Artigo

Sensores Eletroquímicos à Base de Diferentes Materiais Voltados para a Determinação de Pesticidas

Alves, C. C.; Coelho, M. K. L.; Pereira, A. C.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (6), 1599-1625. Data de publicação na Web: 5 de Outubro de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

Electrochemical Sensors Based on Different Materials for the Determination of Pesticides

Abstract: Pesticides are chemical or biological substances widely used in agriculture in order to protect crops from attack by pests. However, many pesticides have been banned due to the fact that their compositions provide the formation of cancerous tumors and the appearance of other problems for human health, which makes it necessary to control and quantify their residues in food, water and soil. Thus, the development of techniques for the quantification and control of pesticides and their residues in food, water and soil is of essential importance. Among techniques that can be used for the analysis of these pesticides, the development of electrochemical sensors is an area of great interest for electroanalytical, and its use becomes advantageous due to characteristics such as high sensitivity, selectivity and stability, in addition, few residues are generated, have moderate cost and easy automation. One of the purposes in which sensors are widely used is in the determination of substances of environmental interest, providing control over the use of pesticides and especially their residues, whose presence of certain amounts in food, water and soil can be considered harmful to the health of living beings and the environment. Thus, this review aims to show trends in the use and application of electrochemical sensors for the determination of various pesticides in real samples.

Keywords: Sensors; pesticides; materials.

Resumo

Os pesticidas são substâncias químicas ou biológicas muito utilizadas na agricultura com o intuito de proteger as lavouras do ataque de pragas. Entretanto, muitos pesticidas tiveram o uso proibido devido ao fato de suas composições proporcionarem a formação de tumores cancerígenos e o surgimento de outros problemas para saúde humana, o que torna necessário o controle e quantificação de seus resíduos nos alimentos, água e solo. Dessa forma, o desenvolvimento de técnicas para a quantificação e controle de pesticidas e seus resíduos em alimentos, água e solo, é de essencial importância. Dentre técnicas que podem ser utilizadas para a análise desses pesticidas, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos é uma área de grande interesse da eletroanalítica, e seu uso torna-se vantajoso devido características como alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, além disso, são gerados poucos resíduos, apresentam custo moderado e fácil automação. Um dos propósitos em que os sensores são amplamente utilizados é na determinação de substâncias de interesse ambiental, proporcionando o controle sobre a utilização de pesticidas e principalmente de seus resíduos, cuja presença de determinadas quantidades em alimentos, água e solo podem ser considerados prejudiciais à saúde de seres vivos e ao meio ambiente. Assim, esta revisão tem por objetivo mostrar as tendências sobre o emprego e aplicação de sensores eletroquímicos para a determinação de variados defensivos agrícolas em amostras reais.

Palavras-chave: Sensor; pesticidas; materiais.

* Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Dom Bosco, Departamento de Ciências Naturais, Praça Dom Helvécio 74, Fábricas, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil.

arnaldocsp@yahoo.com.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20200124](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200124)

Sensores Eletroquímicos à Base de Diferentes Materiais Voltados para a Determinação de Pesticidas

Camila Carvalho Alves,^a Malena Karla Lombello Coelho,^a Arnaldo César Pereira^{a,*}

Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Dom Bosco, Departamento de Ciências Naturais, Praça Dom Helvécio 74, Fábricas, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil.

*arnaldocsp@yahoo.com.br

Recebido em 13 de Maio de 2020. Aceito para publicação em 21 de Setembro de 2020.

1. Introdução

2. Metodologia

3. Resultados e Discussão

3.1. Sensores eletroquímicos

3.2. Pesticidas na legislação brasileira

3.3. Pesticidas

3.4. Materiais empregados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos aplicados na determinação de pesticidas

4. Conclusão

1. Introdução

Pesticidas são produtos químicos, físicos ou biológicos utilizados no controle de organismos vivos que são considerados danosos às plantações (flora), às criações (fauna) e ao ser humano. Os pesticidas também podem ser chamados de agrotóxicos, defensivos agrícolas ou praguicidas, no entanto, a legislação brasileira utiliza o termo agrotóxico.^{1,2}

Dessa forma, a necessidade humana em melhorar a qualidade da produção de alimentos de forma a aumentá-la é o que estimula o desenvolvimento dos pesticidas. Desde o aparecimento das primeiras cidades, o consumo de alimentos vem crescendo, e assim, para suprir essa necessidade, o ser humano foi descobrindo, criando e aprimorando novos recursos e técnicas

para atender esse consumo alimentício cada vez maior. Com a industrialização, o processo de migração do homem para as cidades ocasionou um crescimento demasiado da população urbana, e a diminuição da população rural, como consequência, a população rural, mesmo que em menor quantidade tornou-se a responsável por suprir a alimentação do homem urbano, gerando uma profunda alteração na relação entre o homem e a natureza. Dessa forma, o uso de pesticidas, vem se intensificando conforme a necessidade de aumentar a produtividade de alimentos, e com isso a natureza pode sofrer grandes danos.³

Para que o uso de pesticidas não seja prejudicial ao meio ambiente e ao homem, seu uso deve ser orientado por agrônomos e a pesquisa na área dos pesticidas deve estar sempre em constante evolução. Pesquisas revelam que muitos usuários de agrotóxicos aplicam

doses acima das recomendadas pelo fabricante, acreditando que a perda da produção será menor, outros procedimentos inadequados também são realizados, como colher os produtos agrícolas antes da data estabelecida ou até mesmo utilizar agrotóxicos não recomendados a determinado plantio.³

Porém, a aplicação indiscriminada de pesticidas, acarreta problemas para a saúde humana, para o solo, para a água além de levar a morte de plantas e animais, além disso, quando em excesso no meio ambiente podem ser locomovidos através de ventos e água da chuva para locais mais distantes.⁴ Sabendo desses riscos que o uso inadequado de defensivos agrícolas pode causar, é imprescindível que haja uma análise sobre a presença (ou não) de resíduos desses compostos nos alimentos, bem como na água e no solo.^{2,3}

Os defensivos agrícolas são encontrados no mercado com formulações que incluem um ou mais ingredientes ativos (substância que tem ação sobre os organismos-alvo) e ingredientes inertes (substância com função de diluir o ingrediente ativo facilitando sua penetração no organismo-alvo). No geral, é o ingrediente ativo que é responsável pela toxicidade da formulação.¹

Dentre os pesticidas, inclui-se inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (combate às plantas invasoras), fumigantes (combate às bactérias do solo), algicida (combate a algas), avicidas (combate a aves), nematicidas (combate aos nematoides), moluscicidas (combate aos moluscos), acaricidas (combate aos ácaros), além de reguladores de crescimento, desfoliantes (combate às folhas indesejadas) e dissecantes. Dentro desta vasta gama de classes de agrotóxicos uma grande parte dos produtos utilizados na agricultura pertence às classes dos inseticidas, fungicidas e herbicidas, as quais foram o foco principal deste trabalho. Diante o exposto, é necessário a utilização de técnicas para identificar os resíduos destes pesticidas em alimentos, solo e água.^{4,5}

Os métodos eletroquímicos se destacam por propiciarem vantagens como alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, além disso, são gerados poucos resíduos, apresentando custo moderado e fácil automação, dentro dos métodos eletroquímicos, destaca-se o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. O sensor eletroquímico encontrou sua principal aplicação na indústria

médica e teve amplos benefícios em ferramentas de diagnóstico em os hospitais e como dispositivos de ponto de atendimento. Uma das aplicações mais famosas de sensor eletroquímico é o sensor de glicose que foi introduzido na década de 1980. Mesmo que a eletroquímica abranja diferentes campos, sua aplicação no setor ambiental ainda é limitada, dentre as aplicações comuns de detecção eletroquímica na análise ambiental está o sensor seletivo de íons sendo uma técnica conhecida por ser capaz de detectar seletivamente o analito-alvo. No entanto, o sensor seletivo de íons precisa manutenção e calibração frequentes, o que aumenta o custo de operação e limita o conceito de medições contínuas. Mesmo com essa limitação, esses sensores ainda são amplamente aplicados a realizar testes de campo em produtos químicos como nitrato, flúor e pH. No entanto, não existem sensores dedicados à medição de produtos químicos perigosos, como pesticidas na água.⁶

Os sensores eletroquímicos para determinação de compostos de interesse ambiental é um assunto onde vários estudos têm se concentrado no desenvolvimento de sensores que podem atingir substâncias de pesticidas diretamente no campo. Diferentes métodos foram testados e aplicados para atingir esse objetivo, como anticorpos imobilizadores ou enzimas que têm certa afinidade para o pesticida alvo na superfície do eletrodo para permitir alcançando baixas concentrações. Os polímeros impressos molecularmente (MIP) é uma das técnicas que também têm sido amplamente explorado de modo a alcançar melhor seletividade e sensibilidade. Outra abordagem que recentemente vem ganhando atenção é a imobilização de microrganismos no superfícies dos eletrodos e monitorar a interação entre esses organismos quando eles entram em contato com o analito. Outro método alternativo é modificar as superfícies do eletrodo com nanomateriais, como nanotubos de carbono ou nanotubos de dióxido de manganês, podendo melhorar a resposta do sensor. Em outros casos, a aplicação de nanomateriais com a carga oposta do analito alvo resultará na atração da molécula em direção à superfície do eletrodo, o que levará a um melhor desempenho.⁶

Diante o exposto, esse trabalho visa destacar algumas aplicações de sensores eletroquímicos utilizados na determinação de pesticidas das classes dos fungicidas, herbicidas e inseticidas,

tendo como objetivo apresentar e discutir os bons resultados que esses dispositivos desenvolvidos a base de diferentes materiais têm proporcionado e suas características promissoras para a análise de resíduos de defensivos agrícolas.

2. Metodologia

Esta pesquisa tratou-se de uma revisão bibliográfica, tendo como base periódicos com o tema sensores modificados aplicados à pesticidas. A revisão foi realizada em artigos de 1997 até 2020, porém foram priorizados os artigos, sites e livros publicados nos anos de 2015 a 2020, em um total de 66 exemplares, utilizando os seguintes descritores: sensores, pesticidas e materiais.

Construiu-se um formulário de coleta de dados, obtendo informações sobre o analito, eletrodo base, modificador, monômero utilizado no caso de polímeros molecularmente impressos (MIP), limite de detecção (LD), e identificação do exemplar por autores.

Os artigos foram analisados de forma sistematizada. Os dados foram inseridos e tabulados no programa *Microsoft Excel 2016* a fim de permitir a análise qualitativa.

3. Resultados e Discussão

3.1. Sensores eletroquímicos

A determinação de resíduos de pesticidas, são realizadas tradicionalmente por técnicas instrumentais como, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia gasosa (GC).³ Porém, embora esses métodos forneçam bons resultados, são métodos de alto custo, que necessitam de treinamento profissional, possuem longo tempo de análise, e demandam alto consumo de reagentes. Por este ângulo, os métodos eletroquímicos se destacam por propiciarem vantagens como alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, além disso, são gerados poucos resíduos, apresentando custo moderado e fácil automação o que diminui as etapas manuais do processo, o tornando mais automático, um exemplo são os sistemas em fluxo como a Análise por Injeção em Batelada (BIA), onde é possível por exemplo a utilização pipetas

automáticas para a injeção da amostra gerando uma maior estabilidade na resposta obtida.⁷

Em eletroquímica, as respostas obtidas são dependentes das condições da superfície do eletrodo. Assim, para a sua utilização é necessário um pré-tratamento eletroquímico metódico e, se necessário um polimento mecânico para obtenção de resultados que possam ser reproduzidos. Se o analito de interesse não for eletrocatalítico, pode-se realizar uma modificação na superfície do eletrodo de trabalho pela imobilização de grupos funcionais, por meio da incorporação de catalisadores inorgânicos e biológicos (enzimas e anticorpos), deposição de filmes poliméricos, modificação com sílica e deposição de membranas biológicas, de modo que a espécie de interesse possa ser detectada eletroquimicamente.⁸

Assim, eletrodo quimicamente modificado (EQM), é um termo utilizado para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas imobilizadas em suas superfícies, onde o objetivo é controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. Um EQM é formado por duas partes, o eletrodo base e uma camada do modificador químico. O material para o eletrodo base é de bastante importância na preparação de um EQM, pois este, deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre alguns materiais habituais é possível citar ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio (na forma de filme), fibras de carbono e pasta de carbono, entre outros. Além disso, para a modificação da superfície do eletrodo base, alguns métodos utilizados podem ser descritos como os mais importantes sendo eles:⁹

Adsorção: É a maneira mais simples de fixar um modificador ao substrato do eletrodo. Consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado e na exposição (em geral por imersão) do eletrodo à esta solução. Apresenta como desvantagem a produção de EQM com no máximo uma monocamada do modificador imobilizado, limitando a faixa de resposta linear.

Ligação covalente: É a inserção de várias substâncias, de forma estável, por meio da manipulação da reatividade dos grupos funcionais existentes na superfície do eletrodo, na ligação covalente o modificador é ligado covalentemente ao substrato do eletrodo. Os eletrodos metálicos quando em meio ácido, geram uma fina camada de óxido na sua cobertura, podendo ser silanizados

e posteriormente é possível que haja reação com outra molécula, o que leva à incorporação do grupo funcional desejado para imobilização, ligado covalentemente. Esses eletrodos são mais estáveis em relação aos demais métodos, porém o preparo de um eletrodo modificado via ligação covalente é mais complexo.

Formação de filmes poliméricos: É o recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos (esse devem ser condutores ou permeáveis ao eletrólito suporte). Este método permite a imobilização de muitas monocamadas, o que amplia notavelmente a resposta eletroquímica.

Formação de compósitos: É a mistura do agente modificador com o substrato do eletrodo. Alguns exemplos são: eletrodo de pasta de carbono, de grafite epóxi, *screen-printed* e pastilhas.

A modificação dos eletrodos possibilita então o desenvolvimento de sensores eletroquímicos com respostas adequadas para diversos propósitos.

Dessa forma, os sensores eletroquímicos são dispositivos que nos permitem a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado. Esses dispositivos, possuem características particulares que os distinguem de métodos instrumentais de largo porte, os quais apesar de importantes não nos permitem uma análise de informações *in situ* e em tempo real, o que é possível obter com a utilização de sensores eletroquímicos, além destes possuírem características vantajosas como facilidade de automação, possibilidade de miniaturização, portabilidade e baixo custo. Tais sensores podem ser subdivididos em quatro classes principais: sensores potenciométricos, condutométricos, amperométricos e voltamétricos. Sensores potenciométricos baseiam-se na medida do potencial elétrico gerado na interface solução/sensor. Os sensores condutométricos baseiam-se na medida da condutividade elétrica. Aqueles sensores que constituem na medida de corrente são denominados amperométricos, nas

técnicas que utilizam estes sensores, aplica-se um potencial fixo suficiente para efetivação de um processo redox na cela eletroquímica. Já os sensores voltamétricos monitoram os níveis de corrente em função do potencial, entretanto, a faixa de varredura deve ser escolhida de acordo com o objetivo.¹⁰

A fim de compreender melhor um sensor eletroquímico, a **Figura 1** ilustra os seus principais componentes. O reconhecedor possui a função de identificar de maneira seletiva o analito alvo. A energia gerada na interação de identificação do analito é transformada em um sinal que possa ser mensurado pelo transdutor. O comunicador transporta esse sinal até um instrumento apropriado de medida.¹¹

Em um sensor químico, a função dos transdutores é transformar a energia gerada pela interação entre o reconhecedor e o analito alvo em um sinal mensurável. O tipo de energia gerada nessa interação, permite classificar os sensores em eletroquímicos, ópticos, calorimétricos e pizeletrônicos. Dentre esses sensores, os eletroquímicos serão foco deste trabalho.¹¹

No transdutor eletroquímico a interação entre o composto e o receptor gera ou consome elétrons, que produz o sinal eletroquímico, podendo existir três tipos de transdutores eletroquímicos: amperométrico, potenciométrico e condutimétrico.¹¹⁻¹⁴

Condutimétricos: o princípio condutimétrico de medição é amplamente aplicável a sistemas químicos porque muitas reações químicas produzem ou consomem espécies iônicas e, portanto, alteram a condutividade elétrica geral da solução. Assim, esses transdutores eletroquímicos baseiam-se na possibilidade de a solução eletrolítica produzir corrente sendo concentração do analito proporcional a condutância gerada pelo consumo de espécies iônicas.¹²⁻¹⁴

Amperométricos: esses transdutores medem a corrente produzida pela reação química de uma

Figura 1. Esquema geral dos principais componentes de um sensor químico (Fonte: próprio autor)

espécie eletroativa a um potencial constante, o que está relacionado com a concentração das espécies em solução.¹²⁻¹⁴

Potenciométricos: no caso de sensores eletroquímicos potenciométricos uma superfície sensível a uma espécie desejada gera um potencial proporcional ao logaritmo da concentração das espécies ativas o qual é medido em relação a um eletrodo de referência, os dispositivos potenciométricos podem medir mudanças no pH e na concentração de íons.¹²⁻¹⁴

Quando um sensor é modificado por um composto biológico ele recebe o nome de biossensor. Quando os componentes biológicos são anticorpos, antígenos e ácidos nucleicos, os receptores promovem uma interação seletiva ou específica com o analito formando um complexo termodinamicamente estável. Dessa forma os biossensores podem ser imunossensores, genossensores e aptassensores. Os imunossensores utilizam anticorpos que são produzidos por organismos vivos a fim de reconhecer um composto específico (antígeno), podendo reconhecer vírus e bactérias. Os genossensores e aptassensores combinam ácidos nucleicos com um transdutor apropriado e possuem desempenho relacionado às propriedades físicas do DNA e do RNA como pureza e comprimento da cadeia.¹¹

Para o emprego em análises ambientais é necessário que os biossensores apresentem características atrativas como alta sensibilidade, baixo custo, baixo em energia e requeira poucos aditivos químicos e solventes. O outro desafio é que esses biossensores precisam ter uma sensibilidade, seletividade, reprodutibilidade e precisão dos dados muito melhor que técnicas convencionais mais utilizadas. Esses biossensores devem apresentar além disso recursos como ser de fácil operação, apresentar resposta rápida, ser leve, robusto por natureza, suportar condições extremas de temperatura, umidade e pressão para que a operação possa funcionar em condições reais de campo, funcionar dia e noite com necessidade de baixa energia, mínima manutenção e supervisão e a técnica da coleta da amostra permita coletar facilmente amostras de água, solo e alimentos.¹⁵

Para esse aprimoramento de sensibilidade, vários pesquisadores voltaram sua atenção para estratégias como os nanobiossensores. Os nanobiossensores poderiam ser utilizados para

reconhecimento rápido de pesticidas, levando em consideração que a aplicação de biossensores no campo da nanotecnologia têm demonstrado melhor resultados para detecção de pesticidas. Embora a estratégia do uso de nanobiossensores tenha mostrado maiores benefícios no reconhecimento de pesticidas, alguns dos tipos têm certas restrições em aplicações práticas, como no controle qualidade de alimentos. Para a análise de resíduos de pesticidas, é necessário ampliar o reconhecimento dos nanobiossensores. Ainda assim, é necessário aumentar os benefícios por meio da modificação genética de ácidos nucleicos e enzimas, desenvolvendo estratégias de imobilização e aplicando nanomaterial para o elemento de biorreconhecimento, um ponto que deve ser destacado é que vários métodos precisam ser desenvolvidos a fim de aumentar a reutilização de nanobiossensores. Os estudos relacionados a atividade catalisadora e estabilidade de nanobiossensores não é bem explicada e precisa ser explorada em diversas áreas de pesquisa.^{15,16}

No caso da detecção de pesticidas os nanobiossensores fornecem um ponto atraente devido a suas vantagens como seletividade, sensibilidade, detecção rápida e resposta rápida. Com a ajuda de componentes biológicos, os nanossensores reagem com o alvo e o convertem em um sinal para reconhecimento rápido. Embora vários bioelementos tenham sido usados para a detecção de pesticidas, os biossensores baseados em enzimas são os mais proeminentes biossensores usados para detecção de toxinas quando comparados com os outros bioelementos, isto se deve por causa de sua estrutura complexa que exibe a maior seletividade para o pesticida e também ajuda a reconhecer os pesticidas em matrizes multicomponentes.¹⁶

A utilização de sensores eletroquímicos pode ser considerada ecologicamente viável, pois há pouca geração de resíduos. Além disso a técnica permite traçar estratégias para que o sensor seja cada vez mais ecológico, como novas plataformas de detecção que podem ser diretamente usadas para testar o analito alvo sem que a amostra precise passar pelo processo de pré-tratamento. Outro ponto são os sensores ultrasensíveis. Há muito sensores ultrasensíveis desenvolvidos, no entanto, existem poucos destes sensores desenvolvidos para determinar a concentração de resíduos de contaminantes, especialmente no Meio Ambiente. É necessário também a discussão

sobre novas abordagens para síntese dos nanomateriais. Durante o processo de sintetizar os nanomateriais para a construção de uma nova plataforma de detecção, diferentes materiais são necessários, torna-se interessante então, o desenvolvimento de novas abordagens de síntese que utilizam materiais ecológicos para possibilitar a criação de plataformas de detecção robustas e “verdes”. Como os problemas de resíduos de pesticidas estão cada vez mais presentes na atualidade, é importante entre os pesquisadores que desenvolvam dispositivos que sejam ecológicos e amigáveis ao meio ambiente.^{17,18}

Dessa forma, a utilização de sensores eletroquímicos pode ser considerada maneira vantajosa para a análise de resíduos de pesticidas (em água, solo e alimentos) por apresentarem características significativas (alta sensibilidade, seletividade, estabilidade, baixo custo, fácil automação, potencial para miniaturização e análises *in situ*), além de apresentarem a possibilidade de serem desenvolvidos de forma sustentável.

3.2. Pesticidas na legislação brasileira

No Brasil, de acordo com o Decreto nº 4.074/2002, para que os agrotóxicos sejam produzidos, manipulados, importados, exportados, comercializados e utilizados no território nacional devem ser previamente registrados no órgão federal competente.¹⁹

São três os órgãos do governo federal responsáveis pela avaliação de agrotóxicos no Brasil: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama) e Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). O MAPA avalia o potencial de uso do agrotóxico na agricultura, o Ibama avalia o potencial poluidor do produto e a Anvisa é responsável por realizar o dossiê toxicológico.¹⁹

Em 2001 foi criado o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), com o objetivo de avaliar os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos de origem vegetal. Este programa é uma ação do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS), o qual é coordenado pela Anvisa e outros órgãos estaduais e municipais. Dessa forma, o PARA é um programa que contribui para a segurança alimentar.²⁰

Os resultados obtidos pelo PARA, permitem uma qualificação sobre a forma em que os

agrotóxicos estão sendo utilizados nos alimentos bem como aperfeiçoar a avaliação da exposição aos resíduos de agrotóxicos presentes nestes. Como consequência dos resultados emitidos pelo PARA, é possível que a Anvisa consiga implementar regulamentações necessárias para a melhoria da qualidade dos alimentos que chegam à mesa do consumidor. O controle de resíduos de agrotóxicos em alimentos realizado pela Anvisa tem como referência os controles realizados nos Estados Unidos e na União Europeia. O Estados Unidos possui o Programa de Dados de Pesticidas (*Pesticide Data Program – PDP*), conduzido pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, e a União Europeia, por intermédio dos países membros, da Islândia e da Noruega também possui programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos, além do Regulamento (EC) 396/2005 impõe aos países membros a obrigação de realizar controles para assegurar que os alimentos estão em conformidade com os limites.²¹

As análises de água no Brasil, segundo a Diretriz Nacional do Plano de Amostragem do Vigiagua, o plano de monitoramento de agrotóxicos deve ser elaborado pelos técnicos da Secretaria de Saúde dos Estados, de forma conjunta com os técnicos das Secretarias Municipais de Saúde. A Vigilância em Saúde Ambiental é a responsável por inserir os dados das análises realizadas no Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua).²²

3.3. Pesticidas

Compostos como os pesticidas, são substâncias químicas consideradas potencialmente tóxicas aos seres humanos. Dentre os pesticidas, vários têm como características principais hidrofobicidade elevada e reatividade baixa no meio ambiente, o que justificam a capacidade desses compostos em se acumularem ou bioconcentrarem nos tecidos dos organismos vivos. A ausência de um método eficiente para a degradação desses compostos somada à hidrofobicidade que estes apresentam, tem levado ao seu acúmulo em organismos vivos, incluindo peixes, seres humanos e outros animais.²³ Considerando o número elevado de resíduos de pesticidas encontrados em alimentos, torna-se conveniente e benéfico a realização de trabalhos científicos, com pesquisas que envolvam o desenvolvimento, a otimização e validação de métodos analíticos para a determinação de tais

resíduos. Dessa forma, a aplicação dos sensores eletroquímicos, se torna um método atrativo para a determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos, água e solo.

De acordo com o MAPA dentre todas as classes de pesticidas utilizados no Brasil (inseticidas, fungicidas, herbicidas, fumigantes, algicida, avicidas, nematocidas, moluscicida, acaricidas, reguladores de crescimento, desfoliantes e dissecantes), os fungicidas, herbicidas e inseticidas são as classes de pesticidas que apresentam o maior número de registros no Brasil, tanto no ano de 2019, como na totalidade de pesticidas registrados desde 1988 no país. É possível observar na **Figura 2** a discrepância de pesticidas registrados dessas três classes em relação as demais.²⁴

Pela **Tabela 1**, também torna possível observar um levantamento dos principais ingredientes ativos de agrotóxicos consumidos no Brasil em 2014, de acordo com o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), dentre os quais estão comportados nas classes de fungicidas, herbicidas e inseticidas.²⁵

Dessa forma, o trabalho destacará a aplicação de sensores eletroquímicos em resíduos de pesticidas pertencentes a uma dessas três classes com maior número de registros em no Brasil (fungicidas, herbicidas e inseticidas). Os quais serão brevemente apresentados de modo que se compreenda melhor a finalidade de cada uma dessas classes de pesticidas.

3.3.1. Fungicidas

Os fungicidas são pesticidas utilizados no combate aos fungos. Os fungos são organismos capazes de praticar atividades parasitárias em outros organismos e estão classificados em grupos taxonômicos com diferenças notáveis tanto com relação à estrutura, como à sensibilidade a compostos químicos. Por esse motivo, mais de cem compostos químicos são utilizados no controle de doenças fúngicas em plantas. No Brasil, ao analisar a **Tabela 1**, sabe-se que o fungicida mais consumido no país é o Mancozebe, trata-se de

Figura 2. Registro de agrotóxicos no Brasil por classe: a) Referente aos anos de 1988 à 2019; b) Referente ao ano de 2019 (Fonte: próprio autor)

um ditiocarbamato, que pode ser utilizado por aplicação foliar em culturas de abacate, abóbora, alho, arroz, cebola, cenoura, maçã, ervilha, tomate, trigo, entre outras. Já em culturas de mamão, manga e melão sua aplicação é realizada em pós colheita (imersão de frutos) e na cultura da cana-de-açúcar a aplicação ocorre em sulco de plantio. O Mancozebe complexo com sal de zinco, é um fungicida de atividade multissítio que impacta em muitos sítios vitais do metabolismo celular dos fungos, nele estão contidos 20% de manganês e 2,55% de Zinco, é possível observar sua fórmula estrutural na **Figura 3**. Quando utilizado nas plantações, a dose do produto comercial utilizada, o número máximo e o intervalo de aplicações do produto varia de acordo com a cultura em que o produto é aplicado. Por exemplo na cultura de abóbora, a dose do produto comercial é de 2 kg/ha, permitindo no máximo 4 aplicações com intervalos de 7 dias, já na cultura de cebola a dose é de 2,5 a 3 kg/ha com a permissão de 12 aplicações com intervalos de 7 dias.²¹

A utilização dos fungicidas se dá principalmente, em plantas ornamentais, hortaliças, frutas e nozes, e de forma limitada em culturas de cereais como tratamento de sementes em baixas concentrações.²⁶ Grande parte dos fungicidas registrados no Brasil são produtos perigosos ao meio ambiente e se consumidos em certa quantidade podem ser nocivos ao ser humano, por esse motivo há uma classificação toxicológica para todos agrotóxicos registrados no Brasil. A **Figura 4**, considera a classificação toxicológica dos agrotóxicos fungicidas registrados no Brasil de acordo com o MAPA, nela é possível observar que de 315 fungicidas registrados no Brasil apenas 10,5% dos fungicidas registrados são classificados como pouco tóxicos.²⁵

Sabendo que a maioria dos fungicidas apresentam toxicidade ao ser humano, o desenvolvimento de métodos para análise de resíduos de fungicidas nos alimentos, águas e solo é importante para um controle de qualidade e para a segurança do cidadão brasileiro. Assim, a utilização de sensores eletroquímicos é uma alternativa para análises de fungicidas e terá destaque no decorrer desse trabalho.

3.3.2. Herbicidas

Os herbicidas são os pesticidas basicamente utilizados no controle de plantas daninhas com a finalidade de obter uma produtividade elevada nas plantações, especialmente em grandes áreas.

Ao entrarem em contato com o solo, os herbicidas estão sujeitos a processos físico-químicos, como a retenção, a lixiviação, a volatilização, a fotodegradação, a decomposição química e a microbiológica, o escoamento superficial e a absorção pelas plantas, esses processos irão regular o seu destino no meio ambiente.²⁷

No Brasil, ao analisar a **Tabela 1** é possível observar que o glifosato é o pesticida mais consumido dentre todas as classes e é um herbicida. O glifosato é uma glicina substituída e sua fórmula estrutural pode ser observada na **Figura 5**. Em condições ambientais o glifosato é um sólido cristalino muito solúvel em água (12 g L⁻¹ a 25 °C) e quase insolúvel em solventes orgânicos comuns como acetona e etanol. Os valores de pK encontrados na literatura para o glifosato são: pK₁ = 0,8; pK₂ = 2,16; pK₃ = 5,46; pK₄ = 10,14. Como herbicida ele pode ser aplicado em diversas culturas e o número de aplicações feitas com glifosato costuma variar de acordo com as ervas a serem tratadas. As propriedades

Tabela 1. Consumo dos principais ingredientes ativos de agrotóxicos no Brasil de acordo com o IBGE (2014)

Ingrediente Ativo	Venda (tonelada)
Glifosato (Herbicida)	193947,9
2,4-D ácido (Herbicida)	36513,5
Acefato (Inseticida)	26190,5
Clorpirifós (Inseticida)	16452,8
Atrazina (Herbicida)	13911,4
Mancozebe (Fungicida)	12273,9
Metomil (Inseticida)	9801,1
Imidacloprido (Inseticida)	7951,4
Carbedazin (Fungicida)	5141,1

Figura 3. Fórmula estrutural do Mancozebe

Figura 4. Classificação toxicológica de fungicidas registrados no Brasil. (Fonte: próprio autor)

Figura 5. Fórmula estrutural do Glifosato

herbicidas do glifosato são de amplo espectro, sendo não-seletivo, sistêmico e pouco tóxico a animais, o que o torna o herbicida mais utilizado no mundo, aumentando a necessidade de implementação de programas de monitoramento, considerando-se a inexistência de legislação que estabeleça limites de glifosato em água e solo.^{21, 28}

Os herbicidas são também classes de agrotóxicos que se consumidos em certas quantidades podem provocar intoxicação ao ser humano, além disso podem ocorrer riscos de

doenças de evolução prolongada como câncer, neuropatias, hepatopatias e problemas crônicos. Assim, conhecendo os riscos que os resíduos de herbicidas nos alimentos e nas águas consumidos pelo ser humano e pelos animais podem provocar, deve-se utilizar e desenvolver cada vez mais métodos para a análise desses resíduos, afim de evitar o consumo de tais pelo ser humano.²⁹ Uma alternativa viável para essas análises é a criação de sensores eletroquímicos, recebendo foco durante toda revisão.

3.3.3 Inseticidas

Os inseticidas são aqueles pesticidas utilizados no controle de insetos danosos à plantação que são formulados para infiltrar no organismo-alvo através de um ou mais das três principais rotas, que podem ser por via oral, penetração na pele ou por fumigação (controle de pragas usando compostos químicos voláteis em estado gasoso).

O composto organofosforado da classe dos inseticidas mais consumido no Brasil é o acefato, sua fórmula estrutural pode ser observada na **Figura 6**. Sua aplicação é foliar nas culturas de algodão, amendoim, batata, citros, feijão, melão, milho, soja e tomate, mas também pode ser aplicado nas sementes de algodão e feijão, seu intervalo de segurança para aplicação várias entre 14, 21 e 35 dias de acordo com a cultura no qual foi aplicado.²¹

Os insetos em sua maioria passam por metamorfose durante o seu ciclo de vida. O ovo choca liberando uma larva a qual pode formar vários exoesqueletos antes de sua metamorfose final para o estágio de pupa. Esses estágios de desenvolvimento de insetos exploram distintos habitats e hábitos de alimentação, o que causam problemas diferentes para a agricultura, visto que, alguns insetos como os gafanhotos são pragas durante todo seu ciclo de vida, outros apenas no estágio larval, enquanto outros, como as moscas sugadoras são pragas na sua fase adulta. Portanto há uma demanda de estratégias diversificadas de aplicação de inseticidas uma vez que para um mesmo inseto é possível que o controle seja necessário em apenas uma fase do seu ciclo de vida.²³

Assim, os inseticidas também podem causar intoxicação se consumidos nos alimentos, como todos os pesticidas, é necessário analisar e monitorar as plantações e os alimentos que vão para a mesa do consumidor. Junto com os fungicidas e herbicidas, os inseticidas também receberão notoriedade como analitos no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

3.4. Materiais empregados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos aplicados na determinação de pesticidas

Para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, é necessária utilização de materiais que contribuam para melhorias na qualidade do sensor, possibilitando um controle da natureza físico-química da interface do eletrodo-solução, da reatividade e da sensibilidade.

Dentre os sensores eletroquímicos aplicados na detecção de pesticidas, diversos materiais têm sido empregados recentemente na sua modificação, alguns recebem destaque por possuírem características promissoras como aqueles a base de carbono (nanotubos de carbono (NTC), grafeno, negro de fumo (*carbon black*), fulerenos e nanofibras de carbono) e também a utilização dos polímeros impressos molecularmente (MIP).^{30,31} Como apresentado na **Figura 7**, é possível avaliar que de acordo com o *ScienceDirect* as publicações datadas de 2015 a 2020 envolvendo sensores eletroquímicos para a detecção de pesticidas, comportam em grande número, o uso de materiais como Grafeno (31,2%), Nanotubos de Carbono (17,9%) e MIP (9,6%), enquanto sensores eletroquímicos desenvolvidos a base de outros dos diversos materiais existentes, comportam 41,3% das publicações, desse modo é possível observar que esses materiais são um dos mais utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para determinação de pesticidas, uma vez que existem inúmeros materiais e aproximadamente 41% de todas referências analisadas tendem a englobar todos esses outros materiais. Assim, por serem utilizados em grandes números de pesquisas, receberam destaque durante a revisão, sensores desenvolvidos a base de Grafeno, NTC e MIP para a detecção dos pesticidas (fungicidas, herbicidas e inseticidas).

A diversidade desses materiais combinados com o material do eletrodo base é o que auxilia

Figura 6. Fórmula estrutural do Acefato

Figura 7. Publicações de sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas de 2015 a 2020 de acordo com o ScienceDirect. Acessado em 07/08/2020. Palavras chave utilizadas: *Electrochemical Sensor for Pesticide, sensor, nanotubes, graphene, MIP*

na especificidade de cada sensor eletroquímico desenvolvido, possibilitando a aplicação até mesmo industrial, considerando o custo-benefício ou a melhor qualidade de resultados. Dessa forma, serão abordados sensores eletroquímicos desenvolvidos a base de materiais como Grafeno, Nanotubos de Carbono e MIP, para análise de pesticidas das classes dos fungicidas, herbicidas ou inseticidas, durante a revisão será especificado a classe do pesticida utilizado como analito.

3.4.1. Nanotubos de Carbono e sua aplicação em sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas

A maioria dos artigos do campo da ciência e tecnologias, referem-se à descoberta dos Nanotubos de Carbono por Iijima em 1991, mesmo havendo relatos anteriores, a comunidade científica considera o trabalho de Iijima o primeiro a definir os NTC. Além disso, o termo NTC só foi aparecer cinco anos depois em um artigo de Iijima e Ajayan, em 1996.^{32,33}

Figura 8. Estruturas dos nanotubos de carbono: a) Nanotubo de carbono de parede simples; b) Nanotubo de carbono de paredes múltiplas. (Fonte: próprio autor)

Os nanotubos de carbono, são estruturalmente visualizados como o enrolamento de uma folha ou mais folhas de grafeno, formando estruturas em forma de tubos que possuem o diâmetro na faixa de nanômetros. Além disso os NTC, possuem diferentes características entre si, podendo ser divididos a princípio em dois grupos: os nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM). Os NTCPS, apresentam uma estrutura formada por uma única folha de grafeno, enquanto os NTCPM têm a estrutura formada por várias folhas de grafeno separadas entre si por uma distância muito parecida com as observadas entre as folhas de grafeno no grafite. A **Figura 8** ilustra ambas estruturas.^{34,35}

Quando se trata de sensores baseados em NTC, um dos principais objetivos é obter respostas seletivas ao analito alvo. Para que atinja maior seletividade, as moléculas receptoras nos NTC's têm sido funcionalizadas. O emprego de Nanotubos de Carbono apresenta então características como mecanismos únicos, propriedades térmicas, elétricas e eletroquímicas, além de desempenharem um papel importante na transferência eletrônica de diferentes materiais eletroativos. Os materiais carbonáceos podem acomodar efetivamente a expansão volumétrica durante os processos de carga/descarga e, simultaneamente, aprimora a cinética da reação.³⁶⁻³⁸

As propriedades do NTC permitem que estes recebam atenção notável no campo dos sensores eletroquímicos, além disso sua compatibilidade com diferentes materiais permite projeto e preparação de diferentes eletrodos baseados em NTC. Os NTC funcionalizados são bons materiais de detecção eletroquímica e pode transmitir forte atividade eletrocatalítica à reação eletroquímica para a maioria dos poluentes ambientais. Porém alguns estudos consideram que as propriedades físico-químicas do NTC contribuem para a toxicidade, estes estudos indicaram que os NTC produzem mais danos ao pulmão que a sílica, dessa forma é necessário que pesquisadores e fabricantes sob exposição ao NTC estejam atentos à sua saúde e segurança.³⁹

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que utilizam o NTC como material no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para determinação de pesticidas, alguns desses trabalhos merecem destaque por apresentarem bons resultados como o trabalho de 2016 de

Leniart e colaboradores, sobre o desenvolvimento de um eletrodo de carbono vítreo modificado com Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas para a determinação voltamétrica do herbicida *Propham* (Pro, propan-2-il N-fenilcarbamato).⁴⁰ Todas as medições para o desenvolvimento do sensor foram realizadas no sistema de três eletrodos, utilizando o eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência, o eletrodo de fio de platina de 0,5 mm de diâmetro como contra eletrodo e um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, no qual foi utilizado a concentração de 0,5 mg mL⁻¹ de suspensão de NTCPM em Dimetilformamida (DMF). O sensor foi otimizado em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Obtendo para o sensor em estudo uma faixa de concentração para determinação do herbicida por voltametria de onda quadrada de 3×10^{-6} a $3,86 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, um limite de detecção (LD) de $7,59 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e um limite de quantificação (LQ) de $2,28 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. O procedimento foi aplicado com sucesso em amostras de água do rio Bzura na cidade de Zgierz, na Polônia, adicionando $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ do herbicida *Propham*, e quando analisado apresentou uma alta recuperação (100%), ou seja o sensor detectou todo herbicida adicionado na água para o teste, concluindo que o método eletroquímico proposto é uma boa alternativa para a determinação do herbicida Propam.

Munoz e colaboradores publicaram em 2019, um trabalho sobre o desenvolvimento de um biossensor eletroquímico, para a quantificação do herbicida Glifosato.⁴¹ O biossensor amperométrico foi constituído por eletrodo de grafite epóxi como eletrodo de trabalho, modificado com Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas e a enzima peroxidase de raiz forte (HRP), o contra eletrodo de platina com 0,5 mm de diâmetro e um eletrodo saturado de calomelano (SCE) como referência. Para a modificação do sensor com a enzima, 0,2 mg de HRP foram dissolvidos em uma solução tampão de pH 4 que foi preparada misturando a solução estoque de ácido conjugado feita a partir de ácido bórico e ácido cítrico e a base conjugada preparada a partir de fosfato de sódio tribásico. A imobilização de enzima foi realizada imergindo o eletrodo de epoxi-grafite com NTCPM na solução de enzima preparada sob agitação constante por 18 horas a 4 °C, depois de preparado o eletrodo resultando foi enxaguado com solução tampão e armazenado a 4 °C. Com os parâmetros do biossensor otimizados o teste

para sua aplicação foi realizado em amostras de grão de milho, no qual o biossensor apresentou uma quantificação reprodutível com limite de detecção de $1,32 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$. Além de uma alta recuperação (100%) e precisão o que permite seu emprego na presença de substâncias interferentes como Clorpirifós e Amido.

Silva e colaboradores, desenvolveram em 2019 um sensor eletroquímico para a determinação do herbicida Sulfentrazona.⁴² Para o desenvolvimento do sensor, foi utilizado eletrodo de carbono vítreo com Nanotubos de Carbono, onde a determinação da Sulfentrazona foi realizada por voltametria de onda quadrada em tampão Britton-Robinson ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$), no pH 5. É interessante ressaltar que o pH 5 foi otimizado para esse estudo, apesar do pKa descrito na literatura para a Sulfentrazona ter o valor de 6,56, no pH 5, as moléculas de Sulfentrazona estão predominantemente na sua forma protonada neutra. O sensor apresentou uma faixa linear de trabalho de $1,0$ a $25,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e um limite de detecção de $0,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, além de boa repetibilidade e reprodutibilidade. As taxas de recuperação em amostras de leite de soja e água subterrânea, foram altas (próximas a 100%), o que demonstra que o sensor é um método

viável para a determinação de Sulfentrazona nessas amostras.

Os Nanotubos de Carbono são amplamente utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a detecção de drogas, corantes, fenóis e pesticidas. Diante desse numeroso emprego de nanotubos de carbono para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, a **Tabela 2** apresenta alguns trabalhos mais recentes de sensores empregando NTC na análise de pesticidas.

Percebe-se assim que há diversas publicações para sensores eletroquímicos visando a determinação de pesticidas modificados com Nanotubos de Carbono, muitos deles possuindo características e limites de detecção relevantes, possibilitando o uso desses sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas, ou até mesmo como uma complementação para técnicas já utilizadas.

3.4.2. Grafeno e sua aplicação em sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas

O grafeno é o alótropo do carbono que foi isolado mais recentemente, sendo hoje um dos mais promissores nanomateriais em estudo

Tabela 2. Sensores eletroquímicos descritos na literatura a base de NTC para detecção de pesticidas

Analito	Classificação do Sensor	Eletrodo	Modificador	LD	Ref.
Carbendazim (fungicida)	V	Carbono vítreo	FVMP/NTCPM	$9,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	43
Carbendazim (fungicida)	V	Carbono vítreo	OG/NTCPM	$5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	44
Pirimetanil (fungicida)	V	Carbono vítreo	NTCPM-LI/[BMIM][PF ₆]	$16,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	45
Carbendazim (fungicida)	A	Carbono vítreo	SiO ₂ /NTCPM	$0,056 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	46
Pirimetanil (fungicida)	V	Carbono vítreo	NTCPM/ β -ciclodextrina	$1,04 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	47
Diazinon (inseticida)	V	Carbono Vítreo	NTCPM/TiO ₂ NPs	$3,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	48
Carbendazim e Tiabendazol (fungicida)	V	Carbono vítreo	ZnFe ₂ O ₄ /NTCPM	$(0,09; 0,05) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	49
Glifosato (herbicida)	V	Grafite de lápis	NTCPM/NPs-CuO	$1,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	50
Diclorofeno (inseticida)	V	Carbono Vítreo	β -CDs/NTCPM	$14,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	51
Imidacloprida (inseticida)	V	Carbono Vítreo	GQDs/IL/NTCPM/PANI	$9,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	52
Fenitrotiona (inseticida)	V	Carbono Vítreo	NTCPS	$12,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	53
Malation (inseticida)	A	Carbono Vítreo	PEDOT/NTCPM	$0,5 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$	54
Metil Paration (inseticida)	V	Carbono Vítreo	GLU/AB/AChE/NTCPS	$37,5 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$	55
Paraoxon (inseticida)	V	Carbono Vítreo	AChE/NTCPM	$0,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	56
Diazinon (inseticida)	V	Pasta de Carbono	NTC	$0,45 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	57

*V- Voltamétrico/ A – Amperométrico/ β -CDs - β - ciclodextrina / RuPc - Ftalocianina de Rutênio / NPs - nanopartículas/ SP - screen printed / PEDOT - poli(3,4 etilenodioxitiofeno) / AB - albumina bovina / AChE – acetilcolinesterase / GLU – glutaraldeído/ OG- óxido de grafeno / FVMP - filme vermelho de metil polimérico / [BMIM][PF₆] - 1-Butil-3-metilimidazólio/ NPs-CuO – Nanopartículas de óxido de cobre/ GQD - Pontos Quânticos de Grafeno/ PANI – Polianilina

Figura 9. Estrutura química do grafeno (Fonte: próprio autor)

no mundo. A definição oficial para o grafeno foi dada pela *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), em 1994, e vem da junção de grafite com o sufixo -eno, relativo as duplas ligações existentes. Grafeno é o nome dado a uma única camada de átomos de carbono densamente compactados em uma estrutura de anel benzênico, e é utilizado para descrever a propriedades de muitos materiais carbonáceos. A **Figura 9** apresenta a estrutura do grafeno.⁵⁸

Mesmo com o termo surgido antes, foi somente em 2004 que se obteve o grafeno isolado e a sua caracterização. O grafeno foi obtido por uma descamação repetida de pequenas placas de grafite pirolítico. O grafeno foi então sendo aprimorado, apresentando não só uma estrutura de monocamada planada de átomos de carbono, como apresentava uma excelente condutividade térmica e elétrica e boa resistência mecânica, sensor leve, flexível e apresentando uma grande área superficial específica.⁵⁹

A estrutura do grafeno é formada por átomos de carbono com hibridização sp^2 ligados, com espessura de um átomo e dispostos em uma estrutura cristalina hexagonal. Cada átomo tem um orbital no plano s e dois no plano p , o que contribui para a estabilidade mecânica da folha de carbono. Os orbitais p restantes, perpendiculares e orientados para o plano molecular, cruzam-se para formar as bandas de condução e de valência, que causam os fenômenos de condução planar.⁶⁰

O grafeno além de apresentar propriedades eletrônicas excelentes, também possui propriedades térmicas e mecânicas que o tornam uma alternativa para indústria dos nanomateriais, podendo ser um potencial substituto ao silício e ao diamante em diversas aplicações.⁶¹

O grafeno atualmente vem sido utilizado pela comunidade científica e tecnológica em aplicações

de diversas áreas como armazenamento e conversão de energia, biociências, biotecnologia e eletrônica. Dentre suas propriedades físico-químicas destaca-se sua excelente condutividade elétrica e térmica, sua resistência mecânica e seu baixo custo. Quando empregados na modificação de superfície de eletrodos visando o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, constata-se um aumento significativo na corrente faradáica, o que gera um aumento na sensibilidade dos sensores por conta do aumento da atividade eletrocatalítica. Ao ocorrer a funcionalização do grafeno, é possível que pequenas distorções em sua estrutura sejam geradas, o que auxilia a transferência de carga através das carboxilas.⁶²

O grafeno como nanomaterial de carbono atrai interesses de pesquisa em várias aplicações devido à sua grande área de superfície, excelente estabilidade térmica e química, alta condutividade eletrônica e térmica e flexibilidade mecânica. Porém suas propriedades dependem de uma variedade de fatores como a síntese do material, impurezas, natureza condutora, camadas, o que podem afetar o desempenho dos sensores e por final os dispositivos de detecção. Embora os dados sobre a toxicidade do grafeno ainda são limitados, é necessário que seja investigado e discutido se há métodos mais seguros durante a utilização desses materiais, pois suas partículas podem entrar no corpo através dos pulmões e peles acarretando efeitos negativos para a saúde humana.³⁹

Diversos sensores e biossensores eletroquímicos têm sido desenvolvidos à base de grafeno, ou materiais relacionados ao grafeno como o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido os quais são relatados na literatura com finalidade em diversas aplicações como análises de interesse ambiental, análise de fármacos,

análises clínicas e análise de pesticidas. Com suas qualidades precursoras, o grafeno proporciona que qualquer perturbação molecular seja facilmente detectada, fazendo com que esse material favoreça o desenvolvimento de sensores eletroquímicos altamente sensíveis.^{61,62}

É possível encontrar variados trabalhos na literatura que empregam o Grafeno como material no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para determinação de pesticidas.ⁱ Em 2013 por exemplo, foi publicado um trabalho onde Lei e colaboradores desenvolveram um sensor modificado para determinação do inseticida imidacloprida.⁶³ Utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo modificado com poli(carbazol) (PCz) e óxido de grafeno quimicamente reduzido. Esse trabalho utilizou o eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, eletrodo de folha de platina como contra-eletrodo e eletrodo saturado de calomelano como referência. O pH 7,3 foi o escolhido para todas as medições eletroquímicas, estando de acordo com outros estudos sobre determinação do grupo nitro de inseticidas neonicotinóides em soluções tampão ligeiramente alcalinas. O sensor apresentou uma faixa de concentração de $3 \text{ a } 10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e, um limite de detecção de $0,22 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica, e $0,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria de pulso diferencial, além disso, o sensor foi testado na presença de possíveis interferentes para detecção da imidacloprida, não interferindo no sinal de redução da imidacloprida, o que indica que o sensor exibe alta seletividade para o analito proposto tornando viável a utilização desse sensor para a detecção de imidacloprida.

Em outro trabalho, Zhang e seu colaboradores, visando a determinação do novo inseticida neonicotinóide chamado Paichongding desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em um eletrodo de carbono vítreo modificado com β -ciclodextrina-grafeno, para análise em amostra de cereais.⁶⁴ O Paichongding, 1-[6-cloro-3-metil-piridil-8-nitro-7-metil-1,2,3,5,6,7-hexa-hidro-imidazo-(1,2a)]-piridina é inseticida neuroativo, pesticida neocotinóide de terceira geração desenvolvido pela Universidade de Ciência e Tecnologia da China Oriental, em Xangai. O desenvolvimento do sensor foi realizado em baixas temperaturas de forma de melhorar ainda mais o pico de corrente e a sensibilidade. O pH 7,2 foi otimizado para o sensor que apresentou, por voltametria de varredura linear uma relação linear entre a concentração e a

corrente de pico de $1 \text{ a } 10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $10 \text{ a } 50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e um limite de detecção de $0,11 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Para analisar a taxa de recuperação do sensor, uma amostra do inseticida *Paichongding* de concentração conhecida foi depositada em amostras de grãos de trigo, painço e arroz, os quais apresentaram uma taxa de recuperação sempre acima de 90,5%. Esses resultados demonstraram estar de acordo com os obtidos em técnicas já utilizadas como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), complementando as técnicas já existentes para análise de inseticidas neonicotinóides em amostras de comida.

Além destes mencionados anteriormente, vários outros trabalhos sobre o desenvolvimento de sensores eletroquímicos a base de materiais de grafeno tem sido publicados na literatura. A **Tabela 3**, apresenta alguns exemplos mais recentes, dessas aplicações em pesticidas.

Há diversas publicações para sensores eletroquímicos a base de grafeno permitindo um grande avanço na eletroanálise de pesticidas, muitos deles possuindo características relevantes para uma análise eletroquímica, mas a estabilidade do dispositivo ao longo do tempo continua sendo um problema no desenvolvimento desses sensores desse modo, a publicação desses sensores eletroquímicos a base de grafeno para detecção de pesticidas pode contribuir tanto cientificamente com possíveis aplicações em amostras reais para a análise de resíduos de tais pesticidas, de uma forma econômica e eficaz.⁸⁰

3.4.3. MIP e sua aplicação em sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas

Além dos nanomateriais de carbono, a modificação da superfície dos eletrodos utilizando polímeros impressos molecularmente, demonstra ser uma área em que apresenta vantagens como estabilidade térmica, robustez física, baixo custo e facilidade de preparação.^{81,82}

Os MIPs são polímeros reticulados, preparados por reações de polimerização na presença de um molde da molécula alvo, as quais geram cavidades no material sintetizado que são específicas para essa molécula, assim, quando a molécula molde (MM) for retirada, o polímero passa a apresentar sítios na forma da MM. A síntese do MIP ocorre após a formação de um complexo entre os monômeros funcionais (MF) e a MM, nas quais as terminações dos MF são posicionadas em

Tabela 3. Sensores eletroquímicos descritos na literatura a base de grafeno para detecção de pesticidas

Analito	Classificação do Sensor	Eletrodo	Modificador	LD	Ref.
Carbendazim (fungicida)	V	Carbono vítreo	β -ciclodextrina/OGr	$18,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	65
2,4-diclorofenol (herbicida)	V	Carbono vítreo	Diamante, grafeno e PANI	$0,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	66
Tiametoxam/Imidacloprida (inseticida)	V	Carbono vítreo	OG	$(8,3; 7,9) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	67
Malation/Metidation/Clorpirifós (inseticida)	A	Carbono vítreo	AChE/NA/Ag/OG/NH ₂	$(14,0; 31,0; 40,0) \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	68
Fenitrotiona (inseticida)	V	Ouro	OGr/MoS ₂	$7,8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	69
Clorpirifós/Malation/Metil paration (inseticida)	A	Óxido de estanho dopado com flúor	PEDOT/OGr	$(1,14; 0,35; 0,41) \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	70
Malation/Metrifonato (inseticida)	A	Carbono vítreo	AChE/Ag/OG/NH ₂	$(0,097; 0,004) \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	71
Carbaril/Fenamifos (inseticida)	V	Carbono Vítreo	Cu/CuO-Ag/OGr	$(0,005; 0,003) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	72
Fenitrotiona (inseticida)	V	Carbono Vítreo	SP/OGr	$0,00019 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	73
Metil paration (inseticida)	V	Carbono Vítreo	CP5/OGr	$0,0003 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	74
Carbendazim (fungicida)	A	Carbono Vítreo	Cu-Np/OGr	$0,09 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	75
Diclorofeno (inseticida)	V	Carbono Vítreo	EOM/OGr	$0,007 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	76
Clorpirifós (inseticida)	V	SPC	AChE/AuNCs/OG-QUI	$0,085 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	77
Metil paration/ Diazinon/ Clorpirifós (inseticida)	V	Carbono Vítreo	PQNB/OG	$(3,1; 0,67; 0,33) \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$	78
Metolcarb (inseticida)	V	Carbono Vítreo	Nitreto de Carbono Grafítico/OG	$8,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	79

* V- Voltamétrico/ A – Amperométrico/ OG - óxido de grafeno / OGr - óxido de grafeno reduzido / SP - sílica pirogênica / Cu-Np - cobre nanoporoso / EOM- estruturas organometálicas / SPC- *screen printed* de carbono / QUI- quitosana / PQNB - pontos quânticos de nitreto de boro

Figura 10. Esquema genérico da síntese do MIP (Fonte: próprio autor)

pontos complementares àqueles provenientes da MM, permitindo a formação de ligações e, como consequência, uma notável capacidade enantiosseletiva. Dessa forma, no decorrer da síntese do polímero devido às interações da MM com os monômeros funcionais o MIP, adquire ótima seletividade. Um esquema de síntese de MIP, pode ser observada na **Figura 10**.⁸³⁻⁸⁵

Os MIPs têm apresentado real potencial como receptores biomiméticos para diversas aplicações, como em técnicas de separação, ensaios de fluoroafinidade e radioafinidade, e para o desenvolvimento de sensores químicos. Sensores biomiméticos são aqueles em que os elementos biológicos utilizados nos biossensores convencionais são substituídos por materiais que permitem a ocorrência de interações de reconhecimento de forma seletiva para um determinado analito, semelhante ao que ocorre com o elemento biológico.⁸⁶

A partir disso, os polímeros de impressão molecular, aparecem como uma ferramenta promissora para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos pois além de apresentarem características como alta estabilidade e seletividade, são uma alternativa para o desenvolvimento de sensores biomiméticos, uma vez que apresentam vantagens em relação aos materiais biológicos como o fácil preparo, baixo custo, possibilidade de síntese, resistência a ambientes adversos, além da possibilidade de armazenamento a seco em temperatura ambiente, por longos períodos de tempo sem perda de desempenho.^{81,86}

O MIP também é visto como um dos materiais mais utilizados na literatura para desenvolver sensores eletroquímicos a fim de analisar resíduos de pesticidas. Alguns trabalhos que podem ser exemplificados são o de Caballero e colaboradores, 2007, que sintetizaram um MIP, no qual um microeletrodo de fibra de carbono pelo processo de eletropolimerização permitiu a uniformização e geração estável de um filme polimérico de Poli (anilina-co-o-fenilenodiamina) para a determinação do 4,6-Dinitro-O-cresol, produto que possui ação fungicida, acaricida e herbicida.⁸² O sensor eletroquímico apresentou uma resposta na faixa linear de 8×10^{-7} a 10^{-4} mol L⁻¹ e uma sensibilidade de $1,6 \times 10^3$ nA (mol L⁻¹)⁻¹, os estudos foram realizados usando tampão Britton–Robinson 0,04 mol L⁻¹ e pH 3, o sensor também foi capaz de diferenciar o Dinitro-o-Cresol de outros

compostos relacionados, como outros pesticidas dinitrofenólicos, apresentando boas condições de respostas para o analito de interesse.

Em 2009, Yang e colaboradores publicaram sua pesquisa sobre o desenvolvimento de um sensor para a determinação do inseticida Paration em vegetais.⁸⁷ O sensor desenvolvido tinha como base a utilização de polietilenoimina (PEI) molecularmente impressa com filmes de sílica gel (SiO₂). O eletrodo de trabalho de carbono vítreo foi utilizado para o desenvolvimento desse sensor, com um eletrodo de fio de platina como contra eletrodo, e um eletrodo saturado de calomelano (SCE) como referência. Para o preparo do sensor, o eletrodo de carbono vítreo foi polido com pasta de alumina ($0,05 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹), seguida por lavagem completa com água bidestilada e em seguida levado ao ultrassom em ácido nítrico 1:1, NaOH 1,0 mol L⁻¹, acetona e água bidestilada. Uma certa quantidade de MIP-PEI/SiO₂ e uma solução de quitosana de 1 mg mL⁻¹ foram misturados juntos, na qual 4 µL foram depositados na superfície do eletrodo de trabalho pré tratado. Depois de 20 minutos de secagem, o eletrodo modificado foi enxaguado com água bidestilada. O eletrodo fora de uso foi armazenado em solução de tampão fosfato (pH 6,5) a 4 °C. O comportamento eletroquímico apresentado pelo sensor na presença do Paration foi caracterizado por voltametria cíclica e voltametria de varredura linear. O sensor apresentou uma faixa de concentração linear de 0,015 a 15 mg kg⁻¹, com um limite de detecção de 0,003 mg kg⁻¹. A fim de analisar o desempenho do sensor, amostras de pepino e repolho compradas em um supermercado local, foram lavadas e borrifadas com amostras de Paration de concentração conhecida, dessa forma o sensor foi aplicado para determinação de inseticida nessas amostras apresentando uma taxa de recuperação mínima de 94,7% para essas amostras. Desse modo, o sensor demonstrou bons resultados quando aplicado na determinação do inseticida Paration em amostras de vegetais, por apresentar uma resposta rápida e seletiva.

Motaharian e seus colaboradores em 2016, desenvolveram um sensor eletroquímico para determinação do inseticida Diazinon.⁸⁸ O sensor é composto por nanopartículas de polímero impresso com Diazinon e sintetizadas por polimerização em suspensão e então usado para

modificação do eletrodo de pasta de carbono. A fim de preparar MIP, 0,3 mmol de diazinon (molécula molde) e 3,0 mmol de MAA (monômero funcional) foram dissolvidos em 30 mL de clorofórmio em um balão de fundo redondo de 50 ml, e foi agitado por 1 hora para o preparo de uma pré-solução. Posteriormente 15 mmol de Dimetacrilato de Etilenoglicol (EGDMA) e 0,04 g de Azobisisobutironitrila (AIBN) foram adicionados à solução acima e agitados durante 30 minutos. Após a sonicação de 5 minutos, a mistura foi tratada com N₂ por 10 minutos. Então o frasco foi mantido a 60 °C durante 24 horas. As partículas poliméricas resultantes foram lavadas

com clorofórmio para remover monômeros que não reagiram. Em seguida, a molécula modelo foi removida do polímero lavando o MIP com metanol por várias vezes de modo que nenhum sinal UV-Vis fosse detectado para o diazinon no eluente. O MIP obtido foi seco a 60 °C em um forno a vácuo durante 24 horas antes do uso. O sensor eletroquímico proposto apresentou duas faixas lineares de concentração, de $2,5 \times 10^{-9}$ a $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e de $1,0 \times 10^{-7}$ a $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, e um limite de detecção de $7,9 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹. O sensor foi aplicado com sucesso em amostras de água de poço e maçãs, com taxas de recuperação de 92,53 – 100,86% além de apresentar estabilidade

Tabela 4. Sensores eletroquímicos descritos na literatura baseados em MIP para detecção de pesticidas

Analito	Classificação dos Sensores	Eletrodo	Outros modificadores	Monômero	LD	Ref.
Atrazina (herbicida)	V	Platina	poli(EDOT-co-AAT)	Poli(ácido-3-tiofeno acético)	$1,0 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹	89
Glifosato (herbicida)	V	Ouro	NPs-Au/p-aminotiofenol	p-Aminotiofenol	5×10^{-15} mol L ⁻¹	90
Glifosato (herbicida)	V	Ouro	Polipirrol	Pirrol	$1,6 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹	91
Tebuconazol (fungicida)	V	Carbono vítreo	Th-G/NPs-Au	o-Aminofenol / resorcinol	$12,5 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹	92
Atrazina (herbicida)	P	Membrana de PVC	PS-Cl	MAA	$47,0 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹	93
Profenofós (inseticida)	V	GSP	AuNPs	PANI	$0,27 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹	94
Metil paration (inseticida)	V	m-GEC	MAA	MAA	$4,6 \times 10^{-12}$ mol L ⁻¹	95
Carbendazim (fungicida)	V	Carbono vítreo	N, S–Mo2C	o-Fenilenodiamina	$0,67 \times 10^{-12}$ mol L ⁻¹	96
Paraquat (herbicida)	V	Carbono vítreo	Au-QUI	p-Aminotiofenol	$2,3 \times 10^{-15}$ mol L ⁻¹	97
Cipermetrina (inseticida)	V	Carbono vítreo	Ag-N/ZnO/Casca de Coco	Dopamina e Resorcinol	67×10^{-12} mol L ⁻¹	98
Pirimicarbe (inseticida)	-	Ouro	MCQ/nanofilme de p(EGDMA)	MATrp	$0,028 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹	99
Isoproturon (herbicida)	A	Carbono vítreo	-	pirrol	$1,1 \times 10^{-8}$ mol L ⁻¹	100
Carbofuran/ Profenofós (inseticida)	-	Ouro	EGDMA/MCQ	MAA	$(0,21; 0,38) \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹	101
Profenofós (inseticida)	A	Carbono vítreo	EGDMA/NTC	MAA	$0,002 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹	102

* V- Voltamétrico/ A – Amperométrico/ P – Potenciométrico/ PS-Cl - polissulfona clorometilada / MAA - ácido metacrílico / GSP - *screen-printed* de grafite / PANI – polianilina / AuNP - nanopartículas de ouro / m-GEC - magneto baseado em coposto de grafite epóxi / MCQ - microbalança de cristal de quartzo / p (EGDMA-MATrp)] - poli(dimetacrilato de etileno glicol-N metacrililil- (L) éster metílico de triptofano) / CSP - *screen-printed* de carbono

a longo prazo e boa repetibilidade, bem como um tempo de resposta rápido, sendo um método eletroquímico rápido e econômico para detecção do Diazinon em amostras reais sem observar interferências matriciais.

A **Tabela 4**, relata alguns trabalhos recentes aplicados à determinação de pesticidas, por meio de sensores a base de MIP.

A utilização do MIP no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para determinação de pesticidas pode ser observada nas publicações supracitadas. Uma característica comum em todos os trabalhos que descrevem a utilização do MIP como um material modificador do sensor eletroquímico é a capacidade seletiva que o uso do material proporciona em um sensor. Uma desvantagem do uso do MIP é que estes, por não serem condutores, é necessário que sejam utilizados com outros materiais condutores como por exemplo os NTC. O uso de sensores eletroquímicos baseados em MIP é uma alternativa para aplicações em amostras reais na análise de resíduos de pesticidas e até mesmo no controle de qualidade dos produtos.

3.4.4. Outros materiais aplicados em sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas

Além dos nanotubos de carbono, grafeno e dos polímeros impressos molecularmente, outros materiais como ouro nanoporoso, nanopartículas de ouro e prata, diamante, grafite em pó, também têm sido empregados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para determinação de pesticidas. Esses materiais também proporcionam bom desempenho na modificação de sensores eletroquímicos, e por esse motivo uma revisão sobre o emprego de sensores eletroquímicos preparados com estes materiais aplicados à determinação de agrotóxicos também se torna importante para a observação da diversidade e flexibilidade apresentadas na literatura sobre este tema de estudo.

Em 1997, Noguer e Marty publicaram um trabalho sobre a aplicação de um biossensor para determinação de fungicidas ditiocarbamatos.¹⁰³ Este trabalho descreve o desenvolvimento de um biossensor amperométrico bienzimático baseado na inibição da enzima aldeído desidrogenase, pois o fungicida ditiocarbamato inibe a enzima aldeído desidrogenase, o que faz com que a concentração desses compostos possa ser determinada medindo

a diminuição da intensidade da corrente. Como já citado, os fungicidas ditiocarbamato inibem o aldeído desidrogenase, uma diminuição da corrente foi correlacionada à sua concentração no meio de trabalho. O biossensor apresentou uma faixa linear de trabalho de 0 a $750 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e sensibilidade de $1,17 \text{ mA (mol L}^{-1})^{-1}$. Além dos resultados, o método utilizado é interessante por não necessitar do uso de solventes orgânicos ou outros reagentes químicos sujeitos a comprometer a saúde pública e o meio ambiente.

Em 2003, Schöning e colaboradores¹⁰⁴, divulgaram sua pesquisa sobre um biossensor duplo amperométrico/potenciométrico baseado no sistema de análise de injeção de fluxo (FIA), visando determinar pesticidas organoflorados. O eletrodo de trabalho para o método amperométrico consiste em multicamadas de metal (Ti – 30 nm, Pt – 50 nm e Au – 200 nm), incorporados em uma camada de dióxido de silício (SiO_2 , 400 nm) com a imobilização da enzima organofosforado hidrolase. O transdutor potenciométrico foi composto por uma sequência de camadas de Al / p-Si / SiO_2 / Ta_2O_5 com a enzima imobilizada na superfície do material transdutor sensível ao pH (Ta_2O_5) utilizando glutaraldeído.

Visando a determinação do 3-amino-1,2,4-triazol (amitrol), Siswana e seus colaboradores em 2006¹⁰⁵, publicaram um trabalho que se referia à construção de um eletrodo de pasta de carbono impregnado com nanopartículas de ftalocianina de ferro (nanoFePc). O mecanismo da oxidação eletrocatalítica pode ser observado nas reações 7 a 9 (onde o amitrol é um ânion).

O sensor apresentou uma excelente sensibilidade ($3,44 \mu\text{A nM}^{-1}$), limite de detecção de $3,62 \pm 0,11 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e uma faixa de trabalho linear de 1 a $12 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Afim de avaliar a aplicabilidade do eletrodo desenvolvido, uma amostra de água da torneira contendo $1,9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ de Amitrol comercial foi enriquecido com alíquotas de $3,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ de Amitrol, onde seis determinações replicadas apresentaram uma taxa de recuperação de 99,61%, o que indica que o sensor foi aplicado com sucesso na quantificação de Amitrol em sua formulação, bem como em amostras de água de torneira.

Em 2017, Maximiano e colaboradores¹⁰⁶ desenvolveram um sensor para a detecção dos fungicidas Thiram e Carbendazim. O sensor, consistia na modificação de eletrodo de pasta de carbono com zeólito recristalizado e foi

desenvolvido para a determinação simultânea de Thiram e Carbendazim, em tampão Britton-Robinson ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), pH 5. O sensor desenvolvido foi aplicado na análise de amostras de mel e suco de uva fresco, também foi avaliado em um produto agrícola de concentração conhecida. Para a determinação do Thiram o sensor apresentou uma faixa linear de $0,36$ a $4,99 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, um limite de detecção (LD) de $6,74 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de quantificação (LQ) de $20,17 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Para a determinação do Carbendazim, a faixa linear de concentração obtida foi de $0,10$ a $2,35 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com LD e LQ de $3,51 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $11,71 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. As experiências de recuperação de Thiram e Carbendazim foram realizadas adicionando quantidades conhecidas dos fungicidas para amostras de mel e suco de uva, e apresentaram taxas de recuperação de 98,85-101,15%. As concentrações medidas com o sensor no produto agrícola foram próximas às especificadas no rótulo do produto, com desvios abaixo de 1,1%, além disso, foram analisadas amostras de suco de uva e mel, nas quais não foram encontrados Thiram ou Carbendazim. Os resultados demonstraram a viabilidade do método para quantificar os dois compostos simultaneamente.

Outros exemplos de trabalhos descritos na literatura sobre o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a análise de pesticidas a base de materiais diferentes dos materiais de destaque (Nanotubo de Carbono, Grafeno e MIP), estão apresentados na **Tabela 5**.

É possível observar que há inúmeras publicações sobre o desenvolvimento sensores eletroquímicos visando a determinação de pesticidas, há uma grande opção de escolhas sobre o modificador e o material utilizado nesses sensores, e os resultados são em sua maioria relevantes para a área de sensores eletroquímicos, muita das vezes apresentando resultados coerentes com os de técnicas mais utilizadas para essas análises, como a cromatografia e espectroscopia, a resposta desses sensores e o seu baixo custo em relação a outras técnicas, torna viável o uso desses sensores eletroquímicos para análise de pesticidas.

4. Conclusão

A utilização de sensores eletroquímicos para análise de resíduos de pesticidas em alimentos, água e solo é uma alternativa viável quando

Tabela 5. Sensores eletroquímicos descritos na literatura a base de outros materiais como modificadores para detecção de pesticidas

Analito	Classificação do Sensor	Eletrodo/ Transdutor	Material/ Modificador	LD	Ref.
Carbendazim (fungicida)	V	Grafite	Silicone OV-17	$4,76 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	107
Diuron (herbicida)	V	Ouro	FNPs-AuAP	1 ppt	108
Tiametoxam (inseticida)	A	Carbono Vítreo	Nanoprata/SDS	$0,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	109
Atrazina (herbicida)	A	Ouro	NPs-Au	$7,42 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$	110
Paraquat (herbicida)	V	Pasta de carbono	EP-Ag	$20,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	111
Linurom (herbicida)	V	Carbono Vítreo	NPs-Pt/ FDF	$0,61 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	112
2,4-diclorofenol (herbicida)	V	Carbono Vítreo	NcPC/ BHDТА/QUI	$0,01 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	113
Carbendazim (fungicida)	V	Carbono vítreo	ONP	$0,24 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	114
Fenitrotona / Eserina (inseticida)	A	ITO	N3-PANI/ MnPc-TA/	$0,049/0,088 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	115
Acetamiprida (inseticida)	V	Carbono Vítreo	Au/Glu/GQP	$0,37 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$	116
Malation (inseticida)	V	Carbono Vítreo	PDA-NPs-Au/Exo I	$1,5 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$	117

* V- Voltamétrico/ A – Amperométrico/ ONP - Ouro nanoporoso/ NPs-Au – Nanopartículas de ouro/ NcPC - Nanocompósito de pontos de carbono / BHDТА - Brometo de hexadeciltrimetilamônio / QUI- quitosana/ EP - Eletrodeposição de partículas/ MnPc-TA - Ftalocianina de Manganês/ N3-PANI - 4-Azido Polianilina / PDA – Polidopamina / Exo I – Exonuclease / FNPs-AuAP – Filme de nanopartículas de Ouro Azul da Prússia / NPs-Pt – Nanopartículas de Platina/ FDF - Filme Dihexadecil Fosfato

comparado com outros métodos analíticos tais como baixo custo, a facilidade de automação em virtude da medição de sinais elétricos, possibilidade de monitoramento online, estabilidade, além de alta seletividade e sensibilidade, que são fatores que contribuem no processo de uma análise.

É possível encontrar na literatura muitas pesquisas, onde o foco é a determinação de variados pesticidas por meio de sensores eletroquímicos. Porém é notável a tendência sobre o emprego de novos materiais conforme as pesquisas se tornam mais recentes, sendo possível observar o uso de NTCs desde épocas mais antigas por ter sido um material descoberto antes do grafeno, e um emprego bastante recente de materiais a base de grafeno, MIP e outros materiais. Ainda assim, a utilização desses materiais, demonstram características que favorecem seu emprego até mesmo atualmente, como é o caso do NTC, que fora descoberto na década de 90, e ainda é bastante utilizado no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Com a tecnologia cada vez mais estimulada, ocorre uma demanda por técnicas mais avançadas, rápidas e a um mesmo momento eficazes para determinação de pesticidas. Dessa forma, para análises de pesticidas, o uso da impressão molecular surge como um grande candidato que pode funcionar sem modificação biológica e tem potencial para alcançar a seletividade desejada. Além disso, o desenvolvimento da Ciência de Materiais e nanotecnologia oferecerá uma ampla escolha de novos materiais para fabricação ou modificação de eletrodos para atender aos desafios atuais no monitoramento contínuo real desses pesticidas.

A diversidade de pesticidas utilizados como analito, bem como a diversidade das modificações dos eletrodos relatadas na literatura, provam a versatilidade dos sensores eletroquímicos, os quais podem ser utilizados na análise de resíduos de pesticidas nos alimentos, nas águas e no solo, de forma rápida e sem necessidade de longos processos de preparação de amostras, contribuindo assim para um controle de qualidade confiável, mais prático e voltado à saúde do consumidor final.

Referências Bibliográficas

¹ Schiesari, L.; *Defensivos agrícolas: Como evitar danos à saúde e ao meio ambiente, série boas práticas*, 1ª ed.; IPAM: Manaus, 2012. [Link]

² Queiroz V. T.; Costa, A. V.; Tomaz, M. A.; Rodrigues, W. N.; *Análise do risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas com agrotóxicos*, 1ª ed.; CAUFES: Espírito Santo, 2013. [Link]

³ Rodrigues N. R. Agrotóxicos: Análises de Resíduos e Monitoramento. *Revista MultiCiência* **2006**, 7, 1. [Link]

⁴ Carraro G.; *Agrotóxico e meio ambiente: Uma proposta de Ensino de Ciências e Química*, UFRGS: Porto Alegre, 1997. [Link]

⁵ Braibante M. E. F.; Zappe J. A. Química dos agrotóxicos. *Química Nova na Escola* **2012**, 34, 10. [Link]

⁶ Noori, J. S.; Mortensen, J.; Geto, A. Recent development on the electrochemical detection of selected pesticides: a focused review. *Sensors* **2020**, 20, 2221. [CrossRef] [PubMed]

⁷ Quintino, M. S. M.; Angnes, L. Batch Injection Analysis: An Almost Unexplored Powerful Tool. *Electroanalysis*, **2004**, 16, 513. [CrossRef]

⁸ Pereira N. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2013. [Link]

⁹ Pereira, A. C.; Santos, A. S.; Kubota, L. T.; Tendências em modificações de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Química Nova* **2002**, 2, 1012. [CrossRef]

¹⁰ Lowinsohn, D.; Bertotti, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambiente microscópicos. *Química Nova* **2006**, 29, 1318. [CrossRef]

¹¹ Porfírio, F. F. O.; Giarola, J. F.; Pereira, A. C. Biossensores e Bebidas – Revisão. *Revista Virtual de Química* **2016**, 8, 1366. [CrossRef]

¹² Mello, L. D.; Kubota, L. T. Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries. *Food Chemistry* **2002**, 77, 237. [CrossRef]

¹³ Thévenot, D. R.; Toth, K.; Durst, R. A.; Wilson, G. S. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics* **2001**, 16, 121. [CrossRef] [PubMed]

¹⁴ Sethi, R. S. Transducer aspects of biosensors. *Biosensors and Bioelectronics* **1994**, 9, 243. [CrossRef]

¹⁵ Kumar, H.; Kumari, N.; Sharma, R. Nanocomposites (conducting polymer and nanoparticles) based electrochemical biosensor for the detection of environment pollutant: Its issues and challenges. *Environmental Impact Assessment Review* **2020**, 88, 106438. [CrossRef]

¹⁶ Christopher, F. C.; Kumar, P. S.; Christopher, F. J.; Joshiba, G. J.; Madhesh, P. Recent advancements in rapid analysis of pesticides using nano biosensors: A present and future perspective. *Journal of Cleaner Production* **2020**, 269, 122356. [CrossRef]

- ¹⁷ Magesa, F.; Wu, Y.; Tian, Y.; Vianney, J. M.; Buza, J.; He, Q.; Tan, Y. Graphene and graphene like 2D graphitic carbon nitride: Electrochemical detection of food colorants and toxic substances in environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2019**, 23, e00064. [CrossRef]
- ¹⁸ Samsidar, A.; Siddiquee, S.; Shaarani, S. M. A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs. *Trends in Food Science & Technology* **2018**, 71, 188. [CrossRef]
- ¹⁹ Sítio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/registro>> Acesso em: 4 setembro 2019.
- ²⁰ Sítio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>> Acesso em: 4 setembro 2019.
- ²¹ Sítio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária os. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>> Acesso em: 7 outubro 2020.
- ²² Sítio da Biblioteca Virtual do Ministério da Saúde. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/%20bvs/publicacoes/diretriz_nacional_plano_amostragem_agua.pdf%20%3E> Acesso em: 20 março 2020.
- ²³ Jardim, I. C. S. F.; Andrade J. A.; Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. *Química Nova*, **2009**, 32, 1012. [CrossRef]
- ²⁴ Sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://indicadores.agricultura.gov.br/agrofit/>> Acesso em: 18 outubro 2019.
- ²⁵ Sítio do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/774>> Acesso em: 7 agosto 2020.
- ²⁶ Solomon, K. R.; Stephenson, G. R.; Corrêa, C. L.; Zambone, F. A. D.; *Praguicidas e o meio ambiente*, ILSI Brasil: São Paulo, 2010.
- ²⁷ Oliveira, M. F.; Brighenti, A. M.; *Comportamento dos Herbicidas no Ambiente, Biologia e manejo de plantas daninhas*, Omnipax: Curitiba, 2011. [Link]
- ²⁸ Junior, O. P. A.; Santos, T. C. R.; Brito, N. M.; Ribeiro, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Química Nova* **2002**, 25, 589. [CrossRef]
- ²⁹ Intoxicações Agudas por agrotóxicos, Governo do Estado do Paraná, 2018. [Link]
- ³⁰ Wang, Z.; Yy, J.; Gui, R.; Jin, H.; Xia, Y.; Carbon nanomaterials-based electrochemical aptasensors. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, 79, 136. [CrossRef] [PubMed]
- ³¹ Power, A. C.; Gorey, B.; Chandra, S.; Chapman, J.; Carbon nanomaterials and their application to electrochemical sensors; a review. *Nanotechnology Reviews* **2017**, 7, 19. [CrossRef]
- ³² Monthieux, M.; Kuznetsov, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon* **2006**, 44, 1621. [CrossRef]
- ³³ Ajayan, P. P.; Iijima, S. Smallest carbon nanotube. *Nature* **1996**, 358, 23. [CrossRef]
- ³⁴ Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M.; Nanoestruturas de carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? *Química Nova* **2013**, 36, 1533. [CrossRef]
- ³⁵ Zaporotskova, I. V.; Boroznina, N. P.; Parkhomenko, Y. N.; Kozhitov, L. V.; Carbon nanotubes: Sensor properties. A Review. *Modern Electronic Materials* **2016**, 2, 95. [CrossRef]
- ³⁶ Song, S. G.; Ha, S.; Cho, H. J.; Lee, M.; Jung, D.; Han, J. H.; Song, C.; Single-walled carbon nanotube-based chemo-capacitive sensors with molecular receptors for selective detection of chemical warfare agents. *ACS Applied Nano Materials* **2019**, 2, 109. [CrossRef]
- ³⁷ Luo, Y.; Wang, K.; Luo, S.; Zhao, F.; Wu, H.; Jiang, K.; Li, Q.; Fan, S.; Wang, J.; Three-Dimensional Carbon Nanotube/Transition-Metal Oxide Sponges as Composite Electrodes with Enhanced Electrochemical Performance. *ACS Applied Nano Materials* **2018**, 1, 2997. [CrossRef]
- ³⁸ Hiraoka, T.; Yamada, T.; Hata, K.; Futaba, D. N.; Kurachi, H.; Uemura, S.; Yumura, M.; Iijima, S.; Synthesis of single- and double-walled carbon nanotube forests on conducting metal foil. *J. the American Chemical Society* **2006**, 128, 13338. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁹ Wang, Y., & Hu, S. Applications of Carbon Nanotubes and Graphene for Electrochemical Sensing of Environmental Pollutants. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2016**, 16, 7852. [CrossRef]
- ⁴⁰ Leniart, A.; Brycht, M.; Burnat, B.; Skrzypek, S.; Voltammetric determination of the herbicide protham on glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, 231, 54. [CrossRef]
- ⁴¹ Munoz, S. L. C.; Fuentes, M. A. G.; Frade, L. A. O.; Torres, E.; Tălu, S.; Trejo, G.; Albores, A. M.; Electrochemical biosensor for sensitive quantification of glyphosate in maize kernels. *Electroanalysis* **2019**, 31, 927. [CrossRef]
- ⁴² Silva, R. Q.; Silva, E. A.; Fiorucci, A. R.; Ferreira, V. S.; Electrochemically activated multi-walled carbon nanotubes modified screen-printed electrode for voltammetric determination of sulfentrazone. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, 835, 220. [CrossRef]

- ⁴³ Li, J.; Chi, Y.; Determination of carbendazim with multiwalled carbon nanotubes-polymeric methyl red film modified electrode. *Pesticide, Biochemistry and Physiology* **2009**, *93*, 101. [CrossRef]
- ⁴⁴ Luo, S.; Wu, Y.; Gou, H.; A voltammetric sensor based on GO-MWNTs hybrid nanomaterial-modified electrode for determination of carbendazim in soil and water samples. *Ionics* **2013**, *19*, 673. [CrossRef]
- ⁴⁵ Yang, J.; Wang, Q.; Zhang, M.; Zhang, S.; Zhang, L.; An electrochemical fungicide pyrimethanil sensor based on carbon nanotubes/ionic-liquid construction modified electrode. *Food Chemistry* **2015**, *187*, 1. [CrossRef]
- ⁴⁶ Razzino, C. A.; Sgobbi, L. F.; Canevari, T. C.; Cancino, J.; Machado, S. A. S.; Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. *Food Chemistry* **2015**, *170*, 360. [CrossRef]
- ⁴⁷ Garrido, J. M. P.; Jrahemi, V.; Borges, F.; Brett, C. M. A.; Garrido, E. M. P. J.; Carbon nanotube b-cyclodextrin modified electrode as enhanced sensing platform for the determination of fungicide pyrimethanil. *Food Control* **2016**, *60*, 7. [CrossRef]
- ⁴⁸ Ghodsi, J.; Rafati, A. A.; A voltammetric sensor for diazinon pesticide based on electrode modified with TiO₂ nanoparticles covered multi walled carbon nanotube nanocomposite. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *807*, 1. [CrossRef]
- ⁴⁹ Dong, Y.; Yang, L.; Zhang, L.; Simultaneous electrochemical detection of benzimidazole fungicides carbendazim and thiabendazole using a novel nano-hybrid material modified electrode. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2017**, *65*, 727. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁰ Gholivand, M. B.; Akbari, A.; Nourozi, L.; Development of a novel hollow fiber- pencil graphite modified electrochemical sensor for the ultra-trace analysis of glyphosate. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *272*, 415. [CrossRef]
- ⁵¹ Sipa, K.; Brycht, M.; Leniart, A.; Urbaniak, P.; Wiercinska, A. N.; Palex, B.; Skrzypek, S.; B-Cyclodextrins incorporated multi-walled carbon nanotubes modified electrode for the voltammetric determination of the pesticide dichlorophen. *Talanta* **2018**, *176*, 625. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵² Esfahani, P. N.; Ensafi, A. A.; Rezaei, B.; Fabrication of a highly sensitive and selective modified electrode for imidacloprid determination based on designed nanocomposite graphene quantum dots/ionic liquid/multiwall carbon nanotubes/polyaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *296*. [CrossRef]
- ⁵³ Itkes, M. P. M.; Oliveira, G. G.; Silva, T. A.; Filho, O. F.; Janegitz, B. C.; Voltammetric sensing of fenitrothion in natural water and orange juice samples using a single-walled carbon nanohorns and zein modified sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *840*, 21. [CrossRef]
- ⁵⁴ Kaur, N.; Thakur, H.; Prabhakar N.; Multi walled carbon nanotubes embedded conducting polymer based electrochemical aptasensor for estimation of malathion. *Microchemical Journal* **2019**, *147*, 393. [CrossRef]
- ⁵⁵ Kumar, T. H. V.; Sundramoorthy, A. K.; Electrochemical biosensor for methyl parathion based on single-walled carbon nanotube/glutaraldehyde crosslinked acetylcholinesterase-wrapped bovine serum albumin nanocomposites. *Analytica Chimica Acta* **2019**, *1074*, 131. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁶ Thakkar, J. B.; Gupta, S.; Prabha, C. R.; Acetylcholine esterase enzyme doped multiwalled carbon nanotubes for the detection of organophosphorus pesticide using cyclic voltammetry. *International Journal of Biological Macromolecules* **2019**, *137*, 895. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁷ Zahirifar, F.; Rahimnejad, M.; Abdulkareem, R. A.; Najafpour, G.; Determination of Diazinon in fruit samples using electrochemical sensor based on carbon nanotubes modified carbon paste electrode. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* **2019**, *20*, 101245. [CrossRef]
- ⁵⁸ Pei, Q. X.; Zhang, Y. W.; Shenov, V. B.; A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene. *Carbon* **2010**, *48*, 898. [CrossRef]
- ⁵⁹ Novoselov, K. S.; Geim, A. K. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Film. *Science* **2004**, *306*, 666. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁰ Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E.; Production, properties and potential of graphene. *Carbon* **2010**, *48*, 2127. [CrossRef]
- ⁶¹ Jesus, K. A.; Freire, E.; Guimaraes, M. J. O. C.; Grafeno: Aplicações e tendências tecnológicas. *Revista de Química Industrial* **2012**, *737*, 14. [Link]
- ⁶² Scontri, M. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, 2015. [Link]
- ⁶³ Lei, W.; Wu, Q.; Si, W.; Gu, Z.; Zhang, Y.; Deng, J.; Hao, Q.; Electrochemical determination of imidacloprid using poly(carbazole)/chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *183*, 102. [CrossRef]

- ⁶⁴ Zhang, M.; Zhao, H. T.; Yang, X.; Dong, A. J.; Zhang, H.; Wang, J.; Lio, G. Y.; Zhai, X. C.; A simple and sensitive electrochemical sensor for new neonicotinoid insecticide Paichongding in grain samples based on β -cyclodextrin-graphene modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, 229, 190. [CrossRef]
- ⁶⁵ Pham, T. S. H.; Fu, L.; Mahon, P.; LAI, G.; YU, A.; Fabrication of β -cyclodextrin-functionalized reduced graphene oxide and its application for electrocatalytic detection of carbendazim. *Electrocatalysis* **2016**, 7, 411. [CrossRef]
- ⁶⁶ Peleyeju, M. G.; Idris, A. O.; Umukoro, E. H.; Babalola, J. O.; Aroriba, O. A.; Electrochemical detection of 2,4-dichlorophenol on a ternary composite electrode of diamond, graphene, and polyaniline. *Chemelectrochem* **2017**, 4, 1074. [CrossRef]
- ⁶⁷ Urbanová, V.; Bakandritso, A.; Jakubec, P.; Szambó, T.; Zbořil, R.; A facile graphene oxide based sensor for electrochemical detection of neonicotinoids. *Biosensor and Bioelectronics* **2017**, 89, 532. [CrossRef]
- ⁶⁸ Guler, M.; Turkoglu, V.; Basi, Z.; Determination of malation, methidathion, and chlorpyrifos ethyl pesticides using acetylcholinesterase biosensor based on Nafion/Ag@rGO-NH₂ nanocomposites. *Electrochimica Acta* **2017**, 240, 129. [CrossRef]
- ⁶⁹ Qi, P.; Wang, J.; Wang, X.; Wang, X.; Wang, Z.; Xu, H.; Di, S.; Wang, Q.; Wang, X.; Sensitive determination of fenitrothion in water samples based on an electrochemical sensor layered reduced graphene oxide, molybdenum sulfide (MoS₂)-Au and zirconia films. *Electrochimica Acta* **2018**, 292, 667. [CrossRef]
- ⁷⁰ Rana, S.; Kaur, R.; Jain, R.; Prabhakar, N.; Ionic liquid assisted growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ reduced graphene oxide based electrode: An improved electro-catalytic performance for the detection of organophosphorus pesticides in beverages. *Arabian Journal of Chemistry* **2018**, 12, 1121. [CrossRef]
- ⁷¹ Zhang, P.; Sun, T.; Rong, S.; Zeng, D.; Yu, H.; Zhang, Z.; Chang, D.; Pan, H.; A sensitive amperometric AChE-biosensor for organophosphate pesticides detection based on conjugated polymer and Ag-rGONH₂ nanocomposite. *Bioelectrochemistry* **2019**, 127, 163. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷² Hashemi, P.; Karimian, N.; Khoshsafer, H.; Arduini, F.; Mesri, M.; Afkhami, A.; Bagheri, H.; Reduced graphene oxide decorated on Cu/CuO-Ag nanocomposite as a highperformance material for the construction of a non-enzymatic sensor: Application to the determination of carbaryl and fenamiphos pesticides. *Materials Science & Engineering C* **2019**, 102, 764. [CrossRef]
- ⁷³ Ozcan, A.; Topçuoğullari, D.; Özcan, A. A.; Fenitrothion sensing with reduced graphene oxide decorated fumed silica nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, 284, 179. [CrossRef]
- ⁷⁴ Tan, X.; Liu, Y.; Zhang, T.; Luo, S.; Liu, X.; Tian, H.; Yang, Y.; Chen, C.; Ultrasensitive electrochemical detection of methyl parathion pesticide based on cationic watersoluble pillar[5]arene and reduced graphene nanocomposite. *Royal Society of Chemistry Advances* **2019**, 9, 345. [CrossRef]
- ⁷⁵ Tian, C.; Zhang, S.; WanG, H.; Chen, C.; Han, Z.; Chen, M.; Zhu, Y.; Cui, R.; Zhang, G.; Three-dimensional nanoporous copper and reduced graphene oxide composites as enhanced sensing platform for electrochemical detection of carbendazim. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, 847, 113243. [CrossRef]
- ⁷⁶ Tu, X.; Xie, Y.; Ma, X.; Gao, F.; Gong, L.; Wang, D.; Lu, L.; Liu, G.; Yu, Y.; Huang, X.; Highly stable reduced graphene oxide-encapsulated Ce-MOF composite as sensing material for electrochemically detecting dichlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, 848, 113268. [CrossRef]
- ⁷⁷ Yao, Y.; Wang, G.; Chu, G.; An, X.; Guo, Y.; Sun, X.; Development of a novel biosensor based on gold nanocages/graphene oxide-chitosan modification acetylcholinesterase for organophosphorus pesticides detection. *New Journal of Chemistry* **2019**, 43, 13816. [CrossRef]
- ⁷⁸ Yola, M. L. Electrochemical activity enhancement of monodisperse boron nitride quantum dots on graphene oxide: Its application for simultaneous detection of organophosphate pesticides in real samples. *J. Molecular Liquids* **2019**, 277, 50. [CrossRef]
- ⁷⁹ Xiao, F.; Li, H.; Yan, X.; Yan, L.; Zhang, X.; Wang, M.; Qian, C.; Wang, Y.; Graphitic carbon nitride/graphene oxide(g-C₃N₄/GO) nanocomposites covalently linked with ferrocene containing dendrimer for ultrasensitive detection of pesticide. *Analytica Chimica Acta* **2020**, 1103, 84. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁰ Oliveira, T. M. B. F.; Ribeiro, F. W. P.; Sousa, C. P.; Salazar-Banda, G. R.; de Lima-Neto, P.; Correia, A. N.; Morais, S. Current overview and perspectives on carbon-based (bio)sensors for carbamate pesticides electroanalysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, 124, 115779. [CrossRef]
- ⁸¹ Costa, A. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Itajubá, 2017. [Link]

- ⁸² Caballero, A. G.; Unceta, N.; Goicolea, M. A.; Barrio, R. J.; Evaluation of the selective detection of 4,6-dinitro-o-cresol by a molecularly imprinted polymer based microsensor electrosynthesized in a semiorganic media. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *130*, 713. [CrossRef]
- ⁸³ Qian, T.; Yu, C.; Zhou, X.; Ma, P.; Wu, S.; Xu, L.; Shen, J.; Ultrasensitive dopamine sensor based on novel molecularly imprinted polypyrrole coated carbon nanotubes. *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, *58*, 237. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁴ Saavedra, L. N. M. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, **2017**. [Link]
- ⁸⁵ Figueiredo, E. C.; Dias, A. C. B.; Arruda, M. A. Z.; Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **2008**, *44*, 361. [CrossRef]
- ⁸⁶ Tarley, C. R. T.; Sotomayor, M. P. T.; Kubota, L. T.; Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 2: Aplicações de MIP ("molecularly imprinted polymers") no desenvolvimento de sensores químicos. *Química Nova* **2005**, *28*, 1087. [CrossRef]
- ⁸⁷ Yang, Q.; Sun, Q.; Zhou, T.; Shi, G.; Jin, L.; Determination of parathion in vegetables by electrochemical sensor based on molecularly imprinted polyethyleneimine/ silica gel films. *Journal of agricultural and Food Chemistry* **2009**, *57*, 6558. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁸ Motaharian, A.; Motaharian, F.; Abnous, K.; Hosseini, M. R. M.; Khayyat, M. H. Molecularly imprinted polymer nanoparticles-based electrochemical sensor for determination of diazinon pesticide in well water and apple fruit samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2016**, *408*, 6769. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁹ Pardieu, E.; Cheap, H.; Vedrine, C.; Lazerges, M.; Lattach, Y.; Francis, G.; Remita, S.; Pernelle, C.; Molecularly imprinted conducting polymer based electrochemical sensor for detection of atrazine. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *649*, 236. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹⁰ Do, M. H.; Florea, A.; Farre, C.; Bonhomme, A.; Bessueille, F.; Vocanson, F.; Trang, N.; Renault, N. J.; Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor for the sensitive detection of glyphosate herbicide. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2015**, *95*, 1489. [CrossRef]
- ⁹¹ Zhang, C.; She, Y.; Li, T.; Zhao, F.; Jin, M.; Guo, Y.; Zheng, L.; Wang, S.; Jin, F.; Shao, H.; Liu, H.; Wang, J.; A highly selective electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole-modified gold electrode for the determination of glyphosate in cucumber and tap water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2017**, *409*, 7133. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹² Qi, P.; Wang, J.; Wang, Z.; Wang, X.; Xu, X.; Xu, H.; Di, S.; Zhang, H.; Wang, Q.; Construction of a probe-immobilized molecularly imprinted electrochemical sensor with dual signal amplification of thiol graphene and gold nanoparticles for selective detection of tebuconazole in vegetable and fruit samples. *Electrochimica Acta* **2018**, *274*, 406. [CrossRef]
- ⁹³ Gao, B.; Liu, H.; Cui, K.; Preparation and molecule-recognition characteristics of grafting typemolecule-Imprinted membrane and potentiometric sensor for atrazine. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *254*, 1048. [CrossRef]
- ⁹⁴ Selvolini, G.; Bajan, I.; Hosu, O.; Cristea, C.; Sandulescu, R.; Marrazza, G.; DNA-Based Sensor for the Detection of an Organophosphorus Pesticide: Profenofos. *Sensors* **2018**, *18*. [CrossRef]
- ⁹⁵ Hassan, A. H. A.; Moura, S. L.; Ali, F. H. M.; Moselhy, W. A.; Sotomayor, M. P. T.; Pividori, M. I.; Electrochemical sensing of methyl parathion on magnetic molecularly imprinted Polymer. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *118*, 181. [CrossRef]
- ⁹⁶ Feng, S.; Li, Y.; Zhang, R.; Li, Y.; A novel electrochemical sensor based on molecularly imprinted Polymer modified hollow N, S-Mo₂C/C spheres for highly sensitive and selective carbendazim determination. *Biosensor and Bioelectronics* **2019**, *142*, 1. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹⁷ Shan, X.; Habimana, J. D.; Ji, J.; Sun, J.; Pi, F.; Zhang, Y.; Sun, X.; A molecularly imprinted electrochemical sensor based on Au nanocross-chitosan composites for detection of paraquat. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2019**, *23*, 1211. [CrossRef]
- ⁹⁸ Li, Y.; Zhang, L.; Dang, Y.; Chen, Z.; Zhang, R.; Li, Y.; Ye, B.; A robust electrochemical sensing of molecularly imprinted Polymer prepared by using bifunctional monomer and its application in detection of cypermethrin. *Biosensors and Bioelectronics* **2019**, *127*, 207. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹⁹ Cakir, O. A molecularly imprinted nanofilm-based quartz Crystal microbalance sensor for the real-time detection of pirimicarb. *Journal of Molecular Recognition* **2019**, *32*, e2785. [CrossRef]
- ¹⁰⁰ Sadriu, I.; Bouden, S.; Nicolle, J.; Podvorica, F. I.; Bertagna, V.; Berho, C.; Amalric, L.; Vautrin, C.; Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water. *Talanta* **2019**, *207*, 120222. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰¹ Sroysee, W.; Chunta, S.; Amatongchai, M.; Lieberzeit, P. A.; Molecularly imprinted polymers to detect profenofos and carbofuran selectively with QCM sensors, *Physics in Medicine*, **2019**, *7*, 100016. [CrossRef]

- ¹⁰² Amatatongchai, M.; Sryoysee, W.; Sodkrathok, P.; Kesangam, N.; Chairam, S.; Jarujamrus, P.; Novel three-Dimensional molecularly imprinted polymer-coated carbon nanotubes (3D-CNTs@MIP) for selective detection of profenofos in food. *Analytica Chimica Acta* **2019**, 1076, 64. [CrossRef]
- ¹⁰³ Noguer, T.; Marty J.; High sensitive bienzymic sensor for the dithiocarbamate fungicides. *Analytica Chimica Acta* **1997**, 347, 63. [CrossRef]
- ¹⁰⁴ Schoning, M. J.; Krause, R.; Block, K.; Musahmeh, M.; Mulchandani, A.; Wang, J.; A dual amperometric/potentiometric FIA-based biosensor for the distinctive detection of organophosphorus pesticides. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003**, 95, 291. [CrossRef]
- ¹⁰⁵ Siswana, M.; Ozoemena, K. I.; Nyokong, T.; Electrocatalytic behaviour of carbon paste electrode modified with iron (II) phthalocyanine (FePc) nanoparticles towards the detection of amitrole. *Talanta* **2006**, 69, 1136. [CrossRef]
- ¹⁰⁶ Maximiniano, E. M.; Lima, F.; Cardoso, C. A. L.; Arruda, G. J.; Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. *Electrochimica Acta* **2018**, 259, 66. [CrossRef]
- ¹⁰⁷ Hernandez, P.; Balllesteros, Y.; Galan, F.; Hernandez, L.; Determination of carbendazim with a graphite electrode modified with Silicone OV-17. *Electroanalysis* **1996**, 8, 941. [CrossRef]
- ¹⁰⁸ Sharma, P.; Sablok, K.; Bhalla, V.; Suri, C. R. A novel disposable electrochemical immunosensor for phenyl urea herbicide diuron. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, 26, 4209. [CrossRef]
- ¹⁰⁹ Kumaravel, A.; Chandrasekaran, M.; Nanosilver/surfactant modified glassy carbon electrode for the sensing of thiamethoxam. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, 174, 380. [CrossRef]
- ¹¹⁰ Liu, X.; Li, W. J.; Li, L.; Yang, Y.; Mao, L. G.; Peng, Z.; A label-free electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles for direct detection of atrazine. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, 191, 408. [CrossRef]
- ¹¹¹ Farahi A.; Achak, M.; Gaini, L.; Mhammedi, M. A.; Bakasse, M.; Electrochemical determination of paraquat in citric fruit based on electrodeposition of silver particles onto carbon paste electrode. *Journal of Food and Drug Analysis* **2015**, 23, 463. [CrossRef]
- ¹¹² Marreto, P. D.; Trench, A. B.; Vicentini, F. C.; Figueiredo-Filho, L. C. S.; Medeiros, R. A.; Pereira, E. C.; Fatibello-Filho, O. Square-Wave Voltammetric Determination of Nanomolar Levels of Linuron in Environmental Water Samples Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Platinum Nanoparticles within a Dihexadecyl Phosphate Film. *Australian Journal of Chemistry* **2015**, 68, 800. [CrossRef]
- ¹¹³ Yu, L.; Yue, X.; Yang, R.; Jing, S.; Qu, L.; A sensitive and low toxicity electrochemical sensor for 2, 4-dichlorophenol based on the nanocomposite of carbon dots, hexadecyltrimethyl ammonium bromide and chitosan. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, 224, 241. [CrossRef]
- ¹¹⁴ Gao, X.; Gao, Y.; Bian, C.; Ma, H.; Liu, H.; Electroactive nanoporous gold driven electrochemical sensor for the simultaneous detection of carbendazim and methyl parathion. *Electrochimica Acta* **2019**, 310, 78. [CrossRef]
- ¹¹⁵ Akyuz, D.; Koca, A.; An Electrochemical Sensor for the Detection of Pesticides Based on the Hybrid of Manganese Phthalocyanine and Polyaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, 283, 848. [CrossRef]
- ¹¹⁶ Hongxia, C.; Li, H.; Zaijun, L.; Ruiyi, L.; Yongqiang, Y.; Xiulan, S.; Electrochemical aptasensor for detection of acetamiprid in vegetables with graphene aerogel-glutamic acid functionalized graphene quantum dot/goldnanostars as redox probe with catalyst. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, 298, 1. [CrossRef]
- ¹¹⁷ Xu, G.; Hou, J.; Zhao, Y.; Bao, J.; Yang, M.; Fa, H.; Yang, Y.; Li, L.; Huo, D.; Hou, C.; Dual-signal aptamer sensor based on polydopamine-gold nanoparticles and exonuclease I for ultrasensitive malathion detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2019**, 287, 428. [CrossRef]