



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSÉ CLAUDIO DANTAS NETO

ANÁLISE VOLTAMÉTRICA, IN LOCO, DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO EM ÁGUAS AMBIENTAIS USANDO UM VEÍCULO AÉREO NÃO TRIPULADO ADAPTADO COMO DISPOSITIVO DE AMOSTRAGEM

Recife

2021

JOSÉ CLAUDIANO DANTAS NETO

**ANÁLISE VOLTAMÉTRICA, IN LOCO, DO ÁCIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACÉTICO EM ÁGUAS AMBIENTAIS USANDO UM VEÍCULO
AÉREO NÃO TRIPULADO ADAPTADO COMO DISPOSITIVO DE
AMOSTRAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química pela da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em química.
Área de concentração: Química Analítica

Orientador (a): Prof. Dr. Vagner Bezerra dos Santos

Recife

2021

Catalogação na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

D192a Dantas Neto, José Cláudiano

Análise voltamétrica, in loco, do ácido 2,4- diclorofenoxiacético em águas ambientais usando um veículo aéreo não tripulado adaptado como dispositivo de amostragem / José Cláudiano Dantas Neto. – 2021.

81 f.: il., fig., tab.

Orientador: Vagner Bezerra dos Santos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2021.

Inclui referências.

1. Química analítica. 2. Veículo aéreo não tripulado. 3. Impressão 3D. 4. SWV. I. Santos, Vagner Bezerra dos (orientador). II. Título.

543

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2022 - 50

JOSÉ CLAUDIANO DANTAS NETO

ANÁLISE VOLTAMÉTRICA, IN-LOCO, DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO
EM ÁGUAS AMBIENTAIS USANDO UM VEÍCULO AÉREO NÃO TRIPULADO
ADAPTADO COMO DISPOSITIVO DE AMOSTRAGEM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 30/08/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Vagner Bezerra dos Santos (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Severino Carlos Bezerra de Oliveira

Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. José Licarion Pinto Segundo Neto

Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me dar força e ser meu refúgio nos momentos bons e ruins e proporcionar que eu chegassem até aqui, principalmente com saúde.

A minha mãe, avó, irmã e sobrinha, mulheres da minha vida, que sempre estão presentes em todos os momentos que precisei, saibam que essa conquista também é de vocês e por vocês.

Aos meus amigos: Hitala, Hanna, Flávia, Gil, Gerson, Rodrigo, Thamy, parceria e irmandade de vida, saibam que sem vocês essa caminhada teria sido, sem dúvidas, mais difícil, vocês foram tão importantes e estiveram comigo nos melhores e piores momentos dessa jornada, com toda certeza, obrigado.

Ao LIA III e ao meu orientador Vagner Bezerra dos Santos, sempre disposto a sanar minhas dúvidas, independente de hora e momento oportuno, esteja consciente que seus aprendizados estão comigo para as minhas futuras caminhadas. Aos colegas de trabalho, em especial Ian Resque, pesquisador altamente inteligente e solícito, obrigado por toda ajuda nesses dois anos de mestrado acadêmico, esse trabalho tem participação sua.

Aos novos vínculos firmados neste semestre de 2021.1, Joelson, Lucas, Mila e Raul, vocês chegaram na minha vida no fim desta etapa, mas continuarão comigo, sem sombra de dúvidas. Obrigado por me escutarem e trocarem essa energia incrível que temos.

Ao departamento de química fundamental da UFPE e ao órgão de fomento a pesquisa FACEPE, pela bolsa concedida nestes dois anos de trabalho.

Gratidão a todos vocês.

RESUMO

O uso de pesticidas vem sendo utilizados ao longo de vários anos como principal contorno para preservação dessas safras e colheitas. No Brasil, só em 2019, foram liberados 474 agrotóxicos, o maior número registrado desde 2005 no país. Porém, reflete um aumento de apenas 5,5 % referente a 2008, em que alcançou a liderança mundial no que se refere ao consumo de agrotóxicos, mostrando que em sua totalidade o país já é referência global nesse uso. Uma pequena quantidade desses pesticidas atinge as espécies alvos, tais como insetos, pragas ou vetores de doenças e a maior parte dos produtos utilizados e seus derivados permanecem no solo por bastante tempo, por isso acabam recebendo o nome de poluentes orgânicos persistentes, infiltrando-se no lençol freático, atingindo águas subterrâneas ou as superfícies dos rios e lagos, contaminando-as. Diante disso, no presente trabalho, foram aplicados métodos eletroanalíticos baseados em voltametria, juntamente com um eletrodo de trabalho de diamante dopado com boro, a fim de detectar o ácido diclorofenoxiacético, 2,4-D, herbicida tóxico, persistente, e relatado por poucos métodos publicados na literatura através da voltametria para sua determinação. O método é aplicado para investigar águas ambientais, in loco, na região metropolitana do Recife-PE, com auxílio de um sistema robotizado para amostragem, que utiliza um veículo aéreo não tripulado (VANT), acoplado com um sistema de aparelhos interconectados eletronicamente para coleta de amostras de água. Ademais, com intuito de redução de resíduos gerados, todos os aparelhos necessários para montagem do sistema de amostragem no VANT e da célula miniaturizada foram impressos por tecnologia 3D empregando filamento biodegradáveis a base de ácido polilático (PLA). Após otimização das condições experimentais, tais como: estudos de eletrólitos, suporte, pH do meio, parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), pode-se chegar a baixas concentrações de 2,4-D nas amostras coletadas, abaixo do que é exigido pelos órgãos reguladores, como Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Organização Mundial da Saúde (OMS). Para isso, uma curva analítica foi desenvolvida na faixa de 100 nM a 900 nM (nanomolar) de 2,4-D e 34 nM e 119 nM foram obtidos, como limites de detecção e de quantificação respectivamente. Os resultados obtidos por SWV quanto a quantificação de 2,4 D em águas ambientais foram comparados àqueles encontrados empregando cromatografia gasosa (GC). Os valores obtidos para os testes F e t pareado permaneceram inferiores aos valores tabelados a um nível de confiança de 95%. Baseados nos resultados obtidos, pode-se inferir que o método empregando voltametria de onda quadrada (SWV) com eletrodo de diamante dopado com boro foi adequado

para a quantificação do herbicida 2,4-D, com boa precisão e exatidão, e aplicação em campo, o que permite a tomada de decisões de modo muito mais rápido. Diante disso, pode-se afirmar dizer que o método com detecção eletroquímica in loco para quantificação de 2,4D em águas coletadas usando um VANT é uma ferramenta de monitoramento ambiental interessante, por propiciar acesso a áreas de difícil acesso, de modo rápido, prático e seguro e pode ser utilizado por agências de controle ambiental (CONAMA) e sanitário (ANVISA), por exemplo.

Palavras-chave: veículo aéreo não tripulado; impressão 3D; SWV; eletrodo de diamante dopado com boro; água.

ABSTRACT

The use of pesticides has been used for several years as the main way to preserve these crops and crops. In Brazil, in 2019 alone, 474 pesticides were released, the highest number registered since 2005 in the country. However, it reflects an increase of only 5.5% relative to 2008, when it reached the world leadership in terms of pesticide consumption, showing that the country as a whole is already a global reference in this use. A small amount of these pesticides affect the target species, such as insects, pests or disease vectors and most of the products used and their derivatives remain in the soil for a long time, so they end up receiving the name of persistent organic pollutants, infiltrating in the water table, reaching groundwater or the surfaces of rivers and lakes, contaminating them. Therefore, in the present work, electroanalytical methods based on voltammetry were applied, together with a boron-doped diamond working electrode, in order to detect dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D, a persistent toxic herbicide, and reported by few methods published in the literature through voltammetry for its determination. The method is applied to investigate environmental waters, in loco, in the metropolitan region of Recife-PE, with the aid of a robotic sampling system, which uses an unmanned aerial vehicle (UAV), coupled with a system of electronically interconnected apparatus for collection of water samples. Furthermore, with the aim of reducing the waste generated, all the apparatus needed to assemble the sampling system in the UAV and the miniaturized cell were printed by 3D technology using biodegradable filaments based on polylactic acid (PLA). After optimizing the experimental conditions, such as: electrolyte studies, support, pH of the medium, parameters of the square wave voltammetry (SWV) technique, it is possible to reach low concentrations of 2,4-D in the collected samples, below the which is required by regulatory bodies such as the National Council for the Environment (CONAMA) and the World Health Organization (WHO). For this, an analytical curve was developed in the range of 100 nM to 900 nM (nanomolar) of 2,4-D and 34 nM and 119 nM were obtained, as detection and quantification limits, respectively. The results obtained by SWV regarding the quantification of 2,4-D in environmental waters were compared to those found using gas chromatography (GC). The values obtained for the F and paired t tests remained below the tabulated values at a 95% confidence level. Based on the results obtained, it can be inferred that the method employing square wave voltammetry (SWV) with a boron-doped diamond electrode was suitable for the quantification of the 2,4-D herbicide, with good precision and accuracy, and field application, which allows you to make decisions much faster. Therefore, it can be said that the method with on-site electrochemical detection for quantification of 2,4D in water collected using a UAV is

an interesting environmental monitoring tool, as it provides access to areas of difficult access, in a fast, practical way. and safe and can be used by environmental control agencies (CONAMA) and sanitary (ANVISA), for example.

Keywords: unmanned aerial vehicle, 3D printing, square wave voltammetry, boron-doped diamond electrode, water

Keywords: unmanned aerial vehicle; 3D printing, square wave voltammetry; boron-doped diamond electrode; water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura química do 2,4-D	19
Figura 2 –	Variação do potencial aplicado com o tempo mostrando o potencial inicial E_i , o potencial final E_f , e os máximos e mínimos de potenciais E_{\max} e E_{\min}	24
Figura 3 –	Voltametria de pulso diferencial. (A) Aplicação de potenciais; (B) perfil I-E	28
Figura 4 –	Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada onde 1) representa um processo redox de um sistema reversível e 2) de um sistema irreversível	29
Figura 5 –	Forma de aplicação de potencial em SWV. (ΔE) incremento de potencial na varredura; (E_{sw}) amplitude; (T_d) tempo e (τ) período dos pulsos	30
Figura 6 –	Circuito eletrônico adaptado utilizado no UAV para as amostragens em campo	41
Figura 7 –	Alças em PLA produzidas em impressora 3D para fixação dos frascos de amostras coletadas	42
Figura 8 –	Alças em PLA produzidas em impressora 3D para fixação dos frascos de amostras coletadas	42
Figura 9 –	Suporte desenvolvido em impressora 3D para fixação do circuito eletrônico do sistema de amostragem	43
Figura 10 –	Suporte desenvolvido em impressora 3D para fixação do circuito eletrônico do sistema de amostragem para o MAVIC AIR da DJI	44
Figura 11 –	Célula eletroquímica projetada com impressão 3D. Representação da célula eletroquímica (A) e montagem da célula com o sistema de três eletrodos (B)	45
Figura 12 –	Acoplamento do sistema automático de amostragem ao UAV de modelo MAVIC PRO da empresa DJI	46
Figura 13 –	Acoplamento do sistema automático de amostragem ao UAV de modelo MAVIC AIR da empresa DJI	47

Figura 14 –	Esquema do fluxograma de calibração em (a) e gráfico do controle elétrico do PP e SV em (b)	49
Figura 15 –	Localização das amostragens realizadas no açude de apipucos, Recife-PE	51
Figura 16 –	Curvas cronopotenciométricas anódicas e catódicas para o tratamento do BDD (A) e voltamograma cíclico do ferrocianeto de potássio (B) com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta Es = 3,0 \text{ mV}$	58
Figura 17 –	Voltamogramas cíclicos obtidos para o 2,4 -D (A) e dependência do $\log I (\mu\text{A})$ vs. $\log v^{1/2} (\text{mV s}^{-1})^{1/2}$ (B). Voltamograma obtido utilizando 10,48 μM em Na_2SO_4 (0,5 M, pH 2,0) com $v = 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta Es = 5 \text{ mV}$. (\rightarrow) sentido da varredura	59
Figura 18 –	Estudo de pH do eletrólito suporte, Na_2SO_4 0,5 M, com concentração fixa de 10,48 μM de 2,4-D. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) avaliação da resposta de corrente vs pH. $\Delta Es = 5 \text{ mV}$, $f = 60 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$. (\rightarrow) sentido da varredura	61
Figura 19 –	Variação do pH estudado pelo potencial de pico (Ep) referente ao 2,4-D	62
Figura 20 –	Voltamograma de SWV obtido a partir de 10,48 μM de 2,4-D para os eletrólitos tricloroacético, sulfato de sódio e tampão fosfato (todos 0,5 M com pH ajustado para 2,0). $\Delta Es = 5 \text{ mV}$, $f = 60 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$	63
Figura 21 –	Voltamograma de SWV obtido a partir de 10,48 μM de 2,4-D para o sulfato de sódio em diferentes concentrações (0,1 M1, 0,5 M e 1,0 M pH foi ajustado para 2,0). $\Delta Es = 5 \text{ mV}$, $f = 60 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$	64
Figura 22 –	Voltamograma de SWV obtido a partir de 10,48 μM de 2,4-D. $a = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 \text{ mV}$, $f = 60 \text{ Hz}$, $\Delta Es = 5 \text{ mV}$. (\rightarrow) sentido da varredura	65

Figura 23 –	Voltamograma de SWV obtido a partir de 10,43 μM de 2,4-D. $\Delta E_s = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 \text{ mV}$, $a = 70 \text{ mV}$, $f = 60 \text{ Hz}$. (\rightarrow) sentido da varredura	66
Figura 24 –	Voltamograma de SWV obtido a partir de 10,43 μM de 2,4-D. $f = 10, 30, 50, 70, 90, 100 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$. (\rightarrow) sentido da varredura	67
Figura 25 –	Variação do logaritmo da frequência contra o potencial de pico E_p	68
Figura 26 –	Curva de calibração do 2,4-D curva de calibração (100 nM-900 nM) utilizando SWV em solução de sulfato de sódio (0,5 mol L ⁻¹ , pH 2) com $f = 200 \text{ Hz}$, $a = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$	69
Figura 27 –	Curva de adição de padrão para as amostras coletadas nos pontos 1,2 e 3, fortificadas com 182 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-D	71
Figura 28 –	Curva de calibração do 2,4-D utilizando GC	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Resumo de métodos analíticos de separação para identificação do 2,4-D reportados na literatura, com respectivos Limites de Detecção (LD)	19
Tabela 2 –	Resumo de métodos eletroanalíticas reportadas na literatura para determinação de 2,4-D	21
Tabela 3 –	Diagnósticos eletroquímicos para sistemas reversíveis, irreversíveis e quase-reversível a partir da relação entre f e Ip ..	31
Tabela 4 –	Alguns UAVs adaptados para serem usados na coleta de amostras ambientais. As principais características dos aparelhos empregados para a construção do sistema de amostragem também são destacadas	35
Tabela 5 –	Principais características do MAVIC PRO e MAVIC AIR	48
Tabela 6 –	Parâmetros da SWV investigados para detecção do 2,4 - D com BDD	69
Tabela 7 –	Valores de erro relativo obtidos nos estudos de interferentes	70
Tabela 8 –	Concentrações encontradas para o 2,4-D nas amostras de água de rios obtidos de diferentes localizações do açude apipucos por GC e SWV	73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	O ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)	18
3.2	VOLTAMETRIA	23
3.2.1	<i>Voltametria cíclica -CV</i>	24
3.3	TRANSPORTE DE MASSA	25
3.4	TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS DE PULSO	24
3.4.1	<i>Voltametria de Pulso normal-VPN</i>	27
3.4.2	<i>Voltametria de Pulso diferencial-DPV</i>	27
3.4.3	<i>Voltametria de onda quadrada-SWV</i>	28
3.5	ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO – BDD	32
3.6	VEÍCULOS AÉREO NÃO TRIPULADOS – UAV	34
3.7	MATRIZ DE APLICAÇÃO	39
3.7.1	<i>Água</i>	39
4	METODOLOGIA	40
4.1	INSTRUMENTOS	40
4.2	CIRCUITO ELETRÔNICO DO UAV ADAPTADO	40
4.3	IMPRESSÃO 3D	41
4.3.1	<i>Célula eletroquímica miniaturizada</i>	44
4.4	ADAPTAÇÃO DO UAV PARA FINS DE AMOSTRAGEM (ESPECIFICAÇÕES DRONE)	45
4.5	CALIBRAÇÃO DO SISTEMA EM FLUXO DE AMOSTRAGEM	48
4.6	COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUA	50
4.7	REAGENTES	51
4.8	ELETRODOS	52
4.9	OTIMIZAÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZANDO O BDD	52
4.9.1	<i>Efeito do pré-tratamento anódico e catódico no eletrodo de BDD</i>	52
4.9.2	<i>Efeito da velocidade de varredura</i>	52
4.9.3	<i>Estudo de eletrólito suporte</i>	53

4.10	ESTUDOS DOS PARÂMETROS DE SWV	53
4.11	CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA PARA O 2,4-D	53
4.12	FORTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	53
4.13	QUANTIFICAÇÃO DO 2,4-D NAS AMOSTRAS DE ÁGUA POR SWV	54
4.14	QUANTIFICAÇÃO DO 2,4-D POR CROMATOGRAFIA GASOSA – GC	54
4.15	ESTUDO DE POSSÍVEIS INTERFERENTES	55
4.16	TRATAMENTO ESTATÍSTICO	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1	Efeito do pré-tratamento anódico e catódico	57
5.2	Efeito da velocidade de varredura	59
5.3	Avaliação do eletrólito suporte	60
5.4	Otimização dos parâmetros de SWV	64
5.4.1	<i>Amplitude (a)</i>	64
5.4.2	<i>Incremento (ΔEs)</i>	65
5.4.3	<i>Frequência (Hz)</i>	66
5.5	Estudo de possíveis interferentes	70
5.6	Quantificação do 2,4-D nas amostras de água por SWV	71
5.7	Quantificação por GC	72
6	CONCLUSÃO	74
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

O contínuo avanço e desenvolvimento da economia e sociedade acarreta, naturalmente, em maiores relações de produção e consumo. O setor agrícola, responsável pelos produtos primários utilizados pelas indústrias, pelo comércio e pelo setor de serviços, é o que mais sofre adaptação para tentar viabilizar a produção frente à demanda da sociedade e economia mundial. Tais adaptações decorrem, principalmente, da dificuldade de manter as safras de colheitas isentas das ações de insetos e pragas que podem comprometer em sua totalidade [1,2].

O uso de pesticidas, gênero do qual decorrem os herbicidas, fungicidas, inseticidas, acaricidas, vêm sendo utilizados ao longo de vários anos como principal contorno para preservação dessas safras e colheitas. No Brasil, só em 2019, foram liberados 474 agrotóxicos, o maior número registrado desde 2005 no país. Porém, reflete um aumento de apenas 5,5 % referente a 2008, em que alcançou a liderança mundial no que se refere ao consumo de agrotóxicos, mostrando que em sua totalidade o país já é referência global nesse uso. Em fevereiro de 2021, mais 67 ativos foram registrados, dentre os quais 53 são considerados perigosos ou muito perigosos para o meio ambiente, segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) [3].

No entanto, embora viabilizem a melhoria e otimização na produção de alimentos, têm-se reportado na literatura diversos danos que o uso desses grupos pesticidas ocasiona à saúde humana e ao meio ambiente, mesmo quando expostos a pequenas quantidades. Um terço dos alimentos consumidos cotidianamente pelos brasileiros está contaminado pelos agrotóxicos. Segundo análise de amostras coletadas em todas as 26 Unidades Federadas do Brasil, 63% das amostras analisadas apresentaram contaminação por agrotóxicos, sendo que 28% apresentaram ingredientes ativos não autorizados [4]. Esses dados refletem-se em diversos danos já reportados na literatura [5,6,7,8]. Na saúde humana, infertilidade masculina [5], câncer [6] e aumento nos índices de doenças neurológicas como Parkinson [7] são alguns exemplos. Em outra mão, na área ambiental, os principais problemas com o uso de agrotóxicos estão, principalmente, na contaminação de solos e rios [8].

Diante desses problemas, percebe-se necessário que haja estudos, tecnologias e técnicas voltadas para o controle e acompanhamento desses agrotóxicos a fim de verificar seus níveis e limites permitidos dentro do que é estabelecido pelos órgãos reguladores. Uma dessas técnicas é o procedimento de coleta ou amostragem periódica nas águas, por exemplo, essencial para avaliar mudanças nos seus parâmetros de qualidade ao longo do tempo que, possivelmente, estejam alterando ou impactando o meio ambiente. De forma geral, as técnicas de amostragem

de água são diversas e variam, basicamente, com o local de amostragem e a profundidade da coleta. Para águas superficiais de rios, lagos, reservatórios ou riachos, geralmente são utilizados coletores baseados em tubos de policloreto de vinila (PVC), com capacidade de até 30 L de amostra, em que o tubo é imerso na água diretamente pelo analista. Como se percebe, esse procedimento é trabalhoso, envolve muitos profissionais, é demorado e relativamente caro [9]. Ademais, os procedimentos de amostragens clássicas de água exigem a presença e deslocamento contínuo do analista até o local de interesse, o que leva a um aumento do tempo de obtenção dos dados. Além disso, coloca em risco os analistas, uma vez que podem ser expostos direta e frequentemente a compostos tóxicos, assim como também exige um alto custo com combustível, piloto e transporte náutico para conduzir o analista ao local [9].

Portanto, é necessário desenvolver um procedimento de amostragem que preserve principalmente a integridade de corpos d'água em ambientes sensíveis, evitando o contato do analista com compostos perigosos, que seja rápido, menos oneroso financeiramente e que o método seja capaz de realizar amostragens em diferentes pontos do corpo d'água em estudo, visando maior representatividade, no menor tempo possível. Uma solução para as técnicas de amostragem manual (clássicas) são as técnicas automatizadas, que não requerem ação humana direta no local de amostragem e são seguras para o analista porque não há contato direto. Uma forma de amostragem que recentemente ganhou atenção, faz uso de veículos aéreos não tripulados (UAVs).

Os UAVs são caracterizados como aeronaves de asa fixa, como helicópteros ou multicópteros. Quadcopter ou hexacopter são os mais comuns e são controlados por meio de comunicação sem fio. São altamente dobráveis, compactos, manobráveis, fáceis de operar e possuem, principalmente, uma câmera e sensores para evitar colisões. A utilização de UAVs como tecnologia de amostragem visa oferecer maior segurança, uma vez que a aeronave poderá entrar em contato com compostos perigosos à saúde, sendo possível obter amostras em ecossistemas inacessíveis, e poder coletar amostras de forma rápida, reproduzível e de forma sistemática [10].

Diante o exposto, o objetivo central deste trabalho consistiu em desenvolver um sistema automatizado de amostragem com drone, adaptado com peças impressas por tecnologia 3D, para coleta de amostras ambientais, de modo mais rápido e seguro, e realizar medidas eletroanalíticas dessas amostras, ainda em campo, usando um equipamento portátil, a fim de obter, principalmente, informações quanto a uma possível contaminação das águas com o herbicida 2,4-Diclorofenoxyacético (2,4-D), e possibilidade de tomada de decisões rápidas, objetivando mitigar os efeitos de tal contaminação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método analítico ambientalmente amigável como uma ferramenta de controle ambiental e de monitoramento periódico, com uso de aparelhos simples e de baixo consumo de energia, acoplado a veículo aéreo não tripulado, capaz de monitorar o defensivo agrícola 2,4-D, *in loco*, pela técnica de Square Wave Voltammetry (voltametria de onda quadrada, SWV) com eletrodo de Boron Doped Diamond (Diamante dopado com boro, BDD), para tomada de decisões em tempo real objetivando a mitigação de problemas ambientais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um sistema de amostragem microcontrolado com microbombas acopladas a um veículo aéreo não tripulado, guiado por sistema de posicionamento global, a fim de coletar amostras de águas superficiais de modo rápido e seguro
- Desenvolver o circuito eletrônico para o funcionamento das microbombas junto ao drone com placa de Arduino e software em linguagem C
- Utilizar impressão 3D para confecção de peças que sirvam de suporte para o sistema eletrônico e de microbombas
- Estudos de voltametria cíclica - CV e voltametria de onda quadrada-SWV a fim de observar o comportamento eletroquímico e identificar os potenciais redox do 2,4-D
- Otimização dos parâmetros da técnica voltamétrica de onda quadrada, a fim de maximizar as respostas de corrente, buscando maior sensibilidade.
- Quantificação das amostras pelo método eletroanalítico otimizado utilizando SWV e detecção em campo, em tempo real.
- Validação do método proposto com uso da cromatografia gasosa na quantificação do 2,4-D.
- Validação estatística dos resultados na quantificação do 2,4-D, obtidos por SWV em relação ao método comparativo, por meio do teste F e teste t-pareado.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 O ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)

O ácido 2,4-D é um dos principais componentes dos herbicidas ácidos. Sua larga aplicação não é recente no Brasil e, embora seu uso indiscriminado tenha se iniciado em 1942, carrega, ainda hoje, consequências relativas aos efeitos à saúde humana, como desregulação endócrina, perturbações nas funções reprodutivas, alterações genéticas (efeito genotóxico), efeitos cancerígenos e o desenvolvimento da doença neurodegenerativa de Parkinson [11,12].

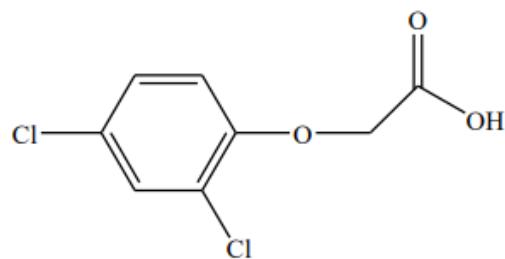
O 2,4-D é classificado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como um herbicida de toxicidade II, ou seja, extremamente tóxico e perigoso ao meio ambiente e à saúde humana. Igual classificação é dada pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States- Environmental Protection Agency – US-EPA). Este herbicida é utilizado para o controle de crescimento de ervas daninhas de folhas largas que podem infestar as culturas de cereais, cana-de-açúcar, pomares, incluindo controle florestal. Esse controle se dá pela inibição da enzima acetilcolinesterase das ervas de folhas largas, levando às suas mortes. A sua estrutura molecular está representada na Figura 1. Sua formulação é, geralmente, comercializada em formas de sais, amina e éster [13, 14].

Ademais, o 2,4-D possui alta mobilidade em solo, conseguindo alcançar, rapidamente, águas subterrâneas. Em condições ambientais, o 2,4-D e alguns dos seus derivados são sólidos cristalinos solúveis em água. A 20°C, 2,4-D é solúvel em etanol (1250 g/Kg), éter dietílico (243 g/Kg), tolueno (6,7 g/Kg), xileno (5,8g/Kg), heptano (1,1 g/Kg) e água (0,6 g/Kg). O herbicida, também, forma sais solúveis com metais alcalinos e com amônio, e consegue precipitar cálcio e magnésio, removendo a dureza da água [15].

As principais formas de exposição humana são na sua aplicação e na disseminação de resíduos por meios de transporte na água, principalmente se induzidos por chuvas. Diante de todo o exposto, percebe-se a necessidade do monitoramento de seus resíduos nos corpos d'água utilizados para o consumo humano. As diretrizes do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução N° 357, propuseram que o nível máximo permitido de 2,4-D em água doce classe III seja de 30 µg/L ou 0,14µmol/L. No entanto, para a OMS, esse limite pode ser de 70 µg/L ou 0,32 µmol/L, para água potável [16,17]. Essa classe está incluída no grupo de cursos de águas doces regidos pelo CONAMA, os quais têm impacto direto com as atividades urbanas e industriais. Em especial, é destinada ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e

forrageiras; à recreação de contato secundário, como pesca e navegação, e à dessedentação de animais, locais onde esses podem se hidratar, como açudes, lagos, bebedouros, entre outros.

Figura 1- Estrutura química do 2,4-D



Fonte: Amarante (2003)

Os principais métodos analíticos para detecção e quantificação do 2,4-D requerem, normalmente, uma derivatização preliminar da molécula para que assim possa ser aplicada para uma análise quantitativa. A cromatografia gasosa (CG), acoplada à espectroscopia de massa (GC/MS) ou ionização de chamas [18,19]; a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com espectrofotometria de UV-Vis [20,21] ou massa [22], ou fluorescência [23], e a eletroforese capilar (CE, Capillary electrophoresis) [24] com detectores na região do ultravioleta são exemplos dos principais métodos quantitativos. No entanto, o processo de separação do composto alvo da matriz em que se encontra, no geral, requer um processo de extração elaborado, tornando o tempo de análise longo. A Tabela 1 apresenta um resumo de algumas determinações analíticas do 2,4-D utilizando as técnicas de separação.

literatura, com respectivos Limites de Detecção (LD)

Tabela 1- Resumo de métodos analíticos de separação para identificação do 2,4-D reportados na literatura, com respectivos Limites de Detecção (LD)

Técnica	Detector	Fase móvel	Método de extração	Tempo de retenção cromatográfica (min)	Matriz	LD (nM)	Ref.
HPLC	UV	ACN/H ₂ O (30:70, v/v)	Líquido-Líquido	12	Água	0,34	[21]

HPLC	UV	ACN/H ₂ O/HOAc (40:59:0,5; v/v)	SPE	NI*	Água	316,66	[20]
HPLC	MS	ACN/H ₂ O(5:95; v/v)	Líquido- Líquido	18	Água	3,57	[22]
GC	MS	Hélio	SPE	8,2	Água	33,47	[19]
GC	MS	Hélio	Cartucho de negro de fumo grafitado	18	Água	0,45	[18]
GC	IC	Hélio	EM-SPME	50	Plantas	22,62	[23]
EC	UV	-	EME-SPE	-	Água	1,86	[24]

*NI = Não informado

Fonte: Tabela do Autor

Metodologias eletroanalíticas vêm sendo desenvolvidas na determinação de uma grande variedade de pesticidas comercializados no mercado. No entanto, o número de trabalhos utilizando técnicas eletroanalíticas para o 2,4-D ainda é muito restrito, conforme a Tabela 2. Tal fato deve-se, principalmente, pela dificuldade de se verificar a eletroatividade desse herbicida em eletrodos sólidos comuns, sem modificação, como carbono vítreo, platina e ouro [25]. A Tabela 2 apresenta alguns trabalhos eletroquímicos que estudaram a eletroatividade do 2,4-D, bem como as soluções eletrolíticas, pH, técnicas voltamétricas, eletrodos de trabalho, e limites de detecção (LD).

Tabela 2- Resumo de métodos eletroanalíticas reportadas na literatura para determinação de 2,4-D

Técnica	Eletrodo de trabalho	Eletrólito	<i>Ep</i> (V)	pH	LD (μM)	Ref.
DPV	BDD	H ₂ SO ₄ (0,1 M)	1,49	3,7	0,34	[26]
Impedância	Carbono vítreo modificado com cloreto de cobalto (III) de protoporfirina IX	Tampão fosfato salino 10 mM (cloreto de sódio, fosfato de sódio, cloreto de potássio e fosfato de potássio)	-1,12	7,0	0,98	[27]
CV	Mercúrio	Britton-Robinson (BR) (0,1 M)	- 1,025*	3,2	0,23	[28]
CV	Carbono serigrafado descartável modificado com filme de bismuto (0,1 M)	Britton-Robinson (BR)	-0,52	11,0	3,1	[29]
SWV	Grafite-Poliuretano	Britton-Robinson (BR) (0,1 M)	-0,51	2,0	0,079	[30]
CV	Sensor biomimético baseado em pasta de carbono modificada 5,10,15,20-tetraquis (pentafluorofenil) -21H, 23H-porfirina cloreto de ferro (III) e (MWCNT) ^{*2}	Tampão fosfato	-0,1	6,0	2,1	[31]

^{*2}(MWCNT) = Nanotubos de carbono de parede múltipla; -1,025^{*1} = valor médio para a faixa de potencial fornecida pelo trabalho.

No trabalho de Duarte [26], o limite de detecção obtido para o 2,4-D está dentro da faixa limite permitida pela OMS ($0,32 \mu\text{M}$) para o consumo de água potável, embora acima do que é permitido pelo CONAMA ($0,14 \mu\text{M}$). Dentre outras coisas, neste trabalho, estudou-se a influência do pré-tratamento anódico e catódico sob o eletrodo BDD, sendo as maiores respostas, em função do sinal da corrente, para o tratamento catódico. A faixa de potencial estudada para identificar o potencial de pico do herbicida foi de 0,6 a 2,0 V, dentro da ampla faixa de potencial ao qual o BDD pode ser submetido, através da voltametria cíclica, sendo 1,49 V referente ao 2,4-D.

Para o trabalho de Andrade [30], o LD encontrado pela SWV, conforme a tabela, está dentro do que é permitido tanto para a OMS quanto para o CONAMA. O estudo da influência do pH (2,0-8,0) sobre o potencial de pico do herbicida atestou uma influência dos íons H^+ , pois houve variação de E_p para valores mais negativos na faixa de pH de 2,0 a 4,0, em que a melhor resposta, em função da corrente obtida, ocorreu em pH 2,0. A faixa de potencial estudada foi de -1,2 a 0,0 V, sendo -0,51 V referente ao E_p do 2,4-D.

No trabalho do Niguso [29], estudou-se a redução do 2,4-D, indiretamente por conversão para sua forma nitrada eletroativa. A faixa de potencial estudada pela voltametria cíclica foi de -1,4 a -0,2 V, sendo -0,52 V associado à redução do 2,4-D nitrado. Nas etapas de otimização, notou-se que o tempo de deposição do filme de bismuto, na faixa de 60-360 s, aumenta a corrente de pico do 2,4-D até 180 s e após esse tempo mantém-se constante, isso levou a um limite de detecção de $3,1 \mu\text{M}$, não se enquadrado dentro do que é exigido para o CONAMA e OMS.

Utilizando CV, Malaki [28], estudou a resposta eletroquímica do 2,4-D pela adsorção e dessorção no eletrodo de mercúrio. Com o método desenvolvido, chegou-se num LD aceitável para a OMS, mas acima do que é permitido para o CONAMA. A faixa de potencial estudada variou de -1,3 a -0,5 V, estando o 2,4-D no intervalo entre -0,95 a -1,10 V. Pelo estudo do pH 2,30 foi o valor escolhido baseado na melhor sensibilidade de corrente e obtenção de corrente de base bem definida e também baixa interferência de materiais orgânicos dissolvidos em amostras reais. Ademais, verificou-se também, que a pré-concentração de potencial aumenta a sensibilidade ao 2,4-D, sendo -1,10 V o potencial escolhido. O tempo de deposição foi outro parâmetro estudado, para duas diferentes concentrações, em que se observou que o aumento da concentração acelera o processo de adsorção para um mesmo intervalo de tempo, chegando a melhores respostas de corrente com tempo de acumulação de 60 s.

Ademar [31] realizaram experimentos de CV na ausência e presença de 2,4-D, usando o sensor biomimético com modificação de superfície da pasta de carbono com 5,10,15,20-tetraquis (pentafluorofenil)-21H, 23H-porfirina cloreto de ferro (III) e (MWCNT), em uma janela de

potencial de -0,9 a -0,3 V, em que -0,1 V foi referente a redução eletroquímica do 2,4-D. Confirmaram que a modificação da pasta de carbono é essencial para a resposta, assim como a presença do íon ferro e os nanotubos de carbono, pois aumentam em até dez vezes a sensibilidade analítica. Em contrapartida, o LD alcançado no trabalho está acima do previsto pela OMS e CONAMA. Chaiyasith [27], também desenvolveram um trabalho com modificação sobre a superfície do eletrodo, em que cloreto de cobalto (III) de protoporfirina IX foi incorporado ao carbono vítreo. A janela de potencial utilizada variou de -2,0 a 0,3 V, em que -1,12 forneceu uma resposta referente à redução do 2,4-D. Como pode-se ver na tabela, o LD alcançado não está dentro da faixa permitida para os órgãos previamente citados.

Como se percebe, alguns trabalhos, baseados em nanotubos, polímero, íons metálicos, modificam a superfície dos eletrodos para análise eletroativa do 2,4-D. O uso das técnicas eletroquímicas varia, embora a maioria dos trabalhos utilizem CV como técnica predominante. Ademais, os limites de detecção, em termos comparativos, variam bastante com o tipo de eletrodo e método utilizado, em que os mais baixos LDs foram obtidos com BDD, grafite-políuretana e mercúrio, estando esses, pelo menos, dentro da uma faixa aceitável pelo CONAMA e OMS.

Por outro lado, como já previamente discorrido, as técnicas de separação analíticas demandam mais tempo tanto de preparação de amostra como de análise de medida, quando comparadas com as técnicas eletroquímicas. Ademais, pode-se observar, também, nas Tabelas anteriores, que, embora os limites de detecção das técnicas eletroquímicas variem significativamente das técnicas quantitativas de referência, quando se trata de análise em campo, levando em conta instrumentação de análise, as técnicas eletroquímicas oferecem mais praticidade quando se tem a necessidade de análises fora do laboratório, sendo esse um dos principais motivos do atual trabalho utilizar as técnicas eletroquímicas para desenvolvimento de um método analítico para determinação do 2,4-D *in loco*.

3.2 VOLTAMETRIA

A técnica de voltametria, entre as técnicas eletroanalíticas existentes, é uma das mais utilizadas em estudos de interface de eletrodos. Essa técnica, possui como princípio o controle de potencial e obtém-se como resposta uma corrente elétrica. As análises ocorrem com aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, com variação desta diferença de potencial em função do tempo, forçando a ocorrência dos processos de oxidação ou redução, comumente conhecida por reações faradaicas, na superfície do eletrodo [32]. Fora os processos de redução e oxidação, por voltametria, é possível estudar

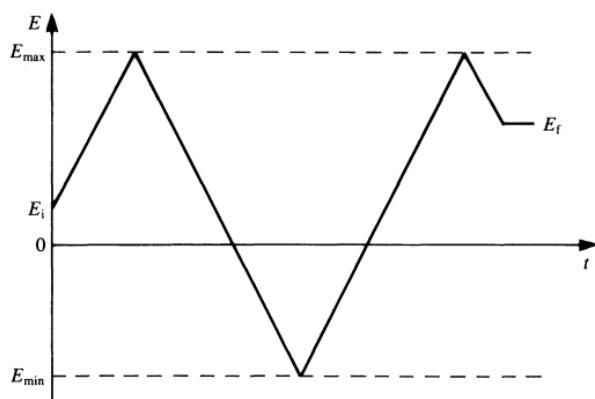
processos de adsorção e mecanismos de transferências de elétrons na superfície dos eletrodos. Para fins analíticos, mostra-se aplicável em inúmeros campos de estudo, tais como monitoramento ambiental, controle de qualidade em indústrias, análise biomédica, entre outras [33].

3.2.1 Voltametria cíclica (*Cyclic voltammetry, CV*)

A CV possui enorme relevância nas etapas iniciais de todo e qualquer estudo eletroanalítico, pois informações qualitativas acerca dos processos eletroquímicos são obtidas. Rapidamente, a técnica consegue fornecer informações sobre a reversibilidade dos processos redox, determinação do número de elétrons envolvidos, coeficiente de difusão das espécies eletroativas e área ativa de eletrodos. É, no geral, a primeira técnica utilizada em um estudo eletroquímico, pois consegue, num curto intervalo de tempo, fornecer a região do potencial redox da espécie eletroativa [33].

A análise por CV se dá por uma varredura linear de potencial de um eletrodo de trabalho estacionário. A variação de potencial, nessa técnica, tem forma triangular, em que a varredura se inicia em um potencial o qual não há reação, seguindo até o potencial de inversão e subsequente retorno, quase sempre ao potencial inicial [33]. A Figura 2 mostra o processo descrito.

Figura 2- Variação do potencial aplicado com o tempo mostrando o potencial inicial E_i , o potencial final E_f , e os máximos e mínimos de potenciais E_{max} e E_{min}



Fonte: Brett (1993)

A obtenção da curva corrente-potencial após a varredura do potencial não depende somente da cinética das reações redox na superfície do eletrodo, mas também de como ocorre o transporte de analito eletroativo, comumente chamado de transporte de massa, do seio da

solução até a superfície deste eletrodo, o qual tem relação direta com a reversibilidade dos sistemas eletroquímicos.

3.3 TRANSPORTE DE MASSA

Os transportes de massa podem ocorrer por difusão, convecção e migração. Normalmente, prefere-se trabalhar com condições nas quais o efeito de migração seja minimizado. Essas condições são alcançadas utilizando um eletrólito suporte, inerte, em concentração acima de cem vezes maior que a da espécie eletroativa. A difusão, por sua vez, é o movimento das espécies carregadas e neutras, livres dos efeitos de campo elétrico, que não estão presentes graças à minimização do transporte de migração, que ocorre naturalmente e dependem do gradiente de concentração. Essa dependência é demonstrada pela primeira Lei de Fick :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Equação 01})$$

Onde, J é o fluxo das espécies eletroativas, $\partial c / \partial x$, o gradiente de concentração e D a constante de proporcionalidade entre o fluxo das espécies e o gradiente de concentração, conhecido por coeficiente de difusão. Por fim, existe a convecção, que é, naturalmente, decorrente de condições ambientais de trabalho, como alterações na temperatura de trabalho, que são desprezíveis no geral, em ambientes de laboratório, onde a temperatura é relativamente controlada [34]. A partir desse entendimento sobre transporte de massa é possível fazer uma relação com a cinética da reação na superfície do eletrodo quanto a reversibilidade dos sistemas. Pois, um sistema é dito reversível quando a reação se desenvolve com uma velocidade extremamente rápida capaz de estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface. Nesses casos, o que ocorre é a cinética da reação de transferência de carga ser maior que a transferência de massa e as condições do processo redox seguirem exatamente a equação de Nernst [39]:

$$E = E^\circ - \frac{2,3RT}{nF} \log \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right) \quad (\text{Equação 02})$$

onde,

- C_{ox} = Concentração da espécie oxidada
- C_{red} = Concentração da espécie reduzida
- $R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, constante dos gases
- $T = 298,15 \text{ K}$, temperatura

- $n =$ Número de elétrons envolvidos
- $F = 96\,485,3329 \text{ s A. mol}^{-1}$, constante de Faraday

De forma contrária ao que ocorre nos sistemas reversíveis, nos sistemas irreversíveis, a velocidade de transferência de carga é muito menor que a velocidade de varredura, e as concentrações das espécies do processo redox são dependentes, apenas, do potencial. Logo, não segue as condições da equação de Nernst [34].

Ainda sobre a reversibilidade dos sistemas, parâmetros diagnósticos, a partir da varredura linear e voltamogramas cílicos, já são bem fixados na literatura [34]. Para os sistemas reversíveis, necessariamente, difusionais:

- I_p proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura
- E_p é independente da velocidade de varredura
- $I_{pa} / I_{pc} = 1$

Onde,

- $I_{p,a}$ = Corrente de pico anódico
- $I_{p,c}$ = Corrente de pico catódico

Para os irreversíveis e, necessariamente, difusionais:

- Ausência de pico na varredura reversa de potencial
- I_p é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura
- E_p desloca-se de $30/n\alpha$ (mV) para cada 10 vezes de aumento de velocidade de varredura
- $E_p - E_{p/2} = 48 \text{ mV}/\alpha n$

3.4 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS DE PULSO

Amplamente estudada pelos pesquisadores Barker e Jenkin, as técnicas de pulso ganharam força a partir da década de 50, principalmente, pelo avanço tecnológico da eletrônica e mais recentemente na computação, acoplada a instrumentação eletroquímica, o que possibilitou o controle digital sobre as análises eletroquímicas, como medida do sinal resultante e parâmetro imposto ao eletrodo de trabalho, substituindo as técnicas até então mais utilizadas naquela época, como as polarográficas. O princípio dessas técnicas baseia-se na variação do potencial no eletrodo de trabalho a partir da aplicação de uma sequência de pulsos de potenciais, cuja resposta da corrente gerada depende diretamente como tais pulsos são aplicados. Ou seja, a depender de como as sequências de pulsos são aplicadas é possível caracterizar cada uma das técnicas de pulso. Estas últimas podem ser voltametria de pulso normal, pulso diferencial (DPV) e onda quadrada, sendo essa última a técnica explorada neste trabalho [35].

3.4.1 Voltametria de Pulso normal (*Normal Pulse voltammetry, VPN*)

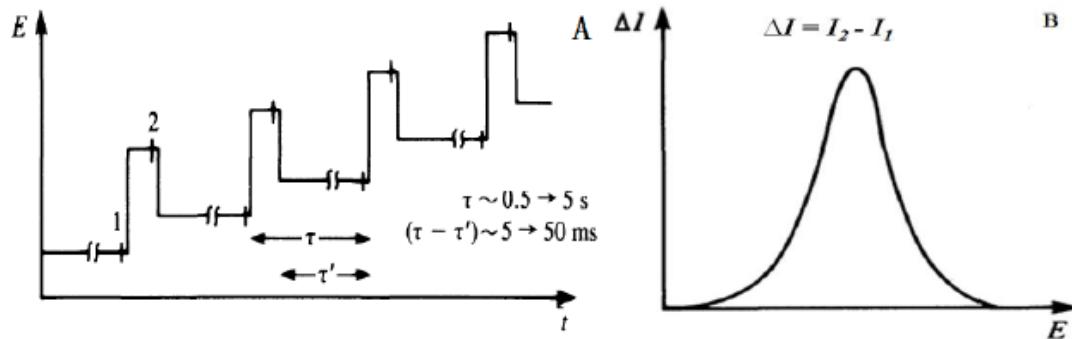
O princípio dessa técnica consiste em medir correntes oriundas da aplicação de uma sequência de pulsos de potenciais programadas, basicamente, sobre duas condições: tempo de aplicação dos pulsos constante e amplitudes incrementadas sobrepostas a um potencial base, também, constante. A oxidação ou redução do analito no eletrodo de trabalho se dá a partir do aumento de potencial causado pelos pulsos. Esse aumento de potencial é um processo periódico, em que os sinais de corrente resultantes, coletados na forma de uma onda sigmoidal, são obtidos após um período de tempo de aplicação pulsos de potenciais com valores cada vez maiores. Ademais, esses sinais de corrente são dependentes da concentração do analito em solução e resultados de uma diferenciação entre a corrente residual gerada no potencial base, causada por oxigênio dissolvido ou impurezas eletroativas que estejam presentes em solução, e a corrente faradaica, gerada na oxidação ou redução do analito na superfície do eletrodo [35,36].

3.4.2 Voltametria de Pulso diferencial (*Differential Pulse Voltammetry, DPV*)

A análise do analito em DPV é realizada pela medição da corrente em dois instantes distintos: um antes de cada pulso e o outro no final do pulso de potencial. O registro da corrente, na verdade, ocorre pela diferença entre esses instantes. A diferenciação é interessante para reduzir o efeito da corrente capacitiva presente antes da aplicação do pulso, que não corresponde ao sinal do analito e que é gerada devido a presença de um acúmulo de cargas na superfície do eletrodo. Dessa forma, aumenta-se a sensibilidade do método quando comparada com a voltametria de pulso normal. Aqui, semelhante a voltametria de pulso normal, a altura do pico é diretamente proporcional à quantidade de analito contido na amostra [35,36].

Nessa técnica, pulsos de igual amplitude são aplicados sobre uma rampa linear de potencial. A varredura dessa rampa linear se dá a partir de incrementos de potencial ao final de cada pulso até atingir o potencial final estabelecido pelo analista. A Figura 3 ilustra o processo descrito. Como se percebe, o tempo entre os pulsos é, geralmente, de 0,5-5 s, e o tempo de duração dos pulsos entre 5 - 50 ms, em que ΔE é a amplitude do pulso potencial.

Figura 3- Voltametria de pulso diferencial. (A) Aplicação de potenciais; (B) perfil I-E



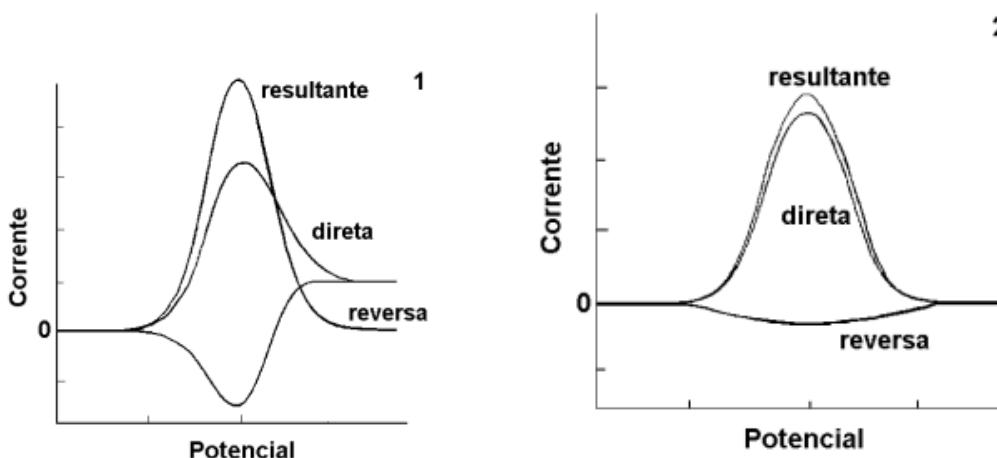
Fonte: Brett (1993)

3.4.3 Voltametria de onda quadrada (*Square Wave Voltammetry, SWV*)

A SWV (SWV, *Square wave voltammetry*) foi desenvolvida por Barker [33,37,35], em 1952, e com modificações e desenvolvimento de novas teorias consegue, atualmente, ser aplicada para análise de traços e informações acerca da cinética e mecanismo de reações químicas [39].

Assim como na DPV, as análises de medição dos sinais elétricos de corrente em SWV também ocorrem em dois momentos distintos: uma ao final da aplicação dos pulsos diretos, no sentido da varredura, e outra ao final do pulso inverso, no sentido contrário a varredura, fornecendo a corrente resultante por diferenciação (ΔI). Ou seja, os sinais referentes tanto a oxidação como redução de uma espécie podem ser obtidos numa única análise. Nas Figuras 4(1) e 4(2) são ilustrados voltamogramas para sistemas reversíveis e irreversíveis.

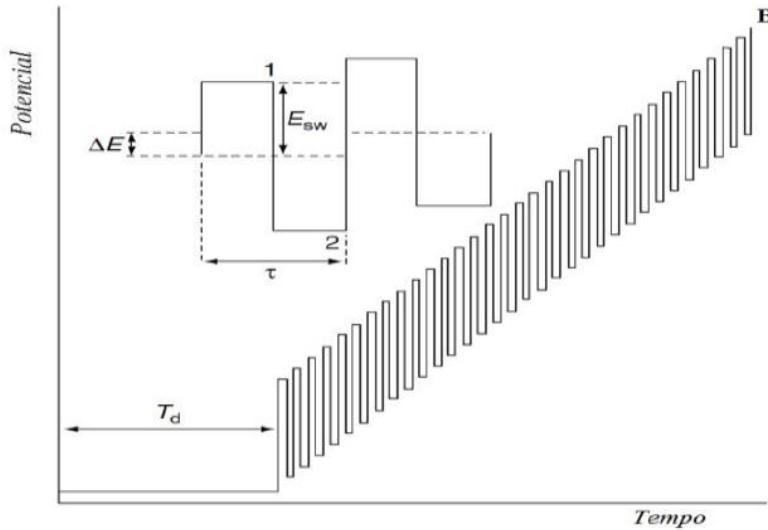
Figura 4- Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada onde 1) representa um processo redox de um sistema reversível e 2) de um sistema irreversível



Fonte: Souza (2004)

A forma de aplicação dos pulsos de potenciais na SWV e os parâmetros relacionados, como ΔE_s (incremento), a (amplitude do pulso) e τ (período da onda de potencial) está ilustrada na Figura 5. As curvas de corrente-potencial apresentam perfil bem definido e são, geralmente, simétricas. A obtenção dessas curvas definidas ocorre pelo fato das correntes serem medidas somente no final de cada semi período de pulso, onde a corrente capacitativa não é maximizada [33,34]. A minimização da corrente capacitativa ao final da aplicação do pulso está atrelado a sua forma de decaimento. A corrente capacitativa é proporcional a $e^{-t/RC}$, onde t é o tempo, R a resistência da solução e C a capacidade da dupla camada, mas quando comparada a corrente faradaica, que é aproximadamente proporcional a $t^{-1/2}$, matematicamente, o decaimento exponencial da primeira, após a aplicação do pulso de potencial, é muito mais rápido que o da corrente faradaica [35], o que garante uma maior sensibilidade a técnica.

Figura 5- Forma de aplicação de potencial em SWV. (ΔE) incremento de potencial na varredura; (E_{sw}) amplitude; (T_d) tempo e (τ) período dos pulsos



Fonte: Bard (1993)

Os parâmetros eletroquímicos, mais precisamente corrente de pico I_p e potencial de pico E_p , quando correlacionados com a frequência de aplicação de pulsos de potencial fornece informações importantes. Nos sistemas reversíveis, I_p varia linearmente com a raiz quadrada da frequência, mas quando tomado somente a frequência, a linearidade é característica de sistemas irreversíveis [35], em que k , mostrado na Tabela 3, é a constante de proporcionalidade entre esses termos, para os sistemas quase-reversíveis não é observado nenhuma linearidade entre I_p e f . Nos sistemas irreversíveis, o aumento da frequência de aplicação dos pulsos de potenciais pode ser um meio utilizado para se melhorar a resposta da SWV, pois se todas as outras variáveis permanecerem constantes, a sensibilidade ficará em função apenas da frequência da onda. Da mesma forma, o aumento da amplitude e incremento também são outras formas de melhorar, significativamente, a sensibilidade quando os demais parâmetros são fixados. Na Tabela 3, estão resumidas as equações entre I_p e f e suas relações quanto a reversibilidade do sistema.

Tabela 3- Diagnósticos eletroquímicos para sistemas reversíveis, irreversíveis e quase-reversível a partir da relação entre f e I_p

Sistema	Relação de f e I_p
Irreversível	$I_p = kf$
Reversível	$I_p = kf^{1/2}$
Quase-reversível	Não linear

Fonte: Tabela do autor

O potencial de pico E_p é, também, um parâmetro importante que está relacionado com a variação da frequência, já que com estes dados é possível obter informações sobre o número de elétrons envolvidos. Nos sistemas irreversíveis, o potencial de pico apresenta uma relação linear com o logaritmo da frequência de aplicação dos pulsos de potencial, segundo a equação de Lovric's [36], apresentando uma inclinação de:

$$\frac{\Delta E}{\Delta \log(f)} = \frac{-2,3 RT}{\alpha n F} \quad (\text{Equação 03})$$

Onde,

- $R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, constante dos gases
- $T = 298,16 \text{ K}$, temperatura
- n = Número de elétrons envolvidos
- $F = 96\,485,3329 \text{ s A. mol}^{-1}$, constante de Faraday
- α = coeficiente de transferência eletrônica.

Ademais, como vantagem da técnica de SWV, pode-se citar a possibilidade de uma observação mais sensível dos sinais das varreduras direta e inversa frente a VC, já que naquela a corrente capacitiva é minimizada [36]. No presente trabalho, optou-se por utilizar a técnica de SWV frente a sensibilidade e velocidade oferecidas.

3.5 ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO – BDD

Os primeiros estudos na literatura com eletrodos de diamante foram iniciados a partir do final da década de 80 [40], entretanto, na área da eletroanalítica, poucos trabalhos eram reportados na época. Tal fato estava atrelado, basicamente, a dois fatores: o elevado custo no mercado e por ser, naturalmente, um bom material isolante. Contudo, com os avanços das técnicas e processos de dopagem, como a do boro, que é um semicondutor, foi possível diminuir, consideravelmente, a resistência do diamante, possibilitando, por exemplo, a síntese de filmes dopados com esses materiais condutores, além de outros conhecimentos acerca do mecanismo de produção de diamantes dopados [40].

O processo de síntese de BDD pode ocorrer por algumas rotas. Uma delas é por aplicação de alta pressão e temperatura (High-Pressure High-Temperature-HPHT), o qual aplica as mesmas condições naturais para formação do diamante, a saber 1800 K e dezenas de milhares de atmosferas (3 a 5 GPa). Uma outra rota, mais amplamente utilizada na maioria das fabricações dos eletrodos de diamante dopados com boro, dá-se por deposição de vapor químico (Chemical Vapor Deposition - CVD) [41]. Nesse processo, a deposição química do boro via vapor de diamante é oriunda de gases como borato de trimetila $B(OCH_3)_3$ ou diborano (B_2H_6) na faixa de 10 a 20000 mg/L de concentração [42]. O boro é preferencialmente utilizado por ser um átomo pequeno e pela presença de três elétrons na sua camada de valência que favorece a doação de elétrons para o carbono do diamante. A atividade semicondutora é alcançada porque a energia de band-gap do material é reduzida, necessitando, assim, de menos energia para transferência eletrônica para banda de condução [43]. Ademais, a CVD pode ocorrer, ainda, via filamento aquecido, ativação com plasma ou combustão [44].

O eletrodo de BDD possui algumas características químicas e físicas que o torna foco de aplicação em diversas áreas da pesquisa, como: baixas corrente capacitiva, resistência à corrosão, ampla faixa de potencial, baixa adsorção, boa condutividade elétrica e possibilidade de controle das terminações em sua superfície, o que permite alcançar baixos limites de detecção e uma ampla janela de potencial, de -3,0 V até + 3,0 V [45,46,47,48,49]. Além dessas propriedades, possui baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido em água, boa estabilidade térmica, características que permite ser utilizado para análises em campo [48]. Como previamente discutido, uma das características do eletrodo de BDD é a possibilidade de controle sobre as terminações na sua superfície. Sabendo disso, a depender do tipo de ativação no eletrodo, pode-se melhorar consideravelmente a transferência de carga. As superfícies do BDD recém preparadas possuem terminais com hidrogênio e as ativações podem ser realizadas pelo simples emprego do galvanostato com técnicas eletroquímicas, como a cronopotenciometria,

onde podem ser realizadas aplicações de correntes positivas (pré-tratamento anódico), nas quais os átomos de hidrogênio são convertidos em grupos funcionais oxigenados (carbonilas, carboxilas e hidroxilas) e ainda podem ser novamente re-hidrogenados utilizando-se polarizações catódicas [46]. Esse fenômeno foi observado, primeiramente, para redução e oxidação da água, em que H (hidrogênio) e O (oxigênio) foram ativados na superfície do eletrodo, possibilitando maior transferência de carga e melhorando, consequentemente, a sensibilidade analítica do analito em estudo. Nas polarizações catódicas ou simplesmente tratamento catódico, há um elevado aumento da afinidade eletrônica negativa e alta condutividade devido à presença dos grupos hidrogenados em suas terminações. Esse aumento, quando comparado com o tratamento anódico, é consideravelmente maior, pois a interação das espécies eletroativas na superfície do eletrodo com tratamento catódico ocorre de forma mais efetiva graças à elevada condutividade que o BDD adquire, o que acarreta uma maior velocidade de transferência de carga. Além disso, no processo de tratamento anódico, há mais interação com os radicais hidroxilas da superfície [50]. Desde então, o eletrodo de BDD tem sido aplicado em diversos outros trabalhos, principalmente para determinação de espécies orgânicas e inorgânicas eletroativas em amostras ambientais, com análises ainda em campo [45].

No trabalho proposto por Silva e colaboradores [49] dois fármacos, a saber besilato de amlodipino (AML) e hidroclorotiazida (HTZ) foram determinados simultaneamente em amostra de urina sintética utilizando o BDD empregando SWV. O processo galvanostático realizado neste trabalho consistiu no pré-tratamento anódico ($30,0 \text{ mA cm}^{-2}$, durante 30 s) para limpeza da superfície do eletrodo e, em seguida, pré-tratamento catódico (-100 mA cm^{-2} durante 180 s) para condicionamento da superfície preferencialmente com terminações de hidrogênio. A curva analítica apresentou resposta linear nas faixas mínimas de concentração 0,200 μM para AML e de 4,00 μM para HTZ, com LD de 60,0 μM e de 2,00 μM para AML e HTZ, respectivamente.

Em outro trabalho, proposto por Švorc e colaboradores [51], avaliou-se a presença de pesticidas no ambiente. O analito quantificado foi o herbicida atrazine em amostras de água de rio utilizando os eletrodos de BDD, na faixa de potencial de 0 a -2,0 V, empregando SWV. A faixa de concentração linear obtida foi de 0,05 a 40 μM , com limite de detecção de 10,0 nM, sem qualquer pré-tratamento prévio sobre a superfície do BDD.

Um outro grupo de pesquisa, composto por Valber Pedrosa e colaboradores [52] também utilizaram eletrodo de diamante dopado com boro. Neste trabalho, o comportamento voltamétrico anódico do 4-clorofenol (4-CF) em solução aquosa foi estudado através de SWV,

na faixa de 0,4 a 1,2 V. Os LD foram de $6,4 \mu\text{g L}^{-1}$ em água pura e $21,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para água poluída retirada de um riacho local.

Como pode-se observar, o uso do BDD acoplado com as técnicas eletroquímicas, principalmente SWV, permite obter baixos limites de detecção para uma gama de compostos orgânicos, além da possibilidade de se trabalhar em uma ampla faixa de potencial. Entretanto, na literatura, ainda não há trabalhos que empregam o eletrodo de BDD para determinação do herbicida 2,4-D.

3.6 VEÍCULO AÉREO NÃO TRIPULADO (*Unmanned Aerial Vehicle*, UAV)

O desenvolvimento e utilização do primeiro veículo aéreo não tripulado (UAV) foi durante a Primeira Guerra Mundial, em 1918, com o objetivo principal de atacar os inimigos próximos, em pontos estratégicos, mas sem a possibilidade de devolvê-los à base no final de cada missão. A significativa melhora no desenvolvimento de UAV ocorreu entre 1980-1990 devido ao alto desenvolvimento em áreas tecnológicas como ciência de materiais, informática, eletrônica, entre outras. O crescimento desses nichos se deve ao desenvolvimento de sofisticados processadores, câmeras digitais de alta resolução, avançados sistemas de controle eletrônico, sensores, softwares, entre outros dispositivos, fazendo com que o uso e desempenho dos UAVs aumentasse exponencialmente [53].

As aplicações de UAVs por um tempo não estão mais vinculadas apenas à área militar várias outras aplicações são relatadas. Basicamente, esses novos aplicativos são baseados na capacidade do UAV de obter imagens de alta resolução em tempo real e chegar rapidamente a locais remotos, tornando o UAV uma ferramenta essencial de monitoramento ambiental.

Os UAVs são amplamente utilizados no setor agrícola com o objetivo de realizar um controle total dos recursos de produção, como água, fertilizantes, solo e sementes. O uso de sensoriamento remoto empregando tecnologia baseada em satélite para avaliar a variabilidade das lavouras nos solos é uma ótima ferramenta. Porém apresenta algumas características negativas devido ao seu alto custo de análise e, às vezes, a precisão da imagem pode ser perdida devido à grande altitude, principalmente pela interferência causada pela presença de nuvens. O UAV, por outro lado, é capaz de pairar em picos de altitudes mais próximas da cultura e oferecer melhor aquisição de imagens de alta resolução, até então inacessíveis devido à incidência de nuvens. Ademais, há necessidade de algoritmos de filtragem para eliminar essa interferência, assim como um profissional especializado para isso [54].

Estudos mais detalhados de captação de imagens no setor agrícola já estão sendo desenvolvidos, como para o mapeamento da clorofila foliar em plantações de milho [54] ou

para avaliar a proliferação de algas em lagos e rios [55], algumas vezes utilizando o aplicativo como ferramenta pronta. Entretanto, poucas são as aplicações em que um UAV comum adaptado é usado para aplicações ambientais e, como já mencionado, a amostragem clássica de água requer a presença e deslocamento contínuo do analista para o local de interesse, o que leva a promover uma contaminação biológica, orgânica e inorgânica [56,57] de ecossistemas. Em outra mão, a utilização de UAVs como tecnologia de amostragem visa oferecer maior segurança, uma vez que é a aeronave ao entrar em contato com compostos perigosos à saúde, assim como ser possível obter amostras em ecossistemas inacessíveis [57]. Uma característica importante dos UAVs é a quantidade de rotores que permitem maior estabilidade, manobrabilidade e capacidade de transporte de cargas [58]. A Tabela 4 apresenta alguns trabalhos que empregaram essas novas ferramentas e tecnologias de amostragem utilizando para posterior análise química, no local ou em laboratório.

Tabela 4- Alguns UAVs adaptados para serem usados na coleta de amostras ambientais. As principais características dos aparelhos empregados para a construção do sistema de amostragem também são destacadas.

UAV e aparelho do sistema de amostragem	Principais características	Medidas Analíticas	Referências
UAV: Hexacopter modelo LAB 645	Tempo de voo: 40 min	pH, condutividade iônica, cátions	[60]
Aparelho: Frasco de amostragem de polietileno suspenso usando uma corda	carga útil: 4,645 Kg	cloreto e sulfatos	
	Volume amostrado: 330 mL		
UAV: Hexacopter desenvolvido por Luce Search (Hiroshima, Japão)	Tempo de voo: NI* carga útil: 5 Kg	Fragmentos de DNA extracelular	[61]
Aparelho: garrafa de água com uma corda de 10 m, duas boias e um anel de peso ao redor da garrafa	Volume amostrado: 1,0 L		
UAV: Quadcopter DJI modelo Phantom 4	Tempo de voo: 20 min Carga útil: 132 g	Contagem de microrganismos	[56]

Aparelho: um tubo cônico produzido em uma impressora 3D suspenso por um fio de náilon de 4,5 m de comprimento	Volume amostrado: 50 mL		
UAV: Hexacopter AscTec	Tempo de voo:	Cloretos, sulfatos,	[62]
Firefly Apparatus: tubos de polietileno, dois sensores ultrassônicos, bomba de água, servo motor, tubos de vidro, peças personalizadas 3D	15 min	oxigênio dissolvido	
	Carga útil: 450 g		
	Volume amostrado: 60 mL		
UAV: Quadcopter Walkera modelo QR X900	Tempo de voo: 15 - 20 min	pH, oxigênio dissolvido,	[63]
Aparelho: sistema pneumático baseado em seringa, servo motores, baterias, bomba pneumática, peças personalizadas 3D	carga útil: 1,5 Kg	condutividade iônica	
	Volume amostrado: 150 mL		
UAV: Quardcopter Geodrone modelo X4L	Tempo de voo: 35 min	VOC (aldeídos, cetonas, álcoois)	[58]
Aparelho: bomba, válvulas, cartucho SPME	Carga útil: 1,4 Kg		
	Volume amostrado: NI*		
UAV: Hexacopter DJI Matrice modelo 600	Tempo de voo: 30 min	VOCs biogênicos (Isopreno, alfa-pineno, beta-pineno, tricicleno, careno),	[59]
Aparelho: válvula solenóide, microcontrolador, sensor de fluxo e pressão, cartucho SPME	carga útil: 0,90 Kg	CO, CO ₂ e CH ₄	
	Volume amostrado: 200 cm ³ de ar		
UAV: o hexacopter UAV foi construído	Tempo de vôo: 1,5 min por amostragem	pH, oxigênio dissolvido, condutividade iônica	[64]

Aparelho: Controladores eletrônicos de velocidade, motores, hélices, campainha, interruptor de segurança e equipamento de flutuação.	carga útil: 2,730 kg Volume amostrado: 130 mL	
UAV: o hexacopter UAV foi construído	Tempo de voo: 10 min pH, oxigênio dissolvido,	[65]
Aparelho: cartuchos de amostragem de água, servo atuador, nó sensor, equipamento de flutuação e microcontrolador a bordo	carga útil: 2,1 Kg condutividade iônica Volume amostrado: 130 mL	

* Não informado.

Fonte: Tabela de Autor

No trabalho descrito por Ruiz- Jimenez e colaboradores [58], um amostrador de ar empregando filtros SPME para adsorção de VOC, tais como aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, entre outros, foi acoplado a um hexacóptero Geodrone X4L, com dimensões de 58 × 58 x 37 cm e peso total de 2 kg. O protótipo de amostragem no UAV tinha um peso estimado de 1,4 kg e consistia em um sistema de bomba, membranas SPME e tubos de amostragem. O Geodrone X4L compõe uma classe de drones especialmente desenvolvidos para aplicações em florestas e atividades agrícolas para mapeamento da área. As membranas SMPE foram usadas para reter os compostos voláteis no ar através do fluxo de ar que entrava nos cartuchos. As amostras foram coletadas em áreas próximas a pântanos e florestas boreais na Finlândia. Além disso, os analitos foram volatilizados por dessorção térmica (TD) e determinados por HS (headspace) -GC-MS em laboratório. A possibilidade de uma análise simultânea rápida em diferentes alturas com o objetivo de avaliar os perfis verticais do ar foi destacada pelos autores. No entanto, o deslocamento horizontal da aeronave durante a amostragem influenciou os resultados obtidos com a SPME.

McKinney e colaboradores [59] propuseram um método para determinar VOC em amostras de ar coletadas na floresta amazônica, na região de Manaus-Brasil. O sistema de amostragem consistiu na utilização de cartuchos para adsorção de VOC de C5-C30 no ar, como isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos. Para isso, foi desenvolvido um sistema de amostragem utilizando bomba, válvulas e 5 cartuchos. O aparelho de amostragem de ar com peso de 0,90

kg foi acoplado a um UAV tipo Hexacopter modelo DJI Matrice 600, que realizava amostragem a cada 10 min, com capacidade de amostrar até 2 L de ar, com tempo total de vôo de 30 min. Os autores relataram dificuldades na presença de aerossóis, aquecimento do ar próximo ao UAV que prejudica a eficiência da amostragem e polarização da concentração devido ao fluxo de ar acima da aeronave. As vantagens mencionadas foram melhor distribuição espacial, coleta em áreas de difícil acesso, amostragem rápida e possibilidade de avaliação do impacto no ecossistema causado pelas mudanças climáticas globais.

Uma aplicação interessante é a amostragem de água de lagos em crateras vulcânicas, pois os riscos de erupção vulcânica são iminentes, com liberação de gases ácidos como HCl e SO₂. Estes são dissolvidos nos lagos e aumentam as quantidades de Cl⁻ e SO₄²⁻ [60] nas águas. Outra aplicação utilizando UAV adaptado foi a realização de análises de microrganismos em ecossistemas de água doce, devido à sua importância no processo de decomposição da matéria orgânica em nitratos, fosfatos e outros nutrientes essenciais [56]. Na natureza vários fragmentos de DNA extracelular de vários micro e macro organismos são encontrados, eles são referidos como DNA ambiental (e-DNA), esses dados podem fornecer informações espaciais e temporais para monitorar a distribuição das espécies [61]. Os métodos tradicionais podem limitar o monitoramento em escalas de tempo e espaço, pois requerem acesso direto ao meio ambiente e esse acesso contamina, ou altera as condições físico-químicas, químicas e / ou microbiológicas do ambiente em estudo.

Koparan e colaboradores [65] desenvolveram um sistema de amostragem para amostras aquosas a fim de analisar oxigênio dissolvido, pH, temperatura, condutividade iônica e cloretos, a fim de comparar os resultados obtidos por amostragem manual. Para isso, o sistema era composto por um UAV multirotor tendo como principais componentes baterias, controladores de velocidade e voo, rádio transmissor e um amostrador com capacidade suficiente para 130 mL. O peso total do sistema equivale a 2.730 kg e o tempo de voo de cada amostragem foi de 1,5 min. Com base nos resultados da quantificação dos cloretos, a diferença mais significativa foi de 37,5% entre o método manual e o automatizado. Porém, segundo os autores, essa diferença se deve à variação da temperatura da água e não ao método de amostragem em si. Em outro trabalho, Magalhães e colaboradores [66] desenvolveu um método para medições simultâneas in loco de condutividade iônica, pH, oxigênio dissolvido e temperatura, em amostras de água, em diferentes profundidades usando um UAV. As aplicações são diversas, e as adaptações de UAVs estão se tornando ferramentas promissoras para estudos de clima, avaliação de impactos ambientais na fauna e / ou flora.

3.7 MATRIZ DE APLICAÇÃO

3.7.1 Água

A água, essencial e indispensável na manutenção dos seres vivos, corresponde a 70% da composição da superfície do planeta. Entre tantas funções, é essencial para os processos biológicos, de maneira indireta ou não, além de ser responsável pela manutenção do clima no planeta [67].

O aumento populacional, a necessidade de abastecimento das cidades e os meios de transporte dos produtos e pessoas têm prejudicado veemente a qualidade das reservas hídricas superficiais, principalmente por contaminantes provenientes de esgotos, resíduos industriais e agrários. Essas reservas hídricas, superficiais ou subterrâneas, são a força motriz para economia, pois está diretamente atrelada à agricultura. Dessa forma, faz-se necessário que haja um controle desses contaminantes segundo normas adequadas. No Brasil, o CONAMA, por meio da resolução 357/2005, definiu a quantidade mínima aceitável de resíduos inorgânicos e orgânicos para as fontes de água e suas classificações [68]. Ainda segundo o CONAMA, as fontes de água doce são voltadas para consumo humano, preservação do equilíbrio natural e das comunidades aquáticas. Obedecem a seguinte classificação; classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4, sendo obedecido parâmetros de componentes inorgânicos e orgânicos permitidos para cada uma delas.

4 METODOLOGIA

4.1 INSTRUMENTOS

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando um analisador portátil Palmsens 1, gerenciado por computador, com auxílio de software PS Trace 5.5, conectado a uma célula eletroquímica de três eletrodos. Paralelo, em laboratório, utilizou-se um potenciómetro/galvanostato AUTOLAB/Metrohm (PGSTAT128N) para as otimizações do método e, também, como padrão de comparação com o analisador portátil para ensaios em laboratório.

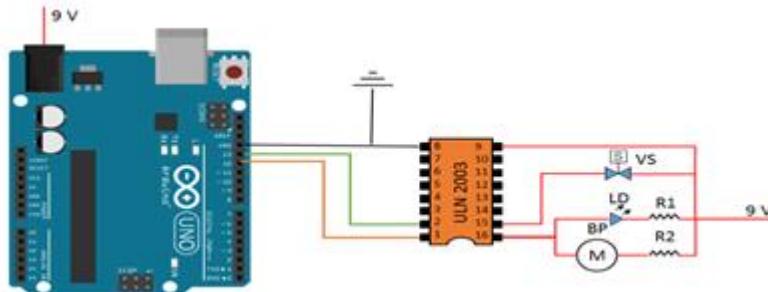
Para as análises de cromatografia gasosa, foi utilizado um espectrômetro de massa Agilent 5975C série MSD quadrupolo acoplado ao equipamento de cromatografia a gás Agilent 7890A com um injetor split / splitless. Foi usada a coluna DB-5ms (5% fenil - 95% dimetilpolisiloxano) de sílica fundida (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Hélio (pureza de 99,999%) foi empregado como gás de arraste.

As medidas de massa foram feitas utilizando uma balança analítica SHIMADZU, modelo AUY 220, com precisão de $\pm 0,01$ mg. As medidas de pH das soluções foram feitas através de um pHmetro da marca HANNA/HI 2221 Calibration check pH/ORP Meter, empregando um eletrodo combinado (eletrodo de referência de Ag/AgCl com KCl saturado, e eletrodo de vidro).

4.2 CIRCUITO ELETRÔNICO DO UAV ADAPTADO

O circuito eletrônico do UAV adaptado possui um microcontrolador Arduino UNO para controlar a bomba peristáltica (BP) modelo DP-DIY (INTLLAB, CHINA) e a válvula solenóide de três vias (VS) de 5 V, modelo 4MDC6 (Neptune Research, EUA). Como um driver de corrente, um transistor Darlington ULN2003APG (TOSHIBA, CHINA) foi usado para fornecer uma corrente máxima de até 500 mA para BP ou VS. Resistores R1 de 1 Ohm com 0,5 W e R2 de 10 kohm com 5 W foram usados para limitar a corrente no PP e no diodo de emissão de luz (LD) conectado em paralelo, respectivamente. O circuito eletrônico foi alimentado por duas baterias de 9V com 450 mAh^{-1} conectadas em paralelo. O circuito foi montado sob uma placa de cobre de 68 x 53 mm com dimensões compatíveis com a placa do microcontrolador, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6- Circuito eletrônico adaptado utilizado no UAV para as amostragens em campo



Fonte: Figura do Autor

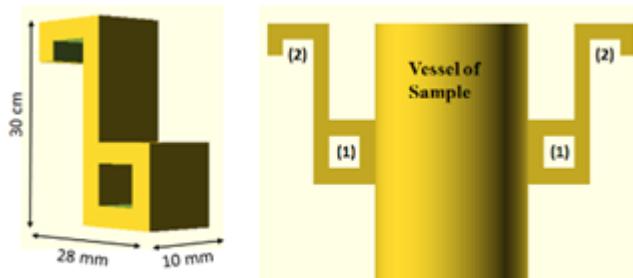
O consumo de corrente elétrica do sistema de amostragem foi medido com um multímetro modelo MD-380 (Instruterm, EUA).

4.3 IMPRESSÃO 3D

As peças 3D foram feitas usando o software OpenSCAD, que é um software gratuito, para criar objetos sólidos de CAD 3D (design assistido por computador). É um modelo baseado em script que usa sua própria linguagem de descrição e está disponível para Windows, Linux e MAC OS. A impressora utilizada foi a 3D dos estúdios Cliever (CL1 Black Edition), onde o próprio OpenSCAD gerou arquivos no formato STL para ser lido pelo software Cliever Studio. A impressora Cliever CL1 Black Edition tem tecnologia de FFF (fabricação por filamento fundido), com extrusão termoplástica. O extrusor tem um diâmetro de bico de 0,4 mm, uma área de impressão (cama) de dimensões 180 mm x 180 mm x 100 mm, com temperatura em torno de 180 °C, operando numa potência de 200 W. A matéria-prima utilizada na impressão é um filamento de PLA (ácido polilático), biodegradável, de 1,75 mm em cor cinza, em que todas as peças tiveram um preenchimento de camadas de 25 %.

A primeira peça geométrica desenvolvida foi a alça, ilustrada na Figura 7, necessária para prender os frascos de amostras, com dimensões 28 x 10 x 30 mm. Como pode-se notar na Figura 7, a alça possui duas abas, uma na sua lateral e outra na parte superior, as quais são utilizadas para prendê-la com abraçadeiras ao recipiente de armazenamento e para fixação na haste da hélice do UAV, respectivamente. Para o sistema em estudo, foram necessárias duas alças, e três abraçadeiras de Nylon, por frasco de amostragem. Ademais, o projeto desta peça foi pensado para ser capaz de acoplar diferentes tipos de frascos de amostra, seja de 15 mL ou 50 mL. Na Figura 8, é ilustrada a alça impressa acoplada ao porte amostra de 15 mL.

Figura 7- Alças em PLA produzidas em impressora 3D para fixação dos frascos de amostras coletadas.



Fonte: Figura do autor

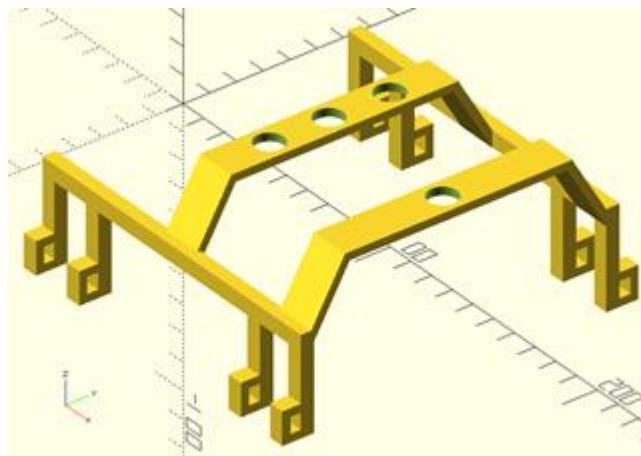
Figura 8- Alças em PLA produzidas em impressora 3D para fixação dos frascos de amostras coletadas.



Fonte: Figura do Autor

A segunda peça projetada foi um suporte, necessário para acomodar todo o circuito eletrônico adaptado no UAV. As hastes dessa peça, ilustrada na Figura 9, possui dimensões de 120 mm de comprimento e 10 mm de largura . A parte central do suporte em 3D possui formato de trapézio com comprimento de 85 mm e 3 orifícios necessários para fixação do circuito eletrônico, além de um quarto orifício, separado, suficiente para acionamento do UAV.

Figura 9- Suporte desenvolvido em impressora 3D para fixação do circuito eletrônico do sistema de amostragem.

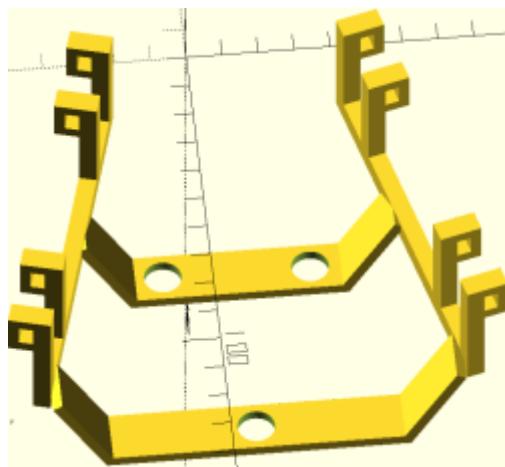


Fonte: Figura do autor

Cabe ressaltar, que as peças até então produzidas foram adaptadas, inicialmente, para o UAV MAVIC PRO. Buscando utilizar a adaptação em um UAV de custo mais baixo, também foi desenvolvido o suporte para uso no drone MAVIC AIR da DJI. Este drone é um modelo mais simples, e de dimensões menores que o modelo PRO. Por isso, foi desenvolvida uma nova peça em 3D, ilustrada na Figura 10.

A primeira mudança feita foi devido ao menor espaço útil no corpo do Mavic Air para evitar colisões com o movimento das hélices. Para isso, a peça foi invertida para ser utilizada na parte de baixo do drone, com as alças de amostragem agora na parte superior. Outra mudança realizada foi o comprimento da peça, que passou a ser de 61 mm. Por fim, a essa nova peça foram projetadas com 3 orifícios, apenas, visto a não necessidade de possuir um orifício a mais para a função de desligar/ligar na parte de baixo do UAV.

Figura 10- Suporte desenvolvido em impressora 3D para fixação do circuito eletrônico do sistema de amostragem para o MAVIC AIR da DJI

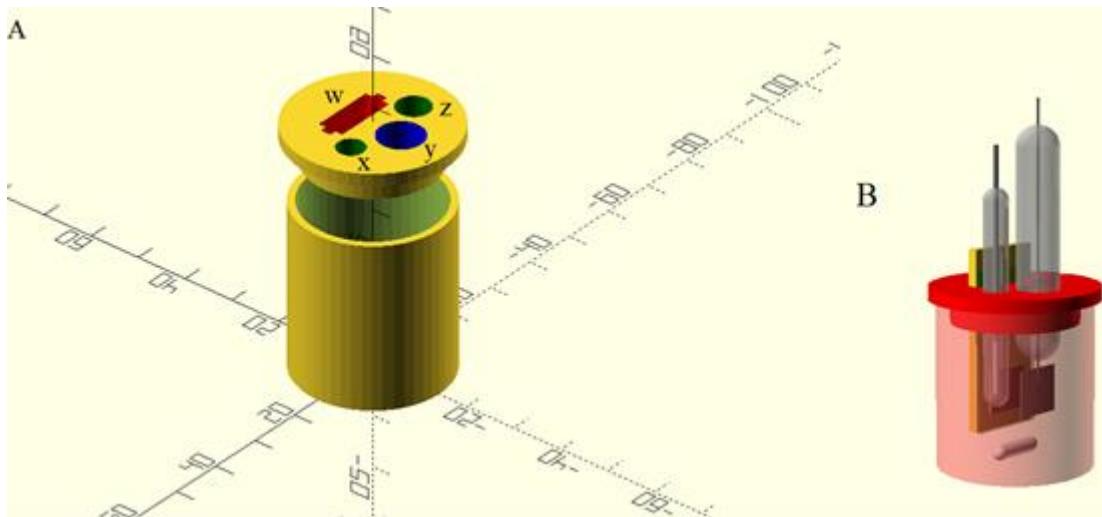


Fonte: Figura do autor

4.3.1 Célula eletroquímica miniaturizada

Além do desenvolvimento das peças para o sistema de amostragem com UAV, foi desenvolvida uma tampa para célula eletroquímica. A matéria-prima utilizada para a tampa é a mesma para as peças anteriormente projetadas, a base de PLA e biodegradável, além de apresentarem uma boa resistência mecânica. A tampa em questão está ilustrada na Figura 11. Em (A), uma fotografia da célula confeccionada (A), sendo que foi impresso somente a tampa, e em (B), uma representação dela contendo os eletrodos de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência.

Figura 11- Célula eletroquímica projetada com impressão 3D. Representação da célula eletroquímica (A) e montagem da célula com o sistema de três eletrodos (B)



Fonte: Silva (2021)

A tampa da célula eletroquímica foi projetada sobre dois cilindros, como indica a Figura 11 (A). O cilindro superior possui diâmetro de 22,6 mm, necessário para coincidir com a borda do bêquer de vidro, e 8 mm de altura. Na parte superior observa-se três orifícios circulares e um retangular. Os orifícios possuem dimensões de 4,1 mm (y), outro com 3 mm (z) e outro com 2,4 mm (x), os quais correspondem, respectivamente, as entradas do contra-eletrodo, eletrodo de referência, e o menor para adição de alíquotas de soluções, caso necessário. A abertura retangular corresponde a entrada do eletrodo de trabalho, com 14,1 mm de largura.

4.4 ADAPTAÇÃO DO UAV PARA FINS DE AMOSTRAGEM (ESPECIFICAÇÕES DRONE)

O sistema de amostragem foi realizado em um MAVIC PRO, um UAV quadcopter desenvolvido pela empresa DJI que foi registrado na Agência Nacional de Aviação Civil do Brasil (ANAC) [70]. Na Figura 12, o drone adaptado é mostrado com destaque para uma bomba peristáltica miniaturizada, uma válvula solenóide de três vias, um circuito eletrônico baseado em um microcontrolador e as baterias recarregáveis de 9V colocadas na parte superior do UAV. Além disso, quatro frascos de amostragem de 50 mL são mostrados. Como o circuito eletrônico é compacto e apresenta formato plano, não precisa ser retirado durante a amostragem, bastando apenas uma fita adesiva dupla-face com forte fixação (3M, Brasil).

Figura 12- Acoplamento do sistema automático de amostragem ao UAV de modelo MAVIC PRO da empresa DJI

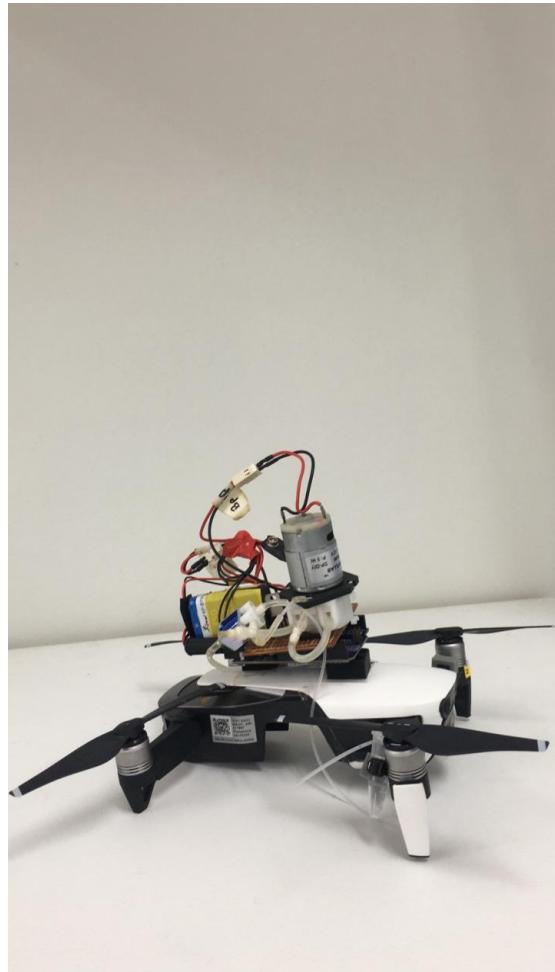


Fonte: Figura do Autor

O Mavic pro possui um sistema de sensibilidade a obstáculos em um raio de 360 graus. Este sistema realiza medições variáveis de acordo com a posição dos sensores e a direção do movimento do UAV. Em movimentos à frente, atrás, para baixo ou lateralmente, pode detectar obstáculos a pelo menos 10 m de distância e a uma velocidade de 8 m / s. Isso é muito importante para evitar colisões e acidentes da aeronave e permitir voos com bastante segurança. O peso do protótipo de amostragem foi de 300 g e o peso total das amostras foi de 200 g (50 mL para cada amostra). Os procedimentos iniciais adotados foram verificar a atualização do firmware ainda em laboratório, utilizando o software do fabricante DJI GO 4, e calibrar a bússola antes do primeiro voo e durante o experimento caso o UAV solicitasse por interferência.

Esse UAV, inicialmente pensado para o atual trabalho, acabou sendo utilizado para a emergência no derramamento de óleo ocasionado no litoral brasileiro, no ano de 2019, em parceria com a Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz). Contudo, como previamente discutido, diante a necessidade de utilizar um drone de custo mais baixo para uma possível reprodução deste trabalho por outros grupos de pesquisa, optou-se por adquirir o MAVIC AIR da DJI. A adaptação realizada para este UAV está ilustrada na Figura 13 a seguir.

Figura 13- Acoplamento do sistema automático de amostragem ao UAV de modelo MAVIC AIR da empresa DJI.



Fonte: Figura do Autor

Assim como o MAVIC PRO, o MAVIC AIR realiza medições variáveis de acordo com a posição dos sensores e a direção do movimento do UAV. Em movimentos à frente, atrás, para baixo ou lateralmente, pode detectar obstáculos a pelo menos 12 m de distância e a uma velocidade de 8 m / s. Como discutido, essas características são importantes para evitar colisões e acidentes da aeronave e permitir voos com bastante segurança. O aparato acoplado é o mesmo utilizado para o MAVIC PRO com uma única diferença que os portes amostras são de 1,5 mL, visto que não há necessidade de grandes volumes de amostras para as análises eletroquímicas. O peso do protótipo de amostragem foi de 200 g, e o peso total das amostras foi de 3 g. Os procedimentos de atualização do firmware e calibração da bússola antes do primeiro voo e durante o experimento caso o UAV solicitasse por interferência também foram realizados. Algumas características técnicas dos drones citados estão contidos na Tabela 5.

Tabela 5- Principais características do MAVIC PRO e MAVIC AIR

Principais características	MAVIC PRO	MAVIC AIR da DJI
Tempo de voo	31 (min) a 25 (km/h)	20 (min) a 25 (km/h)
Velocidade máxima	72 (km / h)	50 (km/h)
Distância máxima atingida	18 km	10 km
Velocidade de descida e subida	5 e 3 ($m.s^{-1}$)	4 e 3 ($m.s^{-1}$)
Comprimento diagonal	35,4 (cm)	16,8 (cm)

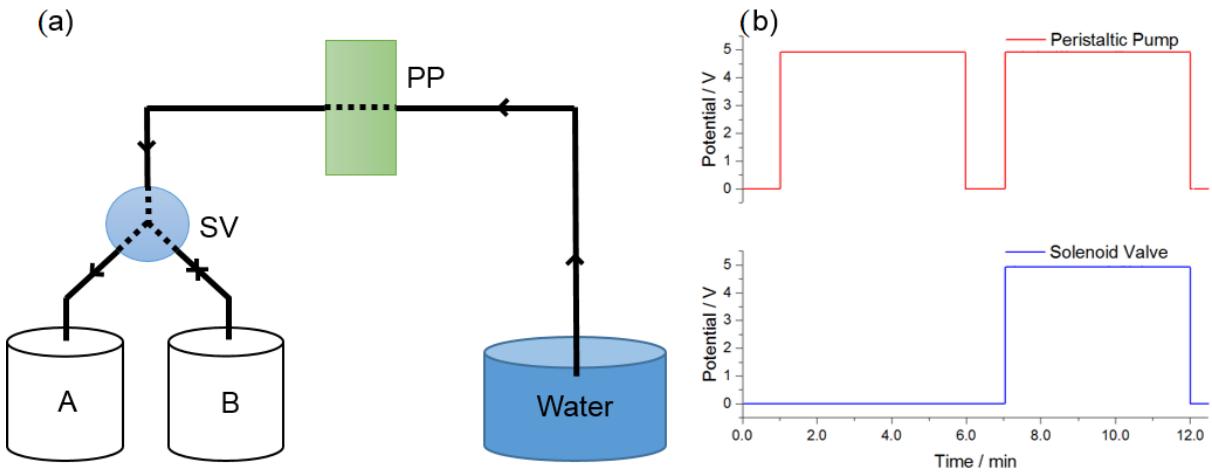
Fonte: Tabela do Autor

Como pode-se notar pela tabela, o MAVIC PRO consegue maiores velocidades máximas de voo, com mais tempo no ar e , consequentemente, atinge maiores distâncias para a mesma velocidade, quando comparado com o MAVIC AIR. Ademais, possui praticamente o dobro de tamanho deste último, tornando-se, por exemplo, mais fácil o acoplamento dos aparelhos. Embora isto, não invalida o MAVIC AIR, que mesmo com menores velocidades de voo, tempo, distância e tamanho, satisfaz as necessidades para este trabalho, principalmente quanto ao custo, em média metade do valor do primeiro.

4.5 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA EM FLUXO DE AMOSTRAGEM

Na Figura 14 é apresentado um fluxograma (a) e um gráfico do controle elétrico do PP e SV (b).

Figura 14- Esquema do fluxograma de calibração em (a) e gráfico do controle elétrico do PP e SV em (b)



Fonte: Figura do Autor

Na Figura 14 (a), os frascos que recebem as amostras, com capacidade de 50 mL cada, estão indicados por A e B, os quais estão conectados, diagonalmente, a fim de equilibrar o peso do UAV, a outros dois frascos de amostra semelhantes. Assim, a cada 200 mL de amostra coletada, indicado por *water* (água) nesta figura, não há riscos de compensação de peso sobre o UAV. O tubo que liga a amostra aos frascos é de polipropileno e possui comprimento total de 0,8 cm.

O sistema é idealizado a fim de obter diferentes amostras, seja no mesmo local de amostragem ou não, com um volume de amostragem que permita realizar, caso haja necessidade, testes em laboratório, como etapas de extração, repetibilidade, quantificação e testes de recuperação utilizando métodos de GC-MS. Dessa forma, com intuito de evitar contaminação cruzada entre as amostragens, acoplou-se um dreno que permite ejetar, ao final de cada amostragem, algum remanescente da amostra anterior que possa estar presente no tubo coletor.

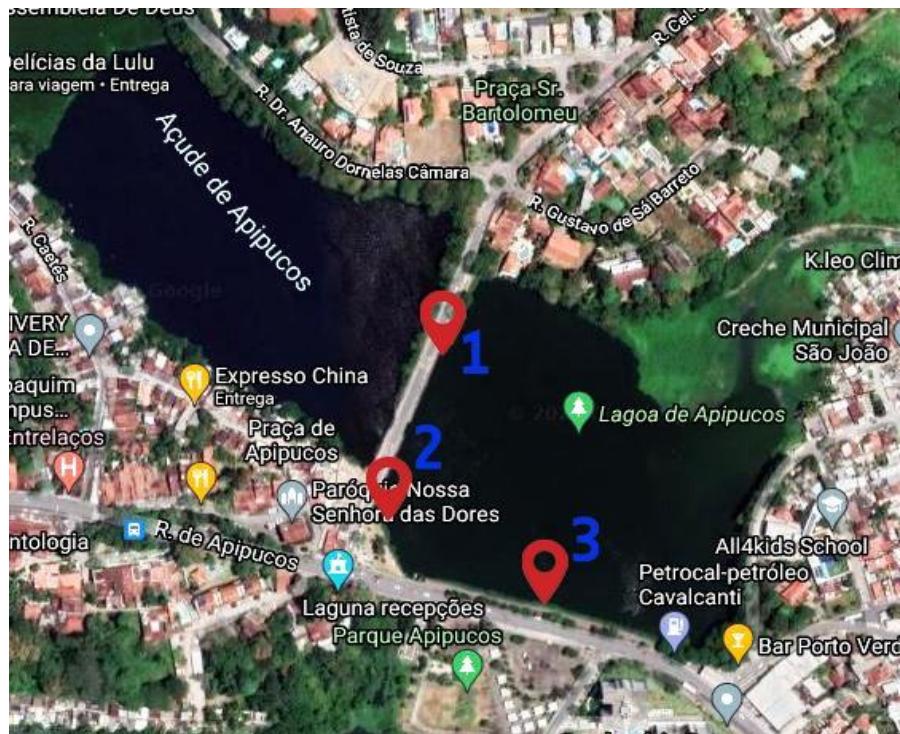
Conforme mostrado na Figura 14 (b), a BP e o VS são mantidos desligados por 1 min enquanto o UAV adaptado desloca-se para o ponto de amostragem. Esse tempo permite economizar a vida da bateria e evitar retornos desnecessários às instalações do piloto, aumentando, dessa forma, o número de amostras que podem ser coletadas por dia. Ao término do primeiro minuto a BP é acionada, por um tempo de 5 min, e novamente desligada por mais 1 min, para que o UAV possa se deslocar para o próximo ponto de amostragem e ativar a VS, redirecionando o tubo coletor para o segundo frasco de amostra. Esse procedimento é repetido até que todos os tubos sejam amostrados. Se necessário, esse tempo é ajustado em tempo real, em campo, caso o UAV precise se deslocar para pontos distantes.

A otimização do sistema de amostragem foi realizada, em laboratório, a partir de ensaios de vazão para avaliar possíveis mudanças na vazão em função da altura da água a ser amostrada. Para isso, utilizou-se um bêquer de 1 L com água e uma bureta de 50 mL. O bêquer cheio de água foi posicionado em diferentes alturas, ou seja, 1,0, 1,5 e 2,0 m, em relação à bureta. Neste experimento, a bureta foi empregada para coletar e medir o volume preciso por minuto. A sonda de amostragem consistia em um filtro de PTFE de 0,48 µm e um tubo cilíndrico de cobre com 4,0 cm de comprimento e raio de 0,5 cm. A sonda de amostragem foi posicionada dentro do bêquer, e a saída do SV foi acoplada ao topo da bureta para medir os volumes amostrados. Todas as medições foram realizadas com $n = 10$. O tubo cilíndrico de cobre foi utilizado para evitar o efeito pêndulo pela ação do vento durante a amostragem *in loco*.

4.6 COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUA

Uma vez que o sistema de UAV estava pronto e o sistema de vazão do procedimento de amostragem otimizado, foram realizadas amostragens em campo. As amostras foram coletadas em diferentes localidades nas margens do Açude de Apipucos, região metropolitana de Recife-PE (Figura 15). Nesta figura está indicado os três pontos de amostragens. A amostra ponto 1, localizada pelas coordenadas -8.01937, -34.93348 ($8^{\circ}1'10''$ S; $34^{\circ}56'1''$ O), a do ponto 2 localizadas em -8.02079, -34.93390 ($8^{\circ}1'15''$ S ; $34^{\circ}55'2''$ O) e ponto 3 com coordenadas -8.02153, -34.93250 ($8^{\circ}1'18''$ S ; $34^{\circ}55'57''$ O).

Figura 15- Localização das amostragens realizadas no açude de apipucos, Recife-PE.



Fonte: Google Earth Pro (2021)

Todas as amostras foram devidamente armazenadas em frascos previamente lavados e limpos, filtradas e mantidas em freezer, a -4°C no laboratório para ensaios do método eletroanalítico e referência.

4.7 REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada em um sistema Mili-Q (Direct - Q), com resistividade maior que $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. O padrão de 2,4-D foi adquirido da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil) e as soluções estoques de 2,4-D foram preparadas em metanol (Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Para os estudos eletroanalíticos, soluções do eletrólito sulfato de sódio ($0,1 \text{ M}$, $0,5 \text{ M}$ e $1,0 \text{ M}$, pH de 1 a 10), ácido tricloroacético $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ ($0,5 \text{ M}$, pH = 2,0) e tampão fosfato $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, ($0,5 \text{ M}$, pH = 2,0) foram preparados e utilizadas para avaliar o efeito do eletrólito suporte. As soluções eletrolíticas foram reguladas com soluções de H_2SO_4 e NaOH , ambos $0,5 \text{ M}$ e todos os reagentes foram de grau analítico Synth® (São Paulo, Brasil), Merck (Darmstadt, Alemanha).

Para o estudo de referência, foi utilizado o padrão de 2,4-D tanto para o preparo de soluções para a construção da curva analítica como para as amostras obtidas na região metropolitana de Recife-PE.

Todas as vidrarias utilizadas passaram por procedimento de descontaminação com a finalidade de eliminar qualquer resíduo de material que possa interferir nas análises. Portanto, utilizando uma solução de HCl 10% (v/v), onde as vidrarias ficaram imersas durante 24 horas seguidas de lavagem com água deionizada.

4.8 ELETRODOS

Foi utilizada uma célula eletroquímica de 10 mL, em um sistema de três eletrodos. O eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo de diamante dopado com boro para as análises eletroanalíticas na determinação do 2,4-D, com área superficial de 25 mm² e nível de dopagem 8000 de boro fabricado pelo Centre Suisse de Electronique et de Microtechnique SA (CSEM), em Neuchatêl, Suíça.

O eletrodo RE (eletrodo de referência) utilizado foi o Ag/AgCl, o eletrodo foi configurado em um fio de prata dentro de um tubo de vidro imerso em solução de KCl 3 M . O eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) usado nas medidas voltamétricas consistia numa folha de platina de aproximadamente 0,8 cm² fixada em um tubo de vidro com um fio de platina para contato.

4.9 OTIMIZAÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZANDO O BDD

4.9.1 *Efeito do pré-tratamento anódico e catódico no eletrodo de BDD*

Inicialmente, foram realizadas cronopotenciometrias catódicas e anódicas com uma solução de ácido sulfúrico 0,5 M e uma corrente de ± 25 mA para o tratamento prévio do BDD, de área 25 mm² . Todos os pré-tratamentos foram realizados por 200 s.

Após o tratamento, efetuou-se a CV do ferri/ferrocianeto de potássio com uma solução de K₃[Fe (CN)₆] 0,1 M em cloreto de potássio KCl M para verificar o comportamento eletroquímico do BDD pré-tratado em relação a resistência e reversibilidade eletroquímica do par redox Fe⁺²/Fe⁺³.

4.9.2 *Efeito da velocidade de varredura*

A fim de investigar o efeito da velocidade de varredura no processo de oxidação do 2,4-D, foi aplicado CV numa concentração 10,48 µM de 2,4-D, obtida por diluição da solução estoque na célula eletroquímica, a qual continha 5 mL de Na₂SO₄ (0,5 M , pH = 2). As velocidades de varredura foram de: v (mV s⁻¹) = 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160. A partir dos valores de Ip obtidos, foi plotada a relação da dependência do log Ip vs. log v^{1/2} para identificar qual o

regime de transporte de massa (difusional ou adsortivo) que prevalece no processo de oxidação do 2,4-D.

4.9.3 *Estudo de eletrólito suporte*

A fim de obter menores valores de LD e LQ, os testes de eletrólitos suporte foram divididos em três etapas. A primeira, variando o pH do eletrólito Na_2SO_4 (0,5 M), na faixa de 1 a 10. A segunda, avaliando outros eletrólitos no pH otimizado, a saber ácido tricloroacético $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ e fosfato $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, todos 0,5 M e pH = 2,0. Por fim, a partir da melhor resposta nas etapas anteriores, variou-se a concentração do Na_2SO_4 (0,1 M, 0,5 M e 1,0 M).

4.10 ESTUDOS DOS PARÂMETROS DE SWV

Visando a obtenção de melhores respostas de corrente de pico (I_p), analisou-se a variação dos seguintes parâmetros: incremento de potencial (ΔE_s), frequência (f), amplitude (a), utilizando concentração de 10,48 μM de 2,4-D e foram selecionados os parâmetros que maximizam a resposta de corrente anódica, sem perdas significativas na seletividade.

4.11 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA PARA O 2,4-D

Uma vez otimizados os parâmetros da SWV e o eletrólito adequado, curvas analíticas para o 2,4-D foram levantadas para a sua quantificação com baixos LDs e LQs abaixo do mínimo (0,14 μM) exigido pelo CONAMA e outra curva analítica para o método de referência, devidamente validado, a fim de quantificar as amostras obtidas na região metropolitana do Recife. Para isso, na SWV, alíquotas de uma solução padrão de 2,4-D, preparada a partir do estoque padrão, foram adicionadas de forma crescente na célula eletroquímica. A agitação foi mantida para uma melhor homogeneização e desligada antes de iniciar a varredura por SWV. No método de referência, a curva foi obtida a partir do preparo de soluções de 2,4-D da solução estoque.

4.12 FORTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras coletadas passaram por um processo de fortificação com padrão de 2,4-D, ao ponto que sua concentração fosse em torno de 182 $\mu\text{mol L}^{-1}$, ao qual após diluição adequada, seria quantificada utilizando o método eletroanalítico e método de referência (Cromatografia Gasosa). Isso foi necessário, pois não foi encontrado o 2,4-D nas amostras, por ambos os métodos citados, sendo assim, recorreu-se a este procedimento, conforme é comum na literatura, quando não se tem o analito na amostra de modo direto [69].

4.13 QUANTIFICAÇÃO DO 2,4-D NAS AMOSTRAS DE ÁGUA POR SWV

O procedimento de quantificação das amostras adotado foi o método de adição de padrão, onde adições sucessivas de solução padrão de 2,4-D foram feitas até obter na célula eletroquímica a faixa linear de trabalho.

A partir dos valores obtidos na equação da reta, gerada pela curva analítica, foi possível obter a seguinte expressão:

$$[2,4 - D, \mu\text{mol L}^{-1}]_{\text{Amostra}} = \left| \frac{-b (\mu\text{A})}{a(\frac{\mu\text{A}}{\mu\text{mol L}^{-1}})} \right| \quad (\text{Equação 04})$$

Onde b é o valor do coeficiente linear (μA) e a coeficiente angular ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$). Agora, a partir da extração da reta, é possível determinar as concentrações nas três amostras fortificadas.

4.14 QUANTIFICAÇÃO DO 2,4-D POR CROMATOGRAFIA GASOSA - GC

As quantificações foram feitas por construção de curva de calibração com padrão externo em uma faixa linear entre $10 \mu\text{M}$ - $40 \mu\text{M}$. Os valores de área obtidos nos cromatogramas para cada uma das três amostras foram aplicados na equação abaixo, obtida pela curva de calibração:

$$y = a[2,4 - D, \mu\text{mol L}^{-1}] + b \quad (\text{Equação 05})$$

onde “a” é a sensibilidade analítica da curva ou coeficiente angular e “y” a área dos cromatogramas obtidos para cada concentração, e “b” o coeficiente linear da curva.

A temperatura da coluna foi programada da seguinte forma: 180°C , por 5 min, com incremento de 20°C por minuto, até a temperatura máxima de 240°C . O tempo de corte do solvente foi de 1 min, com $1 \mu\text{L}$ de amostra injetada, previamente filtrada, e o modo split 1:5. O tratamento das amostras de água para análise de GC consistiu na filtração e extração, após fortificadas, de todas as amostras coletadas. Para a curva de calibração com solução padrão de 2,4-D, assim como para as amostras fortificadas, foi imprescindível o uso de tolueno como solvente extrator, visto a recomendação da não presença de solvente aquoso altamente polar na coluna do equipamento. Para estas soluções, foram utilizados $40 \mu\text{L}$ de tolueno para todas as soluções padrões utilizados na construção da curva e posterior quantificação das amostras de 2,4-D fortificadas.

4.15 ESTUDO DE POSSÍVEIS INTERFERENTES

O estudo de possíveis interferentes focou em adicionar espécies como cátions de metais (Na^+ , K^+ , Cu^{+2}) e ânions (Cl^- , SO_4^{-2} , NO^-), comuns em água doce, em que foi utilizado uma concentração de 9,20 μM na proporção 1:100 (analito:interferente). Os resultados obtidos foram expressos em termo de erro relativo da seguinte equação:

$$E.R (\%) = \frac{I_p(\text{interferente}) - I_p(\text{analito})}{I_p(\text{analito})} \times 100\% \quad (\text{Equação 06})$$

Onde I_p (interferente) é a corrente do 2,4-D, na presença das espécies cátionicas/ânionicas que foram estudadas como possíveis interferentes, e I_p (analito) a corrente do analito padrão sem adição destas espécies.

4.16 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os dados obtidos pelas técnicas eletroanalíticas e cromatográficas foram tratados utilizando o software Origin®. A avaliação da exatidão foi feita por comparação entre o método eletroanalítico com o método comparativo (Cromatografia gasosa) aplicando erro relativo, teste F e teste t-pareado para um nível de confiança de 95%. Utilizando as equações, erro relativo (Er):

$$Er = \frac{X_i - X_v}{X_v} \times 100 \quad (\text{Equação 07})$$

Onde x_i e x_v são os valores encontrados experimentalmente e o valor que se considera verdadeiro, respectivamente.

Teste F:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (\text{Equação 08})$$

Onde S_1 é o desvio padrão da técnica 1 e S_2 é o desvio padrão da técnica 2, de modo que F sempre seja maior ou igual a 1.

Teste t:

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{S_{combinado}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

(Equação 09)

Com X_1 e X_2 sendo os valores médios das medidas de uma amostra para as técnicas 1 e 2, n_1 e n_2 número de replicatas das técnicas 1 e 2 e $S_{combinado}$ obedece a seguinte expressão:

$$S_{combinado} \cdot \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

(Equação 10)

Onde S_1 e S_2 é o desvio padrão das técnicas 1 e 2 [71].

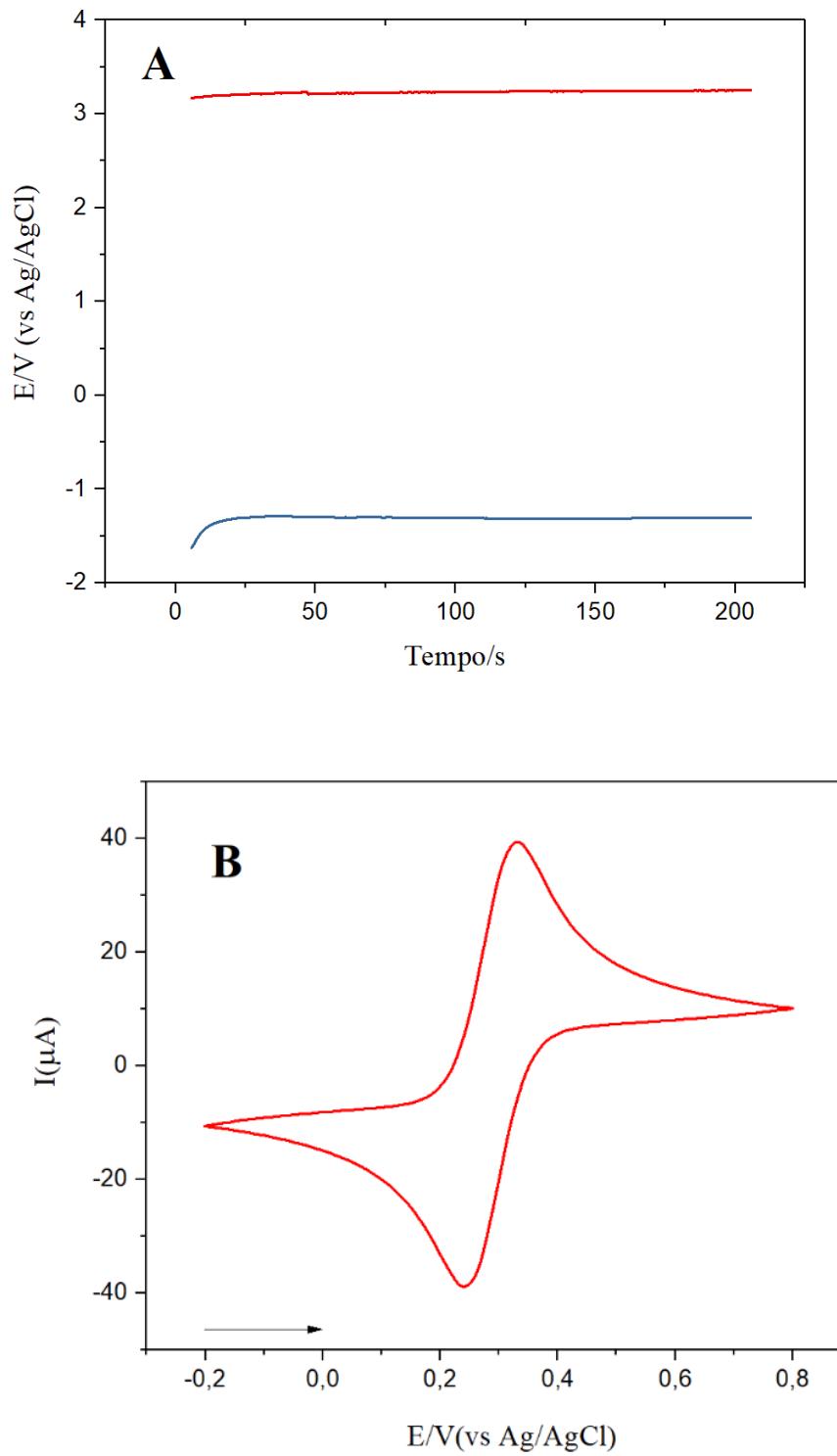
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Efeito do pré-tratamento anódico e catódico

A influência do tipo de pré-tratamento na superfície do eletrodo está diretamente ligada com a alteração das terminações O (oxigênio) e H (hidrogênio) na superfície do BDD [73]. Tais terminações contribuem para a condutividade do eletrodo e facilitam o processo de transferência de elétrons nos processos redox.

Na Figura 16(A) estão as curvas cronopotenciométricas, obtidas no pré-tratamento do BDD com a solução de H_2SO_4 0,5 M, e o posterior voltamograma cíclico $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,1 M para comprovar a eficiência do tratamento eletroquímico. A avaliação do pré-tratamento do BDD com o ácido já está elucidada na literatura e confirmam que os tratamentos anódicos ou catódicos melhoram o perfil e a intensidade da resposta de corrente nas análises voltamétricas.

Figura 16- Curvas cronopotenciométricas anôdicas e catódicas para o tratamento do BDD (A) e voltamograma cíclico do ferrocianeto de potássio (B) com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta E_s = 3,0 \text{ mV}$.



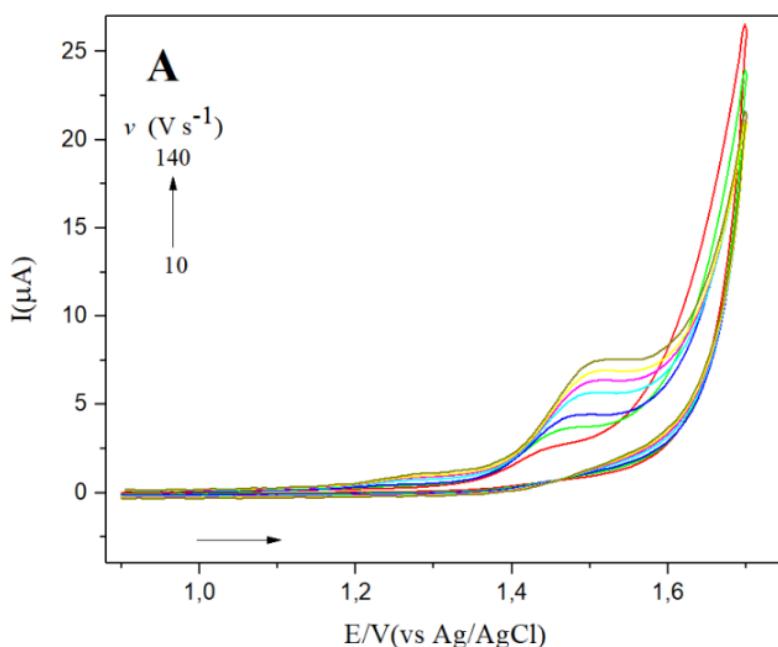
Fonte: Figura do Autor

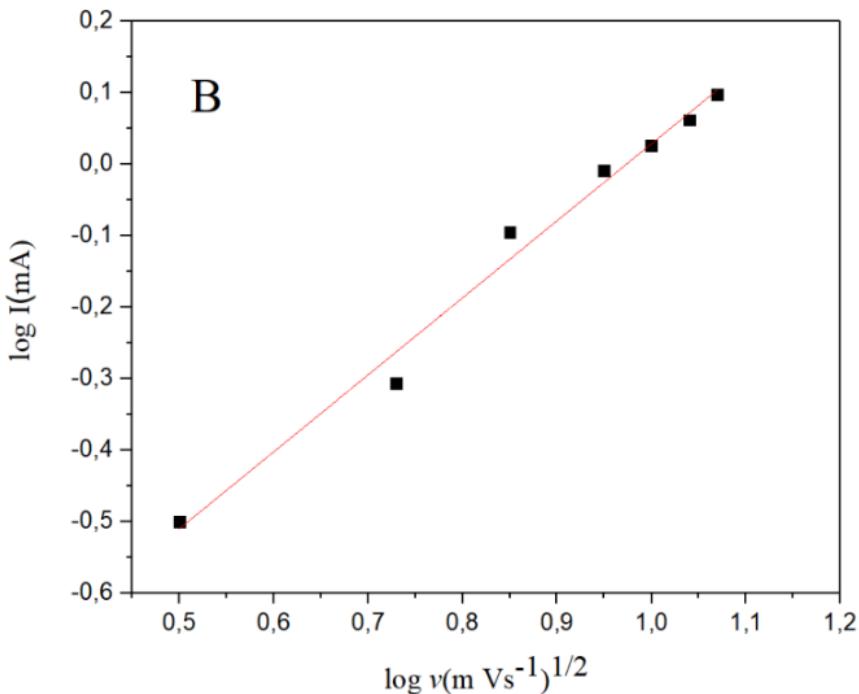
Para verificar o sistema eletroquímico, foi observado o perfil, amplamente conhecido, do ferrocianeto de potássio. A Figura 16(B) ilustra o voltamograma cíclico desse composto, em que é observado a reversibilidade da reação do $K_3[Fe(CN)_6]$, com um pico de oxidação em 0,32 V e redução em 0,24 V [72].

5.2 Efeito da velocidade de varredura

A voltametria cíclica é essencial para diagnosticar o tipo predominante de transporte de massa nos processos redox de espécies eletroativas. Para difusão, tem-se as seguintes relações: I_p vs. $v^{1/2}$ ou $\log I_p$ vs $\log v^{1/2}$ [34,39]. A fim de elucidar o tipo de transporte predominante e a reversibilidade do processo, o 2,4-D foi submetido a CV em velocidades de varredura distintas. Nas Figura 17(A) pode ser observado que não existe um pico de redução próximo ao de oxidação, mas somente um pico em + 1,50 V referente a oxidação do 2,4-D, o que caracteriza o processo como irreversível, [34,39]. Outra característica que também confirma a irreversibilidade é quando há deslocamento dos potenciais de oxidação para valores mais positivos com o aumento da v , como indicado na Figura 17(A) [49].

Figura 17- Voltamogramas cíclicos obtidos para o 2,4 -D (A) e dependência do $\log I$ (μA) vs. $\log v^{1/2}$ (mV s^{-1}) $^{1/2}$ (B). Voltamograma obtido utilizando 10,48 μM em Na_2SO_4 (0,5 M, pH 2,0) com $v = 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$. (→) sentido da





Fonte: Figura do Autor

Na Figura 17(B), é possível observar a dependência do logaritmo $\log I_p$ vs $\log v^{1/2}$, o qual nos fornece a seguinte equação $\log I (\mu\text{A}) = 1,077 (0,055) \log v^{1/2} - 1,049 (0,049)$, ($R^2 = 0,993$), com coeficiente angular de 1,07, variando somente 0,07 da unidade, revelando que o processo é controlado, majoritariamente, por difusão [69].

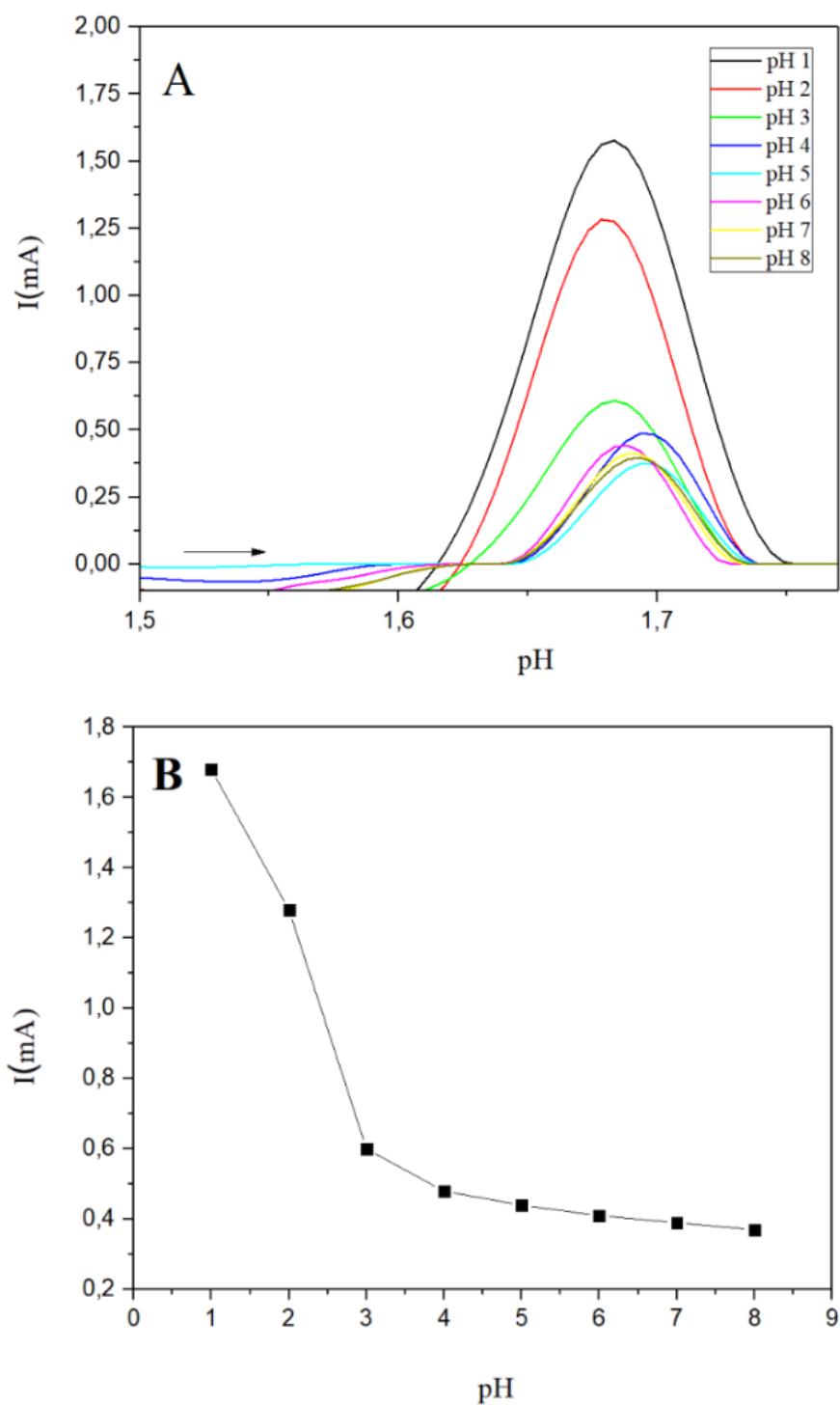
A partir do voltamograma da Figura 17(B) e usando a relação $E_p - E_{p/2} = 47,7\alpha n$, para processos irreversíveis, é possível determinar o número de elétrons envolvidos no processo redox do 2,4-D. Para sistemas irreversíveis $\alpha = 0,5$ [39] e pelo voltamograma, E_p e $E_{p/2}$ são iguais a 1,5 e 1,45 V, respectivamente. Logo, a partir da relação, o número de elétrons envolvidos foi de 1,908 ou dois elétrons. Esse resultado corrobora com o trabalho de Duarte e colaboradores [26], em que usam, também, BDD para estudo do 2,4-D, porém com determinação em laboratório, e não *in loco*.

5.3 Avaliação do eletrólito suporte

A escolha do eletrólito suporte para os estudos eletroanalíticos com o 2,4-D foi utilizado empregando SWV em que se priorizou avaliar qual eletrólito poderia alcançar maiores corrente de pico (I_p), com menor largura do voltamograma, associado a seletividade, para uma mesma concentração de 2,4-D. O estudo foi dividido em três etapas. A primeira etapa consistiu em avaliar qual o melhor pH, para isso o eletrólito sulfato de sódio 0,5 M foi utilizado, com pH

regulado com adição de soluções de HCl ou NaOH, ambos 0,5 M. A Figura 18 ilustra essa dependência.

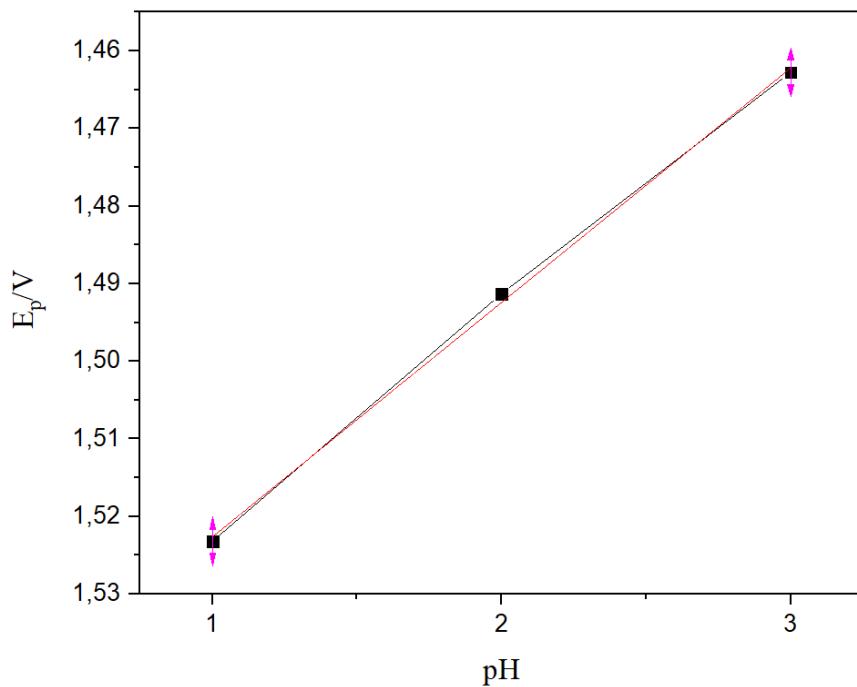
Figura 18- Estudo de pH do eletrólito suporte, Na₂SO₄ 0,5 M, com concentração fixa de 10,48 μM de 2,4-D. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) avaliação da resposta de corrente vs pH. ΔEs = 5 mV, f = 60 Hz, a = 70 mV. (→) sentido da varredura



Fonte: Figura do Autor

A avaliação do pH do sulfato de sódio foi realizada no intervalo de 1 a 8, a fim de verificar qual a dependência da concentração hidrogeniônica na resposta analítica do herbicida 2,4-D. Pela Figura 18(A), observa-se que os melhores resultados da avaliação do pH estão entre 1 e 3, próximo do pKa (2,6) do 2,4-D, em que nesse intervalo de pH o herbicida está em boa parte na sua forma molecular. Para pHs acima de 3, o 2,4-D adquire carga negativa e nota-se uma variação que não é linear na resposta analítica, além de uma diminuição do sinal analítico, evidenciando que a interação entre 2,4-D e a superfície do eletrodo se dá, principalmente, por interações intermoleculares e não por interação de carga [26]. Diante o exposto, optou-se pelo pH = 2,0 para se dar continuidade ao trabalho, pois a resposta analítica frente ao pH = 1,0 não teve uma diferença tão significativa, além de ser preferível se trabalhar em condições não tão extremas de pH. Plotou-se, também, para a região linear do gráfico de pH *versus* I μA (pH 1,0 a 3,0), o gráfico de pH *versus* E_p, ilustrado na Figura 19.

Figura 19- Variação do pH estudado pelo potencial de pico (E_p) referente ao 2,4-D.



Fonte: Figura do Autor

A equação da reta obtida para o gráfico de pH *versus* E_p foi: E_p (V) = 0,031 (9,710⁻⁴) pH + 1,55 (0,0021), (R^2 = 0,99948). Ainda por esse gráfico, é possível determinar o número de prótons envolvidos no processo redox do 2,4-D a partir da relação:

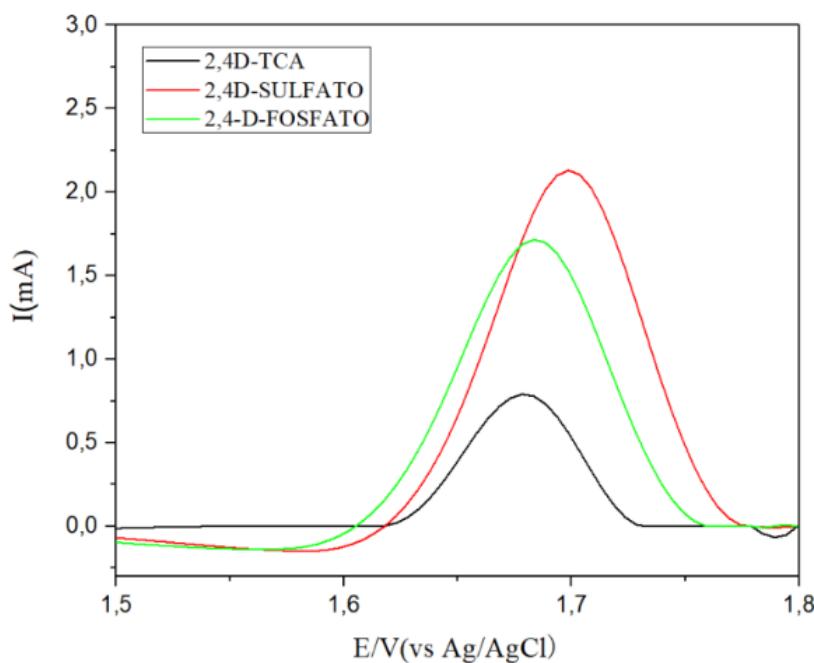
$$\frac{\Delta E_p}{\Delta pH} = \frac{-59 (mV).P}{n\alpha}$$

(Equação 04)

Onde $\frac{\Delta E_p}{\Delta pH}$ é o coeficiente angular da reta, igual a 0,031 V ou 31 mV, P o número de prótons e n o número de elétrons (igual a 2 pela determinação de CV) e $\alpha = 0,5$, para processos irreversíveis. Assim, obteve-se a participação de 1 próton e dois elétrons num possível mecanismo de eletro oxidação da molécula de 2,4-D [74, 75]. Essa é a primeira vez que é relatada na literatura a quantidade de prontos envolvida na reação de eletrooxidação do 2,4D.

A segunda etapa consistiu em avaliar outros eletrólitos para o pH anteriormente escolhido. A saber, ácido tricloroacético $C_2HCl_3O_2$, tampão fosfato Na_2HPO_4/H_3PO_4 e o próprio sulfato de sódio, todos concentração de 0,5 M. Os resultados obtidos são ilustrados na Figura 20.

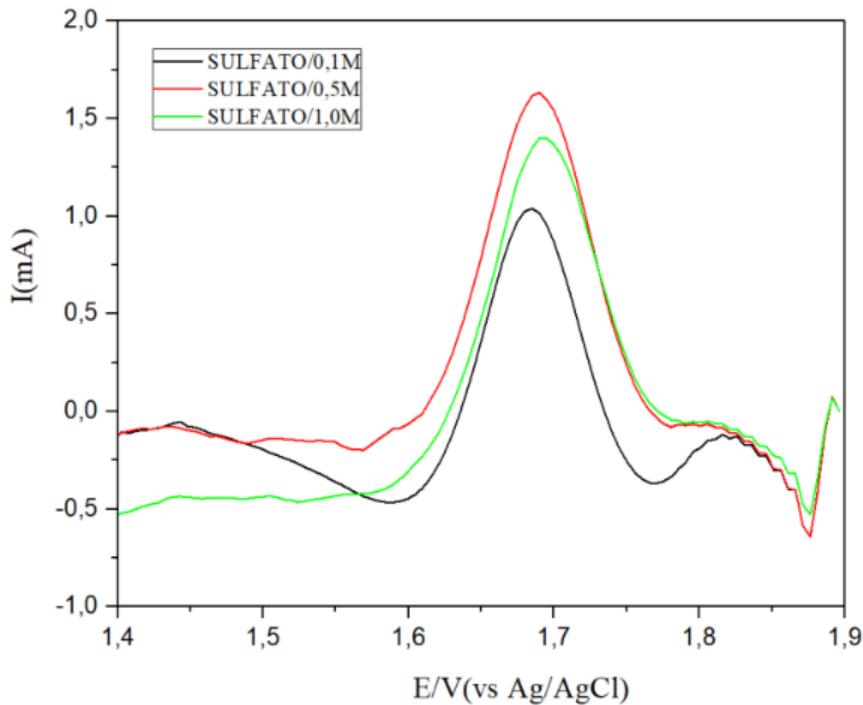
Figura 20- Voltamograma de SWV obtido a partir de 10,48 μM de 2,4-D para os eletrólitos tricloroacético, sulfato de sódio e tampão fosfato (todos 0,5 M com pH ajustado para 2,0). $\Delta Es = 5$ mV, $f = 60$ Hz, $a = 70$ mV.



Fonte: Figura do Autor

Nesta, o maior valor de I_p foi obtido utilizando uma solução 0,5 M de sulfato de sódio. Selecionado o sulfato de sódio como eletrólito suporte, buscou-se analisar a variação da concentração desse eletrólito, sendo essa a terceira e última etapa no estudo dos eletrólitos. Na Figura 21, é apresentada a variação de concentração em pH 2,0.

Figura 21- Voltamograma de SWV obtido a partir de 10,48 μM de 2,4-D para o sulfato de sódio em diferentes concentrações (0,1 M1, 0,5 M e 1,0 M pH foi ajustado para 2,0). $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $f = 60 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$.



Fonte: Figura do Autor

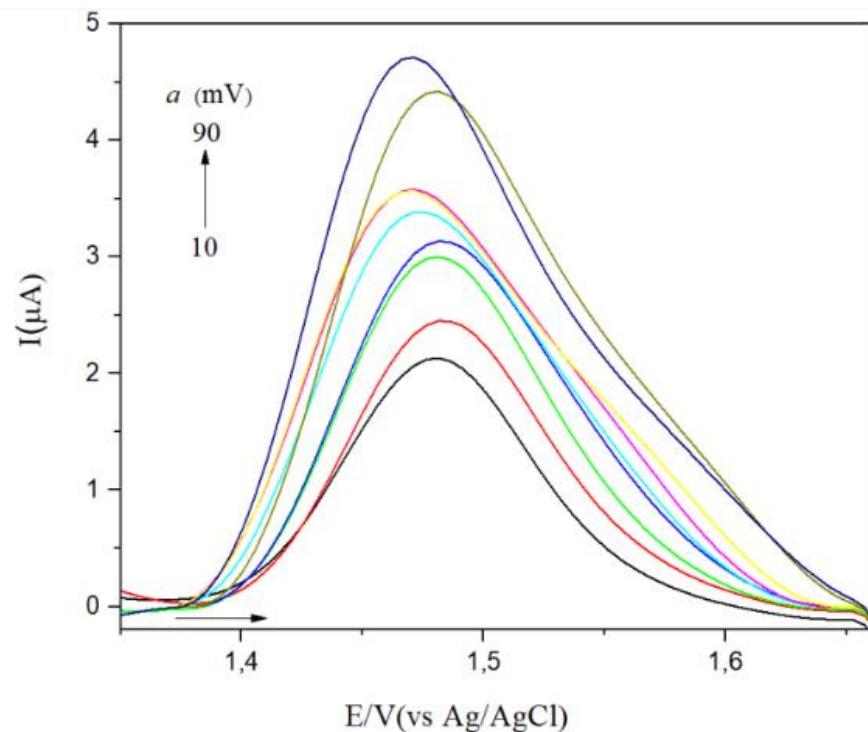
Como se pode observar, os melhores resultados de corrente de pico (I_p), estabilizam de linha base, foram verificados para concentração de 0,5 M, sendo essa concentração utilizada para os demais procedimentos.

5.4 Otimização dos parâmetros de SWV

5.4.1 Amplitude (a)

Na Figura 22, observa-se o resultado para diferentes valores de amplitude. Pode-se notar que o aumento da amplitude modifica a largura do voltamograma da SWV, o qual gera distorções e alargamento de pico, diminuindo a seletividade. A partir de 70 mV, o aumento na largura do voltamograma é mais significativo. Em vista disso, optou-se a uma amplitude de 70 mV.

Figura 22- Voltamograma de SWV obtido a partir de 10,48 μM de 2,4-D. $a = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ mV, $f = 60$ Hz, $\Delta E_s = 5$ mV . (\rightarrow) sentido da varredura.

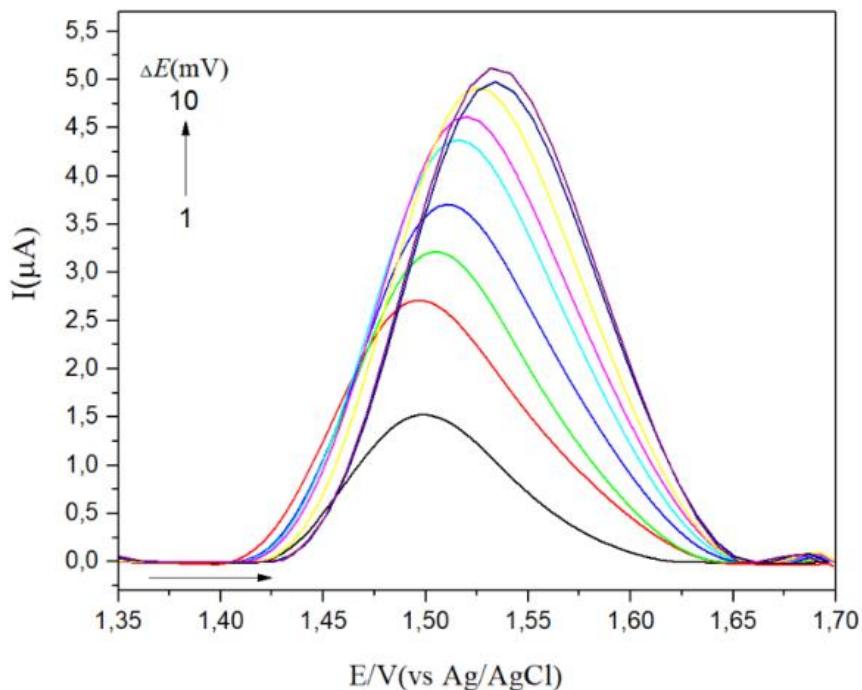


Fonte: Figura do Autor

5.4.2 Incremento (ΔE_s)

O incremento de potencial tem relação direta com a velocidade de varredura. Essa última é resultado do produto entre a frequência e incremento. Ou seja, quanto maior for o incremento, maior será a velocidade do experimento. Na Figura 23 , são apresentados os voltamogramas de onda quadrada para o intervalo de incremento estudado. Como é possível visualizar na Figura 23 o aumento de incremento acarreta um aumento da intensidade da corrente. A partir de 6 mV, não há um aumento significativo desse sinal, além de perda de seletividade com alargamento dos voltamogramas. Em vista disso, optou-se por utilizar 6 mV nos procedimentos seguintes.

Figura 23- Voltamograma de SWV obtido a partir de 10,43 μM de 2,4-D . $\Delta E_s = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 \text{ mV}$, $a = 70 \text{ mV}$, $f = 60 \text{ Hz}$. (\rightarrow) sentido da varredura.

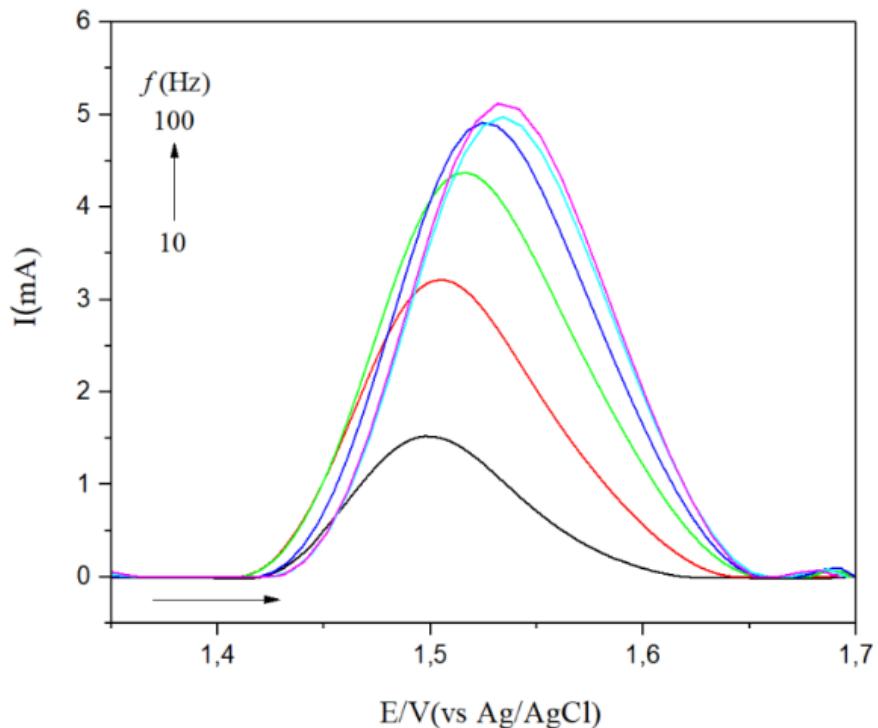


Fonte: Figura do Autor

5.4.3 Frequência (Hz)

Conforme pode ser observado na Figura 24, há um deslocamento de pico para potenciais anódicos mais positivos, característicos de comportamento irreversível deste analito durante a oxidação anódica, corroborando com os resultados de voltametria cíclica. Ademais, a partir de 70 Hz não houve aumento significativo do sinal. Assim, pela relação entre sensibilidade e seletividade, 70 Hz foi selecionado.

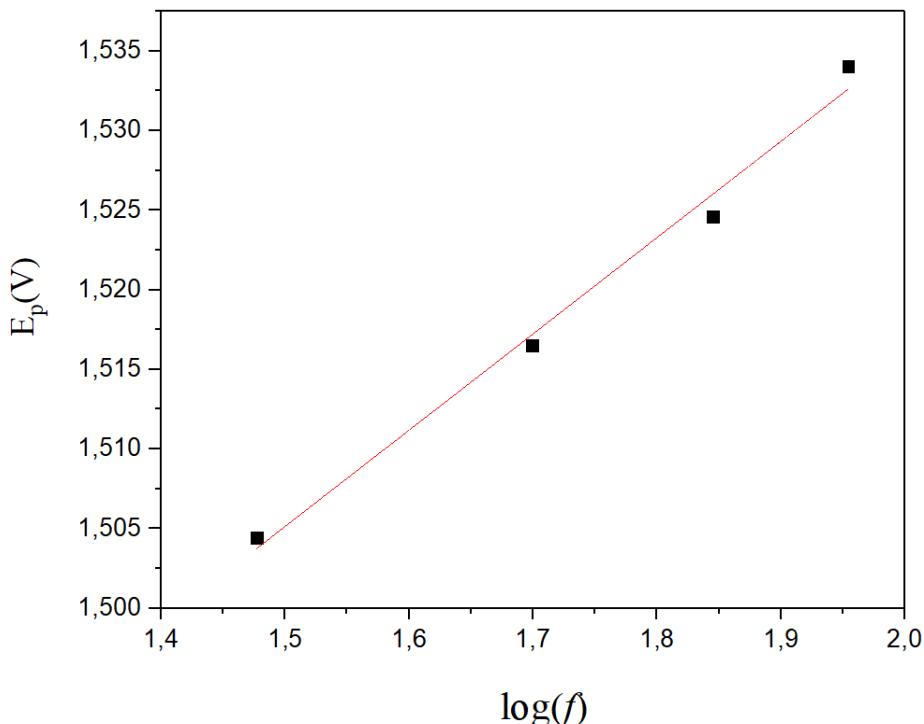
Figura 24- Voltamograma de SWV obtido a partir de 10,43 μM de 2,4-D. $f = 10, 30, 50, 70, 90, 100 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$. (\rightarrow) sentido da varredura.



Fonte: Figura do Autor

A partir do estudo da frequência é possível prever o número de elétrons envolvidos no mecanismo de reação do 2,4-D. A equação utilizada para esse fim é aquela descrita para sistemas irreversíveis, equação 03, em que o gráfico de E_p versus $\log(f)$ fornece o coeficiente angular, $E \log(f)$, necessário para o cálculo do número de elétrons. A Figura 25 ilustra o gráfico de E_p versus $\log(f)$

Figura 25- Variação do logaritmo da frequência contra o potencial de pico E_p



Fonte: Figura do Autor

O qual nos fornece a seguinte equação $E_p(V) = 0,06051(0,00443)\log(f) + 1,414(0,00777)$, ($R^2 = 0,99468$). Sabendo que 0,06051 é o coeficiente angular da reta e corresponde ao termo $E \log(f)$ da equação 03, e que R, T, e F são conhecidos, é possível isolar αn e prever o número de elétrons pela equação 03 a seguir:

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log(f)} = \frac{-2,3 RT}{\alpha n F}$$

Por essa equação, considerarmos $\alpha = 0,5$, o número de elétrons envolvidos é 1,95. Ou seja, a previsão é que o mecanismo de oxidação ocorra com o envolvimento de dois elétrons, corroborando com os resultados encontrados por CV.

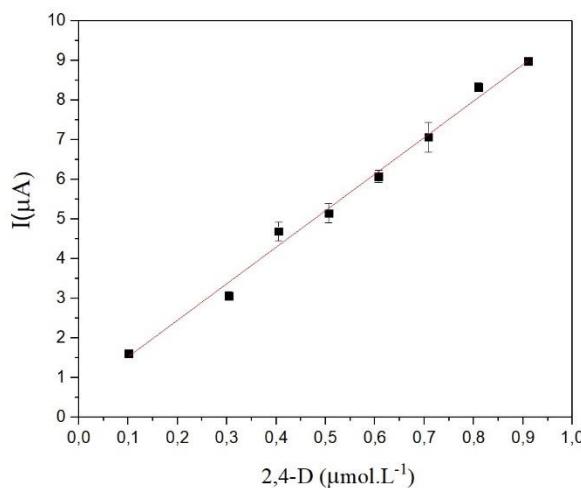
Os parâmetros estabelecidos para SWV foram escolhidos baseados naqueles que apresentaram uma boa relação entre I_p e largura de meia altura ($\Delta E_{p/2}$) para que possa apresentar maior seletividade durante as medidas do 2,4 - D. A Tabela 6 resume as faixas estudadas e os valores selecionados.

Tabela 6- Parâmetros da SWV investigados para detecção do 2,4 - D com BDD

Parâmetros SWV	Faixa Estudada	Valor selecionado
<i>a</i> (mV)	10 – 90	70
ΔE_s (mV)	1- 10	6
<i>f</i> (Hz)	10 - 100	70

Fonte: Tabela do Autor

Após escolher os parâmetros otimizados por SWV, foi construída a curva analítica de calibração (Figura 26) para a técnica que atendesse ao mínimo de 2,4 -D exigido pelo CONAMA, além dos resultados em termos de sensibilidade, limite de detecção e quantificação. Para a obtenção da curva dentro do valor mínimo exigido pelo CONAMA precisou-se sacrificar a seletividade do método, alargando o voltamograma para maximização da corrente, submetendo as análises a altas velocidades de varredura, com frequência de 200 Hz, amplitude 100 mV e incremento de 10 mV.

Figura 26- Curva de calibração do 2,4-D curva de calibração (100 nM- 900 nM) utilizando SWV em solução de sulfato de sódio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2) com $f = 200 \text{ Hz}$, $a = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ 

Fonte: Figura do Autor

A partir desta curva foram obtidos os resultados em termo de sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação. O LD e LQ foram calculados a partir das equações:

$$LD = 3 \times \frac{S_b}{m} \quad LQ = 10 \times \frac{S_b}{m}$$

(Equação 05 e 06)

Onde, S_b é o desvio padrão do branco e “m” a sensibilidade analítica obtida pela curva de calibração. A equação da reta obtida na faixa de 100 nM a 900 nM, foi: $I (\mu\text{A}) = 9,224 [2,4-\text{D } \mu\text{mol L}^{-1}] (1,64) + 1,1353 () (6,02) (R^2 = 0,99905)$, Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), respectivamente, de 0,034 e 0,119 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Como pode ser observado, a curva apresenta uma boa linearidade, com R^2 dentro do que é exigido pelos órgãos reguladores, como a ANVISA, por exemplo. Ademais, a curva e o LQ estão abaixo do mínimo quantificável exigido pelo CONAMA.

5.5 ESTUDO DOS POSSÍVEIS INTERFERENTES

O estudo dos possíveis interferentes na determinação do 2,4-D visou avaliar a contribuição de potenciais interferentes inorgânicos comuns presentes nas águas doce do tipo II. Embora alguns dos íons estudados não sejam eletroativos, o estudo faz-se importante para verificar se há alguma interferência no mecanismo de reação do 2,4-D. O procedimento utilizado foi a adição dos interferentes inorgânicos sobre uma concentração do 2,4-D em uma razão 1:100 (analito:interferente). Os resultados obtidos em termo de erro relativo ao percentual foram organizados na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7- Valores de erro relativo obtidos nos estudos de interferentes

Erro relativo (%)					
Na⁺	K⁺	Cu⁺²	Cl⁻	SO₄⁻²	NO₃⁻
1,03	0,98	2,37	3,24	1,78	2,89

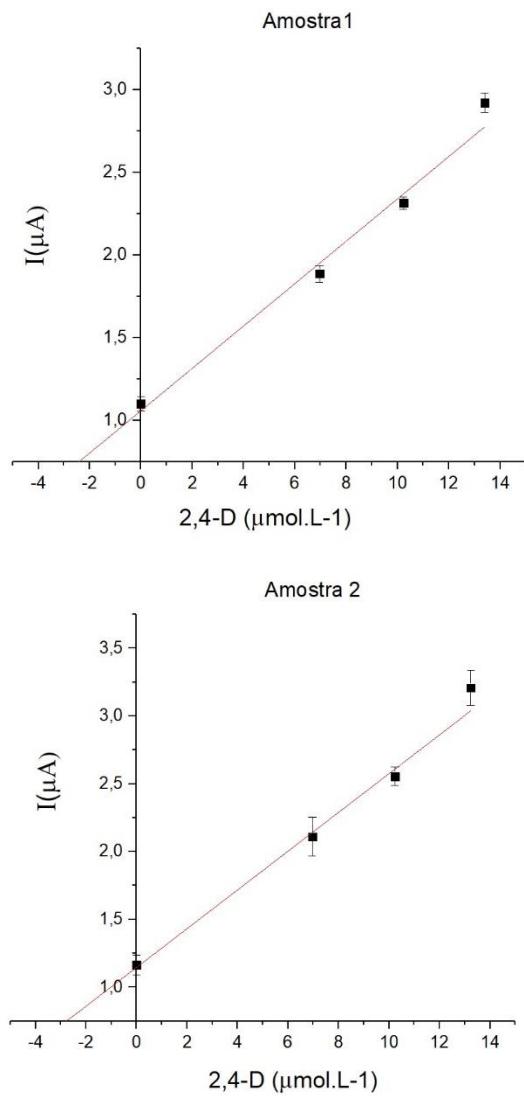
Fonte: Tabela do Autor

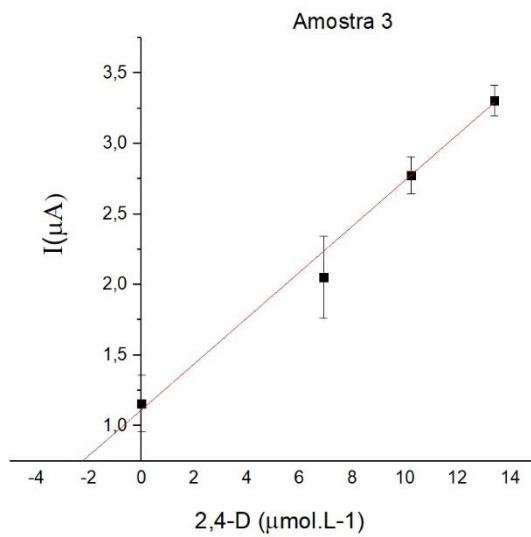
Os estudos de possíveis interferentes apresentaram valores abaixo de 3,5% na proporção avaliada das espécies estudadas. Assim, não se apresentam como potenciais interferências, estando estes valores dentro da precisão do método, conforme apresentado na Tabela 8. O uso do eletrodo de BDD nas medidas contribui para baixa interferência de espécies externas.

5.6 QUANTIFICAÇÃO DO 2,4-D NAS AMOSTRAS DE ÁGUA POR SWV

Os procedimentos adotados na quantificação do 2,4-D foram seguidos como descrito na (4.13) através da técnica de SWV, com todos seus parâmetros otimizados e, previamente, tratados eletroquimicamente. As curvas de adição para as amostras fortificadas com 2,4-D dos pontos 1,2 e 3 são ilustradas na Figura 27. Ademais, todas as amostras fortificadas foram analisadas pelo método comparativo e pelo método eletroquímico e foram devidamente comparados os resultados obtidos por meio de cálculos e testes estatísticos, como os testes F, teste t de Student (4.17), conforme descrito na Tabela 8.

Figura 27- Curva de adição de padrão para as amostras coletadas nos pontos 1,2 e 3, fortificadas com $182 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-D.



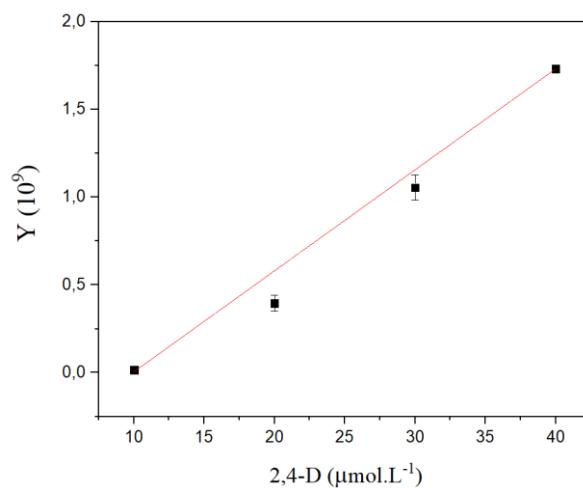


Fonte: Figura do Autor

5.7 QUANTIFICAÇÃO POR GC (*GAS CHROMATOGRAPHY*)

O método comparativo utilizado para quantificação do 2,4-D nas amostras de águas foi o GC. O procedimento seguido é o descrito na 4.14, em que as amostras, assim como na SWV, foram fortificadas com 182 μM do padrão 2,4-D e diluídas para faixa linear quantificável da curva de calibração (10 - 40 μM). A construção da curva analítica é apresentada na Figura 28. Nestas condições, a seguinte curva analítica foi obtida: $Y (x 10^9) = 5,7589x 10^7 [2,4-\text{D}, \mu\text{mol L}^{-1}] (\pm 1,42985 \times 10^6) - 5,713 \times 10^8 (\pm 5,162 \times 10^7)$ ($R^2 = 0,99938$).

Figura 28- Curva de calibração do 2,4-D utilizando GC



Fonte: Figura do Autor

Os valores encontrados nas amostras fortificadas apresentaram baixos valores de desvio padrão, com todas as amostras permanecendo com valores de desvio padrão relativo inferiores a 10%, como mostra a Tabela 8, mostrando-se como um método comparativo eficiente.

Tabela 8- Concentrações encontradas para o 2,4-D nas amostras de água de rios obtidos de diferentes localizações do açude apipucos por GC e SWV.

Amostras de água	GC (μmolL^{-1}) ($\pm \text{DP}$)	SWV (μmolL^{-1}) ($\pm \text{DP}$)	$^1F_{\text{calculado}}$	$^2t_{\text{calculado}}$
1	171,82 ($\pm 1,63$)	170,26 ($\pm 1,82$)	1,235	0,638
2	174,12 ($\pm 1,28$)	178,06 ($\pm 1,78$)	1,914	1,993
3	173,89 ($\pm 1,53$)	172,46 ($\pm 2,63$)	2,963	0,377

$^1F_{\text{calculado}} = 19$ (para $n = 3$); $^2t_{\text{calculado}} = 4,303$ (para $n = 3$).

Fonte: Tabela do Autor

Por meio dos valores obtidos nos testes F e t, os valores encontrados foram inferiores aos valores tabelados ($F_{\text{calculado}} = 19,00$ $t_{\text{calculado}} = 4,303$ ambos para $n = 3$), por tanto, a quantificação do 2,4-D utilizando o procedimento proposto neste trabalho e quando comparado com o GC utilizado, não apresenta diferença significativa a um nível de confiança de 95%.

Ainda sobre a Tabela 8 e diante da impossibilidade de se transportar um cromatógrafo a gás para o campo, o método desenvolvido neste trabalho mostrou-se eficiente. O procedimento de SWV para quantificação do 2,4-D apresentou bons resultados, com níveis quantificáveis dentro do que é exigido pelo CONAMA, análises rápidas, em menos de dois segundos, e com baixo consumo de reagentes, apenas 6,3 mL são necessários para construir uma curva de calibração completa. Além disso, o uso do potenciómetro portátil Palms permite obter resultados em campo, com amostras coletadas usando o drone MAVIC air adaptado, mostrando-se como uma alternativa rápida e segura para as amostragens, seja com a rapidez da coleta das amostras, seja com a possibilidade de realizá-la em locais remotos que coloquem em perigo a vida de uma pessoa física para amostragem. Além do mais, outra grande vantagem para as análises eletroanalíticas é o uso do eletrodo de BDD, por ser um eletrodo estável e ecologicamente amigável.

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de um sistema de amostragem robotizado, levando em conta custo do UAV e aparelhos, mostrou-se eficiente e satisfatório para amostragens em campo, principalmente quando se compara com os métodos clássicos de amostragem, reduzindo riscos e otimizando tempo das amostras coletadas. O método também apresentou resultados satisfatórios, quando comparado ao método de cromatografia gasosa, com os testes estatísticos, teste F e teste t, obtendo valores abaixo dos tabelados, não apresentando diferença significativa a um nível de confiança de 95%. Ademais, o método eletroanalítico mostrou possuir resultados satisfatórios em termos de precisão e exatidão, obtendo limites de detecção inferiores aos estabelecidos pelo CONAMA e OMS para o herbicida 2,4-D, e tudo isso, com a possibilidade de detecção ainda *in loco*.

Através da CV, observou-se que o 2,4-D possui comportamento totalmente irreversível e o transporte de massa para a oxidação era controlado por difusão. Além disso, a SWV utilizando o BDD permitiu obter melhor resultados em termo de corrente anódica e sensibilidade na solução de sulfato de sódio, em pH 2,0, e baixa interferência de espécies inorgânicas presentes no meio. Através da CV e SWV, foi possível prever o número de elétrons e prótons envolvidos na reação redox, sendo 2:1 a proporção encontrada. Por se tratar de um estudo de espécies contaminantes, o uso da tecnologia 3D, como a célula miniaturizada, além da possibilidade de contato em outras áreas do conhecimento, reduz a produção de resíduos e todas essas vantagens somadas ao eletrodo de BDD proporcionam a possibilidade do uso da técnica em análises em campo, proporcionando avaliar águas de interesse ambiental.

REFERÊNCIAS

- [1] TCHEUMI, H. L. et al. Análise eletroquímica do pesticida metilparation por um eletrodo intercalado com argila intercalada com surfactante Gemini. *Talanta*, v. 81, n. 3, p. 972-979, 2010.
- [2] KEFALA, G. et al. Um estudo de eletrodos de filme de bismuto para a detecção de metais traço por voltametria de redissolução anódica e sua aplicação na determinação de Pb e Zn em água da torneira e cabelo humano. *Talanta*, v. 61, n. 5, p. 603–610, 2003.
- [3] PODER 360, 2021. Disponível em: <<https://www.poder360.com.br/governo/governo-federal-libera-o-uso-de-mais-67-agrotoxicos-para-a-agricultura/>> Acessado em: Maio de de 2021.
- [4] DA SILVA M. L. G.; DE SOUSA G. A. C.; DA SILVA M. C. R.; O uso de agrotóxicos e a saúde do trabalhador rural no brasil. ARIGÓ-Revista do Grupo PET e Acadêmicos de Geografia da Ufac, v. 1, n. 01, p. 53-61, 2018.
- [5] DE CARLI, E. M.; MALDANER, D. UTILIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL. Seminário de Iniciação Científica e Seminário Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão, p. e22779-e22779, 2019.
- [6] KOIFMAN, S.; HATAGIMA, A.; Exposição aos agrotóxicos e câncer ambiental. É veneno ou é remédio, p. 75-99, 2003.
- [7] VASCONCELLOS, P. R. O. et al. Doença de Parkinson e sua relação com a exposição a agrotóxicos em usuários de um serviço público de saúde na região oeste do Paraná. 2018.
- [8] DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R.; Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, p. 1296-1301, 2014.
- [9] KOPARAN, C. et al. Medições autônomas IN LOCO de indicadores de qualidade de água não contaminante e coleta de amostra com um UAV. *Água*, v. 11, n. 3, pág. 604, 2019.
- [10] LALLY, H. et al. Os drones podem ser usados para realizar amostragem de água em ambientes aquáticos? Uma revisão. *Ciência do meio ambiente total*, v. 670, p. 569-575, 2019.
- [11] GOODMAN, J. E .; LOFTUS, C. T .; ZU, K.; Ácido 2, 4-diclorofenoxyacético e linfoma não-Hodgkin, câncer gástrico e câncer de próstata: meta-análises da literatura publicada. *Annals of epidemiology* , v. 25, n. 8, pág. 626-636. e4, 2015.
- [12] GARABRANT, D. H ; PHILBERT, M. A. Review of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) epidemiology and toxicology. *Revisões críticas em toxicologia* , v. 32, n. 4, pág. 233-257, 2002.

- [13] AMARANTE J. O. P. et al. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2, 4-diclorofenoxyacético (2, 4-D). *Química Nova*, v. 26, n. 2, p. 223-229, 2003.
- [14] OLIVEIRA J.; Rubens S. et al. Efeito de subdoses de 2, 4-D na produtividade de uva Itália e suscetibilidade da cultura em função de seu estádio de desenvolvimento. *Engenharia Agrícola*, v. 27, p. 35-40, 2007.
- [15] JUNIOR, O. P. A.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L.. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-d). *Cad: Pesq. São Luís*, v. 13, n. 1, p. 60-70, jan./jun. 2002.
- [16] CONAMA. Resolução N° 357/2005. *Diário Oficial*, n. 53, p. 58–63, 2005.
- [17] Organização Mundial da Saúde (OMS). Diretrizes para a qualidade da água potável. Terceira edição incorporando a primeira e a segunda extremidade adicionadas a. volume 1. 2008. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf. Acessado em 24 de fevereiro de 2021.
- [18] DING, W. H.; LIU, C. H.; YEH, S. P. Analysis of chlorophenoxy acid herbicides in water by large-volume on-line derivatization and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 896, n. 1–2, p. 111–116, 2000.
- [19] RANZ, A.; EBERL, A.; MAIER, E.; LANKMAYR, E. Derivatização assistida por micro-ondas de herbicidas ácidos para cromatografia gasosa-espectrometria de massa. *Journal of Chromatography A*, v. 1192, n. 2, p. 282–288, 2008.
- [20] RAKS, V. A.; TURCHIN, V. A.; ZAITSEV, V. N. Determinação cromatográfica do pesticida 2,4-D em corpos d'água. *Journal of Water Chemistry and Technology*, v. 37, n. 6, p. 295–298, 2015.
- [21] SHAMSIPUR, M.; FATTABI, N.; PIRSAHEB, M.; SHARAFI, K. Pré-concentração e determinação simultâneas de 2,4-D, alacloro e atrazina em amostras aquosas usando microextração líquido-líquido dispersiva seguida de detecção ultravioleta por cromatografia líquida de alta eficiência, v. 35, n. 20, p. 2718–2724, 2012.
- [22] LIU, L.; XIA, L.; GUO, C.; WU, C.; CHEN, G.; LI, G.; SUN, Z.; YOU, J. Um método sensível e eficiente para a determinação de 8 herbicidas de ácido clorofenoxi em plantações por microextração líquido-líquido dispersiva e HPLC com detecção de fluorescência e identificação por MS. *Analytical Methods*, v. 8, n. 17, p. 3536–3544, 2016.
- [23] LAGANÀ, A.; BACALONI, A.; LEVA, I. DE; FABERI, A.; FAGO, G.; MARINO, A. Ocorrência e determinação de herbicidas e seus principais produtos de transformação em águas ambientais. *Analytica Chimica Acta*, v. 462, n. 2, p. 187–198, 2002.

- [24] TABANI, H.; FAKHARI, A. R.; SHAHSAVANI, A.; BEHBAHANI, M.; SALARIAN, M.; BAGHERI, A.; NOJAVAN, S. Combination of graphene oxide-based solid phase extraction and electro membrane extraction for the preconcentration of chlorophenoxy acid herbicides in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1300, p. 227–235, 2013.
- [25] ANDRADE, F. R. Determinação eletroanalítica dos herbicidas 2, 4-D e metribuzin em amostras de solo utilizando um eletrodo compósito de grafite-poliuretana. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2008.
- [26] DUARTE, Eduardo Henrique et al. Highly improved simultaneous herbicides determination in water samples by differential pulse voltammetry using boron-doped diamond electrode and solid phase extraction on cross-linked poly (vinylimidazole). *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 255, p. 166-175, 2018.
- [27] CHAIYASITH, S.; TANGKUARAM, T.; CHAIYASITH, P. Electrocatalytical of chlorophenoxy carboxylic acids at a protoporphyrin IX cobalt(III) chloride modified glassy carbon electrode. *J. Electroanal. Chem.*, v. 581, p. 101-110, 2005.
- [28] MALEKI, N.; SAFAVI, A.; SHAHBAAZI, H. R. Electrochemical determination of 2,4-D at a mercury electrode. *Anal. Chim. Acta*, v. 530, p. 69-74, 2005.
- [29] NIGUSO, T. T.; SORETA, T. R.; WOLDEMARIAM, Ephrem Tilahun. Electrochemical determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using bismuth film modified screen-printed carbon electrode. *South African Journal of Chemistry*, v. 71, p. 160–165, 2018.
- [30] ANDRADE, F. R.; RENATA, A. T.; CARLOS, M. P. V.; Electroanalytical Methodology for the Direct Determination of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Soil Samples Using a Graphite-Polyurethane Electrode. *International Journal of Electrochemistry*, v. 2014, p. 1–9, 2014.
- [31] A. Wong, M.P.T. Sotomayor Biomimetic sensor based on 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H,23H-porphyrin iron (III) chloride and MWCNT for selective detection of 2,4-D Sensors *Actuat. B*, 181, pp. 332-339, 2006.
- [32] SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Princípios de análise instrumental. 5 ed. Porto Alegre: Editora Brookma, 2002. p. 566-593.
- [33] WANG, J, Analytical electrochemistry. New York: VCH publishers, 1994. p. 1, 161-173
- [34] BRETT, A.; M.O.; BRETT, C.M.A. Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações. Coimbra: Oxford University Press, 1993. p. 241.
- [35] SOUZA. D.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Quím. Nova*, v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.

- [36] SOUZA, D. et al. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. *Química Nova*, v. 27, p. 790-797, 2004.
- [37] RAMALEY, L.; KRAUSE, M.S. Theory os square wave voltammetry. *Anal. Chem.*, v. 41, n.11, p. 1369, 1969.
- [38] NUWER, M.J.; O'DEA, J.J.; OSTERYOUNG, J. Analytucal and kinetic investigations of totally irreversible electron transfer reactions by square wave voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, v. 251, p. 13-25, 1991.
- [39] BARD, A. J. et al. ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications. In: *Electrochemistry*. I. Faulkner, Larry R. p. 3-7.
- [40] BARROS, R. D. C. M. DE; RIBEIRO, M. C.; AN-SUMODJO, P. T.; JULIÃO, M. S. D. S.; SERRANO, S. H. P.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 317–325, 2005
- [41] PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Is the boron-doped diamond electrode a suitable substitute for mercury in pesticide analyses ? A comparative study of 4-nitrophenol quantification in pure and natural waters. v. 573, p. 11–18, 2004.
- [42] ANTONIO, M.; ALFARO, Q.; FERRO, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; VONG, Y. M. Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment. v. 17, n. 2, p. 227–236, 2006.
- [43] COMPTON, R. G.; FOORD, J. S. Electroanalysis at Diamond-Like and Doped-Diamond Electrodes. n. 17, 2003
- [44] SOUZA, D.; MACHADO, S. A. ; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 81–89, 200
- [45] DUARTE, E. H. Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para determinação de fármacos e herbicidas utilizando eletrodo de diamante dopado com boro. [s.l.] Universidade Estadual de Londrina, 2017.
- [46] PLESKOV, Y. V. *Electrochemistry of Diamond : A Review*. v. 38, n. 12, p. 1275–1291, 2002.
- [47] TAY, B.; SHEEJA, D.; LAU, S.; GUO, J. Study of surface energy of tetrahedral amorphous carbon films modified in various gas plasma. *Diamond and related materials*, v. 12, p. 2072–2076, 2003.
- [48] SANTOS, V. B.; Desenvolvimento de um potencistato/ galvanostato portátil e eletrodos impressos para determinações IN LOCO em análises em fluxo com transmissão de dados em tempo real. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2013.

- [49] PEREIRA SILVA, L.; LOURENCAO, B. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica simultânea de besilato de anlodipino e hidroclorotiazida em amostras de urina sintética utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro. *Química Nova*, v. 38, n. 6, p. 801–806, 2015.
- [50] KASAHARA, S., NATSUI, K., WATANABE, T., YOKOTA, Y., KIM, Y., IIZUKA, S., TATEYAMA, Y., EINAGA, Y. Surface hydrogenation of boron-doped diamond electrodes by cathodic reduction. *Analytical Chemistry*, v. 89, n. 21, p. 11341–11347, 2017
- [51] ŠVORC, Ľubomír; RIEVAJ, Miroslav; BUSTIN, Dušan. Sensor eletroquímico verde para monitoramento ambiental de pesticidas: Determinação de atrazina em águas fluviais com eletrodo de diamante dopado com boro. *Sensors and Actuators B: Chemical* , v. 181, p. 294-300, 2013.
- [52] PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L.A; Determinação voltamétrica de 4-clorofenol sobre o eletrodo de diamante dopado com boro utilizando uma voltametria de onda quadrada.; Artigo. v. 26, n. 6, p. 844–849, 2003.
- [53] ALBEAINO, G.; GHEISARI, M.; FANZ, B.W.; A Systematic Review of Unmanned Aerial Vehicle Application Areas and Technologies in the AEC Domain, *Journal of Information Technology in Construction*, p:381-405, 2019
- [54] SINGHAL, G.; BANSOD, B.; MATHEW, L.; GOSW, J.; CHOUDHURY, B. U.; RAJU P.L.N, Chlorophyll estimation using multi-spectral unmanned aerial system based on machine learning techniques. *Remote Sens. Appl. Soc. Environ.* 100235, 2019
- [55] BECKER, R. H.; SAYERS, M.; DEHM, D.; SHUCKHMAN, R.; QUINTERO, K.; BOSSE, K.; SAWTELL, R.; Unmanned aerial system based spectroradiometer for monitoring harmful algal blooms: A new paradigm in water quality monitoring, *J. Great Lakes Res.* 45 444–453, 2019
- [56] BENSONS, J.; Microorganisms Collected from the Surface of Freshwater Lakes Using a Drone Water Sampling System (DOWSE). *MDPI*, 11, 157, 2019
- [57] LALLYA, H.T.; O'CONNOR, I.; JENSES, O.P.; GRAHAM, C. T.; Can drones be used to conduct water sampling in aquatic environments? A review, 670, 569-575, 2019
- [58] RUIZ-JIMENES, J.; ZANCA, N.; LAN, H.; JUSSILA, M.; HARTONEN, K.; RIEKKOLA, M. L.; Aerial drone as a carrier for miniaturized air sampling systems. *J. Chromatogr. A* 1597, 202–208, 2019
- [59] MCKINNEY, K.; WANG, D.; GUIMARÃES, J.; BATISTA, C.; SOUZA, R.; ALVES, E.; GU, D.; Guenther, S. Martin, A sampler for atmospheric volatile organic compounds by

- copter unmanned aerial vehicles. *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(6) 3123-3135, 2019.
- [60] TERADA, A.; Water sampling using a drone at Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan. *Earth, Planets and Space*, 70 1–19, 2018.
- [61] DOI, H.; AKAMATSU, Y.; GOTO, M.; Watersampling for environmental DNA surveysbyusinganunmannedaerialvehicle, Association for theSciencesofLimnologyandOceanography, 939-944, 2017.
- [62] J.-P. Ore, S. Elbaum, A. Burgin, C. Detweiler, Autonomous Aerial Water Sampling. *Journal of Field Robotics* 32 1095–1113, 2015.
- [63] BANERJEE, P. B.; RAVAL, S.; MASLIN, T. J.; TIMMS, W.; Development of a UAV-mounted system for remotely collecting mine water samples. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 34, 385-396, 2020.
- [64] KOPARAN, C.; KOC, A. B.; PRIVETTE, C. V.; IN LOCO Water Quality Measurements Using an Unmanned Aerial Vehicle (UAV) System, 2010 .
- [65] KOPARAN, C.; KOC, A. B.; PRIVETTE, C., SAWYER, C.B.; Autonomous IN LOCO Measurements of Noncontaminant Water Quality Indicators and Sample Collection with a UAV. *Water* 11 (2019) 604.
- [66] MAGALHÃES, K. M.; BARROS ,K. V. S.; LIMA, M. C. S.; BARREIRA, C. C. A. R.; FILHO, J. S. R., Soares, M. O.; Oil spill + COVID-19: a disastrous year for Brazilian seagrass conservatio, 2020.
- [67] SIQUEIRA, G. W.; APRILE, F.; MIGUÉIS, A. M. Diagnóstico da qualidade da água do rio Parauapebas (Pará-Brasil). *Acta Amazonica*, v. 42, n. 3, p. 413–422, 2012.
- [68] AFFONSO, A G.; BARBOSA, C.; NOVO, E. M. L. M. Water quality changes in floodplain lakes due to the Amazon River flood pulse: Lago Grande de Curuaí (Pará). *Brazilian journal of biology*, v. 71, n. 3, p. 601–10, 2011.
- [69] DA SILVA, J. I. L. et al.; Um método eletroanalítico ecologicamente correto para determinar o herbicida Picloram em águas amazônicas usando um eletrodo de diamante dopado com boro miniaturizado e uma célula eletroquímica compacta 3D. *Artigos Químicos* , v. 75, n. 3, pág. 1055-1067, 2021.
- [70] ANAC, National Civil Aviation Agency From Brazil. <https://www.anac.gov.br/assuntos/setor-regulado/profissionais-da-aviacao-civil/meteorologia-aeronautica/drones-e-a-meteorologia>, 2020 (accessed 29 february 2021).
- [71] HARRIS, D. C.; Análise Química Quantitativa, 6^a Edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro-RJ, 2005

- [72] PERNAUT, J. M.; MATENCIO, T.; Desenvolvimento e aplicação de células eletroquímicas em camada delgada. *Química Nova*, v. 22, p. 899-902, 1999.
- [73] CHAPLIN, B. P.; HUBLER, D. K.; FARRELL, J. *Electrochimica Acta* Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 89, p. 122–131, 2013.
- [74] TOLEDO, R. A.; Estudo Eletroquímico e desenvolvimento de novas metodologias eletroanalíticas para a determinação de antidepressivos tricíclicos e neurotransmissores. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [75] MARCOLINO J. L. H.; Eletrodos voltamétricos e amperométricos para a determinação de espécies de interesse farmacêutico. 2007.