinidade superior a 0,5% e inferior a 30%;
- III – Água salina: Águas com salinidade igual ou superior a 30%.

A classificação de corpos hídricos em água doce, salobra e salina no território nacional baseia-se na qualidade requerida para os seus usos preponderantes.

No âmbito da água doce, segundo a CONAMA, esta classificação divide-se em 5 classes:

**Classe Especial** - Águas destinadas ao abastecimento humano, com desinfecção: à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

**Classe I** - Águas destinadas ao abastecimento humano, após tratamento simplificado: proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho conforme a Resolução CONAMA nº 274, de 2000; irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e proteção das comunidades aquáticas terrestres indígenas.

**Classe II** - Águas que pode ser destinada: abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme a resolução do CONAMA nº 274, de 2000; irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e aquicultura e à atividade de pesca.

**Classe III** – Águas que podem ser destinadas: abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação de contato secundário; e dessedentação de animais.

**Classe IV** – Água que podem ser destinadas: navegação e harmonia paisagística.

## **4.2. Hidrografia e Geomorfologia**

Segundo Fontes (2010) a hidrografia é o estudo de uma área da superfície terrestre drenada por um rio principal e seus tributários, sendo representada pela bacia hidrográfica que realiza a captação natural da água da precipitação. Fazendo-a convergir o escoamento para um único ponto de saída, o exultório. Sendo assim, a área é delimitada pelos divisores de água, que marcam o limite topográfico da zona de captação da precipitação. Percebe-se, ainda, na bacia hidrográfica, a existência de diferentes elementos como: nascente ou cabeceira, rio principal, afluentes, subafluentes, foz ou desembocadura, cursos superior, médio e inferior, dentre outros, podendo ser dividida em sub-bacias e microbacias definidas operacionalmente em função das aplicações a que se destinam.

De acordo com a lei nacional Nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997, Capítulo I define que: A bacia hidrográfica é a unidade territorial para implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos; e no Capítulo III define a atuação dos Comitês de Bacia hidrográfica. No Decreto Lei nº 94.076, de 5 de março de 1987, que criou o Programa Nacional de Microbacias Hidrográficas (PNMH), coloca que uma microbacia é uma unidade espacial mínima, definida pelos canais fluviais de primeira ordem.

Os rios são classificados com base em características geomorfológicas, aplicando-se o termo exclusivamente a qualquer fluxo canalizado ou confinado (Fontes 2010), onde precipitações e o fluxo do lençol freático influenciam as características do deflúvio dos rios. Com base no aporte e fornecimento de água, os rios podem ser classificados em três principais tipos:

**Efêmeros** – Não ocorre alimentação dos lençóis subterrâneos e possuem água somente durante e após as chuvas, e permanecendo secos a maior parte do ano.

**Intermitentes ou temporários** – Possuem recarga de água em certa época do ano e apresentam-se secas noutra. O fluxo d'água se dá a partir do nível freático quando este encontra-se suficientemente alto. Geralmente correspondem a rios influentes, ou seja, perdem água para a zona de saturação, pois o seu leito situa-se acima do nível freático. Este tipo é comum em regiões com climas semiáridos e áridos.

**Perenes** – Ocorre recarga hídrica ao decorrer de todo o ano e a vazão aumenta para jusante. Geralmente são rios efluentes, isto é, que são alimentados pela água subterrânea. Estes tipos são típicos de regiões úmidas.

O nível freático acompanha irregularidades da superfície do terreno e sua disposição vertical ocorre em função do índice de recarga e do tipo de ocorrência rochas e solos e subsuperfícies. Em áreas úmidas, com elevada pluviosidade, o nível freático tende a ser mais raso, enquanto em ambientes áridos tende a ser profundo. Ainda, de modo geral, é mais profundo nos divisores topográficos e mais raso nos fundos de vales. (Fontes, 2010)

#### **4.3. Domínios hidrográficos no município de Caçapava do Sul**

De acordo com o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), no Brasil existem 12 bacias hidrográficas. No estado do Rio Grande do Sul, ocorre a presença de duas principais bacias: Uruguai e Atlântico Sul. A Bacia do Atlântico Sul é subdividida em duas porções, onde a porção norte é classificada como Guaíba e a porção sudeste como Litoral RS (IBGE 2010). Caçapava do Sul é banhado por ambas, sendo que, em nível de sub-bacias, o município é abrangido pelas bacias hidrográficas dos rios Camaquã, Baixo Jacuí e Vacacaí-Vacacaí Mirim (Figura 3).

De acordo com o Ministério Público do Rio Grande do Sul, estas bacias têm como características:

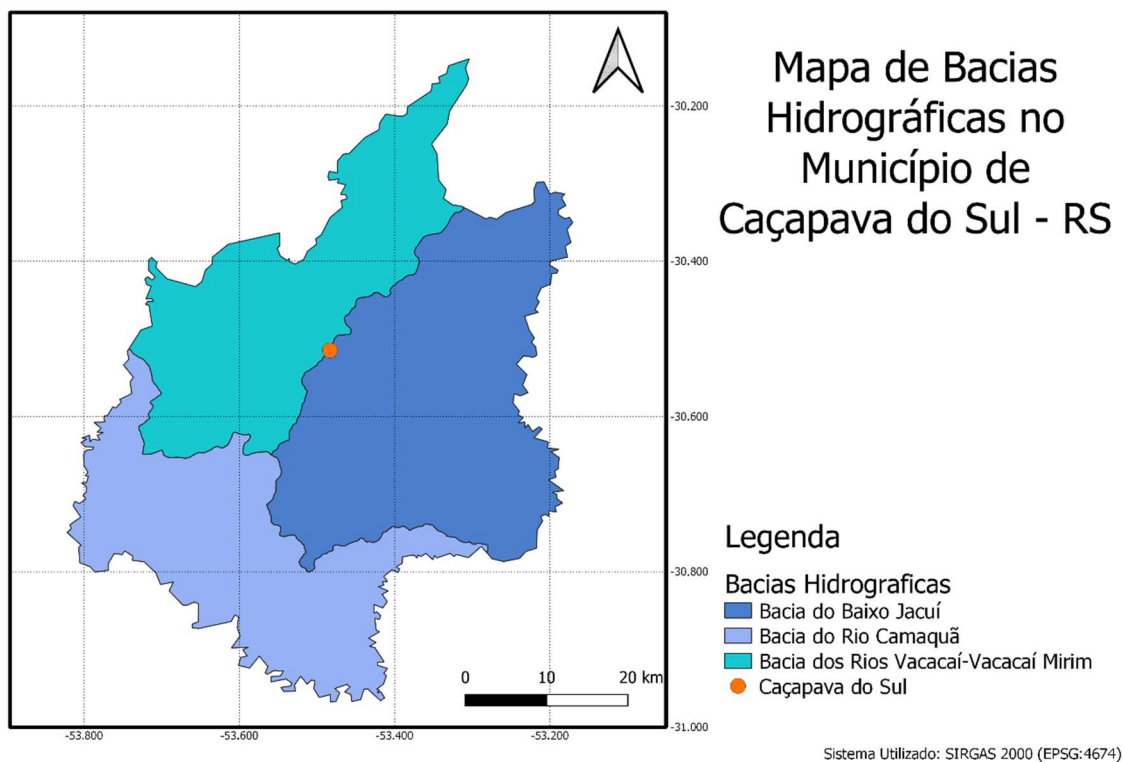
**Bacia do Rio Camaquã** - Possui cerca de 21.564,22 km<sup>2</sup>, englobando 31 municípios, sendo sua área no município de Caçapava do Sul de 882,65 km<sup>2</sup>, equivalente a 28,96% da bacia. Nascente localizada nos arredores de Lavras do Sul, Bagé e Dom Pedrito, foz localizada na Lagoa dos Patos.

**Bacia do Baixo Jacuí** - Possui cerca de 40.685,64 km<sup>2</sup>, sua área no município de Caçapava do Sul corresponde a 1.249,53 km<sup>2</sup>, totalizando 7,19% da bacia. A porção sudoeste e sul da bacia, são regiões do planalto Sul-rio-grandense com

presença de unidades geomorfológicas residuais com relevos ondulados a acidentados, ocupando 35% da região da bacia. As drenagens são do tipo encaixante em fraturas nas rochas. Os fluxos de água superficiais são medianamente lentos, com presença de aquíferos fissurados e não aquíferos.

**Bacia Vacacaí-Vacacaí Mirim** - Possui cerca de 11.127,38 km<sup>2</sup>, sua área no município de Caçapava do Sul corresponde 317 km<sup>2</sup>, totalizando 10,42% da bacia. A porção sudoeste e sul da bacia, são regiões do planalto Sul-rio-grandense com presença de unidades geomorfológicas residuais com relevos ondulados a acidentados, ocupando 50% da região da bacia. As drenagens são do tipo encaixante nas fraturas das rochas. Os fluxos de água superficial são medianamente lentos, com presença de aquíferos fissurados e não aquíferos.

Figura 3: Mapa de Bacias Hidrográficas no Município de Caçapava do Sul - RS



Fonte: Modificado IBGE (2019)

## 5. CONTEXTO GEOLÓGICO

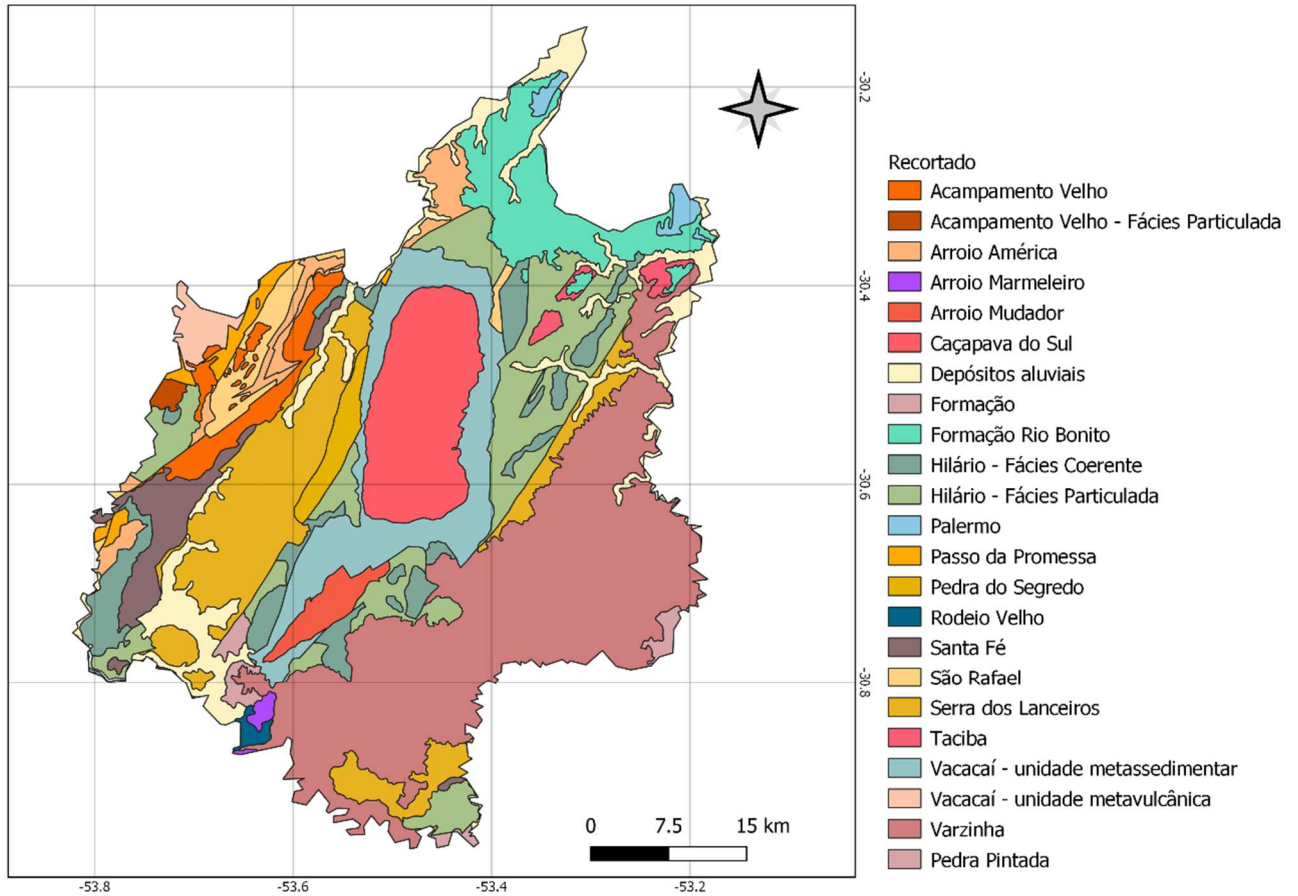
### 5.1. Geologia Regional

O município de Caçapava do Sul possui grande diversidade de contextos geológicos, espalhados por todo o seu perímetro municipal. Localiza-se na porção centro-sul do estado do Rio Grande do Sul, situando-se sobre o Terreno São Gabriel, porção meridional da província Mantiqueira. Nesta localidade ocorrem rochas de origem plutônicas, vulcânicas, sedimentares e metamórficas, também havendo evidências de estruturas tectônicas (falhas, dobras), mineralizações e feições resultantes de diversos processos geológicos que moldaram e conformaram sua geologia e topografia.

O território do município é dividido, segundo Borba *et al.*, (2013), em 7 principais contextos. A saber: (1) A existência de um embasamento antigo, Paleoproterozoico (HARTMANN *et al.*, 2000), com sedimentação química, marinha, de carbonatos de mesma proporção de idade (NEIS *et al.*, 2012); (2) desenvolvimento de bacias vulcanossedimentares proterozoicas, de idade indefinida, com posterior metamorfismo em graus variados, registradas pelas rochas do complexo Passo Feio (BITENCOURT, 1983; HARTMANN *et al.*, 2000); (3) o desenvolvimento de bacias vulcanossedimentares neoproterozoicas, com sedimentação marinha e alúvio-lacustre, registradas nas unidades Maricá, Bom Jardim e Acampamento Velho, com idades entre 630 e 549 Ma (ALMEIDA *et al.*, 2005; BORBA *et al.*, 2007; BORBA *et al.*, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2012; JANIKIAN *et al.*, 2012); (4) cristalização do complexo granítico de Caçapava do Sul ao longo de uma zona de cisalhamento, ocorrendo este evento a aproximadamente 550 Ma (SARTORI & KAWASHITA, 1985; LEITE *et al.*, 1995); (5) sedimentação dos sistemas aluviais, fluviais, lacustres e eólicos, em ambiente semi-desérticos, com vulcanismo basáltico subordinado, das unidades Santa Bárbara, Guaritas e Rodeio Velho, já no Paleozoico inferior (PAIM *et al.*, 2000; BORBA & MIZUSAKI, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2005; BORBA, 2006; HARTMANN *et al.*, 2008; MARASCHIN *et al.*, 2010; ALMEIDA *et al.*, 2012); (6) Soerguimentos dos blocos tectônicos da região, com reativação de estruturas preexistentes, durante o Paleozoico e Mesozoico, comportando-se como embasamento da Bacia do Paraná (BORBA *et al.*, 2002; BORBA *et al.*, 2003; SILVA *et al.*, 2006); e (7) sua evolução geomorfológica durante as flutuações climáticas do Quaternário, incluindo condições mais áridas que as atuais (SUERTEGARAY & SILVA, 2009), com o desenvolvimento,

entre outras formas de relevo, das feições ruiformes características das áreas das Pedras das Guaritas (PAIM *et al.*, 2010) e Serra do Segredo (BORBA *et al.*, 2011). (Figura 4)

Figura 4: Mapa Geológico de Caçapava do Sul



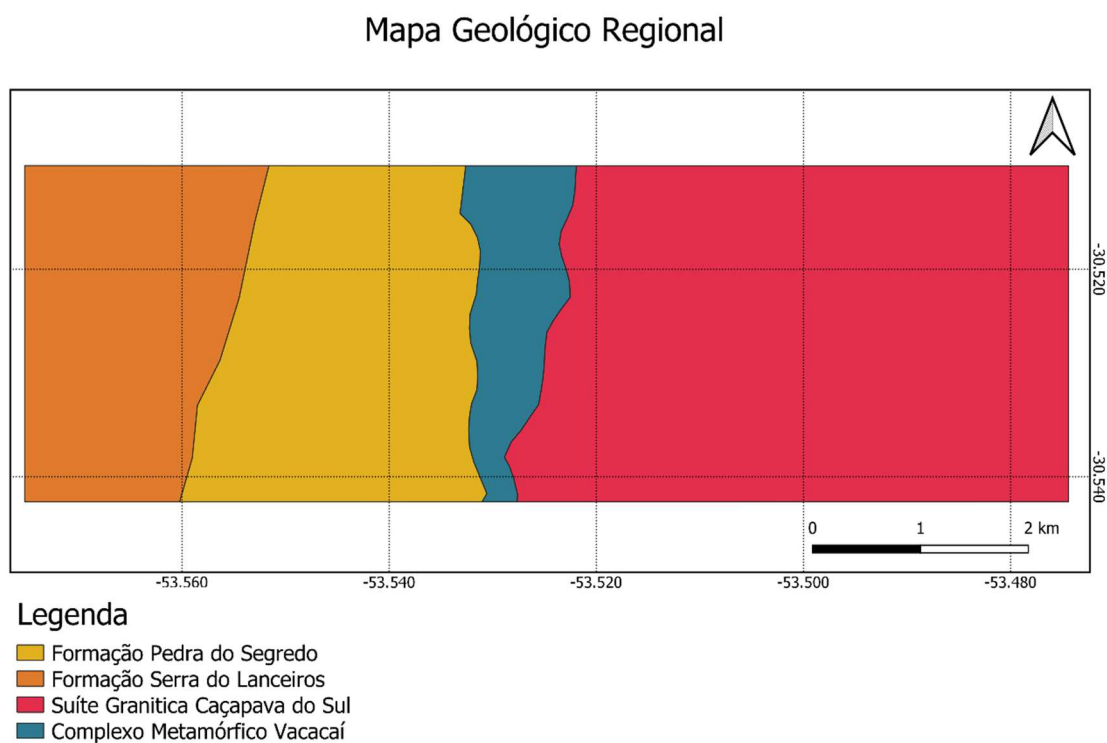
Fonte: Soares (2021), modificado de IBGE (2019).



## 5.2. Geologia Local

No substrato da área A, junto a porção urbana município de Caçapava do Sul, de leste a oeste, ocorrem rochas da Suíte Granítica Caçapava do Sul, do Complexo Metamórfico Passo Feio, bem como das Formação Serra dos Lanceiros e Pedra do Segredo.

Figura 5: Mapa Geológico Regional 1



Sistema Utilizado: SIRGAS 2000 (EPSG:4674)

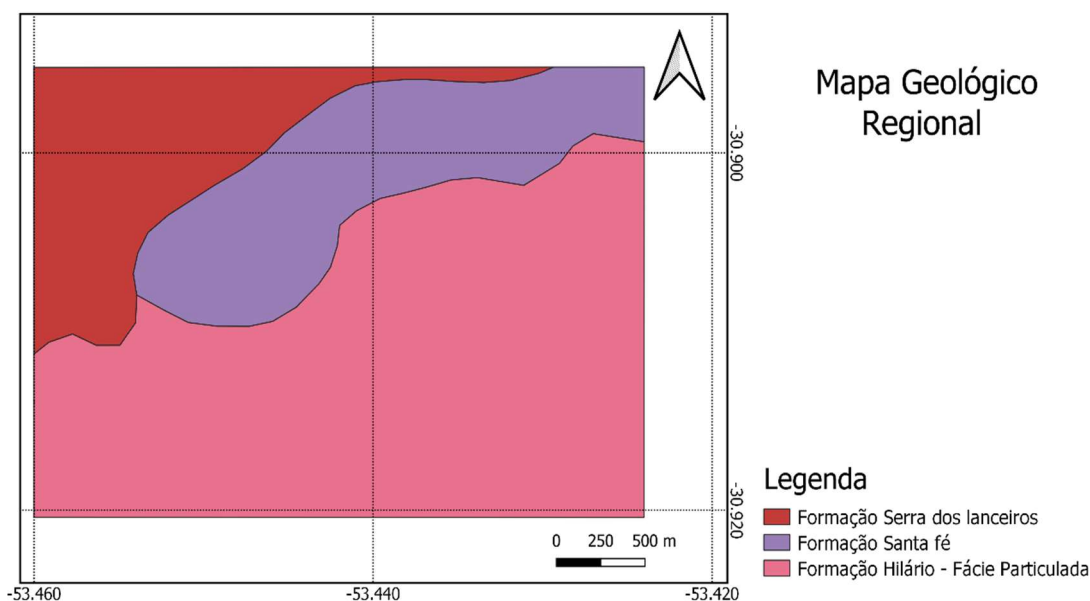
Fonte: Modificado IBGE (2019)

A Suíte Granítica Caçapava do Sul é composta por metagranitoides de composição sienita a monzogranítica, variando a granodiorítica, granulação média a fina, textura protomilonítica generalizada (CPRM 2017), com afinidades cálcio-alcalinas de alto K e evoluem, em direção sul (Lavras do Sul), para shoshonítica (WILDNER & LIMA 1992). O Complexo Metamórfico Passo Feio compreende sequências metassedimentares incluindo xisto, filito, mármore e quartzito. É componente do Terreno neoproterozóico São Gabriel, no cinturão Dom Feliciano, a porção brasileira mais ao sul da Província Mantiqueira. Dados de proveniência sedimentar são escassos para estas sequências (LOPES 2012).

Grupo Guaritas ocorre por complexos metamórficos e plutônicos de unidades brasileiras presentes na região, as mesmas fazem parte do flanco ocidental do Cinturão Dom Feliciano, além do extremo setentrional do Cratón do Rio de La Plata (Fragoso-Cesar 1980, 1991).

No substrato da área B (Figura 6), de leste a oeste, ocorrem rochas das Formação Hilário, Serra dos Lanceiros e Santa Fé.

Figura 6: Mapa Geológico Regional 2



Sistema Utilizado: SIRGAS 2000 (EPSG:4674)

Fonte: Modificado IBGE (2019)

O Grupo Bom Jardim se constitui por formações Vulcano-sedimentar, originadas de ambientes lacustre e aluvial, por sucessões de rochas sedimentares e extrusivas (latitos, andesitos e dacitos), além de rochas vulcanoclásticas associadas a tufos, lapilli tufos e brecha tufos (JANIKIAN *et al.* 2005). A formação predominante na área de estudo é a Formação Hilário, que ocorrem depósitos vulcanogênicos de afinidade shoshonítica, com predominância de depósitos vulcânicos acumulados tanto em ambiente subaéreo quanto subaquoso, representado por Fácies Particuladas que intercalam os derrames, depósitos piroclásticos relacionados a queda de fluxo, com tufos lapiliticos, tufos, brechas e ignimbritos, seguidos de depósitos vulcanogênicos (CPRM 2006).

O Grupo Cerro do Bugio é composto por sucessão vulcânica bimodal, com rochas basálticas na base e riolíticas (piroclásticas) no topo (ALMEIDA *et al.*, 2012). A formação presente deste grupo na área de estudo é a Formação Santa Fé, composta por conglomerados aluviais ricos em clastos vulcânicos e plutônicos de composição ácida, que grada verticalmente para arenito e ritmito areno-pelítico, deposição e, ambiente aluvial e deltaico (PAIM, 2006).

O Grupo Santa Bárbara, segundo Robertson (1966), é composto por sequências deposicionais vulcânicas e vulcano-sedimentar. Um dos locais de amostragem se localiza na Formação Pedra do Segredo, cuja sua geologia consiste em arenitos finos e médios com estratificações cruzadas tabulares e tangenciais em corpos de geometria lobada interpretados como fácies de frente deltaica de deltas intra-estuarinos progracionais. (PAIM *et al.* 1995, 2000). Outra formação presentes no estudo é a do Serra dos Lanceiros, composto por arenitos com estratificação cruzada acanalada e conglomerados sustentados por clastos imbricados, oriundos de sistemas de rios entrelaçados (FAMBRINI *et al.*, 2006).

### **5.3. Ocorrências minerais**

Segundo Biondi (1999) Os processos mineralizadores dos últimos 3000 Ma variam pelas mudanças ocorridas na crosta terrestre e na superfície da litosfera. As grandes variações nos processos resultaram em várias mudanças nos tipos de depósitos gerados ao longo do tempo. Algumas épocas geológicas se caracterizaram por ambientes geológicos especialmente favoráveis ao desenvolvimento de um ou alguns processos geológicos específicos, capazes de gerar tipos específicos de depósitos minerais. Desse modo formaram-se agrupamentos de depósitos, concentrados em um ou alguns períodos relativamente restritos da história da litosfera. As concentrações primárias de diamantes em kimberlitos e os depósitos vulcanogênicos com sulfetos de Cu, Pb, Zn tipo Kuroko são exemplos conhecidos, entre muitos outros, de tipos de depósitos que se concentram em determinadas épocas geológicas.

Depósitos minerais tem origem a partir de processos de cristalização e concentração de elementos químicos que ocorrem naturalmente. Neste contexto, de maneira análoga ao ciclo das rochas, depósitos minerais, por sua gênese, podem ser discriminados como magmáticos, sedimentares, hidrotermais ou metamórficos.

Mineralizações magmáticas tem origem na cristalização (fracionada) de elementos químicos que particionam para a fase sólida com o decréscimo de temperatura da câmara magmática ou aumento da pressão. Por exemplo, ocorrências de cromo tem sua gênese associada a formação de cumulos de olivinas na extrusão de lavas máficas e ultramáficas.

Por sua vez, depósitos sedimentares tem sua gênese associada a processos intempéricos que ocorrem anteriormente a processos de transporte e sedimentação, dando origem à estratificação de sedimentos e rochas formadas por processos de soterramento. A ocorrência de metais em meio aquoso, ocorre por meio do intemperismo. Esse fenômeno provoca a alteração da rocha por meio de agentes atmosféricos, biológicos, físicos e químicos. Desta forma, os elementos presentes nas rochas são retirados, por exemplo, através da abrasão das rochas em contato com a água representado pelos processos naturais do ciclo da água, retirando grãos de maior dureza ou dissolvendo (promoção de hidrólise de minerais) porções da rocha. As demais partículas são carregadas até os grandes corpos d'água (rios, lagos), onde decantam no leito, gerando depósitos aluviais. Neste contexto, depósitos sedimentares estão associados à concentração promovida pela deposição de metais pesados em uma mesma região da bacia de sedimentação, tal como ocorre com ocorrências de ferro sedimentar. Processos supergênicos dão origem a ocorrências minerais com geometria similar a processos sedimentares (estratiforme, tabular ou lentiforme), porém, associado muitas vezes a processos mobilidade de metais e ambiente redutor. São exemplos deste último tipo de depósito as ocorrências de ouro supergênico

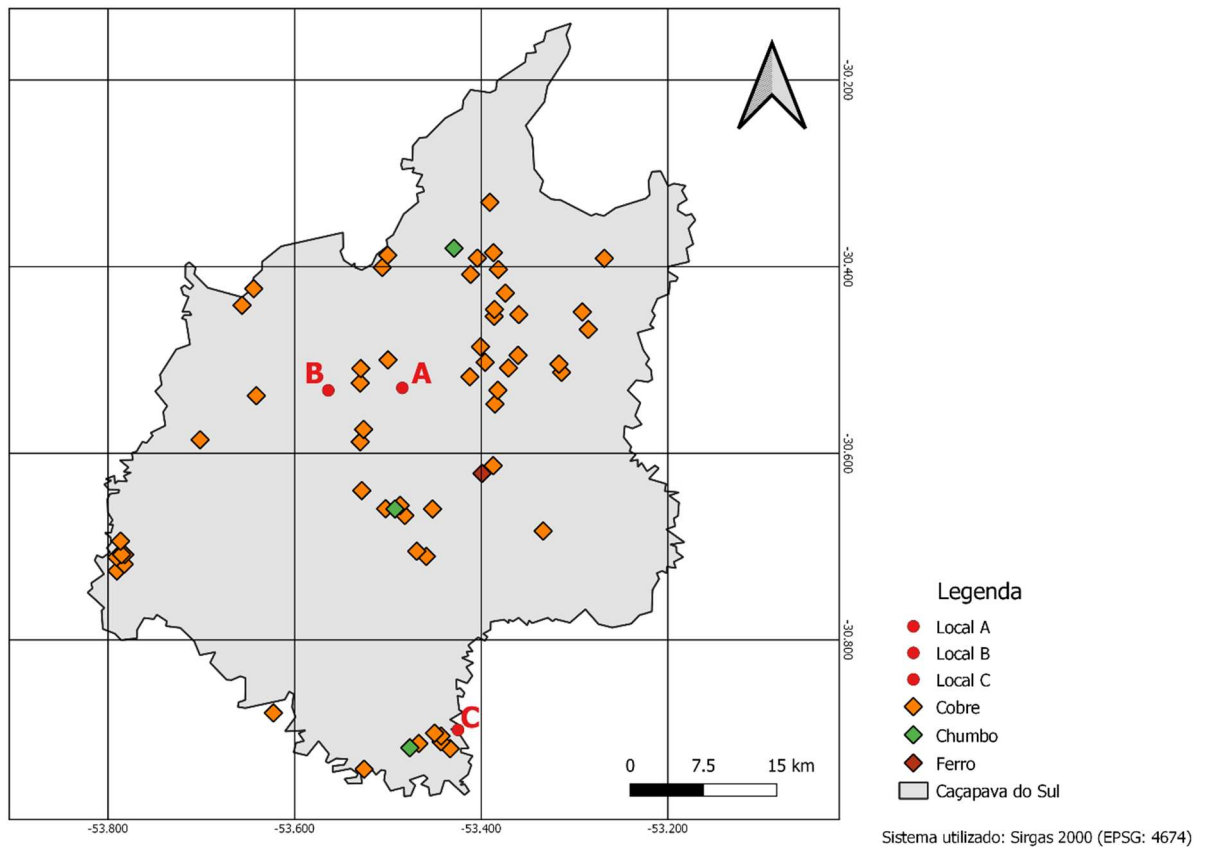
Processos hidrotermais, geralmente associados a circulação de fluidos que, devido à alta temperatura, possuem a capacidade de transportar elementos metálicos, dão origem a ocorrências do tipo pórfiro (grande volume, baixo teor e geométrica concordante com a estratificação) ou veios (depósitos com baixo volume, alto teor geometria discordante da estratificação), muitas vezes associados á percolação e fluxo do fluido através de planos de fraturas e falhas. São exemplos de depósitos minerais as ocorrências de ouro e cobre (pórfiro ou veios) chumbo e zinco.

Por último, depósitos metamórficos possuem gênese associada a concentração e possível recristalização de elementos devido ao aumento da pressão

e temperatura associado a processos tectônicos ou, por exemplo, impacto de asteroides (e. g. Sudbury, Canadá).

Na região de Caçapava do Sul ocorre frequente presença de ocorrências minerais cupríferas com subordinadas ocorrências de chumbo, zinco e ferro de origem hidrotermal associadas, muitas vezes a falhas e fraturas referentes a zonas de cisalhamento. (Fig. 6). Tais ocorrências localizam-se em terrenos cristalinos, metassedimentares e sedimentares, sendo oriundas de processos de concentração de um ou mais elementos químicos, os quais, quando precipitam, dão origem a mineralizações. Assim, a paragénese primária é composta por sulfetos e óxidos como pirita, calcopirita, bornita, hematita e calcocita (BETTENCOURT, 1973). Assim, a origem dos minérios de cobre na região está associada a vulcanismo hidrotermal ou Sedimentar Hidrotermal (CPRM, 2010), estando a ocorrência de chumbo ligado a processos de sedimentação química e processos hidrotermais (CPRM 2010). A Figura 6 apresenta a disposição de ocorrências minerais de cobre, chumbo e ferro ao longo do município de Caçapava do Sul.

Figura 7: Mapa de Ocorrência Mineral



Fonte: Modificado IBGE (2019)

## 6. TEORIA DOS MÉTODOS E TÉCNICAS

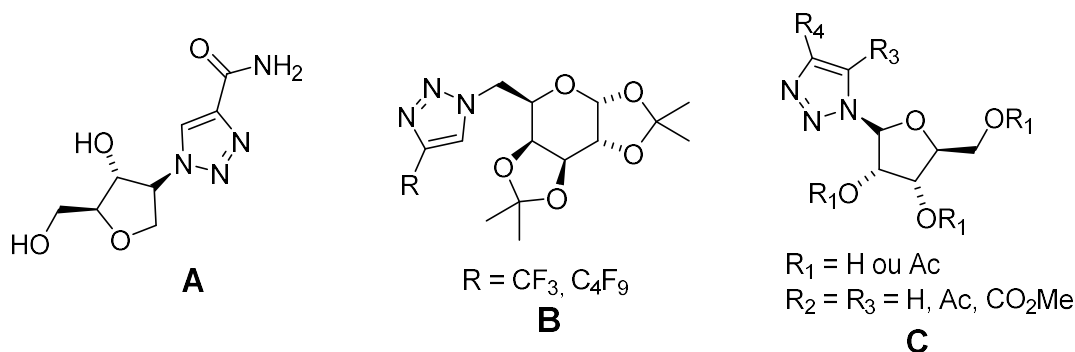
Inicialmente, serão apresentadas os conceitos dos métodos e técnicas, incluindo uma breve revisão da literatura sobre compostos triazólicos, assim como, os complexos metálicos.

Por fim, serão apresentados os trabalhos desenvolvidos pela comunidade acadêmica, os quais carregam o embasamento teórico necessário para a previsão para os futuros resultados para este projeto.

### 6.1. Triazóis e reação *click*

Triazóis são compostos heterocíclicos aromáticos que possuem aplicações como, por exemplo, fármacos, agroquímicos e explosivos. Além disso, os compostos triazólicos são ambientalmente amigáveis pois há registro de atividades farmacológicas, incluindo atividades antifúngicas, antidepressivas, antivirais e anti-hipertensivas. Dentre os inúmeros exemplos, destacam-se os 1,2,3-triazóis derivados de carboidratos (Fig. 7), os quais possuem comprovada atividade biológica. Por exemplo, o composto (A) atua como inibidor da enzima transcriptase reversa do vírus HIV-1, o composto (B) é inibidor do crescimento de linhagens de células tumorais, como leucemia, melanoma, câncer de útero, de ovário, de próstata, renal, de mama. Por fim, o composto (C), que apresenta atividade anti-histamínica, anti-inflamatória, analgésica e sedativa (Fig. 7).

Figura 8: Exemplos de compostos 1,2,3-triazólicos derivados de carboidratos com atividade biológica.

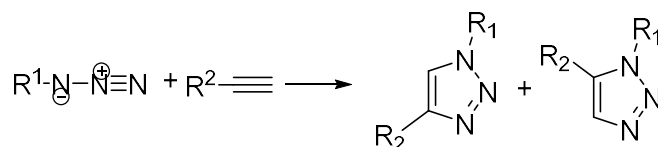


Fonte: Adaptado de Melo (2006).

A reação para a obtenção dos compostos triazólicos é conhecida por “reação *click*”. Esse conceito foi introduzido por Sharpless em 2001, referindo-se a toda reação termodinamicamente favorável capaz de unir duas moléculas de forma simples com altos rendimentos. Sendo assim, a referida reação *click* consiste em uma reação entre

um alcino terminal e uma azida orgânica catalisada por cobre(I) para a formação de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos (Fig. 8). Essa reação foi escolhida pois apresenta boa seletividade, produzindo, em média, poucos e inofensivos subprodutos, sem que haja a necessidade de purificação por cromatografia. Além disso, a reação ocorre entre uma mistura de solventes, sendo um orgânico e outro aquoso. Portanto, é uma reação que produz poucos resíduos poluentes. Outra vantagem, é a insensibilidade da reação à água e ao oxigênio do ar, podendo ser realizada sem a necessidade de atmosfera inerte.

Figura 9: Reação de síntese de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos.

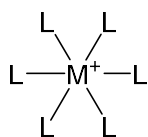


Fonte: Autor.

## 6.2. Complexos e a reação complexação

Complexos são os compostos inorgânicos que consistem numa espécie formada por um átomo ou íon metálico central, ao qual, em torno dele, encontram-se estruturas moleculares, chamadas de ligantes. Os complexos são formados por ligações de coordenação entre o átomo central e os ligantes. As ligações de coordenação são mais bem definidas pelo conceito ácido-base de Lewis: o átomo ou íon central é um ácido de Lewis (aceptor de pares de elétrons) e o ligante atua como uma base de Lewis (doador de pares de elétrons) (Fig. 9).

Figura 10: Modelo esquemático de um complexo contendo um centro metálico (M<sup>+</sup>) cercado por seis ligantes (L).



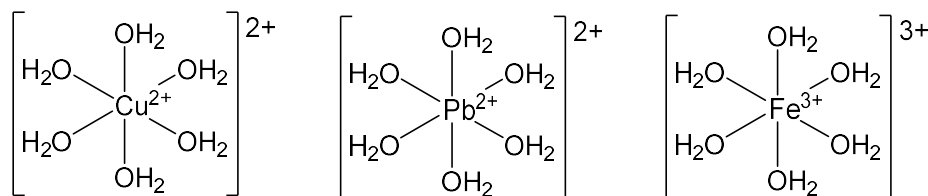
L = Ligante = base de Lewis

Fonte: Adaptado de Atkins, 2008.

As reações de complexação ocorrem comumente em meios aquosos, pois a molécula de água (H<sub>2</sub>O) é uma base Lewis. Nesta molécula, o átomo de oxigênio possui em sua estrutura eletrônica dois pares de elétrons livres, dos quais apenas um par é passível de doação eletrônica para ácido de Lewis, no caso o átomo ou íon

metálico. Portanto, em meio aquoso, encontraremos os íons de Cu(II) na forma do aquocomplexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , Pb(II) como  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e Fe(III) como  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (Fig. 10).

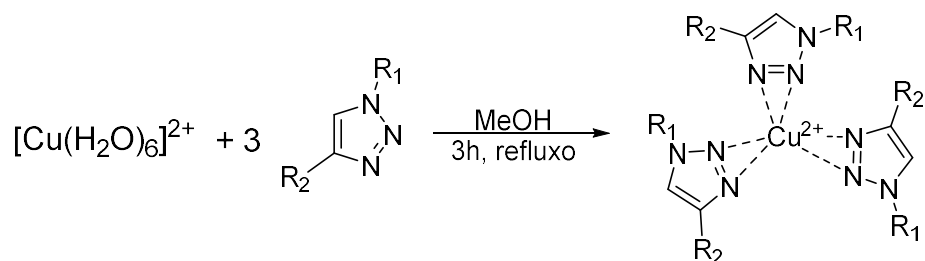
Figura 11: Exemplo das estruturas aquocomplexas de Cu(II), Pb(II) e Fe(III), respectivamente.



Fonte: Adaptado de Atkins, 2008.

O foco deste trabalho é o estudo da reação de substituição, onde o ligante  $\text{H}_2\text{O}$  é substituído por outros ligantes. Neste caso, o ligante 1,2,3-triazólico por meio da formação de novas ligações entre os átomos de nitrogênio da molécula e o centro metálico (Fig. 11). De acordo com os dados da literatura complexos formados por ligantes triazólicos possuem baixa solubilidade em água. Assim, pretende-se observar a formação de compostos sólidos na solução de interesse.

Figura 12: Reação de substituição: os seis ligantes  $\text{H}_2\text{O}$  são substituídos por três ligantes 1,2,3-triazólicos.

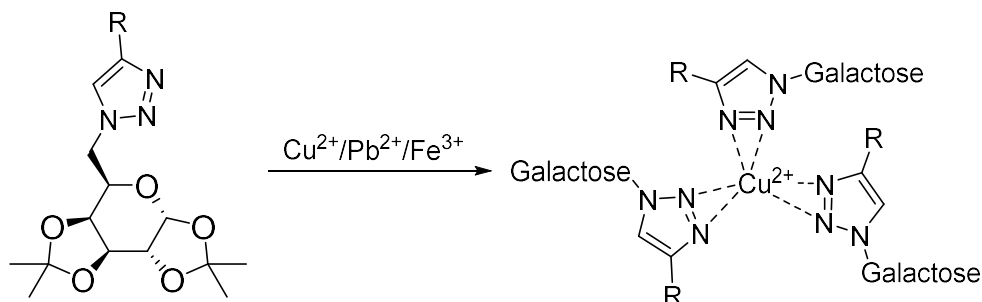


Fonte: Autor.

Para o presente trabalho, optou-se pela pesquisa do 1,2,3-triazol derivado da galactose como ligante para a formação de complexos entre os íons metálicos de Cu(II), Pb(II) e Fe(III). (Fig. 12)



Figura 13: Esquema de reação para obtenção de complexos metálicos com ligantes 1,2,3-triazólicos derivado da galactose



Fonte: Autor.

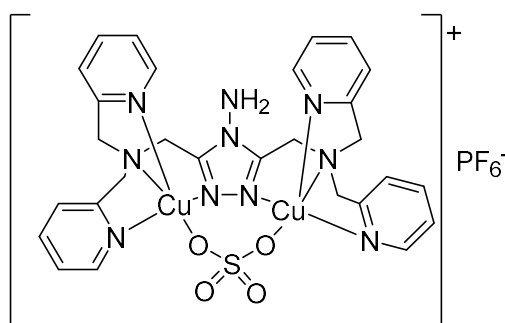
### 6.3. Trabalhos anteriores

#### 6.3.1. Complexos de cobre (II) com ligantes triazólicos

Nesta seção, serão apresentados exemplos da literatura sobre a existência e utilidade dos complexos de cobre (II) com ligantes triazólicos.

Yan *et al.* (2010) sintetizaram e caracterizaram estruturalmente por cristalografia, o complexo binuclear de cobre (II):  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{m-SO}_4)](\text{PF}_6)_2$  (L = 3,5-bis(bis(piridina-2-ilmetil)amino)metil)-4H-1,2,4-triazol-4-amina) (Fig. 13). O grupo relata o estudo sobre a interação do complexo citado com o DNA através da análise dos dados de absorção no ultravioleta, espectrofluorimetria, viscosidade e voltametria cíclica. O complexo foi capaz de promover a quebra de ligações da molécula de DNA sob condições tanto aeróbicas quanto anaeróbicas.

Figura 14: Estrutura do complexo binuclear  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{m-SO}_4)](\text{PF}_6)_2$  (L = 3,5-bis(bis(piridina-2-ilmetil)amino)metil)-4H-1,2,4-triazol-4-amina) descrito por Yan e colaboradores.

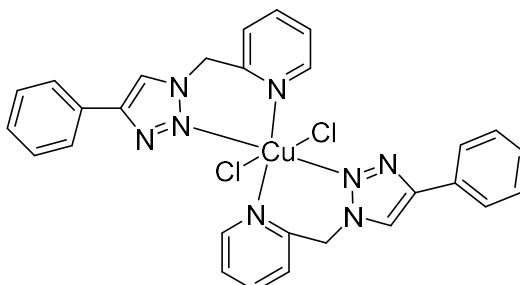


Fonte: Adaptado de Yan *et al.* (2010).

O grupo de Crowley 2010, através da reação *click*, desenvolveu ligantes bidentados e tridentados 1,2,3 triazólicos, obtendo assim complexos de cobre (II) e de prata (I). A estrutura cristalina do complexo neutro  $[(\text{L})_2\text{CuCl}_2]$  (L = 2-[(4-fenil-1H-1,2,3-

triazol-1-il)metil]piridina) (Fig. 14) foi descrita através da análise dos dados cristalográficos obtidos por meio de difração de raios X em monocristal.

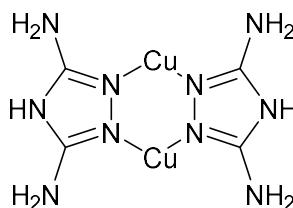
Figura 15: Estrutura do complexo neutro  $[(L)_2CuCl_2]$  (L = 2-[(4-fenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil]piridina) descrito por Crowley e colaboradores.



Fonte: Adaptado de Crowley *et al.* (2010).

Gewirth *et al.* (2009) utilizaram o complexo neutro  $[Cu(Hdatrz)]$  (Hdatrz = 3,5-diamino-1,2,4-triazólico) suportado em negro de carbono para a reação de redução por eletrocatalise do oxigênio (Fig. 15). Esse método de eletrocatalise possui amplo interesse devido a sua aplicação em cátodos para células combustíveis. Devido ao alto custo de células combustível de platina, os autores relatam que esse complexo de cobre exibe níveis de reatividade compatíveis aos de platina.

Figura 16: Estrutura do complexo neutro  $[Cu(Hdatrz)]$  descrito por Gewirth e colaboradores.



Fonte: Adaptado de Gewirth *et al.* (2009).

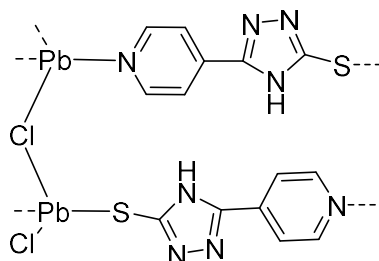
### 6.3.2. Complexos de chumbo (II) com ligantes triazólicos

Nessa seção, serão apresentados alguns exemplos da literatura sobre a existência e utilidade dos complexos de chumbo (II) com ligantes triazólicos.

O grupo de Linke Li (2012) descreve a formação do complexo  $[PbCl(L)]_n$  (L= 4-amino-3-(4-piridil)-5-mercapto-1,2,4-triazólico) (Fig. 16) por meio da reação hidrotermal em pH 5,0. A estrutura do complexo foi caracterizada por meio da técnica de difração por raios-X em monocristal, assim também por análise elementar e espectroscopia no infravermelho. O complexo apresentou forte luminescência por

emissão no estado sólido, podendo ser considerado um composto fotoativo com potencial uso como sonda fluorescente.

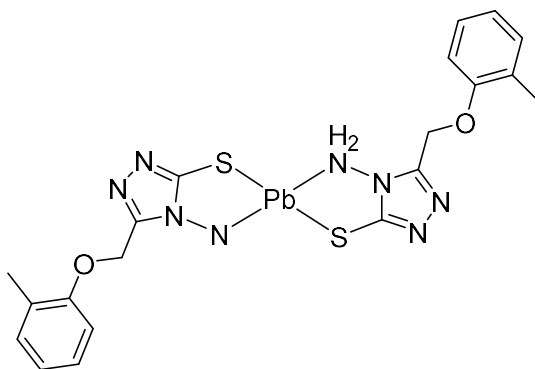
Figura 17: Estrutura do complexo  $[PbCl(L)]_n$  (L= 4-amino-3-(4-piridil)-5-mercapto-1,2,4-triazólico) descrito por Li e colaboradores.



Fonte: Adaptado de Linke Li (2012).

Narayana & Gajendragad (1997) relataram a obtenção e a caracterização do complexo bis[1,2,4-triazol-3-(o-tolioximetil)-4-amino-5-tiolato] de chumbo(II) (Fig. 17) além de outros complexos, incluindo espécies de Zn(II), Pd(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Cu(II), Ag(I) e Tl(I) com o mesmo ligante triazólico. Todos os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, análise elementar e por medidas de susceptibilidade magnética.

Figura 18: Estrutura do complexo bis[1,2,4-triazol-3-(o-tolioximetil)-4-amino-5-tiolato] de chumbo(II) descrito por Narayana e Gajendragad.



Fonte: Adaptado de Narayana & Gajendragad (1997).

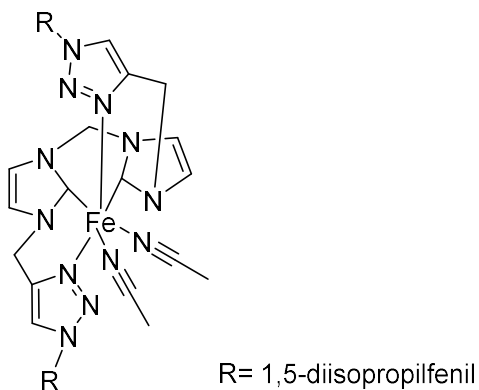
### 6.3.3. Complexos de ferro (III) com ligantes triazólicos

Nessa seção, serão apresentados alguns exemplos da literatura sobre a existência e utilidade dos complexos de ferro (III) com ligantes triazólicos.

Kühn *et al.* (2020) relatam a síntese de complexos de ferro com ligantes mistos de carbenos tetradentados *N*-heterocíclicos e 1,2,3-triazóis (Fig. 18). Os compostos obtidos foram submetidos a testes catalíticos para a epoxidação de olefinas utilizando  $H_2O_2$  como agente oxidante. Após condições otimizadas, o complexo de ferro com

ligante 1,2,3-triazólico mostrou grande atividade catalítica com mais de 76.000 *turnovers* por hora.

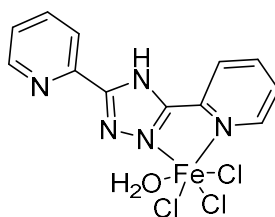
Figura 19: Estrutura do complexo de ferro contendo ligantes mistos de carbenos tetradentados N-heterocíclicos e 1,2,3-triazóis descrito por Kühn e colaboradores.



Fonte: Adaptado de Kühn (2020).

Tong *et al.* (2006) relataram em artigo científico a síntese e obtenção de 2 complexos de ferro (III) e um complexo de ferro (II) utilizando o ligante 3,5-bis(piridin-2-il)-1,2,4-triazol (Hbpt). O complexo  $[Fe_{III}(Hdpt)Cl_3(H_2O)] \cdot H_2O$  (Fig. 19) foi obtido por meio de reação solvotermal e sua estrutura foi descrita por meio da análise de cristalografia de raios-X em monocristal. As propriedades magnéticas dos compostos obtidos foram estudadas e concluíram que o composto citado apresenta um acoplamento antiferromagnético de *spin*.

Figura 20: Estrutura do complexo  $[Fe_{III}(Hdpt)Cl_3(H_2O)] \cdot H_2O$  descrito por Tong e colaboradores.



Fonte: Adaptado de Tong (2006).

## 7. MATERIAIS E MÉTODOS

### 7.1. Procedimentos de coleta

A amostra A foi coletada na área A, no dia 15/07/2021 sob condições meteorológicas estáveis de clima ensolarado. A amostra B foi coletada na área B, no dia 15/07/2021 sob condições meteorológicas estáveis e ensolarado. A amostra C foi

coletada na área C, no dia 01/09/2020 sob condições meteorológicas estáveis, estando ensolarado com poucas nuvens.

A amostragem das águas superficiais foram feitas com base na NBR 9898, utilizando o meio da coleta manual, com o uso de luvas e garrafas de polietileno tereftalato (PET) de 5 litros (Figura 22), a cerca de 15 a 30 cm abaixo da superfície, totalizando 30 litros coletados em cada umas das áreas de estudo, assim evitando a introdução de contaminantes superficiais nas amostras.

Figura 21: Amostra armazenada



Fonte: Autor.

## **7.2. Materiais utilizados nos experimentos laboratoriais**

A partir da coleta, os experimentos laboratoriais foram divididos em experimentos e análise de resultados.

### **7.2.1. Equipamentos**

- Chapa Aquecedora
- Suporte
- Garra
- Funil
- Bequer
- Filtros de papel
- Bastões de vidro
- Espátulas
- Placa de Petri
- Termômetro
- Balança
- Balão volumétrico
- Pipeta Graduada
- Pipetador/Pêra
- Barra magnética
- Agitador magnético
- Rotoevaporador
- Bomba de vácuo

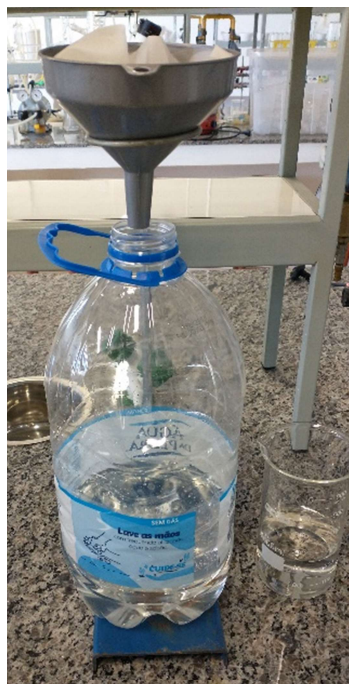
### **7.2.2. Reagentes**

- Azida da galactose ( $C_{12}H_{18}O_5N_3$ )
- Fenilacetileno ( $C_8H_6$ )
- Sulfato de cobre pentahidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )
- Ascorbato de Sódio ( $C_6H_7NaO_6$ )
- Água Destilada ( $H_2O$ )
- Diclorometano ( $CH_2Cl_2$ )

### 7.3. Procedimentos de preparação de amostras

A água coletada passou pelo procedimento de filtragem através de filtro de papel que retiveram a maior parte das impurezas e corpos estranhos (Figura 23).

Figura 22: Filtrar amostra antes de evaporar



Fonte: Autor.

Após o processo de filtragem, o filtrado foi transferido para oito béqueres de diferentes volumetrias para serem aquecidos através do uso de duas chapas de aquecimento (Figura 24). Ao aquecê-los, com o uso de um termômetro de mercúrio, pode-se constatar que a temperatura de evaporação dos béqueres ficou em média 80 °C.

Figura 23: Amostras na chapa aquecedora



Fonte: Autor.

Para analisar o precipitado foi realizado a raspagem das vidrarias por meio de bastões de vidro e espátulas, armazenando o raspado em placas de Petri para futuras análises químicas e de pesagem.

O processo de evaporação das amostras durou em média 7 dias de aquecimento (aproximadamente 80° graus) evaporando em média 4 litros por dia.

Foi realizado o processo de filtração em todas as amostras de forma a eliminar impurezas e demais contaminantes externos, onde foi detectado muitas impurezas nas amostras coletadas, assim sendo importante para que não ocorresse erros na prática.

Conforme a concentração das amostras, pôde-se notar a presença de corpo de fundo nos béqueres na amostra Caçapava do Sul, onde foi realizado a raspagem do precipitado, onde o raspado foi armazenado e pesado, obtendo-se 2,5734 gramas (Figura 28).

Figura 24: Corpo de fundo no Béquer



Fonte: Autor.

#### 7.4. Síntese do Triazólico

Antes de iniciar os testes nas amostras tratadas foi realizado um experimento teste controlado para a elaboração do triazólico e testar a sua eficiência nos diferentes ambientes (ácido e neutros) além de suas características físicas. Foram realizados cálculos estequiométricos dos reagentes para o a síntese dos compostos, onde estes cálculos foram importantes devido à baixa quantidade da azida-galactose essencial para a síntese do triazol, além de determinar quanto de reagentes seriam utilizados para as soluções de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ).



Para a síntese do ligante foi necessário:

- 1,35 mmol (590 mg) de Azida da galactose
- 6,35 mL de Diclorometano
- 6,35 mL de H<sub>2</sub>O
- 0,135 mmol (33,7 mg) de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O
- 0,135 mmol (26,75 mg) de Ascobarto de Sódio
- 2,7 mmol (0,3 mL) de Fenilacetileno

Inicialmente, preparou-se a solução de azida da galactose em diclorometano. Para isso, pesou-se 590 mg de azida da galactose puro diretamente no balão volumétrico e adicionou-se diclorometano até a marca.

Para a reação *click*, retirou-se uma alíquota de 6,5 mL da solução de azida da galactose e adicionou-se em um erlenmeyer de capacidade de 50 mL (Fig. 29). Em seguida, adicionou-se 34 mg de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, 6,5 mL de água destilada e 27 mg de ascorbato de sódio. Deixou-se o sistema sob agitação magnética e temperatura ambiente por 1 hora. Após este período, adicionou-se 0,3 mL de fenilacetileno sem tratamento prévio. Manteve-se o sistema sob agitação magnética e temperatura ambiente por 36 horas. Passado esse tempo, a reação foi extraída com diclorometano/água, fez-se 3 lavagens de 10 mL de diclorometano. As frações foram reunidas e adicionou-se sulfato de magnésio para remover a umidade remanescente. A solução orgânica foi filtrada para um balão de fundo redondo para posterior evaporação do solvente utilizando o rotaevaporador (Fig. 30). Devido à falta de uma bomba de vácuo para total remoção do solvente, deixou-se o balão aberto para total evaporação do solvente. No outro dia, verificou-se a formação de um sólido amarelo pálido e pesou-se, obtendo-se 415,0 mg (70% rendimento). Seguiu-se para a próxima etapa com o bruto da reação.

Figura 25: Triazólico sobre agitação



Fonte: Autor.

Figura 26: Balão volumétrico e Processo de evaporação no Rotoevaporador

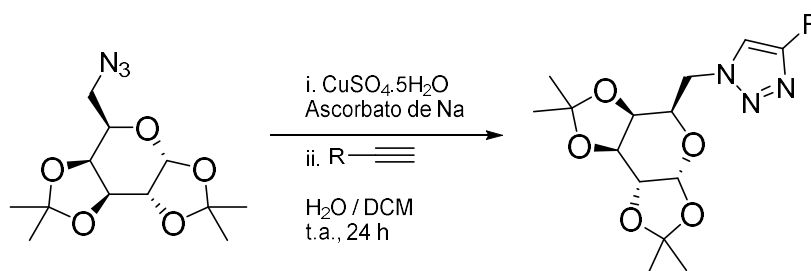


Fonte: Autor.

Assim, a síntese do ligante galactopiranosídeo 1,2,3-triazólico foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Moro, Figura 20. Sendo assim, a síntese do ligante triazólico é a união entre uma molécula de azida derivada da galactose e fenilacetileno sob condições brandas de reação, utilizando sulfato de cobre(II) pentahidratado e ascorbato de sódio para a formação do catalisador de cobre(I) *in*

*situ*. A reação se completou após 24 horas, sob temperatura ambiente em uma mistura de água e diclorometano (1:1) como solventes de reação. Passado esse tempo, o produto formado foi extraído do bruto da reação por meio de lavagens do mesmo com diclorometano. Em seguida, o solvente foi evaporado por rota-evaporação para a obtenção do ligante galactopiranosídeo 1,2,3-triazólico, bruto com rendimento de 70%.

Figura 27: Síntese de ligante galactopiranosídeo 1,2,3-triazólico.



Fonte: Autor.

## 7.5. Testes analíticos

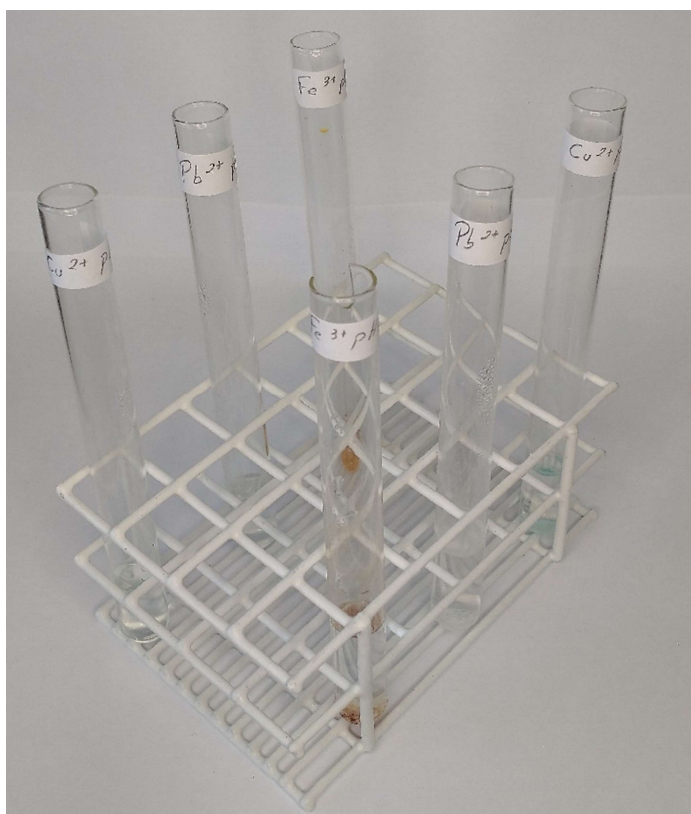
Após a síntese do ligante, iniciou-se os testes com os íons metálicos. Primeiramente, foram feitas soluções de concentração conhecida dos metais em análise (Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>), utilizando-se três balões volumétricos de 10 mL, para a obtenção de soluções aquosas de concentração de 0,01 mol/L. Para solução de cobre, pesou-se 25 mg (0,1 mmol) de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O e dissolveu-se em água até a marca. Para a solução de chumbo, pesou-se 33 mg (0,1 mmol) de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e dissolveu-se até a marca. Para a solução de ferro, pesou-se 40,4 mg (0,1 mmol) de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e dissolveu-se até a marca.

Para os testes em pH 5, retirou-se uma alíquota de 1,0 mL das soluções metálicas e transferiu-se para um tubo de ensaio e verificou-se o pH do meio. As soluções prévias apresentaram pH 5, portanto, em seguida adicionou-se uma alíquota de 1,4 mL de solução de triazol em diclorometano. Obteve-se uma mistura heterogênea, e assim esperava-se a formação do complexo na interface dos solventes. Contudo, até o momento da redação desse trabalho, não observou-se a formação do complexo.

Para os testes em pH 7, retirou-se uma alíquota de 1,0 mL das soluções metálicas e transferiu-se para um tubo de ensaio e verificou-se o pH do meio. As soluções prévias apresentaram pH 5, portanto, adicionou-se uma gota de solução de

NaOH 0,01 mol/L. Após nova verificação do pH, adicionou-se uma alíquota de 1,4 mL de solução de triazol em diclorometano. Obteve-se uma mistura heterogênea e a formação de hidróxido metálico na fase aquosa e assim esperava-se a formação do complexo na interface dos solventes. Contudo, até o momento da redação desse trabalho, observou-se apenas a formação de um sólido branco no tubo contendo ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Figura 28)

Figura 28: Tubos de ensaio com soluções de Cu(II), Pb(II) e Fe(III)



Fonte: Autor.

Devido à iminência do prazo para a conclusão desse trabalho, por meio da análise morfológica do sólido formado, observado por microscópio, podemos sugerir que provavelmente houve a formação do complexo esperado entre o ligante triazólico e o íon férrico (Figura 32).

Figura 29: Imagens obtidas por microscópico do experimento contendo o ligante e o íon  $\text{Fe}^{3+}$  em pH 7.



### 7.5.1. Teste com amostras

As amostras Caçapava do Sul (A), Arroio dos Lanceiros (B) e Minas do Camaquã (C) após serem tratadas e filtradas passam pelo processo semelhante ao controle, onde 1,0 mL de cada solução foi colocado em tubos de ensaio e adicionando 1,4 mL de triazólico. Os tubos foram deixados sobre a bancada, sob temperatura ambiente, por alguns dias para verificação de precipitado, produto esperado da reação de complexação (Figura 30).

Figura 30: Tubos de ensaio com amostra + ligante



Fonte: Autor.

Para os testes em pH 5, retirou-se uma alíquota de 1,0 mL das amostras e transferiu-se para um tubo de ensaio e verificou-se o pH do meio. As soluções prévias apresentaram pH 7, portanto, adicionou-se ácido acético glacial para acidificar o meio.

Em seguida adicionou-se uma alíquota de 1,4 mL de solução de triazol em diclorometano. Obteve-se uma mistura heterogênea (Fig. 31), e assim esperava-se a formação do complexo na interface dos solventes. Contudo, até o momento da redação desse trabalho, observou-se apenas uma leve turvação de cor esbranquiçada na interface dos solventes.

Figura 31: Mistura heterogênea de pH 5 da amostra C



Fonte: Autor.

Para os testes em pH 7, retirou-se uma alíquota de 1,0 mL das amostras e transferiu-se para um tubo de ensaio e verificou-se o pH do meio. As soluções prévias apresentaram pH 7, portanto, em seguida adicionou-se uma alíquota de 1,4 mL de solução de triazol em diclorometano. Obteve-se uma mistura heterogênea (Fig. 32), e assim esperava-se a formação do complexo na interface dos solventes. Contudo, até o momento da redação desse trabalho, observou-se apenas uma leve turvação de cor esbranquiçada na interface dos solventes.

Figura 32: Mistura heterogênea de pH 7 da amostra C

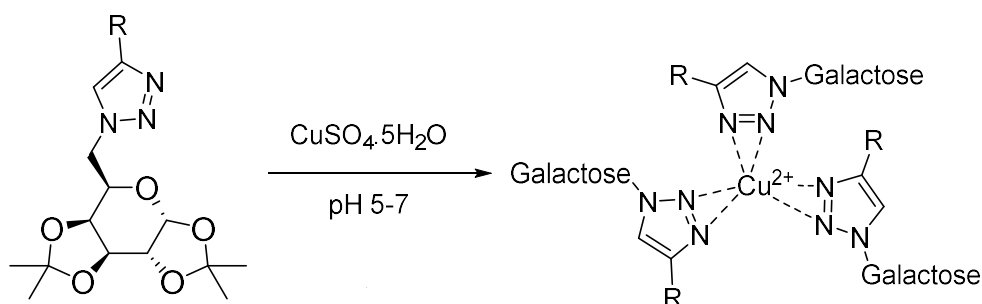


Fonte: Autor.

Devido ao curto período de execução para os experimentos pretendidos, os resultados aqui apresentados são preliminares, contudo, acreditamos que são promissores. Assim, podemos sugerir que uma das principais dificuldades vivenciadas, foram as condições climáticas, pois a temperatura ambiente média para o período ficou abaixo de 20 °C, além da alta taxa de umidade relativa do ar. Logo, as condições climáticas dificultaram a evaporação dos solventes para que pudéssemos observar a formação dos complexos almejados. Além disso, não houve tempo hábil para realizar experimentos adicionando moléculas co-ligantes, as quais são úteis para favorecer ainda mais o meio complexante.

As reações de complexação foram realizadas utilizando sais de cobre (II), chumbo (II) e ferro (III) sob diferentes faixas de pH. Foram investigados meios levemente ácidos (pH 5 e 7) para a formação dos complexos. Pretendeu-se avaliar a influência do pH do meio para a formação dos complexos (Fig. 21).

Figura 33: Reação de síntese de complexo de cobre (II) com o ligante galactopiranosídeo 1,2,3-triazólico



Fonte: Autor.

Inicialmente, foram realizadas reações em pequena escala e com concentrações conhecidas dos sais dos metais em análise. Desta forma, os ensaios foram realizados em vidraria compatível para as condições ideais da reação, as reações foram realizadas em tubo de ensaio aberto para a evaporação lenta de solvente. Na Tabela 1, está apresentado um resumo dos testes realizados para investigar as condições ótimas de reação de complexação.

Tabela 1: Testes para investigação de condições ótimas de reação.

Teste	Centro metálico	Ligante	Co-Ligante	pH
1	Cu <sup>2+</sup> 0,01 mmol	Galacto-1,2,3-triazólico 0,03 mmol	nenhum	5,0
2	Cu <sup>2+</sup> 0,01 mmol	Galacto-1,2,3-triazólico 0,03 mmol	nenhum	7,0
3	Pb <sup>2+</sup> 0,01 mmol	Galacto-1,2,3-triazólico 0,03 mmol	nenhum	5,0
4	Pb <sup>2+</sup> 0,01 mmol	Galacto-1,2,3-triazólico 0,03 mmol	nenhum	7,0
5	Fe <sup>3+</sup> 0,01 mmol	Galacto-1,2,3-triazólico 0,03 mmol	nenhum	5,0
6	Fe <sup>3+</sup> 0,01 mmol	Galacto-1,2,3-triazólico 0,03 mmol	nenhum	7,0

Fonte: Autor.

Após a determinação das condições ótimas de reação, pretendeu-se estudar a capacidade de complexação do ligante em amostras reais, ou seja, pretendeu-se utilizar a reação de complexação para a remoção de íons metálicos dissolvidos em soluções aquosas das Regiões Caçapava do Sul (A), Arroio dos Lanceiros (B) e Minas do Camaquã (C) (regiões mapeadas) a fim de desenvolver uma metodologia útil e simples para a remoção de íons metálicos poluentes em corpos d'água.

## 7.6 RESULTADOS

A amostra Caçapava do Sul *in natura* possuía uma característica translúcida com pouca coloração e possuía fraco odor. Durante o processo de concentração a amostra passou a ter coloração distinta de tom amarelado, até ter coloração amarela ao chegar na marca de 1 litro, redução de 97% do volume inicial. Devido a concentração foi possível notar a ocorrência de precipitações nas paredes das vidrarias e corpo de fundo nas mesmas. As precipitações possuem coloração esbranquiçada com pequenas partículas, possui aparência argilosa, possível origem carbonática, devido à grande ocorrência de mármore e calcário na região do município, onde serão analisadas posteriormente para que haja identificação do precipitado.

A amostra Arroio dos Lanceiros *in natura* apresentava tonalidade amarelada que após a filtragem passou a ser parcialmente translúcida. Durante o processo de aquecimento passou a ter uma coloração amarela forte, tendendo a marrom claro



quando concentrado a 1 litro. No fundo dos béqueres também foi observado a presença de corpo de fundo, que diferente do primeiro ocorrendo precipitação, é composto por partículas leves tendo características parecidas a matéria orgânica “queimada” devido ao aquecimento da água. Foi coletado estas partículas para posteriormente serem utilizadas para complementar os estudos.

As amostras Minas do Camaquã se assemelha a amostra Arroio dos Lanceiros *in natura*, possuindo coloração amarelada e parcialmente translúcida. Devido à baixa presença de materiais em suspensão, não foi realizada filtração prévia, deixando para ocorrer a filtração ao final da redução para a iniciação dos testes com o uso do ligante. Durante o processo de aquecimento verificou-se a presença de partículas em suspensão, sendo semelhante ao que ocorreu com a amostra Arroio dos Lanceiros.

O processo de concentração da amostra Arroio dos Lanceiros, demonstrou grande presença de matéria orgânica, pois com o processo de aquecimento foi possível notar um corpo de fundo leve, que facilmente se misturava na solução, assim conforme a água era aquecida, mais destas partículas eram suspensas em solução. Após a pesagem o montante final de matéria coletada foi de 1,3301 gramas.

Semelhante ao que aconteceu na amostra Arroio dos Lanceiros, a amostra Minas do Camaquã, quando aquecida, apresentou a presença de partículas suspensa na solução composta por matéria orgânica, de baixa densidade, aumentando a sua quantidade conforme a solução era aquecida. Após a pesagem o montante final de matéria coletada no filtro foi de 0,4936 gramas.

## **8. CONCLUSÃO**

Esperava-se a obtenção seis complexos metálicos do ligante 1,2,3-triazólico derivado da galactose com os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com baixa solubilidade em água em pH 5 e 7. Porém, apenas observou-se, provavelmente, a formação de um complexo metálico do ligante e o íon férrico em pH 7. Ainda pretendemos estudar as características físicas e espectroscópicas do composto obtido, analisando a sua estrutura química, e por consequência, verificar a proporção entre o ligante e o metal. Além destas análises, pretende-se verificar o índice de purificação das amostras de água utilizando melhorias na metodologia apresentada mantendo o objetivo para a sua utilização como indicador de poluentes metálicos em corpos hídricos.

## 9. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D.P.M., CHEMALE JR., F. & MACHADO, A. **Late to Post-Orogenic Brasiliano-Pan-African Volcano-Sedimentary Basins in the Dom Feliciano Belt, Southernmost Brazil.** *Petrology – New Perspectives and Applications*, Edited by Ali Ismail Al-Juboury. p 73-130. 2012

ALMEIDA, D.P.M., CONCEIÇÃO, R.V., CHEMALE JR., F., KOESTER, E., BORBA, A.W. & PETRY, K. **Evolution of heterogeneous mantle in the Acampamento Velho and Rodeio Velho volcanic events, Camaquã Basin, Southern Brazil.** *Gondwana Research*, 8(4): 479-492. 2005.

BIONDI, J. C. **Distribuição no tempo geológico dos principais depósitos minerais brasileiros: 1. Cadastro dos modelos genéticos e idades dos depósitos.** *Revista Brasileira de Geociências*, Curitiba, PR, pp 505-516. 1999.

BITENCOURT, M.F.A.S. **Metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS: geologia e relações com o corpo granítico.** Simpósio sul-brasileiro de geologia, 1, Porto Alegre, *Atas...*, Porto Alegre, RS, pp. 37-49. 1983.

BORBA A.W., SOUZA L.F., MIZUSAKI A.M.P., ALMEIDA D.P.M., STUMPF P.P. **Inventário e avaliação quantitativa de geossítios: exemplo de aplicação ao patrimônio geológico do município de Caçapava do Sul (RS, Brasil).** *Pesquisas em Geociências*, 40(3): 275-294. 2013.

BORBA, A.W. & MIZUSAKI, A.M.P. **Santa Bárbara Formation (Caçapava do Sul, Southern Brazil): depositional sequences and evolution of an Early Paleozoic post-collisional basin.** *Journal of South American Earth Sciences*, 16: 365-380. 2003.

BORBA, A.W. 2015. **Proposta de uma (geo)identidade visual para caçapava do sul, “capital gaúcha da geodiversidade”.** *Geographia Meridionalis*, v.01, n. 02. P. 405-411.

BORBA, A.W. **Evolução geológica da “Bacia do Camaquã” (Neoproterozóico e Paleozóico inferior do Escudo Sul-rio-grandense, RS, Brasil): uma visão com base na integração de ferramentas de estratigrafia, petrografia e geologia**

**isotópica.** Porto Alegre, Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p.110. 2006.

BORBA, A.W., MARASCHIN, A.J., NORONHA, F.L., CASAGRANDE, J. & MIZUSAKI, A.M.P. **Provenance of the Bom Jardim Group (Neoproterozoic, Southern Brazil): evidence from petrography, geochemistry and Neodymium isotopes.** *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 14(1): 65-87. 2007.

BORBA, A.W., MIZUSAKI, A.M.P., SANTOS, J.O.S., MCNAUGHTON, N.J. & HARTMANN, L.A. **U-Pb zircon and  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  K-feldspar dating of syn-sedimentary volcanism of the Neoproterozoic Maricá Formation: constraining the age of foreland basin inception and inversion in the Camaquã Basin of southern Brazil.** *Basin Research*, 20: 359-375. 2008.

BORBA, A.W., SOUZA, L.F., PORTO, P.R. & PETRY, A.C. **A paisagem da Serra do Segredo (Caçapava do Sul, RS) como patrimônio geológico brasileiro: características, riscos à integridade e estratégias de conservação.** Simpósio brasileiro de patrimônio geológico, 1, Rio de Janeiro, *Atas.*, p. 9. 2011.

BORBA, A.W., VIGNOL-LELARGE, M.L.M. & MIZUSAKI, A.M.P. **Uplift and denudation of the Caçapava do Sul granitoids (Southern Brazil) during Late Paleozoic and Mesozoic: constraints from apatite fission-track data.** *Journal of South American Earth Sciences*, 15: 683-692. 2002.

CROWLEY, J. D.;BANDEEN, P. H.; HANTON, L. H. **A one pot multi-component CuAAC “click” approach to bidentate and tridentate pyridyl-1,2,3-triazole ligands: Synthesis, X-ray structures and copper(II) and silver(I) complexes.** *Polyhedron*, Vol. 29, 70–83. 2010.

FAMBRINI, G. L., ALMEIDA, R. P. de, FRAGOSO-CESAR, A. R. S. **Estratigrafia e evolução paleogeográfica do grupo Santa Bárbara (Ediacarano) na Sub-bacia Camaquã Ocidental, Rio Grande do Sul, Brasil.** *Revista Brasileira de Geociências*, v. 36, n. 3, p. 550-565. 2006.

FAMBRINI, G.L., ALMEIDA, R.P., FRAGOSO-CESAR, A.R.S. **Estratigrafia e evolução paleogeográfica do Grupo Santa Bárbara (Ediacarano) na Sub-Bacia Camaquã Ocidental, Rio Grande do Sul, Brasil.** Centro de Tecnologia e Geociências, UFPE. p. 165-187. 2006.

FRAGOSO-CESAR, A.R.S. **O Cráton Rio de La Plata e o Cinturão Dom Feliciano no Escudo Uruguaio-Sul-Riograndense.** SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 31, Camburiú, Anais, 5: 2879-2892. 1980.

FRAGOSO-CESAR, A.R.S. **Tectônica de placas no Ciclo Brasileiro: As Orogenias dos Cinturões Dom Feliciano e Ribeira no Rio Grande do Sul.** Tese de Doutorado, IGc-USP, São Paulo, SP, 366p. 1991.

FREITAS, R. P., *et al.* **A reação “click” na síntese de 1,2,3-triazóis: aspectos químicos e aplicações.** Química Nova, 2011, Vol. 34, 1791-1804.

GEWIRTH, A. A.; THORUM, S. T.; YADAV, J. **Oxygen Reduction Activity of a Copper Complex of 3,5-Diamino-1,2,4-triazole Supported on Carbon Black** *Angewandte Chemie.* Vol. 121, 171 –173. 2009.

HARTMANN, L.A., PORCHER, C.C. & REMUS, M.V.D. **Evolução das rochas metamórficas do Rio Grande do Sul.** *Geologia do Rio Grande do Sul*, Edições CIGO/UFRGS, pp. 79-118. 2000.

HARTMANN, L.A., SANTOS, J.O.S. & MCNAUGHTON, N.J. **Detrital zircon U-Pb age data, and Precambrian provenance of the Paleozoic Guaritas Formation, Southern Brazilian Shield.** *International Geology Review*, 50: 364–374. 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, IBGE. **IBGE Cidades. Caçapava do Sul, Infográficos e dados gerais do município.** Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/cacapava-do-sul/panorama>> Acesso em: 22/10/2020. 11:53.

JANIKIAN, L., ALMEIDA, R.P., FRAGOSO-CESAR, A.R.S., CORRÊA, C.R.A., PELOSI, A.P.M.R. **Evolução paleoambiental e seqüências deposicionais do grupo bom jardim e da formação acampamento velho (supergrupo Camaquã) na**

**porção norte da sub-bacia Camaquã ocidental.** Revista Brasileira de Geociências, Vol. 35(2). p. 245-256. 2005.

JANIKIAN, L., PAES DE ALMEIDA, R., FRAGOSO-CESAR, A.R.S., MARTINS, V.T.S., DANTAS, E.L., TOHVER, E., MCREATH, I. & D'AGRELLA-FILHO, M.S. **Ages (U–Pb SHRIMP and LA ICPMS) and stratigraphic evolution of the Neoproterozoic volcano-sedimentary successions from the extensional Camaquã Basin, Southern Brazil.** *Gondwana Research*, 21 (2- 3): 466-482. 2012.

KÜHN, F. E. *et al.* **Mixed tetradentate NHC/1,2,3-triazole iron complexes bearing cis labile coordination sites as highly active catalysts in Lewis and Brønsted acid mediated olefin epoxidation.** *Journal of Catalysis*, Vol. 383, 144–152. 2020.

LEE, J. D., **Química Inorgânica não tão concisa.** 1ª edição, Edgard Blucher, São Paulo. 2003.

LEITE, J.A.D., MCNAUGHTON, N.J., HARTMANN, L.A., CHEMALE JR., F. & REMUS, M.V.D. **SHRIMP U/Pb zircon dating applied to the determination of tectonic events: the example of the Caçapava do Sul Batholith, Pedreira Inducal, Caçapava do Sul, Brazil.** Simpósio nacional de estudos tectônicos, 5, *Anais*, Gramado, RS, pp. 389- 390. 1995.

LI, L. *et al.* **Unusual 3D pillared-layer Pb(II) complex supported by mercapto-triazole ligand: Synthesis, structure and luminescent property.** *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 20, 205–208. 2012.

LOPES C. G. **Proveniência das rochas metassedimentares detríticas do complexo passo feio – terreno São Gabriel, Caçapava do Sul-RS.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012

MACHADO, J. L. F. **Compartimentação Espacial e Arcabouço Hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul.** Programa de Pós-Graduação em Geologia. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Tese. 2005.

MARASCHIN, A.J., MIZUSAKI, A.M.P., ZWINGMANN, H., BORBA, A.W. & SBRISSA, G.F. **Illite authigenesis in sandstones of the Guaritas Allogroup (Early Paleozoic): implications for depositional age, stratigraphy and evolution of the**

**Camaquã Basin (Southern Brazil).** *Journal of South American Earth Sciences*, 29: 400-411. 2010.

MELO, JULIO O. F., *et al.* **1,2,3-Triazolic heterocycles: history, preparations, applications and pharmacological activities.** *Química Nova*. Vol. 29, 569-579. 2006.

MORO, ANGELICA V., *et al.* **Synthesis and photophysical properties of fluorescent 2,1,3-benzothiadiazole-triazole-linked glycoconjugates: selective chemosensors for Ni(II).** *Tetrahedron*. Vol. 69, 201-206. 2013.

NARAYANA, B.; GAJENDRAGAD, M. R. **Complexes of Zn(II), Pd(II), Hg(II), Pb(II), Cu(I), Ag(I) and Tl(I) With 4-Amino-5-Mercapto-3-(o-Tolyloxymethyl)-1,2,4-Triazole.** *Turkish Journal of Chemistry*, Vol. 21, 71-76. 1997.

NEIS, L., MIZUSAKI, A.M.P., KOESTER, E. & BORBA, A.W. **Geoquímica dos metacarbonatos do Escudo Sul-rio-grandense nas regiões de Caçapava do Sul e Arroio Grande, RS.** Congresso brasileiro de geologia, 46, Santos, *Anais.*, Santos, SP. 2012.

NRIAGU, J. O. **A silent epidemic of environmental metal poisoning.** *Environmental Pollution*, Barking, v. 50, n. 1-2, p. 139-161, 1988.

PAIM, P.S.G., CHEMALE Jr., F. & LOPES, R.C. **A Bacia do Camaquã.** Holz, M. & De Ros, L.F. (Eds.) *Geologia do Rio Grande do Sul*, Edições CIGO/UFRGS, pp. 231-274. 2000.

PAIM, P.S.G., FALLGATER, C. & SILVEIRA, A.S. **Guaritas do Camaquã, RS: exuberante cenário com formações geológicas de grande interesse didático e turístico.** Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil (publicado na internet em 30/8/2010 no sítio [www.unb.br/ig/sigep/sitio076/sitio076.pdf](http://www.unb.br/ig/sigep/sitio076/sitio076.pdf)). 2010.

PAIM, P.S.G., LOPES, R.C., CHEMALE Jr., F. **Aloestratigrafia, sistemas deposicionais e evolução paleogeográfica da Bacia do Camaquã - Vendiano Superior/ Ordoviciano Inferior do RS.** SBG VI Simp.Sul-Bras. Geol. / I Encontro Geol. ConeSul, Porto Alegre, RS. Boletim de Resumos Expandidos, p. 39-50. 1995.

PAIM, P.S.G. **Minas do Camaquã, RS - Marco da história da mineração de cobre no Brasil.** In: Schobbenhaus, C.; Campos, D.A. ; Queiroz, E.T.; Winge, M.; Berbert-Born, M.L.C. (Edits.) **Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil.** 1. ed. Brasília: DNPM/CPRM - Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP), v.01: 501-510. 2002.

ROBERTSON, J.F. **Revision of stratigraphy and nomenclature of rock units in Caçapava-Lavras Region.** Notas e Estudos, IG-UFRGS, Porto Alegre, 1(2):41-54. 1966.

SARTORI, P.L.P. & KAWASHITA, K. **Petrologia e geocronologia do Batólito Granítico de Caçapava do Sul, RS.** Simpósio sul-brasileiro de geologia, 2, *Anais...*, pp. 102-107. 1985.

SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. SEMA. **Relatório anual sobre a situação dos recursos hídricos no estado do Rio Grande do Sul.** 2007.

SHRIVER & ATKINS, **Química Inorgânica.** 4ª Edição, Bookman, Porto Alegre. 2008. Disponível em: <https://mylittlechemistry.weebly.com/home/ir-spectra-interpretation-of-bis-glycinato-copper-ii> (acesso outubro/2020)

SILVA, D.R.A., MIZUSAKI, A.M.P., ANJOS, S.M.C., KOESTER, E. & BORBA, A.W. **Provenance of fine-grained sedimentary rocks derived from Rb-Sr and Sm-Nd analyses: the example of the Santa Maria Formation (Triassic, Paraná Basin, Southern Brazil).** *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 13(2): 135-149. 2006.

SUERTEGARAY, D.M.A. & SILVA, L.A.P. **Tchê Pampa: histórias da natureza gaúcha.** In: Pillar, V.P., Müller, S.C., Castilhos, Z.M.S. & Jacques, A.V.A. (Eds.) **Campos Sulinos: conservação e uso sustentável da biodiversidade.** MMA, Brasília, DF, Cap. 3, pp. 42-59. 2009.

TONG, M.-L. *et al.* **Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Three New Iron Complexes Derived from 3,5-Bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole.** *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemi*, Vol. 632, 475-481. 2006.

WILDNER, W. & Lima, E.F. **Considerações sobre os depósitos vulcanogênicos do grupo Bom Jardim nas regiões de Lavras do Sul e Caçapava do Sul, RS.** Workshop sobre as Bacias Molássicas Brasileiras, I, São Leopoldo, Atas., UNISINOS, resumos expandidos. P. 137-142. 1992.

YAN, SHI-PING, *et al.* **A novel 1,2,4-triazole-based copper(II) complex: synthesis, characterization, magnetic property and nuclease activity.** Journal of Inorganic Biochemistry, Vol.104, 171–179. 2010.